



RS, Brasil
2001

11º Congresso Brasileiro de Catálise
1º Congresso de Catálise do Mercosul

debs de setembro/2001



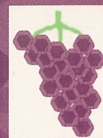
Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás

Setor de Eventos

Av. Almirante Barroso, 52 / 26º andar • Centro • 20031-000 • Rio de Janeiro • RJ • Brasil
Tel.: 55(21) 2532-1610 • Fax: 55(21) 2220-1596 • e-mail: eventos@ibp.org.br • http://www.ibp.org.br

volume

1



11º Congresso Brasileiro de Catálise
1º Congresso de Catálise do Mercosul

11 a 14 de setembro de 2001

Bento Gonçalves • Rio Grande do Sul • BRASIL

A Catálise no Novo Milênio

Trabalhos Técnicos

organização



Instituto Brasileiro
de Petróleo e Gás



Sociedade Brasileira de Catálise



**ANAIS DO 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E
1º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL**

***Bento Gonçalves, RS - Brasil
11 a 14 de Setembro de 2001***

Prefácio

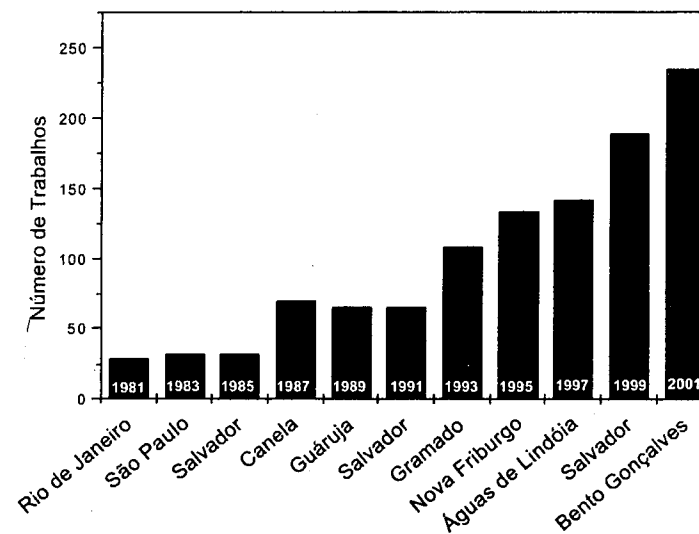
O Congresso Brasileiro de Catálise é uma das bases da organização e de expressão da comunidade envolvida com a catálise em nosso país que alcança a maturidade ao entrar no século 21 contando com um número de participantes excepcionalmente elevado e mostrando uma dinâmica que lhe possibilita enfrentar dificuldades, variações conjunturais e, mesmo assim, continua a se expandir ao longo do tempo.

A comunidade envolvida com a catálise conta agora com a Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat), organização representativa que pretende agregar novos participantes e expandir a participação dos membros para que obtenhamos o apoio necessário para que a catálise cresça o espaço acadêmico e tecnológico que lhe é devido. A SBCat e o Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP) são parceiros como patrocinadores do maior evento da catálise no Brasil.

O 11º Congresso Brasileiro de Catálise tem duplo título, já que acolhe também o 1º Congresso de Catálise no Mercosul (1º. MercoCat), recebendo pesquisadores do Uruguai, Argentina e Chile, abrindo novas possibilidades de relações internacionais. A localização do 1º. MercoCat em Bento Gonçalves, na serra gaúcha, mostrou-se particularmente conveniente, já que a mesma se encontra no centro geográfico dos participantes da iniciativa.

A introdução do sistema de submissão e avaliação eletrônica dos trabalhos permitiu uma maior agilidade, facilidade e rapidez na relação da Comissão Organizadora com a comunidade de Catálise. Este novo instrumento permitiu a redução dos prazos entre a data de realização do evento e o prazo para a submissão dos trabalhos, além de eliminar a submissão prévia do resumo como tradicionalmente vinha ocorrendo. O emprego do 'template' para a elaboração dos trabalhos além de facilitar a editoração dos Anais permitiu a redução significativa do número total de páginas com uma consequente redução dos custos. Certamente teremos que melhorar e aperfeiçoar este sistema para as próximas edições de nosso Congresso e novos desafios se colocam para o próximo evento como a introdução do sistema de inscrição "on line", mas temos a convicção que um grande passo foi dado na modernização de nossa Sociedade.

O número de trabalhos apresentados nos diferentes Congressos Brasileiros de Catálise, conforme apresentado abaixo, é um item que merece atenção particular, pois mostra como a área da catálise tem evoluído no contexto nacional.



O 11º CBCat e 1º MercoCat teve 235 trabalhos aceitos para apresentação, sendo os mesmos separados em 6 conferências plenárias, 17 conferências convidadas, 5 trabalhos industriais, 64 trabalhos para apresentação oral e 144 trabalhos para apresentação como posters. Tal número de trabalhos, todos aprovados após passarem por rigorosa referagem, coloca a comunidade da catálise num dos planos de maior produtividade dentro do contexto nacional e mesmo sul-americano em nossa área de conhecimento.

Muitos desafios emanam desta situação, como a dimensão total do CBCat, o aparecimento de novas áreas de concentração, a necessidade de se fomentar o crescimento de áreas estratégicas, a necessidade de expansão das modalidades de apresentação, sendo que se espera que o CBCat continue a ser o fórum privilegiado para esta discussão e se constitua, cada vez mais, um elemento de base para a reflexão sobre a disciplina da Catálise, em suas mais variadas formas de expressão.

Cabe um agradecimento aos organismos financiadores, governamentais e privados, que permitiram com seu aporte financeiro a realização de um 11º CBCat e 1º MercoCat dentro dos padrões de qualidade sempre característicos deste evento, mas com uma dimensão nunca antes alcançada. Merece destaque o aporte do MCT através da Recyt sem o qual o evento teria tido sua dimensão internacional severamente reduzida. Outro apoio a ser destacado é a contínua parceria com uma grande variedade de empresas que, além do apoio financeiro tradicionalmente alocado ao evento, caracterizam a importância econômica da catálise no contexto industrial. Numa época em que tanto se discute as dificuldades associadas ao distanciamento entre a universidade e o setor produtivo, a área da catálise constitui uma brilhante exceção, onde universidades, centros de pesquisa e empresas mantêm intensos intercâmbios.

Esperamos que o 11º CBCat e 1º MercoCat corresponda às expectativas da comunidade da Catálise e que este evento sirva para mostrar a vitalidade e o potencial desta área de conhecimento estratégica.

Bento Gonçalves, 11 de Setembro de 2001



Roberto Fernando de Souza

COMISSÃO EXECUTIVA

Roberto Fernando de Souza, UFRGS (Presidente)
Adriano Lisboa Monteiro, UFRGS
Annelise Engel Gerbase, UFRGS
Carla Imbroisi, IBP
Celso Camilo Moro, UFRGS
Ione Maluf Baibich, UFRGS
Jairton Dupont, UFRGS
José Ribeiro Gregório, UFRGS
João Henrique Zimnoch dos Santos, UFRGS
Kátia Bernardo Gusmão, UFRGS
Márcia Lacerda Miranda, OPP
Márcia Martinelli, UFRGS
Michèle Oberson de Souza, UFRGS
Ricardo Gomes da Rosa, UFRGS
Sibele Perger, UFRGS
Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr., UFRGS
Valeska Rodrigues, IBP

COMISSÃO CIENTÍFICA

Jairton Dupont, UFRGS (Presidente)
Adriano Lisboa Monteiro, UFRGS
Dilson Cardoso, UFSCar
Maria do Carmo Varela, UFBA
João Henrique Zimnoch dos Santos, UFRGS
Nilson Romeu Marcílio, UFRGS
Leonardo Nogueira, UFRJ
Carlos Gigola, PLAPIQ, Argentina
Carlos Apesteguía, INCAPE, Argentina
Osmar Ferreti, Argentina

CONSULTORES ADHOC

Alexandre M. Stumbo - UENF
Alzir Azevedo Batista - UFSCar
Ana M. Frattini Fileti- UNICAMP
Angélica Gonzaga - UFBA
Annelise E. Gerbase - UFRGS
Antoninho Valentini - UFSC
Antonio S. Araújo - UFRN
Antonio Carlos S. C. Teixeira - USP
Antonio J. Gomez Cobo - UNICAMP
Ariovaldo O. Florentino - UNESP
Arnaldo da Costa Faro Jr - UFRJ
Benedito S. Lima Neto - USP
Caetano Moraes - INT
Carlos R. Apesteguía - Argentina
Celso C. Moro - UFRGS
Adriano L. Monteiro - UFRGS
Claudio J. A. Mota - UFRJ
Clelia M. de Paula Marques - UFSCar
Cristiane A. Henriques - COPPE
Daniel Damiani - Argentina
Donato A. Gomes Aranda - UFRJ
Jairton Dupont - UFRGS
Edilson Benvenuto - UFRGS
Eduardo F. Sousa-Aguiar - CENPES
Eduardo Nicolau dos Santos - UFMG
Elena Gusevskaya - UFMG
Elizabeth R. Lachter - UFRJ
Elisabete M. Assaf - USP
Elizabeth Jordão - UNICAMP
Ernesto A. U.-González - UFSCar
Estevam V. Spinacé - IPEN
Etienne Marcos Rocha - Polialden
Evandro B. Pereira - UERJ
Fabiana M. T. Mendes - UFRGS
Fábio Barboza Passos - UFF
Fabio Bellot Noronha - INT
Fernanda C. Stedile - UFRGS
Fernanda M.B. Coutinho - IMA
Heloise O. Pastore - UNICAMP
Heloysa M. Carvalho Andrade - UFBA
Ione Baibich - UFRGS
Jaime S. Boaventura - UFBA
José A. Dias - UnB
José F. Bengoa - Argentina
Jose Luiz F. Monteiro - COPPE
J.L. Zotin - CENPES
Jose Maria Correa Bueno - UFSCar
José Ribeiro Gregório - UFRGS
José Wilson da Silva - UNICAMP
João Guilherme Rocha Poco - IPT

João H. Zimnoch dos Santos - UFRGS
Juan Bussi - Uruguai
Katia Bernardo Gusmão - UFRGS
Lidia Dieguez - COPPE
Lindoal D. Fernandes- UFRJ
Lucia G. Appel - INT
Lucia K. Noda - UFSC
Luiz A. M. Pontes - UNIFACS
Luiz E. P. Borges - IME
Marcelo Maciel Pereira - UFRJ
Maria Alicia Ulla - Argentina
Maria de Fátima dos S. Lopes - UFBA
Maria de Fátima Vieira Marques - UFRJ
Maria do Carmo Rangel - UFBA
María G. González - Argentina
Maria Isabel Pais - PUC/RJ
Maria Lujan Ferreira - Argentina
Marivone N. S. C. Roma - FAENQUIL
Martin Schmal - COPPE
Michele O de Souza - UFRGS
Monica C. Haag - UFRGS
Marcia L. Miranda - OPP Química
Nadia Regina C. F. Machado - UEM
Neftalí L.V. Carreño - UFSCar
Nidia M. R. Pastura - IME
Nilson Romeu Marcilio - UFRGS
Octávio A. C. Antunes - UFRJ
Osvaldo A. Scelza - Argentina
Osvaldo L. Casagrande Jr. - UFRGS
Raquel Santos Mauler - UFRGS
Roberto C. P. Bittencourt - CENPES
Regina Buffon - UNICAMP
Reinaldo Giudici - USP
Reinaldo S. Gonçalves - UFRGS
Ricardo Gomes da Rosa - UFRGS
Ricardo Reis Soares - UFU
Roberto Fernando de Souza - UFRGS
Ronilson Barbosa - UFRGS
Ruth Leibsohn Martins - COPPE
Sergio R. de Miguel - Argentina
Sibele B. Castellá Pergher - UFRGS
Silvana wolke - UFRGS
Sílvia C. L. Dias - UNB
Ulf F. Schuchardt - UNICAMP
Vera Maria Salim - COPPE
Vinicius Caliman - UFMG
Watson Loh - UNICAMP

Apoio



Patrocinadores



OXITENO



A impressão destes anais foi viabilizada pela FINEP – FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

CP1	Delaminated Zeolites: A New Concept in Catalytic Materials Avelino Corma Canós , Vicente Fornés, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia, Spain	01
CP2	A Discussion of Recent Methodologies to Study Heterogeneous Catalysis Fábio Ribeiro , Worcester Polytechnic Institute, Department of Chemical Engineering, Worcester, Massachusetts, United State	07
CP3	Variation and Transformation of Isospecific Active Sites on the MgCl ₂ -Supported Ziegler Catalysis Minoru Terano , Boping Liu, School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa, Japan	08
CP4	Combinatorial Chemistry of Materials, Polymers and Catalysts Wilhelm F. Maier , University of the Saarland, Germany	1263
CP5	Reflexiones y Conclusiones Derivadas del Estudio de la Deshidroisomerización de n-butano Sobre Catalizadores Bifuncionales Basados en la Estructura AEL Francisco J. Machado , Carmen M. López, Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela	13
CP6	Modificación de Sistemas Metalocénicos para la Polimerización de α -olefinas P. G. Belelli, V. I. Costa Vayá, M. L. Ferreira, J. H. Z. dos Santos, Daniel E. Damiani , Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Bahía Blanca, Argentina	23

TRABALHOS CIENTÍFICOS

CATALISADORES MÁSSICOS, SUPORTADOS E HETEROPOLIÁCIDOS

CC12	Vanadium-Phosphorus Oxide / The Catalyst for Mild Oxidation of nButane to Maleic Anhydride Jean-Claude Volta	29
CC15	Reforma do Metano com CO ₂ sobre Catalisadores de Ródio Suportados Ana Cláudia S. F. Santos, Everaldo C. C. Araújo, Utinguassu L. Portugal Jr, Sonia Damyanova, Clelia M. P. Marques, José Maria C. Bueno	34
TC45	Hidrogenación de Nitrobenzeno sobre Catalizadores de Pt Soportados sobre Diferentes Tipos de Carbones Activados I. M. Julieta Vilella, Sergio R. de Miguel, Concepción Salinas-Martínez de Lecea, Angel Linares-Solano, Osvaldo A. Scelza	40
TC46	Conversão de no Usando Misturas Binárias de Vanádio Impregnadas em Carvão Activado Sónia A. Carabineiro, Francisco B. Fernandes, Joaquim S. Vital, Ana M. Ramos, Isabel F. Fonseca	45
TC47	Oxidación del Limoneno en Presencia de Pd Soportado sobre Hidrotalcita Juan Bussi, Alejandro López, Pablo Timbal, Daniel Lorenzo, Eduardo Dellacassa	51
TC48	Catalisador VPO Modificado por Nióbio para Oxidação do Butano a Anidrido Maleico Andréa M. Duarte de Farias, Wilma de A. Gonzalez, Paulo G. Pries de Oliveira, Jean-Guillaume Eon, Jean-Marie Herrmann, Mimoun Aouine, Stéphane Loridant, Jean Claude Volta	56

TC57	Catalisadores Ni/CaO/Al ₂ O ₃ para a Reforma do Metano com CO ₂ Joelmir A. C. Dias, José M. Assaf	62	TT12	Caracterização da Acidez do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Suportado em Sílica Gel. José A. Dias, Mônica P. de Souza, Antonio Thyrso C. P. de Souza, Ednéia Caliman	144
TC58	Efeitos dos Processos de Impregnação, Secagem e Calcinação nas Propriedades Estruturais e Atividade na Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores Pt/γ-Al ₂ O ₃ Juan José Lovón-Quintana e Gustavo Paim Valença	68	TT13	Epoxidación de Limoneno con H ₂ O ₂ Empleando Catalizadores Heteropolicompuestos Soportados. Estudio de las Condiciones de Reacción. Luis R. Pizzio, Patricia G. Vázquez, Mirta N. Blanco, Carmen V. Cáceres, Horacio J. Thomas, Sandra G. Casuscelli, Eduardo R. Herrero, Julio D. Fernández, Celso F. Perez, Mónica Crivello	148
TC59	Preparo de Suporte para Membrana Catalítica a partir da Pirólise de Membranas Anisotrópicas Elisa B. Coutinho, Cristiano P. Borges, Vera Salim	74	TT14	Efeito do Solvente na Hidrogenação do Piruvato de Etila Marcelo Silva Monteiro, Cristiane Mesquita da Silva, Alex Miranda Constantino, Alan Trugilho Vilas Bôas, Donato Alexandre Gomes Aranda, Paulo Rogério Nogueira de Souza, José Walkimar de Mesquita Carneiro, Octávio Augusto Ceva Antunes	154
TC60	Hidratação e Acetoxilação de Monoterpenos Catalisadas por Heteropoliácido Patricia A. Robles-Dutenhefner, Kelly A. da Silva, H. Rafiq M. Siddiqui, Ivan V. Kozhevnikov, Elena V. Gusevskaya	80	TT15	Obtenção de Catalisadores Não Tóxicos para a Síntese do Estireno. Efeito do Material de Partida nas Propriedades dos Catalisadores. Alcinéia Conceição Oliveira, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Maria do Carmo Rangel	158
TT1	Catalisadores Heterogêneos de Molibdênio Obtidos pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade na Epoxidação de Olefinas Cíclicas Sergio Teixeira, Ulf Schuchardt, Regina Buffon	86	TT16	Preparação de Fosfatos de Titânio Lamelares Paula Bessa de Mattos, Neuman Solange de Resendê, Carlos A.C. Pérez, Vera M.M. Salim	164
TT2	Influência da Química Superficial do Carvão Ativado em Catalisadores de Platina para Hidrogenação Enantiosseletiva Marco A. Fraga, Elizabete Jordão, Mário J. Mendes, José L. Figueiredo, José I. P. Martins	91	TT17	Deshidrogenación Oxidativa del Propano sobre Ortofosfatos de Tierras Raras. Maria Fernanda Garcia, Marianela Sequeira, Jorge R. Castiglioni	168
TT3	Hidroxilação Regioesletiva do Pentano Catalisada por Mn(III)porfirinas Halogenadas Imobilizadas em Matrizes de Sílica Fábio S. Vinhado, Hérica C. Sacco, Luciana P. Baggini, Patricia R. Martins, Yassuko Iamamoto	97	TT18	Estudo das Propriedades Ácidas da Fas e Precursora VOHPO ₄ .0,5 H ₂ O Modificada por Nb, por FTIR e Oxidação Seletiva do Etanol Andréa Maria Duarte Farias, Wilma de Araújo Gonzalez, Paulo Gustavo Pries de Oliveira	172
TT4	Ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona Catalizada por Heteropoliácidos de W y Mo Patricia G. Vázquez, Luis R. Pizzio, Carmen V. Cáceres, Mirta N. Blanco, Gustavo P. Romanelli, Juan C. Autino	100	TT19	Avaliação Catalítica de a- Fosfatos de Zircônio (IV) Trocados com Platina (II) na Reação de HTS Alexilda Oliveira de Souza, Maria do Carmo Rangel, Oswaldo Luiz Alves	176
TT5	Efeito do Tamanho de Partícula na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al ₂ O ₃ . Maria de Fátima C. Pinto, Carlos A. Perez, Luiz E.P. Borges, Fábio B. Noronha	106	TT20	Desarrollo de un Catalizador Bifuncional para la Cíntesis de MIBK a partir de 2- Propanol. Gerardo Torres, Lucas Dos Santos, Carlos Apestequia, Isabel Di Cosimo	182
TT6	Estudo da Influência de Aditivos sobre Catalisadores Pt/TiO ₂ na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila. Giselle. M. O. Raiol, Elizabete Jordão	112	TT21	Catalisadores Alternativos para a Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno Mauro Freitas Salatiel da Silva, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Maria do Carmo Rangel	188
TT7	Catalizadores a Base de Heteropolioxometalatos Complejos. 1.-Síntesis, Caracterización Estructural, Espectroscópica y Térmica de K ₁₀ [(PW ₉ O ₃₄) ₂ M ₄ (H ₂ O) ₂].20H ₂ O (M =Co, Zn y Mn) María Gabriela Egusquiza, Carmen I. Cabello, Irma L. Botto, Horacio J. Thomas	118	CATÁLISE AMBIENTAL		
TT8	Atividade Catalítica de uma Ferroporfirina Ocluída em Membrana Polimérica Maria Carolina Alves de Freitas Gotardo, Marco A. Schiavon, Nadia Mamede José, Inez Valéria P. Yoshida, Marilda das Dores Assis	124	CC17	Estúdio Comparativo de la Reducción de NO con C ₃ H ₈ y C ₃ H ₆ sobre Pt/γ-Al ₂ O ₃ Ana María Sica, Carlos Gigola	194
TT9	Effect of Calcination Temperature on the Performance of Ni on Alumina Catalysts on Dry Reforming of Methane. Alberto M. Becerra, Adolfo E. Castro-Luna	129	TC34	Descomposición de NO sobre Catalizadores PdMo/γ-Al ₂ O ₃ Andrea M. Eberhardt, Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani, Carlos E. Gigola	198
TT10	Influência da Origem e dos Tratamentos nas Propriedades Texturais e Químico-Superficiais de Amostras Carbonáceas André Luis Dantas Ramos, Donato Alexandre Gomes Aranda, Martin Schmal	134	TC35	Catalisadores para a Oxidação Total do Metano Preparados pela Técnica de Combustão Marco André Fraga, Maria Conceição Greca, Lucia Gorenstin Appel	204
TT11	Isomerização e Hidrogenação do β-pineno sobre Catalisador de Paládio Suportado em Carvão Ativo Antoninho Valentini, Luiz Fernando Dias Probst	140	TC36	Influência da Natureza do Suporte na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al ₂ O ₃ Maria de Fátima C. Pinto, Carlos A. Perez, Fábio B. Noronha, Luiz E.P. Borges	210
			TC65	Efeito da Presença de Oxigênio na Redução do NO com Etanol em Catalisadores Pd-Mo/Al ₂ O ₃ . Leonardo F. de Mello, Pierre Delichere, Michele Brun, Fábio B. Noronha, Martin Schmal	216

TC66	Espectroscopia Mössbauer na Identificação e Quantificação de Espécies de Ferro em Catalisadores Fe/ZSM-5 Marcelo S. Batista, Fábio B. Noronha, Ernesto A. Urquieta-González	222
TC67	Catalisadores para Tratamento de Gases Tóxicos Provenientes de Incineração de Lixo. Gabrielle Dias Nova, Bárbara Bahia Barreiras Martins, André Luís Dantas Ramos, Donato Alexandre Gomes Aranda	228
TC68	Redução do NO em Presença de Etanol Catalisada por Pd Suportado em MoO ₃ /Al ₂ O ₃ e em CeO ₂ -ZrO ₂ Leonardo F. de Mello, Maria Auxiliadora S. Baldanza, Fábio B. Noronha, M. Schmal	232
TT22	Degradação de Compostos Fenólicos e Congêneros Através de Processos Oxidativos Avançados Marcio Barreto Rodrigues, Patrícia Sottoriva, Airton Kunz, Patricio Peralta Zamora	238
TT23	Ozonização Catalítica: Uma Alternativa para a Degradação de Corantes Reativos Utilizados na Indústria Têxtil Luiz Felipe N. Cavalcanti, Rochel M. Lago, Mônica M. D. Leão, Willer H. Pos	243
TT24	Estudio del Catalizador Pd-VO _x /γ-Al ₂ O ₃ en la Reacción de Reducción de NO con CO Claudia Neyertz, María A. Volpe, Carlos Gigola	247
TT25	Reação NO + CO empregando catalisadores Pt-MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ Mônica Antunes Pereira da Silva, Martin Schmal	252
TT26	Papel do Níquel na Oxidação do Etanol em Catalisadores Modelo e Comerciais. Fábio B. Noronha, Marcelo C. Durão, Paulo R.S. Medeiros, Lucia G. Appel	258
TT27	Degradação Termo-catalítica de Poliolefinas em Frações Combustíveis Cristiane M. S. Sampaio, Maria José O. C. Guimarães, Ricardo R.C. Pinto, Maria Leticia Murta Valle	264
TT28	Catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5 – Avaliação das espécies metálicas através de H ₂ -TPR e DRS-UV-VIS Leandro Martins, Robson Pablo Sobradriel Peguin, Ernesto Antonio Urquieta-González	270
TT29	Deactivation Of Copper Catalysts For The Oxidation Of Phenol Aqueous Solutions Paola Massa, Alejandra Ayude, Jorge F. Gonzalez, Patricia Haure, Rosa Fenoglio	276

CATÁLISE HOMOGÊNEA/BIFÁSICA

CC7	Síntese de Novas Fragrâncias do Mirreno via Oxidação Catalisada por Complexos de Paládio(II) em Soluções de Ácido Acético José Ailton Gonçalves, Elena V. Gusevskaya	280
CC10	Estudo do Mecanismo da Reação de Acoplamento Suzuki Catalisada por Ciclopaldatos de Enxofre Utilizando Parâmetros Cinéticos, Parâmetros de Hammett e RMN ¹⁹ F Danilo Zim, Jairton Dupont, Adriano L. Monteiro	285
TC25	Epoxidação Limpa do Óleo de Soja. 2. Uso de Peróxido de Hidrogênio em Sistemas Bifásicos José R. Gregório, Annelise E. Gerbase, Márcia Martinelli, Márcia C. Brasil, Ana N. F. Mendes	291

TC26	Uma estratégia simples para a reciclagem de catalisadores de molibdênio utilizados na epoxidação de olefinas Regina Buffon, Kai Dallmann, Marcos Spitzer e Watson Loh	297
TC27	Synthesis of Butyrolactones Upon Double Nucleophilic Additions on Carbon-Carbon Double Bonds - from stoichiometric to catalytic reactions Henri Rudler	301
TC28	Controle da Químico e Regiosseletividade Através de Auxiliares de Fósforo(III) na Hidroformilação de Olefinas Alil Aromáticas Catalisada por Complexos de Ródio Kelley Cristina Batista de Oliveira, Ana Cristina da Silva, Elena Gusevskaya, Eduardo Nicolau dos Santos	302
TC37	Facile Intramolecular sp ³ -sp ³ C-C Bond Activation β- Carbon Elimination at an Electron-Rich, Electrophilic Bisphosphine Platinum(II) Center: Theoretical and Mechanistic Studies Peter Hofmann, Mario Roberto Meneghetti, Frank Rominger, Heiko UrteI, Robert Voigt	307
TC38	Efeito de Ligantes -P e -N Doadores na Epoxidação Catalítica de Alcenos por Complexos de Ru (II) na Presença de PhIO André Luiz Bogado, Alzir Azevedo Batista	313
TC39	Catálise Assimétrica: Produção Enantiosseletiva da L-DOPA Luciano Puzer, Ricardo Hernandez Valdez, Marlito Gomes Jr., Donato A. G. Aranda, André Gemal, O. A. C. Antunes	319
TC40	Hidrogenação de Olefinas Catalisada por Complexos de Ródio em meio Líquido Orgânico Bifásico Ricardo Gomes da Rosa, Laura Martinelli	323
TT30	Síntese de Novos Diterpenos via Acoplamento Oxidativo/Oxidação do Canfeno Catalisados por Complexos de Paládio (II) Márcio José da Silva, Elena V. Gusevskaya	327
TT31	Utilização do Catalisador Wacker PdCl ₂ -CuCl ₂ na Oxidação do Limoneno Alexandre Duarte da Silva, Octávio A. C. Antunes, Eliane D'Elia, Maria Lúcia Patitucci, Humberto Ribeiro Bizzo	332
TT32	Hidroformilação do Mirreno Catalisada por Complexos de Platina(II)/Estanho(II) e Ródio(I) Humberto J. V. Barros, Cláudia M. Foca, Eduardo N. dos Santos, Juan C. Bayón, Elena V. Gusevskaya	338
TT33	Seletividade em Monoésteres no Processo Catalítico de Esterificação da Sacarose em Meio Aquoso Claudia F. Braga, Cesar Augusto Moraes de Abreu, Nelson Medeiros de Lima Filho, Yves Queñeau, Gerard Descotes, J. Gagnaire	343
TT34	Estudo do Potencial Catalítico de Complexos de Ródio com Aminoácidos Marisa Tsao, Renato Najjar, Roberto Fernando de Souza	349
TT35	Otimização Empírica do Sistema MoO ₂ (acac) ₂ -TBHP para a Epoxidação do Poli(isopreno) Annelise E. Gerbase, José R. Gregório, Márcia L. Pires	355
TT36	Catálisis Ácida Homogénea y Heterogénea en la Reacción de Diels-Alder entre el Cinamato de Metilo y el Ciclopentadieno. Nakédia M. F. Carvalho; Humberto R. Bizzo, Claudio J. A. Mota, Marcelo M. Pereira; Heiddy M. Alvarez, Octávio A. C. Antunes	359
TT37	Homoacoplamento de Haletos de Arila Catalisado por Ciclopaldato Vanusa Regina Lando, Priscila Balvedi Silveira, Jairton Dupont, Adriano Lisboa Monteiro	363

TT38	Síntese de Intermediários de Ácidos α -Ari-Propiônicos Via Hidrovinilação Catalítica Seletiva de Aritilenos Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Adriano Lisboa Monteiro	368
TT39	Oxidação de Álcoois e Fenóis Catalisada por $RuCl_3$ Imobilizado em Líquidos Iônicos Jeane E. de L. Dullius, Jairton Dupont, Roberto F. de Souza	373
TT40	Hidroformilação Bifásica de Olefinas Pesadas: Efeitos da Fase Móvel Silvana Maria Silva, Roberto Fernando de Souza, Jairton Dupont	377
TT41	Sais fundidos tipo Organo-zincatos como Agentes de Imobilização para Catálise de Hidrogenação do 1-hexeno Jairton Dupont, Paulo A. Z. Suarez, Alexandre P. Umpierre, Roberto F. de Souza	382
TT42	Efeito da β -pernitração na Atividade Catalítica de Rutenioporfirinas Mirian Cristina dos Santos, Evandro Piccin, Christian Alexander Guimarães, Margarida de Moraes	385

CATÁLISE EM METAIS

CC2	Estudio de la Estabilidad de Catalizadores Pt-Sn-K Soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$, Utilizados en la Deshidrogenación de Isobutano. Guillermo J. Siri, Mónica L. Casella, Osmar A. Ferretti, José L. García Fierro	391
CC5	Estudios de Estabilidad en Catalizadores de Cobalto Soportado sobre ZrO_2 para la Combustión de Gas Natural Viviana G. Milt, Maria Alicia Ulla, Eduardo A. Lombardo	397
TC5	Obtención de H_2 a Partir de Etanol Utilizando Catalizadores de Cu-Ni- K/ $\gamma-Al_2O_3$. Efecto de la Carga de Ni y de la Temperatura de Calcinación. Fernando Mariño, Marcelo Boveri, Graciela Baronetti, Miguel Laborde	402
TC6	Evidências da Reatividade de Espécies Armazenadas por "spillover": Transformação de Sítios Ácidos de Lewis em Sítios Ácidos de Brønsted Ruth L. Martins, Mariana de Mattos V. M. Souza, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal	408
TC7	Influência da Atmosfera de Calcinção no Envenenamento da Função Metálica de Catalisadores do Tipo Pt/ Al_2O_3 Dino Sodré de Jesus, Genira Carneiro de Araújo, Maria do Carmo Rangel	414
TC8	Efeito do Estanho e Germânio nas Propriedades de Catalisadores do tipo Pt-Re/ Al_2O_3 Mônica Cristina Souza Santos a , Maria do Carmo Rangel, Javier Mário Grau, Carlos Luis Pieck, José Miguel Parera, Nora Susana Figoli	420
TC17	Efecto del Vapor de Agua sobre la Actividad de Catalizadores Pt-Pd/ Al_2O_3 para Combustión de CH_4 Carlos L. Pieck, Eduardo M. Peirotti, Juan C. Yori, Carlos R. Vera, Miguel A. D'Amato	426
TC18	Oxidação Parcial de Etanol sobre Catalisadores a Base de Cobre. Renan Tavares Figueiredo, Vera M. M. Salim, Pilar R. de la Piscina, Narciso Horns	432
TC19	Combustão Catalítica do Metano sobre Pd/Sn/La/ Al_2O_3 : Avaliação da Estabilidade Térmica Marco André Fraga, Françoise Villain, Lucia Gorenstin Appel	437
TC20	Atividade e Seletividade de Catalisadores de Pt e Pd Suportados em Zeólita Y na Hidrogenação da Tetralina Arnaldo C. Faro Jr., Carla C. C. Augusto, José L. Zotin	443

TT43	Caracterização Superficial dos Sistemas Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ Mariana de Mattos V. M. Souza, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal	449
TT44	Efeito da Temperatura de Calcinção de Pt-Sn/SiO ₂ na Hidrogenação Catalítica do Citral Florentino L. Mendoza Marin, Elizabete Jordão	455
TT45	Estudo da Hidrogenação Parcial de Benzeno a Cicloexeno Catalisada por Ru/SiO ₂ Estevam V. Spinacé, Jorge M. Vaz, José C. P. Penteado	461
TT46	Influência do Conteúdo de Sn e da Temperatura de Redução na Hidrogenação do Citral sobre Catalisadores de Ru-Sn/TiO ₂ Adriana M. Silva, Mário J. Mendes, Elizabete Jordão, Anuar Abras	466
TT47	Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ni Suportadas Numa Matriz de SiO ₂ com Atividade Catalítica na Hidrogenação Seletiva do β -Pinoeno Neftali L.V. Carreño, Edson R. Leite, Luis P.S. Santos, Elson Longo, Antoninho Valentini, Luiz F.D. Probst	471
TT48	Desenvolvimento de Catalisadores de Ir/W ₂ C para Aplicação em Sistemas Micropropulsivos de Satélites Jorge Paulo Henriques Luís, Gilberto Marques da Cruz, José Augusto Jorge Rodrigues	476
TT49	Caracterização da Fase Metálica de Catalisadores Cu-Co/SiO ₂ Usando o Método de Rietveld Deborah V. Cesar, Carlos A.C. Pérez, Martin Schmal, Vera M.M. Salim	482
TT50	Caracterização de Catalisadores de Pt, Rh e Pt-Rh/ Al_2O_3 , com Baixos Teores Metálicos, pelo Emprego de Reações Insensíveis à Estrutura Beltrão Dias Beltrão Neto, David dos Santos Cunha, Gilberto Marques da Cruz	486
TT51	Desidrogenação do Cicloexano sobre Catalisadores Bimetálicos Pd-Cu Suportados em Sílica. Cramer V. Gomes, Juliana M. da Silva, Hélcio J. Izário Filho, Gilberto Marques da Cruz, Marivone N. S. C. Roma	491
TT52	Hidrogenação Seletiva de Aldeídos α,β -insaturados Sobre Catalisadores de Ru-Sn: I – Caracterização por Adsorção de CO Utilizando DRIFTS Benecildo A. Riguetto, José M. C. Bueno, Clelia M. P. Marques	496
TT53	Catalizadores de MoNi/ Al_2O_3 . Efecto de la Preparacion y de la Etapa de Reduccion Claudia E. Quincoces, Susana P. de Vargas, M.Gloria González	502
TT54	Efeito Promotor do Zinco sobre Catalisadores Cu/Zn/SiO ₂ na Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído Edson L. Rodrigues, Alberto J. Marchi, Carlos Apestequia, José Maria C. Bueno	507
TT55	O/Papel dos Suportes TiO ₂ e SiO ₂ em Catalisadores de Ru-Fe para a Hidrogenação Parcial do Benzeno José Wilson da-Silva e Antonio José Gomez Cobo.	513
TT56	Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em CeO ₂ , ZrO ₂ e Ce _{0,3} Zr _{0,5} O ₂ e do Coque Formado Após a Reação de Reforma do CH ₄ com CO ₂ Myriam Stella Parreira Moitinho, Sabrina Franco Nascimento, Carla Eponina Hori, Ricardo Reis Soares	519
TT57	Evidências da Reatividade do Hidrogênio de "Spillover" Utilizando-Se CO como Molécula Sonda e Espectroscopia ao Infravermelho. Ruth L. Martins, Victor T. Silva, Martin Schmal	524
TT58	Caracterização de Catalisadores Pt/Ce-ZrO ₂ Elaine R. de Oliveira, Lisiane V. Mattos, Fábio B. Noronha, Fabio B. Passos	529

TT59	Descomposición de Amoníaco sobre un Catalizador industrial Fe-Co Teresita G. Marzioletti, Carlos Gigola, Daniel Damiani	535
TT60	Atividade do Níquel para Hidrogenólise no Sistema Níquel/Nióbia/Silica Luciana T. Santos, Evandro B. Pereira, Jordi Llorca, Narcis Homs, Pillar R. de la Piscina, Marcelo M. Pereira	539
TT61	Efecto del Soporte en la Hidrogenación de Crotonaldeído en Catalizadores de Pt y Pt-Sn Gerardo F. Santori, Mónica L. Casella, Guillermo J. Siri, Hugo R. Adúriz, Osmar A. Ferretti	545
TT62	Catalisadores de Pd, PdMo e PdW/ γ -Al ₂ O ₃ Obtidos via Organometálica: Atividade Catalítica para a Combustão de CH ₄ Ione M. Baibich, Carlos Gigola, Rogério M. Dallago, Rosana Migliore	551
TT63	Combustión de Propano y Propileno en Catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ Teresita F. Garetto, Eduardo R. Rincón, Carlos R. Apesteigua	554

CATÁLISE EM ÓXIDOS E SULFETOS

CC8	Hydroisomerización-Craqueo de n-Octano sobre Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂ . Efecto de la estructura cristalina del soporte sobre el estado electrónico del platino y la selectividad del catalizador Javier Mario Grau, Juan Carlos Yori, José Miguel Parera	560
CC11	Oxidación de tolueno en fase gaseosa sobre catalizadores de antimonato de vanadio. Efecto del dopado con Titanio Susana Larrondo, Mariana Matranga, Beatriz Irigoyen, Norma Amadeo	566
CC14	Influência da Estrutura Superficial do Co na Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído. I. Estudo DRIFT da Adsorção do CO Edson L. Rodrigues, José Maria C. Bueno	571
TC29	Síntesis y Actividad Catalítica de Catalizadores con Precursores Tipo Hidrotalcita Mónica E. Criveilo, Celso F. Pérez, Oscar A. Orío, Julio D. Fernández, Eduardo R. Herrero y Sandra G. Casuscelli	576
TC30	Avaliação Catalítica de Magnetita Contendo Tório e Cobre na Reação de HTS João Luis Rangel Costa, Paulo Sérgio Santana Nobre, Genira Carneiro de Araújo, Sérgio Gustavo Marchetti, Maria do Carmo Rangel	580
TC31	Efeito da Dispersão de Cério nas Propriedades Oxidantes e Redutoras do Vanádio em Catalisadores Modelo Carla Ramos Moreira, Martin Schmal, Marcelo Maciel Pereira	586
TC32	Cinética de Ativação do Catalizador CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ Márcio Nele, Heloysa M. C. Andrade	592
TC41	Oxidação de Monóxido de Carbono em Presença das Magnetitas Ni ₃ Fe ₂ -xO ₄ e Co _x Fe _{3-x} O ₄ Maria de Fátima Fontes Felis, Rachel V. R. A. Rios, Rochel M. Lago, José Domingos Fabris, Wagner N. Mussel	598
TC42	Oxidação total do benzeno em catalisadores V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ e Pd/V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Renata S.G. Ferreira, Paulo G. Pries de Oliveira, Fábio B. Noronha	604
TC43	Avaliação do Emprego do Álcool Polivinílico na Obtenção de Catalisadores de HTS Fernanda S. Peixoto, Maria do Carmo Rangel, Paulo S. Nobre, Jaime S. Boaventura	610
TC44	Complexo Amoniacal e Nióbio: um Novo Precursor para o Preparo de Catalisadores	616

	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Fabiana M. T. Mendes, Fábio Bellot Noronha, Carlos André Pérez, Martin Schmal	
TC53	Caracterização do Sistema Mo-Sn Através de Medidas de Condutividade Elétrica e Espectroscopia Raman. Jean M. Herrmann, Françoise Villain, Lucia G. Appel	622
TC54	Sorción de ¹³¹ I en Compuestos Tipo Hidrotalcita Sintetizados por Irradiación de Microondas Silvia P. Paredes, Geolar Fetter, Pedro Bosch, Silvia Bulbulian	628
TC55	Caracterização do Sistema MoSn Através do Emprego de Moléculas Sonda E Espectroscopia na Região do IV. Marco Daturi, Lucia Gorenstin Appel	633
TC56	Molibdênio Suportado em Alumina Recoberta por Coque como Catalizador de Hidrodessulfurização. Victor Guimarães Marques, Carlos Alexandre Miglioli, Victor Teixeira da Silva	639
TT64	Estudo por XPS da Dispersão e Distribuição do Óxido de Zircônio Suportado Sobre γ - Alumina Kátia Regina de Souza, Mauri J. B. Cardoso, Arnaldo C. Faro Jr	645
TT65	Desidrogenação de Isobutano em Catalisadores de Cromo Suportados em SiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ e ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ Alexandre B. Gaspar, Bruno N. de Oliveira, Lídia C. Dieguez	651
TT66	Metátese de Olefinas Catalisada por Re ₂ O ₇ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Empregando Alquilsilanos ou Alquilgermanos como Promotores Regina Buffon, Ivan J. Marochio, Ron Barendregt, Johannes C. Mol	657
TT67	Estudo do Comportamento Catalítico de Géis de Sílica Dopados com Cromo Obtidos pelo Método Sol-Gel Luciana S. Sales; Edésia. M. B. Sousa	661
TT68	Desidroacoplamento do Etanol para Acetato de Etila sobre Catalisadores de Cobre Suportados Rafael M. Duran, Clelia M. Paula Marques, José Maria C. Bueno	667
TT69	Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Xerogéis Pd/SiO ₂ Ana Paula Guimarães de Sousa, Rochel Montero Lago, Nelcy Della Santina Mohallem	673
TT70	Avaliação da Produção de Hidrogênio por Reforma de Etanol com Catalisadores Cu/Nb ₂ O ₅ Roberta Carolina Pelissari Rizzo, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado	678
TT71	Estudo de Óxidos do Tipo Perovskita na Oxidação do Etanol Paulo Roberto Nagipe da Silva, Martha Lima de Oliveira	683
TT72	Investigação do Efeito do Teor de Molibdênio em Catalisadores de Reforma a Vapor de Metano Silvia S. Maluf, José M. Assaf, Elisabete M. Assaf	689
TT73	Influência do Oxalato de Amônio nas Propriedades de Óxidos de Ferro Usados como Catalisadores de HTS Caroline Lisboa da Rocha Bittencourt, Marluce O. G. Souza, Paulo Sérgio Santana Nobre, Genira Carneiro de Araújo, Maria do Carmo Rangel	695
TT74	Caracterização de Catalisadores X% Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ Mediante a Reação de Decomposição do Isopropanol Izabel Silva Junqueira, Cristiane Paiva de Jesus, Márcia R. A. Dutra, Ricardo Reis Soares	701

TT75	Influência da Relação Molar Acetona/Citral, da Temperatura e do Tempo de Reação na Condensação Aldólica do Citral com Acetona Catalisada por Óxido Misto de Mg e Al Derivado de Hidrotalcita Caridad Noda Pérez, Cristiane A. Henriques, Isabella V. Zonno, José Luiz F. Monteiro	706
TT76	TiO ₂ com Alto Teor de Sulfato - Análise Termogravimétrica, Determinação de Sítios Ácidos por Espectroscopia no Infravermelho e Atividade Catalítica Lúcia K. Noda, Rusiene M. de Almeida, Luiz F. D. Probst, Oswaldo Sala	712
TT77	Determinação de ponto isoeletrônico e cobertura aparente de óxido de molibdênio suportado em alumina através de acustoforese. Edisson Morgado Jr., Márcio Fernandes, Dayse L. Fonseca, José L. Zotin	718
TT78	A Ação do Cério nos Sistemas Mo-Ce-Sn. Paulo Roberto da Silva Medeiros, Lucia Gorenstin Appel	724
TT79	Influência do Teor de Lantânio nas Propriedades Catalíticas da Hematita Cecília Chia Ling Hsu, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Maria do Carmo Rangel	730
TT80	Condensação Aldólica do Citral com a Acetona Utilizando Hidrotalcitas Calcinadas e Reidratadas Raquel Bastiani, Cristiane A. Henriques, Carlos A. Perez, Ayr M. P. Bentes Jr, José Luiz F. Monteiro	736
TT81	Processo de Formação do Sistema Nióbia/Silica Luciana T. Santos, Marcelo M. Pereira, Marco Antonio B. Leite, Francisco S. Garrido, Jean Guillaume Eon e Evandro B. Pereira	742
TT82	Caracterização e Reatividade de Catalisadores WO ₃ -TiO ₂ /Al ₂ O ₃ na Redução Catalítica Seletiva do NO por NH ₃ Sílvia Egues, Neuman Solange de Resende, Martin Schmal	748

CATÁLISE EM ZEÓLITAS E PENEIRAS MOLECULARES

CC1	Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni e Pt-Cu/HUSY na Isomerização do n-Hexano Maura Hebling Jordão, Frederico Kaor Kobayashi, Dilson Cardoso	753
CC4	Reacción de Fischer-Tropsch Usando Catalizadores de Fe sobre Soportes no Tradicionales. Fe/MCM-41 José F. Bengoa, María V. Cagnoli, Norma G. Gallegos, Ana M. Alvarez, Avedis A. Yeramián, Sergio G. Marchetti	758
CC6	Propriedades Térmicas de Zeólitas NaY Contendo Diferentes Terras-Raras Pesadas Flávia E. Trigueiro, Fatima M. Z. Zotin, Eduardo Falabella S. -Aguiar	764
CC9	Modificações no Estado de Oxidação do Metal E na Superfície do Suporte Induzidas por "Backspillover" de Hidrogênio em Catalisadores e Ru E Ru-Pt Suportados em NaY Ruth L. Martins, Maria Auxiliadora Balanza, Marcos T. Lima, Martin Schmal	770
TC1	Efeito do Cátion de Compensação na Reatividade de Cloreto de t-Butila sobre Zeolita Y Rodrigo J. Corrêa, Claudio J. A. Mota	776
TC2	Isomerização de n-Butenos sobre a Zeólita K-ZSM-22: Influência de Variáveis Operacionais na Seletividade da Reação Carla Maria Salerno Polato, Cristiane Assumpção Henriques, José Luiz Fontes Monteiro	781

TC3	Efeito da Temperatura de Calcinação na Natureza das Espécies de Pt Presentes em Zeólitas NaX Lisiane V. Mattos, Fábio B. Noronha, José Luiz F. Monteiro	787
TC4	Efeitos da Estrutura Porosa nos Fenômenos de Desativação Catalítica pela Formação de Coque Leôncio Diógenes T. Câmara, Donato A. G. Aranda, Krishnaswamy Rajagopal	793
TC13	Estudo da Natureza do Coque Depositado sobre Mordenita na Transalquilação de Benzeno com Compostos Aromáticos C ₉ ⁺ Jaildes Marques Brito, Suzana Marques Domingues, Antoninho Valentini, Adriana Santos de Oliveira, Patrício Reyes, Jorge Maurício David, Maria do Carmo Rangel	799
TC14	Síntese, Caracterização e Estudo Catalítico do Complexo [Vo(Etosal)2(Xilen)] na Oxidação de Metil Fenil Sulfeto em Quatro Sistemas Diferentes: Livre, Encapsulado na Zeólita NH ₄ Y, Encapsulado na Zeólita Wersalith® P e Suportado em Alumina Ana Paula A. Marques, Edward R. Dockal e Ieda L. V. Rosa	805
TC15	Dimerização do Eteno Catalisada pelos Sistemas Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ /NaX e Ni(acac) ₂ /NaX Michèle O. de Souza, Fabiana M. T. Mendes, Roberto F. de Souza, Letícia Caumo, Vanessa Conz e Leonardo V. Barbosa	809
TC16	Reforma do Metano Utilizando Catalisadores Ru/Nay e Ru/USY Modificados com Titânio Simoni M. Gheno, Aline M. D. Natal, Ricardo Soares, Clélia M. P. Marques, José M. C. Bueno	815
TC21	Desenvolvimento de Catalisadores de Hidrocraqueamento com Resistência ao Envenenamento por Compostos Nitrogenados Francisco Assis Barbosa, Ana Carlota Belizario dos Santos, Maria Isabel Pais da Silva, Alexandre Moura Stumbo	821
TC22	Síntese de Zeólita Tipo Faujasita por Tratamento de Gel Sólido com Vapor e sua Aplicação Lam Yiu Lau, Alvaro Saavedra, Alexandre de Figueiredo Costa, Anselmo da Silva Santos, Gustavo T. Moure, Rodolfo E. Roncolatto.	827
TC23	Síntesis y Caracterización de Zeólitas con In y Fe como Especies Activas para SCR de NO _x Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella, Eduardo Lede, Felix Requejo, Jose Ramallo Lopez, Daniel Resasco y Eduardo Miro	832
TC24	Estudo da Incorporação de Magnésio na Rede da Estrutura Vfi. Maristela A. Silva, Luiz Gustavo Barieri, Marcus Vinícius Giotto, Dilson Cardoso, Heloíse de Oliveira Pastore	838
TC33	Aromatização do n-hexano sobre H-[Fe]ZSM5 Roberto Carlos Pontes Bittencourt, Yiu Lau Lam, Martin Schmal, Cristina Pontes Bittencourt	844
TT83	Dimerização do Eteno Catalisada pelo Sistema Ni(acac) ₂ /NaX e Ni(Acac) ₂ /CsNaX Michèle O. de Souza, Fabiana M. T. Mendes, Roberto F. de Souza, Letícia Caumo, Vanessa Conz, Leonardo V. Barbosa	850
TT84	Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico Francisco dos Santos Bastos, Odair Alves de Lima, Lindoval Domiciano Fernandes	855
TT85	Influência da modificação na ZSM-5 pela presença de ferro na transformação do etanol Mauro Eduardo dos Santos Hackbart, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, José Luiz Bernardi Júnior, Clarice Amorim Garcia	861
TT86	Densidade de sítios ácidos em catalisadores de craqueamento usando dessorção de n-	867

	propilamina Danielle de Oliveira Rosas, Lam Yiu Lau, Ricardo Drolhe M. Pimenta, Raymond J. Gorte	
TT87	Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica da MnTBzPyP Encapsulada nas Zeólitas X e Y Fabiana C. Campos, Ieda L. V. Rosa, Gianluca C. Azzellini, Rodrigo M. Liegel	871
TT88	Alquilação de Friedel-Crafts Catalisada por Zeólita FeY: Um Método de Potencial Aplicação em Química Fina Antônio Marcos F. Bidart, Ana Paula S. Borges, Leonardo Nogueira, Elizabeth R. Lachter, Claudio J. A. Mota	877
TT89	Influência da solução intercalante de Zircônio e do pré-tratamento de argila na reação do benzeno com 1-dodeceno Alcides W. S. Guarino, Lídia C. Dieguez, Rosane A. S. San Gil	882
TT90	Oxidação do Cicloexanol Empregando Ti-Beta como Catalisador e H ₂ O ₂ como Oxidante Edilberto. T. Soares, Leandro Sartori, Utinguassu Lima Portugal Jr, Sérgio Luiz Jahn	888
TT91	Análise das Alterações Catalíticas em Zeólitas Modificadas Utilizadas como Adsorventes Denise Maria Malachini Miotto, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado	893
TT92	Aplicación de Zeolitas Naturales: Clinoptilolita Intercambiada Con Cobalto como Catalizador de La Reacción de Reducción de NO _x con CH ₄ en Atmósfera Oxidante. Irma L. Botto, Maria E. Canafoglia, Carmen I. Cabello, Daniela Lick, Esther Ponzi e Isidoro B. Schalamuk	899
TT93	Extração do Direcionador de uma Peneira Molecular do Tipo MCM-41 em Fluido Supercrítico Walter A. Gomes Junior, Angélica R. E. Gonzaga, Heloysa M. C. Andrade	905
TT94	Efeito da Adição do Re Sobre Catalisadores Pt/NaY Mônica Antunes Pereira da Silva, Fábio Barboza Passos, Martin Schmal	911
TT95	Avaliação do Emprego de Terras Raras como Passivadores de Vanádio em FCC. Guntar Luciano Baugis, Fernando Rabello de Castro, Sonia Maria Cabral de Menezes, Josué Garcia Quini, Wanda de Oliveira	916
TT96	Estudo das Propriedades Ácidas de Zeólitas NaY Modificadas com La, Tb e Er por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Flávia E. Trigueiro, Fátima M. Z. Zotin, Vera L.D.L. Camorim, Eduardo Falabella S.-Aguiar	922
TT97	Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-48 Contendo Alumínio Jorge Trota Filho, Lindoval Domiciano Fernandes	928
TT98	Influência dos Cátions de Compensação (Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺) da Zeólita USY na Reação de Hidrogenação/Hidrogenólise da Sacarose Utilizando Catalisadores Zeolíticos de Rutênio. Cleber Cândido da Silva, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, César Augusto Moraes de Abreu, Celmy Ma. Bezerra de Menezes Barbosa	934
TT99	Estudo da Reação de Redução do NO pelo Etanol sobre os Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em HZSM -5 Ana Luiza S. M. Salgado, Fábio Barboza Passos, Martin Schmal	939
TT100	Caracterização dos Catalisadores de Paládio e Molibdênio Suportados em Zeólita HZSM -5 Ana Luiza S. M. Salgado, Fábio Barboza Passos, Martin Schmal	945
TT101	Investigação Calorimétrica e Espectroscópica de Zeólita Y Sílvia C. L. Dias e Julio L. Macedo	951
TT102	Preparação e Caracterização de Argilas Pilarizadas Impregnadas com Cr, Co e Fe para a	956

	Oxidação de Contaminantes Organoclorados Luiz C. A. Oliveira, Rochel M. Lago, Rachel. V. A. Rios, José D. Fabris, Karim Sapag	
TT103	Materiales Mesoporosos del tipo M41S: Preparación y Caracterización Griselda A. Eimer, Liliana B. Pierella, Oscar A. Anunziata	961
TT104	Síntesis de Diacetilo empleando V/ZSM5: Estudio cinético Andrea R. Beltramone, Liliana B. Pierella, Oscar A. Anunziata	967
TT105	Estudo da Decomposição do Complexo [Pt(NH ₃) ₄] ₂ ⁷⁺ Parcialmente Decomposto na Zeólita X após Reidratação Alexandre C. C. Rodrigues, José L. F. Monteiro	972
TT106	Caracterização do Coque Gerado na Reação de Isomerização Esquelatal de n-Butenos sobre a Zeólita K-ZSM-22 Carla Maria Salerno Polato, Cristiane Assumpção Henriques, José Luiz Fontes Monteiro	978
TT107	Hidroisomerização de n-heptano sobre HZSM5 e H[Fe]ZSM5 Roberto Carlos Pontes Bittencourt, Yiu Lau Lam, Martin Schmal, Cristina Pontes Bittencourt	984
TT108	Craqueamento, Hidrogenólise e Desidrogenação do Cicloexano na Determinação de Interações no Sistema Níquel-Vanádio sobre uma USY Desativada Luciana T. dos Santos, Raquel G. Gonçalves, Ricardo Drolhe Pimenta, Célio Souza, Yiu Lau Lam, Martin Schmal, Marcelo M. Pereira	989
TT109	Estudo Cinético da Pirólise do Óleo de Mamona Esterificado, na Presença de Zeólitas Y Modificadas Ormino Domingues-Gamallo, Caetano Moraes, Stella R. R. da Costa	995
TT110	Craqueamento Catalítico De N-Heptano sobre H- AlMCM-41 com Diferentes Razões Si/Al C.D.R. Souza, A.S. Araújo, M.J.B. Souza, L.A.M. Pontes, M.L. Silva	1000
TT111	Mecanismo de Ativação de Alcanos sobre Zeólitas: Cálculos Teóricos da Abstração de Hidreto por Alumínio Extra-Rede. Daniel L. Bhering, Claudio J. A. Mota, A. Ramirez -Solis	1006
TT112	Influência do Método de Desaluminização de Zeólitas Ferrierita na Acidez e na Distribuição de Força Ácida na Reação de Isomerização de 1-Buteno a Isobuteno. Débora Prado Batista Peixoto, Sônia Cabral de Menezes, Maria Isabel Pais da Silva	1011
TT113	Estudo das Propriedades Catalíticas da Peneira Molecular Mesoporosa Hal-MCM-41 Através de Reações Modelo Rogério A. Alves de Melo, Marcelo S. Batista, Ernesto A. Arquieta-González	1017
TT114	Evidências da Interação Vanádio-Lantânio em Zeólita HY e NaY por de Reflectância Difusa no Ultravioleta(DRS), Difração de Raios-X Helena P. Souza, Marcelo M. Pereira, Yiu L.Lam	1023
TT115	Isomerização Esquelatal de Butenos sobre Zeólita MCM-22 Priscila Moczydlower, Heloíse de O. Pastore, José Luiz F. Monteiro	1029
TT116	Influência do Ajuste de pH sobre as Propriedades e a Estabilidade Hidrotérmica de Peneiras Moleculares Mesoporosas Esteban L. Moreno, Heloíse O. Pastore, Rosane A. San Gil, José Luiz F. Monteiro	1035
TT117	Síntese e Caracterização do TAPO-5 usando H ₂ TiF ₆ como fonte de Ti. Sarah Patrícia de O. Rios, Ricardo Pereira, Dilson Cardoso	1041
TT118	Estudo e Avaliação de Métodos de Síntese da Peneira Molecular MCM-41.	1046

	Eliezer Ladeia Gomes, Dilson Cardoso	
TT119	Síntese e Caracterização da Peneira molecular MAPO-5 Diego Fogaça Leme, Sarah Patrícia de O. Rios, Dilson Cardoso	1052

CINÉTICA E MODELAGEM

CC3	Estudo Teórico da Reação de Cloretos de Butila com Zeólita NaY: Cálculo da Superfície de Energia Potencial para Formação de Carbocátions Adsorvidos (Intermediários Alcoxidos) Rodrigo J. Corrêa, Claudio J. A. Mota	1056
TC9	Interação de Compostos Aromáticos com Aglomerados de Platina e Adsorção de Cinchonidina sobre Pt [111] Paulo R. N. de Souza, Donato A. G. Aranda, José W. de M. Carneiro, Cecília da S. B. de Oliveira, Octávio A. C. Antunes, Fábio B. Passos	1061
TC10	Análise Termodinâmica da Produção de Hidrogênio para Células Combustíveis Via (Etanol + Água + Ar) Wilson Guimarães da S. Júnior, Moilton R. Franco Júnior, Ricardo Reis Soares	1067
TC11	Estimação de Parâmetros Cinéticos da Reação de Desidrogenação do 2-Butanol Através de Planejamento de Experimentos Oscar W. Perez -Lopez, Nilson R. Marcilio, José M. C. Bueno	1072
TC12	Otimização do Processo Combinado de Reforma com Dióxido de Carbono e Oxidação Parcial de Metano Ariane Leites Larentis, Neuman Solange de Resende, Vera Maria Martins Salim, José Carlos Pinto	1078
TT120	Reforma do Metano com CO ₂ em Catalisadores de Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -Mecanismo e Estudo Cinético Mariana de Mattos V. M. Souza, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal	1084
TT121	Cinética da Isomerização do β-Pineno em Fase gasosa Edson Luiz Foletto, Antoninho Valentini, Luiz F. Dias Probst, Luismar Marques Porto	1090
TT122	Efeito dos Tamanhos de Partícula e Áreas Específicas de CuCl e de Si na Reação Direta de Obtenção de Dimetildiclorosilano. João Guilherme Rocha Poço, Marcelo Aparecido Mendonça, Reinaldo Giudici	1094
TT123	Planejamento Fatorial Tipo Estrela na Preparação de Catalisadores de Li-Mn/MgO-SiO ₂ para a Reação de Acoplamento Oxidativo de Metano Emerson Martim, Fabiana Boshiero Legracie, Gustavo Paim Valença	1098
TT124	Modelo Matemático de Desativação de Catalisadores de FCC William Richard Gilbert, Yiu Lau Lam, Ricardo D. Pimenta	1104
TT125	Estabilidade de Gasolinas de FCC - Estudo em Unidade Piloto William Richard Gilbert	1110
TT126	Modelo Cinético da Hidrogenação do Piruvato de Etila Alan Trugilho Vilas Bóas, Gabrielle Dias Nova, Donato Alexandre Gomes Aranda, Marcelo Silva Monteiro, Cristiane Mesquita da Silva, Octávio Augusto Ceva Antunes, José Walkimar de Mesquita Carneiro, José Carlos da Costa Silva Pinto	1116
TT127	Efecto Sinérgico de Resíduos Carbonosos em Procesos de Fotocatálisis Heterogénea Juan Bussi, Enrique A. Dalchiele, Milton Vázquez, Alejandro López	1120
TT128	Simulação Molecular em Nível Quântico na Reação de Hidrodecloração do CFC-12	1124

	Rodrigo A. R. Ribeiro, Donato A. G. Aranda, André L.D. Ramos, José W. M. Carneiro, Paulo R. N. Souza	
TT129	Degradação Fotoquímica de Substratos de Relevância Ambiental Utilizando-se Fotocatalisador Suportado Elaine Regina Lopes Tiburtius, Marcio Barreto Rodrigues, Patricia Sottoriva, Patricio Peralta-Zamora	1128
TT130	Produção de Aldeídos Aromáticos a Partir da Oxidação Úmida Catalítica da Lignina Fernando G. Sales, João F. R. Pereira, César M. Abreu, Fábio R. C. Silva	1132
TT131	Catálise por Resinas Trocadoras de Cátions: Alquilação do Tolueno com Álcool Benzílico e 1-Octeno Rafael Melo Fernandes, Cynthia C. M. Pereira, David Tabak, Elizabeth R. Lachter	1138

POLIMERIZAÇÃO

CC13	Isospecific Polymerization of Propylene with Titanium Diamide Complexes and its Application Toshiya Uozumi, Shingo Tsubaki, Jizhu Jin, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Kazuo Soga	1143
CC16	Combinação de Precusores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) Contendo Ligantes Nitrogenados Aplicados ao Controle das Propriedades do Polietileno Fábio A. Kunrath, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1148
TC49	Controle das Propriedades do Polietileno Usando uma Combinação de Precusores Catalíticos de Ni (II) E Zr(IV) Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1154
TC50	Polimerização de Etileno em Meio Bifásico com Catalisadores de Níquel-Diimina Maurício F. Pinheiro, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza	1160
TC51	Efeito da heterogeneização do (Cp) ₂ ZrCl ₂ em sílica sobre as propriedades e morfologia do polietileno obtido Soraia Teixeira Brandão, Lílian Maria Tosta Simplício, Jaime Soares Boaventura	1165
TC52	Oligomerização e Cooligomerização de Etileno, de α-Olefinas e de Acrilatos empregando um Catalisador Catiônico de Paládio (II) Contendo o Ligante 2-Acetil-2,6-Diisopropilfenilimina-Piridina Simoni M. Plentz Meneghetti, Pierre Lutz, Jacky Kress	1170
TC61	Estudio de la adición de un ácido de Lewis en Catalizadores Met aloccénicos Soportados para la Polimerización de Etileno Patricia G. Belelli, Maria L. Ferreira, Daniel E. Damiani	1176
TC62	Preparação e Caracterização de Catalisadores Cr/SiO ₂ para Polimerização de Etileno Alexandre B. Gaspar e Lídia C. Dieguez	1181
TC63	Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Imobilizados sobre Sílica Funcionalizada com MAO Daniela Bianchini, Fernanda Chiarello Stedile, Madalena de Camargo Forte, João Henrique Zimnoch dos Santos, Tsuneji Sano, Toshiharu Teranishi, Toshiya Uozumi	1187
TC64	Caracterização e Avaliação do Tipo de espécies Químicas Presentes no Catalisador Misto Ziegler-Natta/Metaloceno Fernanda Vieira da Cunha, Maria Madalena de Camargo Forte, João Henrique Zimnoch dos Santos	1193



Delaminated Zeolites: A New Concept in Catalytic Materials

Avelino Corma, Vicente Fornés

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Avda. de los Naranjos s/n

46022 Valencia

Aluminosilicates are amongst the few catalytic materials that combine excellent activity in acid-catalyzed reactions with a high thermal and hydrothermal stability. In the aluminosilicate family, the microporous three-dimensional framework structures (i.e. zeolites) are significantly more active than the two-dimensional (i.e. clays) or amorphous (i.e. silica/alumina or MCM-41) structures. One of the most interesting features of zeolites as catalysts is the control of selectivity due to the regular dimensions of the pores and cavities of the structure that introduce the well known shape selectivity effects. So, the microporous three-dimensional structures impose size constraints on the reactants, intermediates and products. However, there is a large number of potential applications that involve the conversion of molecules with a kinetic diameter much longer than the pore dimensions of the current zeolites. Thus, in catalytic reactions such as, for instance, hydrocracking of vacuum gasoil or waxes the pore of zeolite catalysts introduce an undesirable shape selectivity effect that directs the reaction towards the production of naphtha and gases instead to diesel that would be the preferred product. On the other hand, in the field of commodities and fine chemicals, products much bulkier than reactants are being formed frequently that remain occluded in the zeolite blocking the pores and deactivating the catalyst. Accordingly, efforts have been focused on increasing accessibility of reactants to active sites of the catalysts.

There are many options to attack the problem: One of them is the synthesis of large pore zeolites. To date, the largest pore size achieved is 1.0x0.7 nm corresponding to UTD-1 zeolite. However, its catalytic behavior for processing the large vacuum gasoil molecules does not show any advantages over other zeolites such as USY or even Beta. A second option would be the preparation of mesoporous materials with pore diameters in the range of

3 to 10 nm, which allow the diffusion of large reactant molecules and products in /out of the pores. A certain success has been attained for acid and redox catalysis by working with MCM-41. However, this material do not show short-range order and, consequently, from the point of view of the stability and catalytic behavior, it is closer to amorphous than to zeolitic materials. There is a third option to minimize the limitations of known zeolites that is to increase the ratio of external to internal surface of the catalyst. This can be done in zeolites by synthesizing small crystallites. In this case the number of external active sites accessible to large molecules increases. Advances have been made in the last decade to produce zeolite crystals with less than 10nm but, up to now, this has been achieved in a limited number of structures and, in most cases, the yield of zeolite obtained in the process is low.

From the exposed up to now, it seems of fundamental and practical interest to prepare catalytic materials allowing the access of large molecules to the active sites with a fast desorption and diffusion of the products to the gas stream but with short range order in the structure and, consequently, with strong acid sites. Summarizing, a type of materials that combine good thermal and hydrothermal stability, active sites of zeolitic nature and easy access to the reactants.

With these objectives in mind we have developed very recently a new approach to the problem that involves the preparation of lamellar zeolites whose structures are, subsequently, delaminated. By this preparation procedure one can obtain, in the limit, single crystalline sheets of zeolitic nature in where all the potentially catalytic active sites are accessible through the external surface.

Here we report on the two delaminated materials named ITQ-2 and ITQ-6 obtained up to now, including its

TT132	Uso do Plano Fatorial 2^3 no Estudo da Polimerização de Propeno Utilizando Catalisador Metalocênico - Efeito da Temperatura de Reação, Pressão de Monômero e Razão Al/Zr Fernando Castiglia Franceschini, Rodrigo Lhul	1199
TT133	Influência Salina em Reações de Polimerização de Norborneno Via Metátese em Meio Aquo-Etanólico Utilizando o Complexo $[RuCl_2(TPPTS)_2]$ Rogério M. Carvalho, Benedito S. Lima Neto	1202
TT134	Polimerização de Norborneno Via ROMP Utilizando Complexos do Tipo $Cro-[RuCl_2(PPh_3)_2(NH_3)_2]$. Influência de Aminas como Ligantes Ancilares na Atividade Catalítica José Milton E. Matos, Benedito S. Lima Neto	1207
TT135	Polimerização de Etileno Catalisada por Novo Complexo Níquel-Diimina Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Roberto Fernando de Souza, Raquel Santos Mauler, Adriano Lisboa Monteiro	1212
TT136	Silicas Modificadas para Desenvolvimento de Metalocenos Suportados. Aplicação na Produção de Copolímeros de Etileno-Propileno Mônica C. Haag, Jairton Dupont, Fernanda C. Stedile, João H. Z. dos Santos	1216
TT137	Copolimerização de Etileno e 1-Octeno com o Sistema $(CH_3)_2C(Flu)(Ind)ZrCl_2/MAO$ Daniela Emília Bastos Lopes, Maria de Fátima Vieira Marques	1221
TT138	Compostos de Vanádio (V) Contendo Ligantes Imido e Tris(Pirazolil)Borato Aplicados na Produção de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Adriana Curi Aiub Casagrande, Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior	1227
TT139	Desenvolvimento de Novos Tipos de Polietileno Através do Processo de Formação de Blandas de Reator Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1233
TT140	Catalisador de Zircônio (IV) Contendo o Ligante Hidridotris(Pirazolil)Borato Altamente Ativo para a Polimerização do Etileno Luciano Gomes Furlan, Marcelo Priebe Gil, Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr	1239
TT141	Ni(II)-Diimina Suportado sobre $MgCl_2$ Aplicado na Polimerização do Etileno Fernando Junges, Paulo Marcico, Raquel dos Santos Mauler, João Henrique Zimnoch dos Santos, Roberto Fernando de Souza, Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior	1244
TT142	Combinação de Precursores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV) Contendo Ligantes Nitrogenados Aplicados ao Controle das Propriedades do Polietileno: Influência da Razão Molar Al/M e do Tipo de Cocatalisador Fábio A. Kunrath, Roberto F. de Souza, Osvaldo L. Casagrande Jr	1249
TT143	Efeito dos Teores de Alumínio em sistemas $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ Suportado sobre MAO/SiO_2 . Atividade em Reações de Copolimerização de Etileno com 1-Hexeno. Luciana Portal da Silva, Adriano Dias Campani, Fernanda Chiarello Stedile, João Henrique Zimnoch dos Santos, Etienne Marcos de Almeida Rocha	1254
TT144	Síntese e Caracterização de Polietilenos Hiper-Ramificados Obtidos a partir de Catalisadores Níquel- α -Diimina. Osvaldo L. Casagrande Jr., Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza, Fábio A. Kunrath, Fábio F. Motta.	1258

physicochemical and structural characteristics as well as its catalytic performances. Inserir aqui a introdução
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ITQ-2 AND ITQ-6

The preparation of delaminated zeolites follows a general scheme as shown in the figure 1

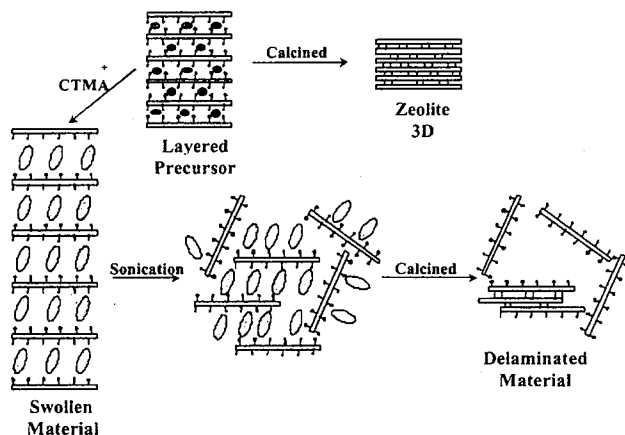


Figure 1

Following the scheme the lamellar precursor can be calcined to yield the 3D zeolite or can be expanded by intercalation of a large ammonium cation such as cetiltrimetilammonium (CTMA) or tetrabutylammonium (TBA). The completion of the swelling can be monitored by X-ray diffraction, which shows an increase in the distance between the layers proportional to the size of intercalation molecule. The layers are forced apart by placing the slurry in an ultrasound bath for one hour. The solids are collected by centrifuging and the organic

material is then removed by calcination yielding delaminated materials.

Delaminated zeolites ITQ-2 and ITQ-6 were prepared by first synthesizing the lamellar precursors, i.e. MCM-22(P) a precursor with MWW-type structure and PREFER, the lamellar precursor of Ferrierite. In the figure 2 the process of swelling and delamination is followed by means of X-ray diffraction.

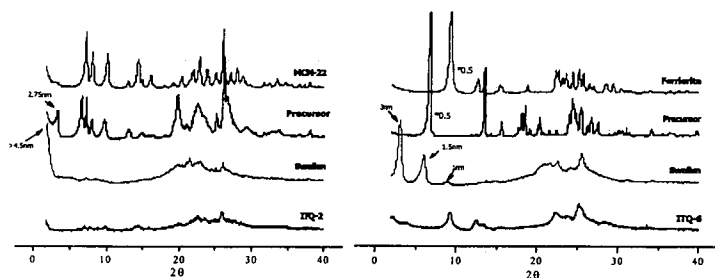


Figure 2

As can be seen there, the expanded material shows an increase in the basal spacing in the range 1.8 to 2.0 nm while the peaks corresponding to the individual layers

decrease strongly. When delamination is completed, see spectra corresponding to ITQ-2 and ITQ-6, the peaks are much broader and less intense than that of Precursor or

3D zeolite indicating a reduction in the size of the domain of coherent scattering. That means that exfoliation of the lamellar precursors has significantly reduced the long range order of the products that does not show the regular array of layers which is characteristic of lamellar precursors.

From the well known structures of MCM-22 and Ferrierite, and taking into account the process of delamination we can propose the following structures for ITQ-2 and ITQ-6 (Figure 3)

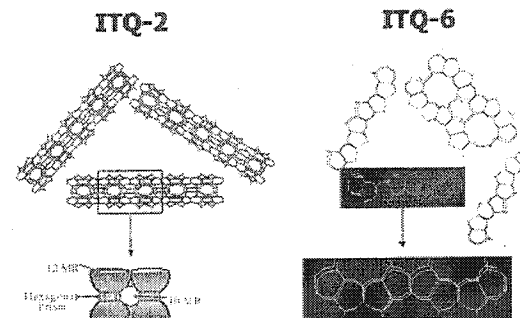
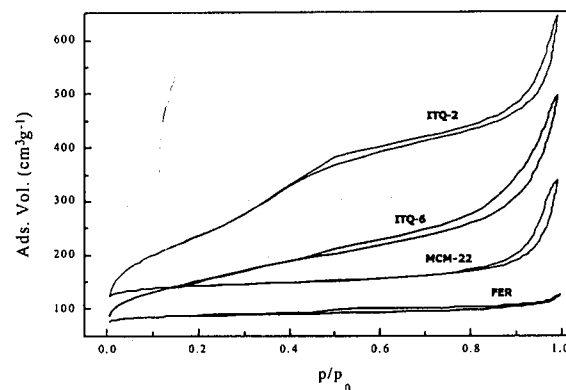


Figure 3

The structures proposed implies in both cases an important loss of microporosity, an increase of external surface and, in consequence, the formation of hydroxylated surfaces. Moreover, in the case of ITQ-2, delamination occurs through the opening of the supercages (12MR) creating the so called "cups" in the external surface of the sheets and removing the corresponding porosity. All this characteristics will be confirmed by the following.

Nitrogen adsorption isotherms shows a clear decrease of microporosity while increasing the amount of external surface. In figure 4 we have represented the adsorption isotherms for ITQ-2 and ITQ-6 and the corresponding 3D zeolites.

Figure 4



From the figure 4 we can confirm the creation of meso and macroporosity in delaminated materials. Moreover, it can be seen in the insert Table that the external surface is

increased by aprox. ten times while the microporous (t plot) is strongly decreased.

The conclusions agree with the Argon adsorption isotherms showed in the figure 5

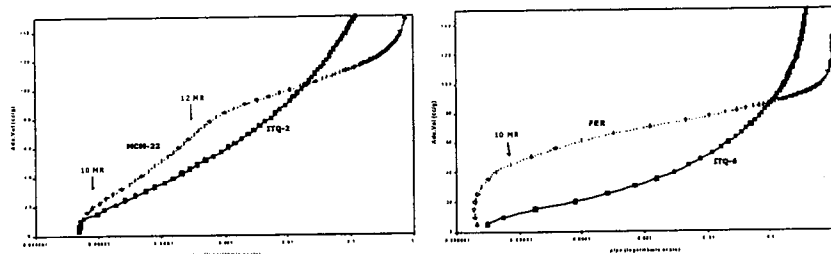


Figure 5

Here we can see the disappearance of the Ar adsorption corresponding to 12MR in ITQ-2 as a consequence of delamination (see above). In the case of ITQ-6 we detect a strong decrease of microporosity (filling of 10MR pores) as expected.

Infrared spectroscopy for delaminated and 3D zeolites shows (see figure 6) the formation of large amounts of hydroxyls at 3745 cm⁻¹ assigned to external silanol groups in accordance with the proposed structure.

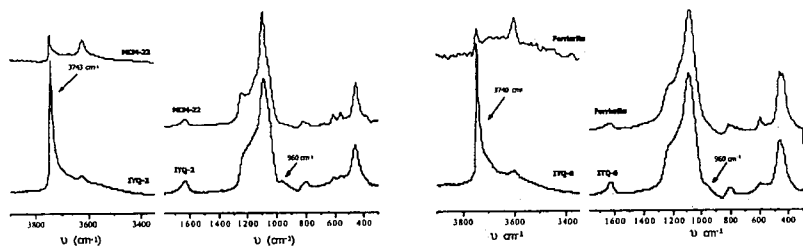


Figure 6

Moreover, the comparison of the spectra in the region representing the framework vibrations implies that the short-range order in delaminated materials has remained virtually unchanged.

Similarly, the 29Si MAS NMR spectra of delaminated and 3D zeolites (see figure 7) agree with the proposed structure showing, besides a broadening of the spectra, the appearance of new peaks at approx. 102 and 92 ppm assigned to (Si3)Si-OH (Q3 groups) and (Si2)Si-(OH)2 (Q2 or geminal groups) respectively.

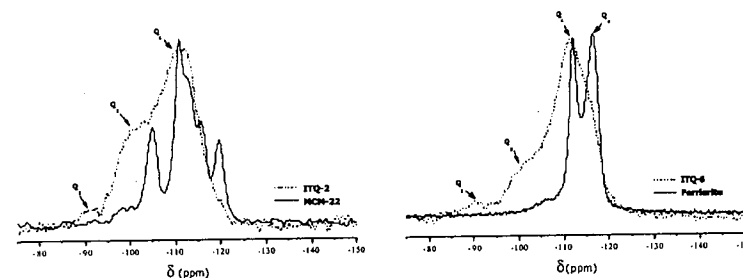


Figure 7

During the process of delamination a certain dealumination could be caused decreasing the acidity of the sample. To test the total acidity of the different materials we have used adsorption/desorption of pyridine (Py) at different temperatures, while the "external" acidity

was measured by adsorbing 2,6-Ditertbutyl pyridine (DTBPy) a big molecule unable to enter the 10MR microporosity of zeolites. The results are summarized in the Table 1.

Table 1

samples	Py adsorption					
	523 K		623 K		673 K	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
MCM-22	22.0	30.5	15.6	25.4	15.0	15.7
ITQ-2	25.2	21.3	19.5	12.4	17.4	4.7
Fer	2.7	19.3	2.7	16.9	1.4	5.6
ITQ-6	7.3	14.5	7.3	10.0	5.4	7.6

micromol·g⁻¹ of Py

samples	I ₃₃₆₅	DTBPy adsorption	
		%Accessibility	
MCM-22	0.6	6	
ITQ-2	2.16	40	
Fer	<0.05	<5	
ITQ-6	1.6	90	

Here we can see that, certainly, a shallow dealumination has been occurred decreasing slightly the Bronsted acidity of delaminated materials as compared with the parent zeolites. However, if we take into account the external acidity, it is evident that dealumination makes accessible the majority of acid sites, mainly in the case of ITQ-6.

CATALYTIC ACTIVITY

It has been said that dealumination process also produces a dealumination of the framework, decreasing the number of Bronsted acid sites. This produces a decrease of n-decane cracking, which is a molecule that

can diffuse through the pores of MCM-22 being the catalyst activity only dependent on the number of strong acid sites. (Figure 8).

On the other hand, when a larger molecule (triisopropylbenzene), that can not penetrate through the 10 MR windows of MCM-22 and Ferrierite has to be reacted, then the important issue is not the total number of acid sites present in the samples, but the number of the accessible ones. In this case, since accessibility is much larger with the delaminated zeolites (ITQ-2 and ITQ-6), the cracking activity of these sample is much higher than that of MCM-22 or Ferrierite (Figure 8).

Catalytic Activity

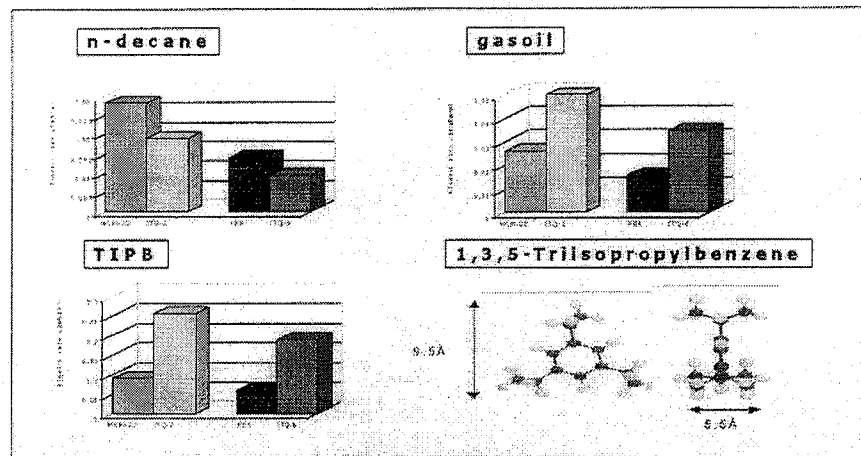


Figure 8

A similar conclusion could be reached when reacting vacuum gasoil.

It will also be presented the possibilities of delaminated zeolites as metal supports and for grafting transition metal complexes or enzymes.

Finally some possibilities of nanocrystalline and delaminated zeolites for electronic applications will be presented.



A discussion of recent methodologies to study heterogeneous catalysis

Fabio H. Ribeiro

Worcester Polytechnic Institute, Department of Chemical Engineering,
Worcester, Massachusetts, 01609-2280, U.S.A.

Abstract

Catalysis is a kinetic phenomenon quantifiable by rates of reaction. The final aim of any study in catalysis should be to measure and control the rate of reaction. The most useful rate, referred to as a turnover rate, is defined as the number of reactants converted on an active site per unit of time. Although there are difficulties in identifying and counting the number of active sites, this rate is of fundamental importance for the quantification and thus understanding of catalysis. Once the rate is measured, correlating it with the structure of the catalyst is necessary for controlling the properties of the catalyst. The most useful approaches for this correlation are surface science studies using model catalysts, in situ measurements, and theoretical calculations. Through the use of model catalysts, surface science studies have been fundamental in providing the tools for the test of theories and for the discovery of new concepts in catalysis. Model catalysts are flat and non-porous replicas of the complex high surface area catalysts and are thus fully accessible to surface science techniques. Most importantly, reaction rates can be measured on these samples at the same conditions that the industrial catalysts operate. Most of these studies however are not carried out while the catalyst is working, a severe limitation since the surface properties are usually quite dependent on the reaction conditions. In situ studies are thus necessary but in practice are difficult to carry out. Finally, the type of information one can obtain experimentally is limited and theoretical methods are fundamental in extending and aiding in the interpretation of experimental results.



Variation and Transformation of Isospecific Active Sites on the MgCl₂-Supported Ziegler Catalysts

Minoru Terano, Boping Liu

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292, Japan, Email: terano@jaist.ac.jp

Resumo - Abstract

The variation and transformation of isospecific active sites were investigated based on the isotacticity distribution of the polypropenes analyzed by TREF method. Stopped-flow polymerization of propene was applied for the purpose with MgCl₂-supported Ziegler catalyst in the absence or presence of internal or external electron donor. The results showed the highly isospecific active sites derived from the highest isotactic fraction (elution temperature by TREF is over 112°C) existed even in the electron donor-free catalyst system. The isospecificity of active sites in the donor-free catalyst might be originated from surface monolayer multinuclear titanium species namely "island" of titanium species. Addition of external electron donor converted some part of aspecific active sites into the second highest isospecific active sites, but showed no effect on the highest isospecific active sites. Whereas, addition of internal donor can transfer significant amount of aspecific active sites as well as the second highest isospecific sites into the highest isospecific active sites

1. Introduction

The elucidation of many unanswered questions existing on olefin polymerization with Ziegler catalyst is still an intensive research target both from the industrial and the scientific aspects [1, 2]. The following subjects concerning the active sites are of particular interest in the discussion of the catalyst and polymerization: the formation and the deactivation of active sites, the structure and variation of the active sites as well as their correlation to the catalyst performance. Although all these factors play crucial roles in determining the catalyst performance, the comprehension of these fundamental matters has progressed more slowly than the industrial development of the catalysts. But the deeper understanding of the basic aspects is necessary for the further development of this area.

On the basis of the above consideration, our attention was focused on the distribution states of isospecific active sites formed on the catalysts as well as their variation and/or transformation induced by addition of electron donor compounds. The distribution states of the isospecific active sites were derived from the isotacticity distribution of the polypropenes analyzed by TREF method. The kinetic study for the analysis of the variation

and transformation of isospecific active sites is also considered to give more profound insight into the nature of isospecific active sites on MgCl₂-supported Ziegler catalysts. The work is carried out as one of our serial efforts to elucidate the effects of Al-alkyl cocatalyst [4], electron donor [5-8], catalytic component and catalyst preparation method [9, 10], etc. on the stereospecific olefin polymerization by Ziegler catalysts utilizing the unique advantages of the stopped-flow techniques.

2. Experimental

Materials: Propene of research grade donated by Tokuyama Corp. was used without further purification. MgCl₂ and Cyclohexylmethyldimethoxysilane (CMDMS) were kindly supplied by Toho Titanium Co., Ltd. Ethylbenzoate (EB) and Dibutylphthalate (DBP) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. EB, DBP and CMDMS were dried over the molecular sieves 13X. Triethylaluminum (TEA, Tosoh Akzo Corp.), EB, DBP and CMDMS were used as toluene solution. Heptane and toluene were purified by passing through the molecular sieves 13X column.

Catalyst preparation: The internal electron donor-free MgCl₂-supported catalyst was prepared as following. MgCl₂ (36g; 11m²/g), TiCl₄ (108 ml), and heptane (108 ml) were placed in a 1,2 L stainless steel vibration mill pot with 55 balls (25 mm diameter) under nitrogen and ground for 30h at room temperature. The ground product (200 ml) was treated with TiCl₄ (200 ml) in a 1L three-necked flask at 90°C for 2h with stirring under nitrogen, followed by washing with heptane for several times and finally kept as toluene slurry for storage before polymerization. Ti content of the catalyst was 2.2 wt.% Ti. Other two internal-donor-contained MgCl₂-supported catalysts were prepared in similar procedure except using internal donor EB or DBP to substitute TiCl₄ in the first ball-milling step. Ti content is 2.2 wt.% and 2.4 wt.% for the TiCl₄/EB/MgCl₂ and TiCl₄/DBP/MgCl₂, respectively.

Propene polymerization and estimation of kinetic parameters: The stopped-flow polymerization of propene and estimation of kinetic parameters were carried out according to the method reported previously [11-13]. The propene polymerization was typically performed with the catalyst (ca.1.0g) and TEA (14 mmol, Al/Ti mole ratio = 30) in toluene at 30°C for 0.15 s. The toluene slurry (100 ml) of the catalyst and TEA solution in toluene (100 ml) saturated by propene (1 atm) were placed into two vessels, respectively. EB or CMDMS as external electron donor was introduced into one of the vessels with the catalyst or with TEA.

The propagation rate constant (k_p) and active sites concentration ($[C^*]$) were determined by the following equations:

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \frac{k_p \cdot [M] \cdot t}{1 + k_t \cdot t} \quad (1)$$

$$Y = k_p \cdot M_0 \cdot [M] \cdot [C^*] \cdot t \quad (2)$$

where \bar{M}_n , M_0 , $[M]$, t , and k_t are the number-average molecular weight of the polymer, the molecular weight of monomer, the monomer concentration, the polymerization time, and the transfer rate constant, respectively.

Temperature rising elution fractionation (TREF) method: The isotacticity distribution of polymer samples obtained in this study was determined by temperature rising elution fractionation (TREF, Senshu SSC-7300) with o-dichlorobenzene as an extraction solvent. Approximately 1.42 g of PP sample (1.0 wt.-% o-dichlorobenzene) was loaded onto a column by insert packing through slow cooling from 140°C to 20°C,

followed by elution of fractions from the column at 20 - 140°C at a flow rate of 2.5 ml · min⁻¹.

GPC and ¹³C-NMR: Molecular weight of the polymer obtained was determined by gel permeation chromatography (GPC, Senshu SSC-7100) with polystyrene gel columns (Tosoh TSK-GEL G3000HHR and TSK-GEL G5000HHR) at 140°C using o-dichlorobenzene as a solvent. ¹³C NMR spectra were recorded on a Varian Gemini-300 spectrometer at 120°C on 20% (w/v) solution of 1,2,4-trichlorobenzene. 10% (v/v) Benzene-d₆ was added for internal lock and hexamethyldisiloxane was used as reference of internal chemical shift.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of addition of external electron donor

The isospecificity distribution state of active sites on a MgCl₂-supported Ziegler catalyst was investigated for a better understanding of the stereochemical nature of the active sites. The catalyst used in this study was the internal donor-free MgCl₂-supported Ziegler catalyst. Polypropenes were prepared by stopped-flow method in the absence or presence of external electron donor (EB or CMDMS) in toluene at 30°C. Stopped-flow method is the best method for the kinetic investigation of the active sites just after formation. And, its isospecificity distribution state was analyzed by TREF method. Thus, the variation and/or transformation of isospecific active sites induced by the addition of external electron donor on the catalyst can be detected.

Table 1 shows stopped-flow polymerization results. By the addition of the external electron donor, the increases of k_p , decreases of $[C^*]$, and the improvements of stereoregularity are observed.

TREF diagrams of these polymers were shown in Figure 1. In these results, the peaks indicate the isotacticity distribution of each polymer. In other words, these peaks show the existence of the various isospecific active sites. Furthermore, different TREF diagram of each polymer indicates that their changes induced by the addition of external electron donor are increase of isotactic fractions and decrease of atactic fractions.

Table 2 shows the kinetic results obtained from the second highest isotactic fractions (elution temperature by TREF is from 90 °C to 112°C) of resulting polymers. The increase of $[C^*]$ of the second highest isotactic fraction indicates that some aspecific active sites were converted into the second highest isospecific active sites by the addition of external electron donor.

Table 1. Results of stopped-flow propene polymerization^a

External Donor	$k_{p,iso}$ (L/mol s)	[C*] (mol%)	mmm^b (mol%)
-	1380	9.9	57.2
EB	1790	5.6	62.6
CMDMS	1920	4.5	74.4

a) polymerization condition: $Al(C_2H_5)_3/Ti=30$ mol rate, $Al/donor=20$ mol rate, temp.=30 time=0.15s.

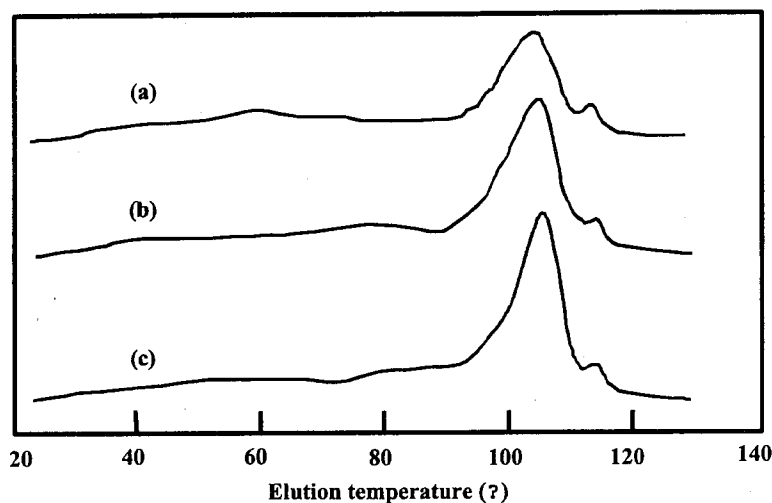


Figure 1. TREF diagrams of PPs; The polymerization was carried out with $MgCl_2$ -supported Ziegler catalyst (a) in the absence of electron donor. (b) in the presence of EB as external electron donor. (c) in the presence of CMDMS as external electron donor.

Table 2. Characterization of the second highest isotactic fraction of PPs^{a)} and kinetic parameters

External Donor	Yield (g/mol-Ti)	M_n^b	M_w/M_n^b	mmm^c (mol%)	$k_{p,iso}$ (L/mol s)	[C*] _{iso} (mol%)
-	118	18700	1.8	94.6	4170	0.63
EB	146	21000	1.9	95.7	4680	0.69
CMDMS	173	21600	1.8	95.8	4830	0.80

a) High isotactic fraction (90-112) of PP was obtained by TREF analysis system.

b) Determined by GPC

c) Determined by ^{13}C NMR

Table 3 shows the kinetic results obtained from the highest isotactic fractions (elution temperature by TREF is over 112°C) of resulting polymers. The important point is the highly isospecific active sites corresponding to the highest isotactic fraction also exist in the electron donor-free catalyst system. Tab. 1 and Fig.1 also show that a certain amount of highly isospecific active sites exist in the catalyst even in the absence of electron donor. The origin of the isospecificity in the donor-free catalyst might be derived from surface monolayer multinuclear titanium species namely "island" of titanium species.

By the addition of electron donor, k_p and meso pentad fraction of overall polymers were increased. However, all the values of the highest isotactic fraction (elution

temperature by TREF is over 112°C), such as Yield, Mn, Mw/Mn, meso pentad fraction, k_p and [C*], are almost constant, which means no effects exist on the highest isospecific active sites by the addition of external electron donor. Namely, by addition of external electron donor, transformation of active sites from aspecific to isospecific was achieved, but the transformed isospecific active sites cannot produce polypropene with the highest isotacticity. This coincides with the evidence shown in Fig.1 that is the obvious increase of the intensity of the second highest isotactic fraction as well as no change of the intensity of the highest isotactic fraction after the addition of external donor.

Table 3. Characterization of the highest isotactic fraction of PPs^{a)} and kinetic Parameters

External Donor	Yield (g/mol-Ti)	M_n^b	M_w/M_n^b	mmm^c (mol%)	$k_{p,iso}$ (L/mol s)	[C*] _{iso} (mol%)
-	16.7	41600	1.8	98.5	9300	0.041
EB	16.4	41700	1.7	98.4	9300	0.039
CMDMS	16.2	41500	1.7	98.6	9270	0.038

a) High isotactic fraction (>112) of PP was obtained by TREF analysis system.

b) Determined by GPC

c) Determined by ^{13}C NMR

3.2 Effect of addition of internal electron donor

$MgCl_2$ -supported Ziegler catalysts with or without internal electron donor (EB or DBP) were used in this study. Polypropenes were prepared by stopped-flow method in the absence of external electron donor in toluene at 30°C. The isospecificity distribution state of each catalyst was achieved through analysis of the polypropenes by TREF method. Thus, the variation and/or transformation of isospecific active sites induced by the addition of internal electron donor on the catalysts can be elucidated.

By the addition of the internal electron donor, the significant improvements of stereoregularity was observed. The meso pentad fraction of the polypropene increased from 57.2% to 92% for EB and to 94% for DBP.

TREF diagrams of these polymers were shown in Figure 2. In these results, the changes of the stereoregularity distribution state induced by the addition of internal electron donor are increase of isotactic fractions and decrease of atactic fractions. Substantially, the intensity of atactic fraction (elution temperature by TREF is below 20°C) and the second highest isotactic fraction (elution temperature by TREF is from 90 °C to 112°C) significantly decreased, meanwhile, the intensity of the highest isotactic fraction (elution temperature by TREF is over 112°C) significantly increased by the addition of internal electron donor. This indicates that the internal electron donor can transform aspecific active sites as well as the second highest isospecific active sites into the highest isospecific active sites.

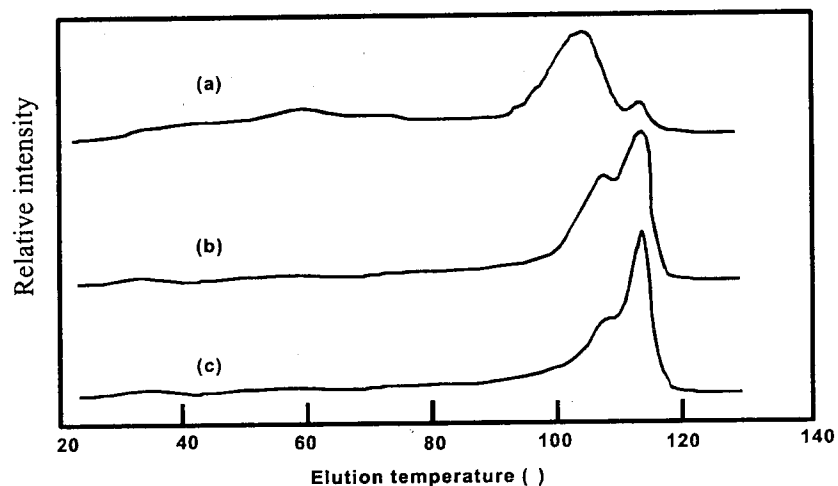


Figure 2. TREF diagrams of PPs; The polymerization was carried out with $MgCl_2$ -supported Ziegler catalyst (a) in the absence of electron donor. (b) in the presence of EB as internal electron donor. (c) in the presence of DBP as internal electron donor.

4. CONCLUSION

Highly isotactic active sites corresponding to the highest isotactic polymer fraction exist even in the electron donor-free catalyst system. The isospecificity of active sites in the donor-free catalyst might be originated from surface monolayer multinuclear titanium species namely "island" of titanium species. Addition of external electron donor converted some part of aspecific sites into the second highest isospecific active sites showing no effect on the highest isospecific active sites. Whereas, the internal electron donor can convert aspecific active sites as well as the second highest isospecific active sites into the highest isospecific active sites. The different effects and roles of the external and internal electron donors were substantiated in this study, which will be quite useful for the design of next generation Ziegler catalysts.

5. REFERENCES

1. J. J. A. Dusseault, C. C. Hsu, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C33** (1993) 103.
2. P. C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.* **81** (1987) 1.
3. B. Liu, H. Matsuoka, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 1.
4. M. Yamahiro, H. Mori, K. Nitta, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 134.

5. H. Matsuoka, B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 326.
6. H. Mori, M. Yamahiro, M. Terano, M. Takahashi, T. Matsukawa, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **273** (1999) 40.
7. H. Mori, K. Hasebe, M. Terano, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **140** (1999) 165.
8. M. Yamahiro, H. Mori, K. Nitta, M. Terano, *Polymer* **40** (1999) 5265.
9. H. Mori, M. Yamahiro, V. V. Prokhorov, K. Nitta, M. Terano, *Macromolecules* **32** (1999) 6008.
10. H. Mori, M. Yamahiro, M. Terano, M. Takahashi, T. Matsukawa, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 289.
11. M. Terno, T. Kataoka, T. Keii, *J. Mol. Catal.* **56** (1989) 203.
12. H. Mori, H. Saito, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 55.
13. H. Mori, H. Saito, M. Yamahiro, H. Kono, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **199** (1998) 613.



Reflexiones y conclusiones derivadas del estudio de la deshidroisomerización de n-butano sobre catalizadores bifuncionales basados en la estructura AEL

Francisco J. Machado* y Carmen M. López

Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica, Facultad de Ciencias,
Universidad Central de Venezuela, Apartado 47102, Caracas 1020-A,
Venezuela.
e-mail: fmachado@strix.ciens.ucv.ve

Introducción

La creciente disponibilidad de n-butano en refinerías, consecuencia de las normativas para la protección del ambiente que exigen la reducción de las fracciones volátiles de la gasolina, sumado al uso limitado y bajo costo de este hidrocarburo, ha despertado el interés para su transformación en productos más valiosos. Una de las alternativas que ha generado mucho esfuerzo de investigación en los últimos años es su transformación en iso-butileno, materia prima para la fabricación de polímeros y del aditivo oxigenado reforzador de octanaje MTBE. El proceso de fabricación de iso-butileno a partir de n-butano se realiza industrialmente en dos etapas separadas, utilizando catalizadores y condiciones de operación diferentes. Una primera fase para la isomerización a iso-butano y la segunda para la deshidrogenación del iso-butano. Particularmente interesante ha sido el esfuerzo realizado para desarrollar sistemas catalíticos que posibiliten la transformación directa, en un solo paso de n-butano en iso-butileno (deshidroisomerización de n-butano). En esta dirección, tal y como lo refieren Pirngruber et al. (1), varias patentes han surgido en las cuales se reportan catalizadores bifuncionales basados en el uso de tamices moleculares ácidos como soportes de diversas fases metálicas deshidrogenantes. Así, Nagata et al., estudiaron la combinación del catalizador convencional de deshidrogenación, basado en Cr_2O_3/Al_2O_3 mezclado con metalosilicatos ácidos tipo MFI (2). Un sistema bifuncional tipo Pt/MOR fue patentado por investigadores venezolanos en 1995 (3). Otros desarrollos incluyen zeolitas ácidas con Ga, Zn y combinaciones de metales

nobles. En ningún caso el rendimiento reportado a iso-butileno fue superior a 10% (1).

Como consecuencia de la reciente prohibición en USA del MTBE en las gasolinas (4), surge una primera reflexión respecto al interés futuro en la transformación de n-butano en iso-butileno. ¿Se justifica continuar con el esfuerzo de investigación en esta materia? ¿Qué hacer con las plantas de iso-butileno y de MTBE? En este sentido, algunas de las empresas productoras de iso-butileno y MTBE están realizando estudios de mercado para buscar nuevos usos a estos productos. Paralelamente, se ha reportado en la literatura el desarrollo de sistemas catalíticos que promueven la descomposición del MTBE en tubos de escape (5).

Este trabajo intentará resumir el esfuerzo en investigación que hemos realizado en los últimos seis años, un conjunto de investigadores y estudiantes agrupados alrededor de un proyecto nacional, con la participación del sector industrial (INTEVEP) y académico (UCV), para desarrollar sistemas catalíticos que permitan transformar directamente n-butano en iso-butileno. Este estudio ha generado una serie de conocimientos básicos los cuales deseamos compartir y discutir con la comunidad científica brasileña y de Mercosur.

Aspectos termodinámicos

Asuquo y colaboradores (6,7) estudiaron la transformación de n-butano sobre mordenitas ácidas de diferente relación Si/Al, con y sin Pt soportado, a temperaturas relativamente bajas (523-623 K) donde la isomerización de n-butano a iso-butano está favorecida con respecto a la deshidrogenación. Estos autores concluyeron que, dependiendo de la temperatura, concentración de sitios activos y concentración del

reactante, la reacción puede ocurrir a través de un complicado esquema que involucra rutas bimoleculares de desproporción (oligomerización, transferencia de hidruros y craqueo) e isomerización a través de iones carbenios C_4^+ , además de las etapas iniciales de deshidrogenación e hidrogenólisis. Pirngruber y colaboradores, en una serie de trabajos utilizando catalizadores bifuncionales basados en Pt soportado sobre diversas zeolitas (1,8,9,10) sugieren que, además de la ruta deseada de deshidrogenación de n-butano seguida de la isomerización esqueletal de los n-butenos formados, las reacciones colaterales de hidrogenólisis, craqueo protolítico, oligomerización seguida de craqueo, formación de butadieno y rehidrogenación de iso-butileno a isobutano, pueden producirse en diversa extensión. En un estudio cinético y termodinámico de esta transformación, los investigadores citados calcularon que por debajo de 830 K la formación de butadieno está fuertemente restringida (a 1,8 bar, 10 % n-butano, 20 % H_2 y 70 % N_2) (8). La oligomerización, por su parte, se favorece a bajas temperaturas (por debajo de 700 K) y el craqueo protolítico, para dar hidrocarburos menores de C_4 , puede minimizarse controlando la fuerza de los sitios ácidos. La formación de iso-butano puede ocurrir, incluso sobre catalizadores no ácidos o débilmente ácidos, no solamente por rehidrogenación del iso-butileno, sino a través de una ruta alterna con la participación de centros metálicos, a través de un mecanismo análogo al de la hidrogenólisis (11).

La reacción de deshidrogenación de n-butano es altamente endotérmica ($\Delta H = 131$ kJ/mol a 830 K) y está favorecida a temperaturas superiores a 773 K. Lo contrario se cumple para la hidrogenación de iso-butileno ($\Delta H = -123$ kJ/mol a 830 K). La isomerización esqueletal de n-butenos a iso-butileno es solo ligeramente exotérmica ($\Delta H = -16$ kJ/mol a 830 K), por lo que su rendimiento se ve poco afectado con el incremento de la temperatura (a 773 K su rendimiento es casi 80 % del que se obtiene a 300 K). El porcentaje normalizado de iso-butileno en el equilibrio, respecto a todos los butenos, es de 37 % a 773 K. A partir de este valor se puede definir la eficiencia de isomerización esqueletal de un catalizador (EIE), como el cociente entre el porcentaje normalizado de iso-butileno observado y el valor de equilibrio (37 %). La deshidrogenación de n-butano está, igualmente, fuertemente limitada termodinámicamente. Contrariamente, la hidrogenólisis, reacción no deseada que compete con la deshidrogenación sobre los mismos sitios metálicos, no está limitada, siendo sus constantes de equilibrio a 773 K muy altas (6.900 y 2.900 para las reacciones que conducen a hidrocarburos C_1 y C_2 y a C_3 , respectivamente) comparadas con el valor calculado para la deshidrogenación a butenos (0,021). A partir de este último dato se puede calcular una conversión límite de 14 % para esta reacción. Finalmente, la isomerización de n-butano a iso-butano está limitada termodinámicamente a un valor de conversión cercano a 36 % a 773 K.

De estos datos termodinámicos puede concluirse que la hidrogenólisis es la reacción competitiva no deseada más importante, la cual tendría que ser minimizada para alcanzar la máxima selectividad posible a iso-butileno. Basados en las observaciones precedentes, podría definirse un catalizador bifuncional ideal para la deshidroisomerización de n-butano, como aquel con una conversión al límite termodinámico de la deshidrogenación (~14 %), selectividad de deshidrogenación infinita respecto a la hidrogenólisis (cero hidrogenólisis) y un rendimiento normalizado a iso-butileno en su límite termodinámico de 37 %. Una reflexión, surgida del análisis termodinámico precedente, tiene que ver sobre la pertinencia de un proceso comercial para la transformación directa de n-butano a iso-butileno, ya que cálculos sencillos indican que la máxima conversión por paso para esta reacción, si se utilizara el catalizador ideal previamente definido, sería solamente de ~5 %. Una interesante propuesta para aumentar este rendimiento a valores por encima de lo predicho por la termodinámica, fue avanzada por Parera y colaboradores en 1996 (12). Estos investigadores estudiaron la reacción en un reactor de pulso, bajo condiciones cromatográficas tales, que permitían la remoción *in situ* de las olefinas y del H_2 formados, desplazando el equilibrio hacia mayores rendimientos de productos deshidrogenados (conversiones totales hasta de 35 %, selectividad a butenos totales de 80 % y a iso-butileno de 22 %). Debido a las relativamente bajas temperaturas empleadas por estos autores (653 y 693 K), parte importante del iso-butileno formado era re-hidrogenado a iso-butano. La pregunta que surge es si este sistema pudiera ser adaptado a escala industrial en régimen permanente, utilizando, por ejemplo, un reactor tipo membrana con paredes de material cromatográfico (por ejemplo la zeolita A intercambiada con Cd utilizada por los autores citados).

Otra alternativa interesante consistiría en utilizar un sistema de dos lechos catalíticos en serie. El primero de ellos cargado con un catalizador ideal de deshidrogenación (no hidrogenolizante,) y un segundo lecho constituido por un catalizador selectivo de isomerización esqueletal, al cual se alimentarían únicamente los n-butenos previamente separados. El n-butano sin reaccionar sería recirculado al primer reactor y los n-butenos al segundo. La conversión global de n-butano a iso-butileno en este sistema sería, teórica e idealmente, de 100 %. Este concepto fue utilizado por Bellusi et al. (13) para desarrollar un sistema de dos lechos, uno deshidrogenante constituido por una fase metálica de Pt/In/Sn soportada sobre alúmina sililada y otro ácido a base de borolita para la isomerización esqueletal de iso-butileno.

Desarrollo de catalizadores de isomerización esqueletal de n-butenos

A partir del trabajo clásico de isomerización esqueletal de n-butenos sobre ferrierita, presentado por los investigadores de la Mobil (14), de acuerdo con el cual esta estructura presentaba una alta actividad y selectividad hacia el rearrreglo esqueletal de los n-butenos, se han generado numerosas investigaciones, utilizando diversos sistemas catalíticos basados en tamices moleculares ácidos, que conducen a las siguientes observaciones generales: Los catalizadores selectivos de isomerización esqueletal se caracterizan por poseer poros y canales de tamaño intermedio, es decir, poros constituidos por anillos de 10 miembros, con aberturas y canales entre 4 y 6 Å, preferiblemente unidireccionales, de sitios ácidos con acidez moderada y espaciados (baja densidad) operando a temperaturas altas y a bajas presiones parciales de n-butenos, para minimizar las reacciones indeseables de oligomerización y craqueo. Parece estar bastante claro el hecho de que bajo las condiciones anteriores, el mecanismo predominante es monomolecular, vía ion carbenio primario, el cual conduce esencialmente a iso-butileno. Las condiciones contrarias favorecerían el mecanismo bimolecular, el cual conduciría a la producción colateral significativa de hidrocarburos C_3 y C_4 . Para una revisión de estos mecanismos pueden consultarse los siguientes trabajos (14-19). Recientemente, Martínez y Asensi (20) utilizaron un interesante estudio sobre una zeolita ferrierita de alta relación Si/Al, llegaron a

la conclusión de que la formación de iso-butileno sobre esta zeolita de baja densidad de sitios ácidos y en ausencia de cantidades significativas de coque, ocurre a través de un mecanismo clásico monomolecular, refutando de esta manera la hipótesis de Guisnet et al. (17,18), quienes atribuyen al coque depositado en los poros de la ferrierita (carbocationes benéficos) la calidad de centros activos que operarían a través de un mecanismo pseudo-monomolecular.

Basándonos en la premisa de que la analogía estructural implica analogía de selectividad de forma, seleccionamos la estructura AEL, de topología similar a la ferrierita, como base para la preparación de catalizadores de isomerización esqueletal. En la Tabla 1 se ilustra el efecto de la topología estructural y fuerza ácida sobre la selectividad hacia iso-butileno. El sólido con mayor selectividad hacia iso-butileno (mayor EIE) es el SAPO-11. El SAPO-5 (topología AFI), tamiz molecular de poro grande y de acidez comparable a la del SAPO-11 (topología AEL), produce esencialmente isomerización de doble enlace luego de 15 minutos de uso. Este resultado aparentemente contradictorio, podría explicarse invocando una fuerte desactivación inicial (durante los primeros 15 minutos) de los sitios ácidos con la fuerza necesaria para promover el rearrreglo esqueletal. Esta rápida desactivación se explicaría con base a la formación de oligómeros promotores de coque, la cual estaría favorecida en el mayor espacio disponible en la estructura AFI.

Tabla 1: La transformación de 1-buteno sobre diversas estructuras zeolíticas medida a los 15 minutos de uso del catalizador

Catalizador	Conversión (%)	butenos (%)	EIE (%)	Reacción predominante
SAPO-11	85	80	82	Isomerización esqueletal
SAPO-5	71	70	7	Isomerización doble enlace
SAPO-31	85	80	48	Isomerización esqueletal + doble enlace
ZSM-5	99	~5	100	Oligomerización y craqueo

La diferencia en selectividad observada entre los sólidos SAPO-11 (topología AEL) y SAPO-31 (topología ATO), ambos de poro medio y con una distribución de acidez similar (21) tiene que ser atribuida a diferencias en sus sistemas porosos. Así, la estructura ATO posee poros circulares formados por anillos de 12 miembros, con un diámetro de 0,54 nm, mientras que la AEL posee poros formados por anillos de 10 miembros de forma elíptica, de 0,39 x 0,63 nm. Para la zeolita ZSM-5 (topología MFI), las reacciones de craqueo y oligomerización predominan, debido a la gran fuerza ácida de esta zeolita.

Para conferirle acidez moderada y baja densidad de sitios a la estructura AEL, se incorporaron en la red cristalina, de manera controlada, elementos metálicos que, además, pudieran tener propiedades deshidrogenantes

necesarias para su utilización ulterior como catalizadores de deshidroisomerización. Así, se prepararon una serie de sólidos tipo AEL ($AlPO_4-11$), con Cr, Mn, Zn y Fe además de Si, en diferentes proporciones, incorporados dentro de su red cristalina y otra serie con los mismos metales impregnados (fuera de la red cristalina). Los detalles sobre su preparación y características finales pueden revisarse en diversas publicaciones (22-27). En el presente compendio presentaremos los resultados más importantes de la transformación de 1-buteno, no solamente en términos de la eficiencia de isomerización esqueletal (EIE), sino también con relación a la naturaleza de los sitios activos ácidos que participan en esta transformación.

En general, para todos los sólidos tipo AEL se observó una alta actividad y estabilidad catalítica de isomerización

(esqueletal + doble enlace) con rendimientos despreciables de productos de craqueo y oligomerización. A pesar de que la conversión total de 1-buteno permanece prácticamente constante, alrededor de 80 %, debido a la facilidad con que ocurre la isomerización de doble enlace, se obtienen diferencias notables en la selectividad hacia la isomerización esqueletal. Así, sobre el $\text{AlPO}_4\text{-11}$, de fuerza ácida débil, se observa casi exclusivamente isomerización de doble enlace (cis + trans butenos). La adición de Si (IV) o de iones como Mn(II), Zn(II) y Cr(III) en el gel de síntesis, conduce a un aumento notable en la isomerización esqueletal que marcha paralelo al desarrollo de acidez Brønsted y Lewis de fuerza media y fuerte (sitios que retienen piridina a 623 K). En la Figura 1-A se representa la correlación observada entre los sitios

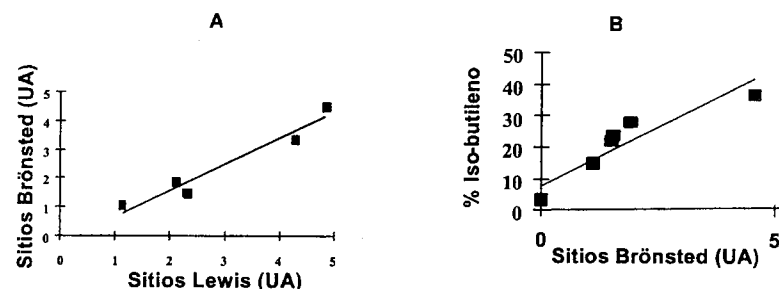


Figura 1. (A) Relación Brønsted-Lewis y (B) Conversión vs. Sitios Brønsted

Esta observación nos condujo a proponer modelos para explicar este tipo de sinergismo sobre la base de la incorporación de metales divalentes como el Zn(II) y Mn(II), Fe(II) y trivalentes como Cr(III), los cuales fueron descritos en la literatura (22, 23, 24, 27). Con el objeto de apoyar estos modelos se llevaron a cabo una serie de estudios de caracterización para comprobar la incorporación de los metales en la red cristalina AEL y su estado de oxidación. Algunos de los resultados más sobresalientes que aportaron interesante información básica, se resumen a continuación:

Si se comparan los espectros de EPR de banda X (ver Fig. 2 de la Ref. 24) y de ^{31}P MAS NMR (ver Fig. 3 de la Ref. 24) para las muestras con manganeso añadido al gel de síntesis (MnAPO-11) y con manganeso incorporado al sólido por impregnación incipiente ($\text{Mn/AlPO}_4\text{-11}$), con el mismo tenor de manganeso, se observan obvias diferencias, lo cual sugiere que el estado del manganeso en ambas muestras es diferente. En la muestra MnAPO-11 la dispersión de Mn es mayor a juzgar por la mejor definición del sexteto de líneas hiperfinas características del Mn(II) en el espectro EPR. Por otra parte, las intensidades aumentadas de las bandas laterales de la

Brønsted y Lewis de acidez moderada + fuerte (sitios que retienen piridina a 623 K). La mejor correlación lineal posee una pendiente cercana a la unidad (~ 0.91). Este hecho sugiere una asociación entre una especie Brønsted (B) y una Lewis (L) generada, probablemente, de manera simultánea, creando un sitio ácido combinado BL de actividad mejorada. En la Figura 1-B, se presenta la selectividad de isomerización esqueletal en función de la población de sitios Brønsted que retienen piridina a 623 K. Aquellos sólidos con acidez moderada tipo Lewis únicamente ($\text{AlPO}_4\text{-11}$ y GaAPO-11), no presentaron una apreciable actividad de isomerización esqueletal, reforzando la hipótesis de que las especies ácidas activas están constituidas por sitios combinados B-L.

señal central del núcleo de ^{31}P en el espectro ^{31}P MAS NMR de la muestra MnAPO-11 , sugieren una mayor interacción dipolar entre estos núcleos y los iones paramagnéticos Mn(II), tal como fue señalado por Olender et al. (28). Adicionalmente se observó un color violeta para la muestra MnAPO-11 , el cual contrasta con el marrón de la muestra con Mn soportado ($\text{Mn/AlPO}_4\text{-11}$), donde ocurre la formación de MnO_2 libre. El modelo de incorporación de Mn(II) se basa en el propuesto por Gielgens et al. (29) para metales divalentes sustituyendo hipotéticamente a los átomos de Al en la estructura AEL.

El caso del cromo fue especialmente interesante, debido a que la formación de cromosilicatos con estructuras zeolíticas no había sido reportada previamente, por lo que la incorporación de este elemento en la red cristalina AEL estaba en duda. Los espectros de reflectancia difusa, UV-DRS, de las muestras de CrAPO-11 antes y después de la calcinación difieren significativamente. Así, el sólido sintetizado mostró bandas bien definidas a 440 y 662 nm asociadas a Cr(III) en coordinación octaédrica. Después de la calcinación a 793 K aparecieron bandas a 270 y 350 nm, relacionadas con especies de Cr(VI) (24). Los espectros MAS NMR de los núcleos ^{27}Al y ^{31}P difieren al

incorporar Cr (III) en el gel de síntesis (30). En la Tabla 2 se resumen los resultados de XPS y ciclos REDOX obtenidos para los sólidos con cromo añadido al gel de síntesis CrAPSO-11 (el cual suponemos incorporado a la red) e impregnado sobre SAPO-11 (Cr/SAPO-11) (el cual suponemos fuera de la red). El cromo en CrAPSO-11 se oxida y reduce reversiblemente con mayor facilidad que el cromo soportado sobre SAPO-11. Llama la atención

Tabla 2. Comportamiento REDOX de las especies de cromo en la estructura AEL(31)

Sólido	XPS				REDOX		723 K		$(S_{\text{red}})_0$ %
	% Cr(VI)	% Cr(III)	EOP	e/Cr	EOP	e/Cr	[B]	[L]	
CrAPSO-11-R	40	60	4.20	0.87	4.22	0.91	1.1	1.0	< 1
CrAPSO-11-O	69	31	5.07		5.13		2.0	1.4	36.5
Cr/SAPO-11-R	13	87	3.31	0.23	3.31	0.20	1.1	0.68	-
Cr/SAPO-11-O	18	82	3.59		3.51		1.3	0.59	16.1

R = reducido; O = oxidado

La acidez fuerte tanto Brønsted como Lewis se ve también afectada por el estado de oxidación del cromo, tal como se observa en la Tabla 2. El catalizador oxidado posee mayor cantidad de sitios fuertes que el reducido, lo cual se manifiesta en la mayor actividad catalítica (mayor selectividad de isomerización esqueletal) del primero. Cuando el tiempo de uso del catalizador CrAPSO-11 sobrepasa las 3,5 h, la actividad decae bruscamente a niveles similares a la del catalizador previamente reducido ($\sim 5\%$). Ello sugiere una reducción *in situ* del catalizador por la acción de la atmósfera reductora de los hidrocarburos presentes.

Los espectros de infrarrojo de NO adsorbido sobre el sólido CrAPSO-11 reducido previamente con H_2 a 773 K (CrAPSO-11-R) y oxidado con O_2 a 773 K (CrAPSO-11-O), mostraron bandas a 1745 y 1860 cm^{-1} más intensas para el catalizador oxidado en comparación con el reducido. La banda a 1745 cm^{-1} es especialmente sensible al estado de oxidación del cromo ya que se muestra solamente como un hombro en el sólido reducido, aun después de la mayor dosificación (50 Torr) de NO. Estas bandas están asociadas, probablemente, a especies oxidadas del NO, tales como NO_2 y N_2O_4 y pueden ser utilizadas para diagnosticar cualitativamente el estado de oxidación de las especies de cromo (32).

Algunas conclusiones interesantes obtenidas del estudio precedente son: (i) Los sitios ácidos catalíticamente activos durante la isomerización esqueletal de n-butenos están conformados por un par B-L. En el caso de los metales divalentes Zn y Mn, formados de acuerdo a un modelo de incorporación similar al propuesto por Gielgens y colaboradores (29) y en el caso del cromo, por su oxidación intrarreticular a Cr(VI), proceso que genera sitios Brønsted y defectos estructurales (sitios Lewis) mediante la formación de especies dioxícromicas vinculadas a la red AEL, de acuerdo al modelo propuesto por Chen y Sheldon (33) (ii) Los sólidos con Mn, Zn y Si estructural mostraron alta actividad y estabilidad catalítica

la concordancia casi perfecta entre los estados de oxidación promedio (EOP) y la relación e/Cr obtenidos independientemente por XPS y ciclos REDOX. La resistencia al cambio en el estado de oxidación del cromo impregnado en Cr/SAPO-11 podría deberse a la formación de cromia (Cr_2O_3). Este óxido se conoce por su alta estabilidad (31).

(la reducción *in situ* de Cr(VI) a Cr(III) intrarreticular causó la pérdida irreversible de su EIE). Las preparaciones con Zn resultaron muy susceptibles a la forma de calcinación, observándose, en general, una pérdida apreciable tanto de su cristalinidad como de su capacidad de adsorción luego de la misma.

Deshidroisomerización de n-butano

Para esta reacción se evaluaron composiciones MnAPO-11 y MnAPSO-11 con Pt soportado, realizando la comparación correspondiente con los catalizadores de Pt soportado sobre las composiciones $\text{AlPO}_4\text{-11}$ y SAPO-11 (34). Los sistemas monometálicos con Ga y Pd, fueron estudiados utilizando el sólido SAPO-11 como soporte (35). Se estudiaron, además, catalizadores bimetalicos Pt-Ga y Pt-Pd (36).

Sistema Pt-Mn-AEL

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la conversión de n-butano a los 60 minutos de uso del catalizador y del rendimiento a hidrogenólisis al tiempo seleccionado y a iso-conversión. Las condiciones de reacción usadas para estos catalizadores fueron: $T=500^\circ\text{C}$; $\text{WHSV}=0.267\text{ h}^{-1}$; flujo de $\text{N}_2=15\text{ cm}^3/\text{min}$; flujo de $\text{H}_2=15\text{ cm}^3/\text{min}$; flujo de $n\text{-C}_4=3\text{ cm}^3/\text{min}$. También se presenta la relación H/Pt, una medida de la dispersión metálica, y la población de sitios ácidos Brønsted que retienen piridina a 623 K (moderados + fuertes).

Tabla 3: Deshidroisomerización de n-butano sobre catalizadores del tipo Pt-Mn-AEL

Catalizador	X (%) (60 min)	Y <C ₄ (%) (60 min)	Y <C ₄ (%) (X= 45 %)	H/Pt	SB (UA) (623 K) (b)
Pt/AIPO ₄ -11	50	30	24	0.68	0
Pt/SAPO-11	79	51	29(a)	0.83	2.8
Pt/Mn/AIPO ₄ -11	47	19	17	0.59	0
Pt/Mn/SAPO-11	49	17	14	0.68	2.4
Pt/MnAPO-11	31	2	3(a)	0.49	1.5
Pt/MnAPSO-11	43	5	6	0.54	4.0

(a) Valores extrapolados; (b) Sitios Brønsted medidos a los sólidos sin Pt

En general, se observa una relación directa entre la conversión total (y la hidrogenólisis) y la dispersión metálica. Este hecho no es sorprendente, por cuanto se sabe que la hidrogenólisis es sensitiva a la estructura, incrementándose al disminuir el tamaño de las partículas metálicas y su dispersión (9). Los resultados a conversión constante, mostrados en la cuarta columna de la Tabla 3, claramente indican que los catalizadores monometálicos de Pt (en ausencia de Mn) son los más hidrogenolizantes. Los sólidos con Mn incorporado a la red exhiben el mayor efecto inhibitorio de esta reacción. Los catalizadores con el mismo tenor de Mn pero fuera de la red (Pt/Mn/AIPO₄-11 y Pt/Mn/SAPO-11), presentaron un comportamiento intermedio. Como era de esperarse, por tratarse de reacciones competitivas, la selectividad de deshidrogenación (n-butenos + iso-butileno) sigue el patrón inverso de la hidrogenólisis. Adicionalmente, en todos los casos se observó la producción de iso-butano, el cual debe obtenerse, fundamentalmente, a través de un mecanismo que involucre sitios metálicos, análogo al de la hidrogenólisis, ya que la hidrogenación de iso-butileno está termodinámicamente desfavorecida. No obstante, mientras que para la hidrogenólisis se requiere la formación de enlaces metal-carbono sobre carbonos adyacentes, la isomerización lo requiere sobre carbonos separados (11).

En trabajos previos se ha reportado un efecto sinérgico entre la acidez del soporte y la hidrogenólisis, el cual ha sido explicado en términos de una fuerte adsorción sobre los sitios metálicos de las olefinas livianas (eteno, propeno), formadas por craqueo sobre los sitios ácidos, las cuales se hidrogenolizarían para dar metano (9). Otra hipótesis ha sido avanzada recientemente por Koningsberger y colaboradores (37,38,39). Estos autores, utilizando la técnica EXAFS para analizar los cambios en la energía de resonancia (E_{res}) de los orbitales antienlazantes Pt-H durante la interacción del Pt sobre diversos soportes, han observado que E_{res} decrece al aumentar la carga electrónica sobre los átomos de oxígeno de la red cristalina del soporte (es decir, al aumentar la alcalinidad) y ello se traduce en un decrecimiento de la actividad de hidrogenólisis del neopentano. Ello sería el resultado de interacciones tipo coulombicas metal-soporte que harían disminuir el potencial de ionización de los átomos de Pt.

En la última columna de la Tabla 3 se presenta la cantidad de piridina retenida sobre sitios Brønsted a la temperatura de 623 K, medida sobre los sólidos en ausencia de Pt. Claramente se observa que no existe una buena correspondencia entre la acidez del soporte y la hidrogenólisis, tal como lo proponen las hipótesis anteriormente expuestas. Por el contrario, la baja selectividad a hidrogenólisis, observada sobre los catalizadores con Mn estructural se correlaciona mejor con la menor dispersión de Pt observada. Este hecho sugiere un efecto geométrico o de "decoración" que ejercerían los átomos de Mn sobre el Pt impidiendo que se formen los ensamblajes metálicos necesarios para que ocurra la hidrogenólisis. La mayor dispersión de los átomos de Mn, cuando están incorporados a la red, permitiría una mayor interacción con los de Pt, haciendo más efectivo el efecto geométrico. El hecho de no haber observado desplazamiento de la banda IR a 2067 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento CO-Pt, durante la quimisorción de CO sobre las muestras Pt/AIPO₄-11 y Pt/MnAPO-11 (34), refuerza la idea anterior, ya que esta banda es sensitiva a las modificaciones electrónicas del Pt.

Sistema Ga-Pt-SAPO-11

Las zeolitas que contienen galio particularmente del tipo MFI, se utilizan comercialmente en el proceso Cyclar para la producción de aromáticos a partir de alcanos ligeros (40). Recientemente (41), este mismo tipo de catalizador se ha utilizado exitosamente para hidrocrackear metilciclohexano a una mezcla de parafinas ligeras (etano, propano y n-butano). Estas transformaciones requieren una actividad bifuncional deshidrogenación-acidez, atribuyéndose a las especies de galio la actividad deshidrogenante. En un trabajo previo (42), hemos presentado evidencia espectroscópica y catalítica sobre la incorporación de Ga en la red cristalina AEL y aportado evidencias que soportan la tesis de que las especies de Ga responsables de la deshidrogenación son aquellas ubicadas en posiciones extra-estructurales. No obstante, una revisión más completa en este sentido puede encontrarse en la excelente revisión hecha por Fricke y colaboradores (43).

Resultados recientes, aún inéditos, mostraron que los catalizadores con Ga soportado (sin Pt) presentaron una

actividad deshidrogenante que varió con el contenido de Ga incorporado, de acuerdo con el patrón tipo volcán mostrado en la Figura 2, sugiriendo que existe un

contenido óptimo de Ga, alrededor de 1 % en peso que daría una conversión total de alrededor de 18 %.

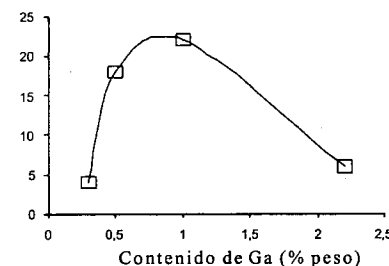


Figura 2: Conversión de n-butano en función del contenido de Ga impregnado

No obstante, cuando se hace el cálculo de la conversión específica (moléculas de n-butano convertido por minuto por átomo de Ga reducido) con ayuda de la técnica TPR, se obtienen valores muy cercanos, que no difieren en más del 20 % entre las actividades de las muestras extremas con 0.5 y 2.2 % en peso de Ga inicial incorporado (2.5 vs. 2.1 moléculas convertidas por minuto por Ga reducido). Ello claramente indica que las especies de Ga reducido, probablemente a Ga (I) son las responsables de la actividad deshidrogenante. El mecanismo que operaría sería a través de abstracción de un hidruro del n-butano por las especies Ga⁺ reducidas

(ácidos Lewis) y luego cesión de un protón para formar la olefina, hidrógeno y regeneración de las especies Ga⁺. Este mecanismo está siendo modelado en colaboración con el grupo de Ruetz y colaboradores mediante el método CATIVIC basado en hamiltonianos paramétricos (44), con resultados que soportan la hipótesis previa. De ser así, no cabría esperar quimisorción de hidrógeno por las especies de Ga(I) reducidas, como sí ocurre sobre sitios metálicos de Pt(0). De hecho, los resultados del estudio de quimisorción presentados en la Tabla 4 así lo indican (35).

Tabla 4 : Consumo de hidrógeno y medidas de dispersión (35)

Catalizador	H ₂ (µmoles/g)	H/ Pt	H/ Ga
SAPO-11	No detectado		
Pt/ SAPO-11	10.6	0.83	
GaAPSO-11	0.73		0.0034
Pt/ GaAPSO-11	5.11	0.39	
Ga/ SAPO-11	1.36		0.0083
Pt/ Ga/SAPO-11	8.02	0.62	

Estudios previos han sugerido la reducción de las especies de Ga(III) a Ga(I) que permanecería como Ga₂O neutro o Ga⁺ en posiciones catiónicas (45,46). Recientemente, un grupo de investigadores de Taiwan (47) utilizando las técnicas XANES y EXAFS para estudiar la interacción Pt/Ga/H-beta, sugirieron que las especies de Ga reducidas estarían formando hidruros oligoméricos en los cuales los átomos de Ga estarían conectados a través de dos átomos de hidrógeno, lo que haría simular un estado de oxidación cero para el galio pero con distancias Ga-Ga mayores que en el Ga metálico. Este hecho es muy interesante ya que la hidrogenólisis estaría fuertemente inhibida en estos catalizadores y el mecanismo de

deshidrogenación sugerido, a través de transferencia de hidruro, estaría favorecido. De hecho, solamente se observaron rendimientos por debajo del 5 % en productos menores de C₄ (probablemente debido a craqueo protolítico) a temperaturas entre 773 y 873 K, a pesar de que la hidrogenólisis se incrementa fuertemente con la temperatura sobre los otros sistemas estudiados, como se verá luego. La incorporación paulatina de Pt (entre 0.25 y 1 % en peso) al catalizador Ga/SAPO-11 (0.5 % en peso), se tradujo en un incremento de la conversión (hasta un 60 %) pero fundamentalmente debido a un incremento de la hidrogenólisis (recuérdese que el límite termodinámico de la deshidrogenación es alrededor de 14 % a 773 K). No

obstante, si se compara con los catalizadores monometálicos de Pt, la selectividad en hidrogenólisis fue menor. No es descartable una fuerte interacción Pt-Ga, que pudiera llegar hasta la formación de una aleación con ha sido sugerido por otros autores (48) o una especie bimetalica que evitaria la sinterización de los átomos de Pt inhibiendo la hidrogenólisis (47).

Sistema Pd-Pt-AEL

Recientemente ha sido confirmado el hecho de que la adición de Pd a los catalizadores de Pt favorece la deshidrogenación con relación a la hidrogenólisis. Así, Meriadeau et al. (49) estudiaron la hidroconversión bifuncional de n-octano sobre catalizadores bifuncionales bimetalicos Pt-Pd, soportados sobre tamices moleculares tipo SAPO-11, observando una reducción significativa en la producción de metano y etano (hidrogenólisis) con respecto a los catalizadores monometálicos de Pt (0.5-1.0 % en peso de Pt). Previamente Blomsa y colaboradores (50) observaron una mejora en la dispersión metálica al añadir 0.1 % en peso de Pd a un catalizador de Pt soportado sobre zeolitas beta y USY. Ello se tradujo en una mayor actividad y selectividad a iso-heptano durante la hidroconversión de n-heptano.

En la Tabla 5 se presentan algunos resultados para la conversión total de n-butano (X) y el rendimiento a hidrocarburos C₃-C₄ (hidrogenólisis), obtenidos para un mismo tiempo de uso de catalizador (20 minutos) y conversiones similares. Se observa que el catalizador

Tabla 5: Conversión de n-butano e hidrogenólisis sobre el sistema Pt-Pd/SAPO-11

Catalizador	X (%)	R < C ₄ (%)
Pt/SAPO-11 (0.5 %)	55	30
Pd/SAPO-11 (0.5 %)	43	9
Pd/SAPO-11 (1.0 %)	45	12
Pt-Pd/SAPO-11 (0.5-0.5 %)	44	14
Pt-Pd/SAPO-11 (0.5-1.0 %)	41	11

Tendencias generales observadas durante la deshidroisomerización de n-butano

En la Figura 3 se presentan las curvas de rendimiento a los diferentes productos de la deshidroisomerización de n-butano sobre catalizadores Pt/AEL. A baja severidad (conversiones por debajo de 30 %), la deshidrogenación predomina. Al incrementarse la temperatura, la hidrogenólisis, reacción que posee la

monometálico con Pt es altamente hidrogenolizante (selectividad a hidrogenólisis de 53 %). No obstante, la adición de Pd en forma de mezcla mecánica reduce sustancialmente la hidrogenólisis. Sorprendentemente, el catalizador monometálico de Pd al 0.5 % en peso mostró la menor selectividad hidrogenolizante (20 %). No obstante, pareciera que el factor determinante en la selectividad es la conversión. Es decir, independientemente del catalizador utilizado, los rendimientos a los productos formados dependen esencialmente de la conversión, siguiendo el patrón general presentado en la Figura 3 que se discutirá en la próxima sección. De hecho, una prueba larga realizada con el catalizador Pd/SAPO-11 (0.5 %) (hasta 960 minutos de uso), mostró claramente que al decaer la actividad del catalizador, por efecto de la deposición de coque, desde 43 % (a los 20 minutos) hasta un 15 % (a los 960 minutos), la hidrogenólisis disminuyó desde 9 % hasta hacerse despreciable. Se observó un comportamiento similar para el rendimiento en iso-butano, reacción que como ya hemos indicado sigue preferentemente un mecanismo análogo al de la hidrogenólisis. Por su parte, los rendimientos a n-butenos e iso-butileno no experimentaron mayores cambios. Curiosamente, al cabo de 960 minutos nos encontramos con un catalizador ideal de deshidroisomerización con cero hidrogenólisis, 15 % de conversión (límite termodinámico para la deshidrogenación a butenos), y 5 % de iso-butileno, lo que implica una EIE de aproximadamente 90 %.

mayor energía de activación, crece más rápidamente que la deshidrogenación e ilimitadamente. La formación de iso-butano, tiene un comportamiento paralelo al de la hidrogenólisis (mecanismos moleculares análogos) pero está limitada termodinámicamente. El rendimiento a iso-butileno se mantiene entre 5 y 8 % (alrededor de su límite termodinámico). Este comportamiento es análogo al del resto de los sistemas estudiados.

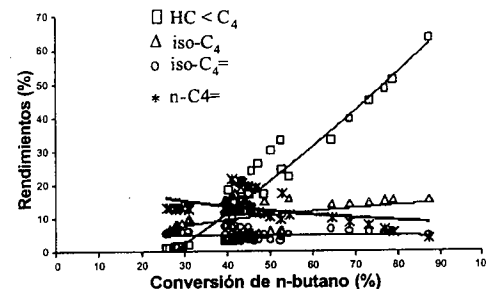


Figura 3. Rendimientos durante la conversión de n-butano

Conclusiones y reflexiones finales

Se puede concluir que las condiciones de operación (temperatura y/o velocidad espacial) podrían optimizarse para maximizar la selectividad deshidrogenante, independientemente del sistema catalítico empleado, excepto para los catalizadores monometálicos con Ga soportado los cuales operan a través de un mecanismo que inhibe la hidrogenólisis. Estos sistemas de Ga/SAPO-11 o Ga sobre cualquier otro soporte ácido tipo AEL, son muy parecidos al catalizador ideal de deshidroisomerización que hemos definido, altamente selectivos a la deshidrogenación con una actividad que depende del número de especies Ga(I) reducidas y ubicadas en posiciones catiónicas de la estructura (en un caso observamos casi 100 % de efectividad de deshidrogenación y 70 % de eficiencia de isomerización esquelética).

Como una reflexión final podría decirse que lo más recomendable para desarrollar un proceso catalítico industrial para la deshidroisomerización de n-butano a iso-butileno directamente, en un solo paso, con un solo catalizador, es utilizar el concepto de reactor cromatográfico (tipo membrana) como el propuesto por Parera y colaboradores (12), adaptado a un proceso de flujo continuo. Cualquier otra alternativa debe basarse en la utilización de un reactor con dos etapas, como el descrito en la sección introductoria. En este caso, una primera etapa utilizando el catalizador Ga/SAPO-11, seguido de otro lecho catalítico constituido con un catalizador de alta eficiencia de isomerización esquelética (SAPO-11, por ejemplo).

Agradecimientos

Al CONICIT, a través de los proyectos RPI-1001 y CONICIT-CONIPET-9700374

Al Dr. José Goldwasser, por su valiosa contribución y factor de enlace con los investigadores de Vanderbilt

University (Rondón, Houlla y Hercules) para los análisis de XPS de Cr y Mn.

A la Dra. María M. Ramírez (INTEVEP), por aportar la idea inicial de esta investigación y por su colaboración durante el desarrollo de la misma.

A todos los demás participantes (profesores, estudiantes tesis y técnicos), cuyos nombres aparecen como autores en las publicaciones referidas de la 21 a la 27

Al CDCH de la UCV a través de sus proyectos 03-12-4307-99 y 03.12.4485.99

Referencias Citadas

- G. Pirngruber, K. Seshan, J. Lercher, J. Catal., **186**, 188 (1999)
- H. Nagata, T. Iguchi, Y. Takiyama, M. Kishida, K. Wakabayashi, en: 11th International Zeolite Conference, Seoul, Korea, 1995, p. RP120 (libro de resúmenes)
- M. De Agudelo, T. Romero, J. Guaregua, M. González, US Patent 5.416.052, 1995
- K. Sissel, Chem. Week, **161**(13), 7 (1999)
- D. Fields, P. Lim, G. Roberts, Appl. Catal. B: Environmental, **15**, 93 (1998)
- R. Asuquo, G. Eder-Mirth, J. Lercher, J. Catal., **155**, 376 (1995)
- R. Asuquo, G. Eder-Mirth, K. Seshan, J. Pieterse, J. Lercher, J. Catal., **168**, 292 (1997)
- G. Pirngruber, K. Seshan, J. Lercher, J. Catal., **190**, 338 (2000)
- G. Pirngruber, K. Seshan, J. Lercher, J. Catal., **190**, 374 (2000)
- G. Pirngruber, K. Seshan, J. Lercher, J. Catal., **190**, 396 (2000)
- Gates, Katzer, Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", Chemical Engineering Series, 236, Mc Graw Hill, 1979 (capítulo III)
- M. R. Sad, C. A. Querini, R. A. Comelli, N. S. Figoli y J. M. Parera, Actas XV Simp. Ibero. Catal., **2**, 1197 (1996)
- G. Bellussi, A. Giusti, L. Zanibelli, US Patent 5.336.830, 1994

- 14 H. Mooiweer, K. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. Stork, B. Krutzen, *Stu. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2327 (1994)
- 15 M. Asensi, A. Corma, A. Martínez, *J. Catal.*, **158**, 561 (1996)
- 16 Z. Cheng, V. Ponec, *J. Catal.*, **148**, 607 (1995)
- 17 M. Guisnet, P. Andy, G. Gnep, E. Benazzi, C. Travers, *J. Catal.*, **158**, 551 (1996)
- 18 P. Andy, G. Gnep, M. Guisnet, E. Benazzi, C. Travers, *J. Catal.*, **173**, 322 (1998)
- 19 D. Rutenbeck, H. Papp, D. Freude, W. Schwieger, *Appl. Catal., A: General*, **206**(1), 57 (2001)
- 20 M. A. Asensi, A. Martínez, *Actas XVII Simp. Ibero. Catal., Porto, Portugal, 2000*, p. 427
- 21 C. M. López, F. J. Machado, J. Goldwasser, B. Méndez, K. Rodríguez y M. M. Ramírez, *Zeolites*, **19**, 133 (1997)
- 22 M. Alfonso, J. Goldwasser, C. López, F. Machado, B. Méndez, M. Ramírez, *J. Mol. Catal.*, **98**(1), 35 (1995)
- 23 D. Escalante, J. Goldwasser, C. M. López, F.J. Machado, M. Pinto y M. Ramírez, *Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **1**, 103 (1996)
- 24 D. Arias, I. Campos, A. Colmenares, M. Cubeiro, J. Goldwasser, C. López, F. J. Machado, B. Méndez y V. Sazo, *J. Mol. Catal.*, **122**, 175 (1997)
- 25 D. Escalante, J. Goldwasser, C.M. López, F. J. Machado, M. Matjushin, B. Méndez, C. Pfaff, M. Pinto, V. Sazo y M. Ramírez, *J. Catal.*, **169**, 176 (1997)
- 26 D. Escalante, B. Méndez, G. Hernández, C. M. López, F. J. Machado, J. Goldwasser, M. Ramírez, *Catal. Lett.*, **47**, 229 (1997)



Modificación de sistemas metalocénicos para la polimerización de α -olefinas

P. G. Belelli, V. I. Costa Vayá, M. L. Ferreira, J. H. Z. dos Santos, D. E. Damiani

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)
Camino La Carrindanga, Km 7, CC 717, (8000) Bahía Blanca - Argentina
e-mail: ddamiani@plapiqui.edu.ar

Resumo - Abstract

The present work resumes the study done with metallocene systems: homogeneous rac -EtInd₂ZrCl₂/MAO and heterogeneous rac -EtInd₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ for ethylene polymerization. We evaluated the addition of a third component (Lewis acid or Lewis base) to obtain changes in both, catalyst activity and polymer characteristics. The best results were obtained when the Lewis acid (AlCl₃) is added to the system. The activities increase in homogeneous and heterogeneous systems when the additive is added internal and externally. We propose different interaction among zirconocene, MAO and the additive depending on the system evaluated. It is promising the usage of an acidic support (zeolites).

El presente estudio resume el estudio realizado con los sistemas metalocénicos: rac -EtInd₂ZrCl₂/MAO homogéneo y rac -EtInd₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ heterogéneo en la polimerización de etileno. Se evaluó el efecto del agregado de un tercer componente (ácido o base de Lewis) en la actividad catalítica y las propiedades del polímero. Los mejores resultados se obtuvieron con el agregado de un ácido de Lewis (AlCl₃). La actividad tanto del sistema homogéneo como del heterogéneo aumentó con el agregado del aditivo en forma interna o externa. Se proponen diferentes interacciones entre el zirconoceno, MAO y el aditivo dependiendo del sistema evaluado. Es promisoría la utilización de un soporte ácido (zeolitas)

El interés por lograr polímeros con propiedades físicas mejoradas ha fomentado el desarrollo de nuevos catalizadores metalocénicos. Estos nuevos catalizadores son estructuralmente complejos; su síntesis es dificultosa y los costos asociados muy altos [1, 2, 3, 4]. En todos los casos se desean obtener polímeros con pesos moleculares similares a los logrados con los catalizadores Ziegler-Natta. Para lograr este objetivo una posible alternativa es profundizar en el estudio de la adición de un tercer componente a catalizadores metalocénicos sencillos.

Es escasa la literatura relacionada con este tema. Chien y col. [5] estudiaron la adición de Bases de Lewis (BL), tales como THF (tetrahidrofurano), BE (benzoato de etilo) y CH₃CN (acetnitrilo) en la copolimerización de etileno-propileno. Obtuvieron aumento del peso molecular del copolímero, con una disminución drástica de la actividad cuando se aumentaba la relación [BL]:[Zr]. Los autores consideran que la adición de una adecuada Base de Lewis puede alterar el rendimiento de un sistema metalocénico, en actividad y en calidad del polímero.

El aditivo BE fue utilizado también por Ferreira y col. [6] en la polimerización de propileno con un sistema soportado rac -EtInd₂ZrCl₂/MAO/SiO₂. Encontraron que

dicha adición en determinada relación [BE]:[Zr] produce un aumento de la actividad manteniendo el peso molecular del PP. Posteriores estudios con este mismo aditivo en sistemas homogéneos, indicaron una elevada desactivación de los sitios activos tanto para la polimerización de etileno como para propileno, con un aumento del peso molecular del polietileno [7, 8].

Otra base de Lewis estudiada fue el hexametilsiloxano [(CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃] [9]. Este aditivo produjo aumento del peso molecular del polipropileno con pequeñas adiciones de la base. Los resultados nuevamente indican un aumento del peso molecular del polímero acompañado de una disminución muy importante de la actividad del catalizador. Excepto los reportes de estudios de adiciones de trimetilaluminio (TMA) al sistema catalítico [10, 11], no existen en la literatura trabajos donde se agregue un ácido de Lewis para alterar la performance del catalizador.

Como etapa inicial de un trabajo amplio se estudió la adición de un tercer componente al sistema homogéneo rac -EtInd₂ZrCl₂/MAO, para lograr modificar la performance del mismo. Los resultados más interesantes fueron logrados con la adición de un ácido de Lewis (AlCl₃). El estudio abarcó las polimerizaciones de etileno y

propileno. Sin embargo, se presentarán solamente los resultados para la polimerización de etileno. En la Tabla 1 se listan las actividades y la caracterización de los polietilenos. La variación de la concentración de $AlCl_3$ se relacionó con el cambio de la relación $[MAO]:[AlCl_3]$. El mayor incremento en la actividad se obtuvo en el rango de relación $[MAO]:[AlCl_3]$ de 13-14 (aumento del 50%). Se registraron los consumos de etileno para las diferentes polimerizaciones en función del tiempo. En la Figura 1 se aprecia el mayor nivel en el consumo de olefina cuando el $AlCl_3$ está presente en el medio de reacción, especialmente en los primeros minutos de reacción.

Tabla 1. Resultados de las polimerizaciones de etileno con diferentes adiciones de $AlCl_3$.

$[MAO]:[AlCl_3]$	$[AlCl_3]:[Zr]$	Actividad ^{a)}	Mv	P _r (°C)
---	0	58257	114300	129
100	4	63510	131840	136
70	6	69122	137750	135
50	9	73982	102270	137
27	15	79553	130000	136
14	29	85763	134550	136
4	100	62549	127200	135

$[Zr]=5.95 \times 10^{-7}$ M; $[Al]:[Zr]=8400$; $T_{polim}=40^\circ C$, $P_{et}=1.3$ atm
a) expresada en kg PE/mol Zr/atm/h

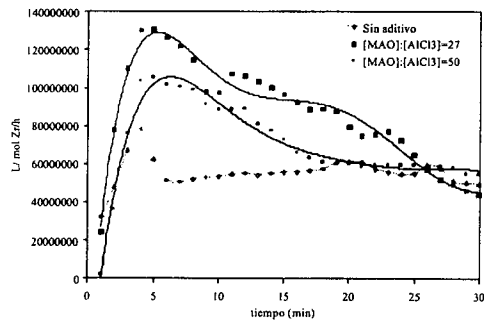


Figura 1. Curvas cinéticas del catalizador homogéneo con y sin adición de $AlCl_3$.

La caracterización de los polietilenos, llevada a cabo mediante viscosidad intrínseca y DSC, indicó un aumento del peso molecular viscosimétrico y del punto de fusión de los polímeros con la adición del $AlCl_3$. El incremento de la masa molar es del orden del 20% en algunos casos. El máximo de actividad encontrado para la relación $[MAO]:[AlCl_3]=14$ va acompañado de un aumento del

peso molecular y del punto de fusión del polietileno. Los polímeros obtenidos presentan características que están de acuerdo con la hipótesis de interacción planteada en función de los resultados obtenidos mediante Espectroscopía U.V./Visible [12]. Inicialmente se investigó la interacción del MAO con el $AlCl_3$, comparando estos resultados con el espectro de MAO solo. Cuando se adicionó el $AlCl_3$ a la solución de MAO en benceno, se obtuvieron cambios en la intensidad de la banda, pero no en la longitud de onda del máximo $\lambda_{max}=282$ nm (ver Figura 2). Este resultado indica interacción del $AlCl_3$ con el MAO debido a la alteración del espectro normal de absorción del MAO. Siguiendo la idea planteada por Giannetti y col. [13], solamente es posible explicar estos resultados considerando la existencia de congregaciones de oligómeros de MAO capaces de funcionar como una sola especie. El equilibrio entre estas especies se puede expresar como en la Ecuación 1a. El $AlCl_3$ actuaría sobre el MAO mediante un enlace dativo $Q_{MAO} \rightarrow Al_{AlCl_3}$, dando origen a una nueva especie de MAO modificado. Esta interacción sería la responsable de modificar la absorción normal del MAO. A altos contenidos de $AlCl_3$ existirían desagrupaciones de MAO, dando un incremento en la intensidad de la banda (Ecuación 1b). Cuando la concentración de $AlCl_3$ es baja, no ocurrirían desagrupación, pero sí destrucción de enlaces dativos (Ecuación 1c). La interacción postulada entre el MAO y el $AlCl_3$ produciría un MAO modificado de mayor acidez Lewis.

Ecuaciones 1. Posibles equilibrio en la interacción de MAO y $AlCl_3$

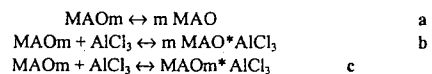
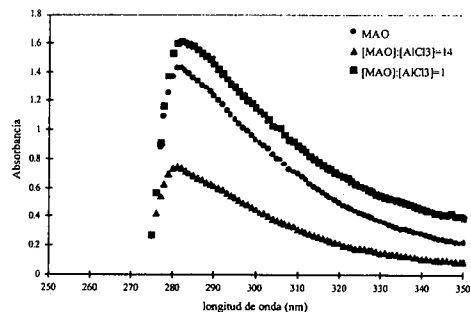


Figura 2. Espectros de U.V./Visible de MAO en benceno



con diferentes adiciones de $AlCl_3$.

También se analizó la interacción entre zirconoceno/MAO y zirconoceno/MAO* $AlCl_3$. En el primer caso evaluado, el MAO actúa sobre el zirconoceno formando el sitio activo. Este hecho se evidencia por el

corrimiento batocrómico de la banda [14]. Incrementando la relación molar $[Al]:[Zr]$, se produce una disminución de la intensidad de la banda con un corrimiento batocrómico aún mayor. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por otros autores con otro sistema [15]. En el estudio de la interacción zirconoceno/MAO/ $AlCl_3$ se encontró una disminución de la intensidad de la banda con la adición de $AlCl_3$, para una misma relación molar $[Al]:[Zr]$ (ver Figura 3). El agregado del ácido de Lewis produce sobre la banda de transferencia de carga del zirconoceno un cambio similar al que ocurre con mayor relación $[Al]:[Zr]$. El $AlCl_3$ altera la intensidad de la banda, por lo tanto existe interacción entre el $AlCl_3$ y el zirconoceno ya formado. Se planteó la hipótesis de interacción asumiendo la formación de la nueva especie alquilante MAO* $AlCl_3$. Esta nueva especie es la responsable de formar el sitio y de actuar como contraión. El $AlCl_3$ produciría un incremento de la electrofilicidad del Zr mediante una interacción indirecta a través del MAO.

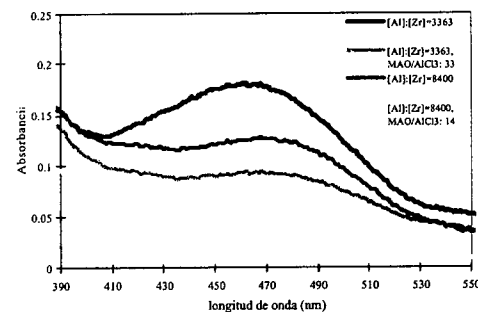


Figura 3. Espectros de U.V./Visible del zirconoceno con relaciones de MAO* $AlCl_3$ en benceno a temperatura ambiente.

Asumiendo estas hipótesis de interacción en MAO* $AlCl_3$ y zirconoceno/MAO* $AlCl_3$ es posible explicar los resultados obtenidos en la polimerización de etileno. El incremento de la electrofilicidad del Zr mejora la velocidad de polimerización, por lo tanto se aumenta la actividad encontrada. También se obtuvieron polietilenos con mayor peso molecular cuando el MAO* $AlCl_3$ es formado en el medio de reacción. La relación $[\text{constante de propagación}]/[\text{constante de terminación}]$ aumentó. Esto se debe al incremento de la velocidad de propagación. La velocidad de terminación se supone que no sufre cambios. Es sabido que la reacción de terminación en la polimerización de etileno es la transferencia β -hidruro al monómero, que no sería alterada por el cambio en la electrofilicidad del Zr [16].

Como consecuencia de los resultados presentados anteriormente, se analizó la adición de este ácido de Lewis en la formulación de un catalizador soportado sobre sílice.

Se prepararon catalizadores soportados siguiendo el método de impregnación en secuencia del cocatalizador y el zirconoceno [17, 18]. En la primera etapa se efectuó la coimpregnación de MAO y $AlCl_3$ sobre la sílice en las relaciones molares presentadas en la Tabla 2. En la segunda etapa se depositó el zirconoceno. Se analizaron tres catalizadores soportados, de fórmula general $rac-EtInd_2ZrCl_2/MAO \cdot AlCl_3/SiO_2$, con la adición interna de $AlCl_3$ en diferentes proporciones para la polimerización de etileno.

Esta serie de catalizadores soportados fue preparada considerando que el $AlCl_3$ actuaría de forma interna en la coimpregnación con MAO. Así, en la formación de los sitios activos estará presente el ácido de Lewis con MAO en las proporciones mencionadas en la Tabla 2. En las etapas de preparación se registró la evolución de CH_4 proveniente de la fijación del MAO sobre la sílice y de la reacción entre el zirconoceno y el MAO ya depositado [19].

Tabla 2. Caracterización de los catalizadores soportados.

Nombre	$[MAO]:[AlCl_3]$	$[AlCl_3]:[Zr]$	% Zr	% Al
CATA11 6	16	5	0.154	n.d. ^{b)}
CATA13 3	33	0.15	0.61	7.8
CATA11 2	12	0.5	0.64	8.5

a) Relación de contacto
b) No determinado

Estos catalizadores presentaron resultados interesantes para la polimerización de etileno (Tabla 3). Al comparar estos resultados con los obtenidos con un catalizador soportado sin $AlCl_3$ interno, es decir $rac-EtInd_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$, es posible encontrar un aumento de la actividad (entre 100 y 200%). Tanto el catalizador CATA116 como el CATA133 presentaron mayores actividades que el Catalizador CATA112 (aumento cercano al 40%).

Tabla 3. Polimerización de etileno con catalizadores soportados con $AlCl_3$ interno.

Catalizador	Actividad ^{a)}
CATA116	3360
CATA133	3355
CATA112	2360

a) expresada en kg PP/mol Zr/atm/h

Estos catalizadores también fueron evaluados para la polimerización de propileno [19]. Sin embargo, las

actividades encontradas son muy inferiores a las obtenidas con un catalizador soportado base sin AlCl_3 . La diferencia de monómero a polimerizar es fundamental para el funcionamiento favorable de esta serie de catalizadores. Se descartó la idea de considerar que la diferencia de actividades entre las polymerizaciones de etileno y propileno se deba a una simple diferencia estérica entre olefinas.

A partir de los resultados de actividades para etileno y propileno, cinéticas y evolución de CH_4 [19, 20], se plantearon diferentes especies de $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ depositados en la etapa de coimpregnación [21]. En los tres catalizadores preparados la relación molar $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$ varía, con lo cual variará la proporción de especies presentes en la superficie de la sílice. La relación $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$ de coimpregnación condicionaría la distribución de especies $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$. Una de las especies de mayor importancia en esta serie de catalizadores es la que daría origen a sitios activos formados con AlCl_4^- . La formación de sitios activos con AlCl_4^- como contraión incrementa a medida que se disminuye la relación molar de $[\text{MAO}]:[\text{AlCl}_3]$ de coimpregnación. Sin embargo, los catalizadores CATAI33 y CATAI16 presentarían especies de $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ más aglomeradas que daría origen a sitios con elevada velocidad de polymerización por la interacción del AlCl_3 a través del MAO fijado. Esta sería la razón por la cual se obtuvo un incremento de la actividad importante para la polymerización de etileno. Además, parte de los sitios formados con AlCl_4^- como contraión también son activos para la polymerización de etileno, aunque no en la medida de los anteriormente mencionados [22].

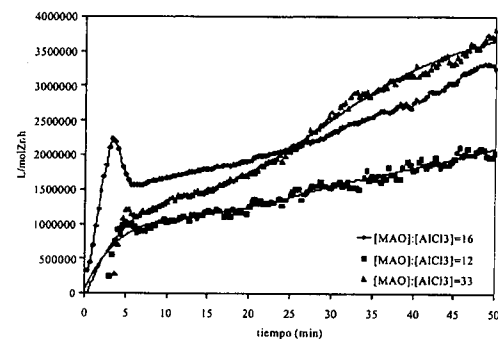


Figura 4. Curvas cinéticas de polymerización de etileno con catalizadores soportados con AlCl_3 interno.

En la Figura 4 se muestran las cinéticas adquiridas en las polymerizaciones de etileno con los tres catalizadores con AlCl_3 interno. Las curvas son crecientes durante todo el periodo de polymerización. Para el catalizador CATAI33 existe una mayor uniformidad de sitios activos que en el CATAI16. La cinética del catalizador CATAI12 muestra un menor consumo que puede estar asociado a la

formación mayoritaria de sitios activos con $\text{MAO}^*\text{AlCl}_3$ como contraión.

Los polietilenos obtenidos con estos catalizadores no fueron separados del soporte, debido a que una fracción no se logró disolver. Es probable que el polietileno presente una fracción de alto peso molecular o que se comporte como entrecruzado. Existe una clase de polietileno que se comporta como entrecruzado sin llegar a serlo (LCB-Long Chain Branched) [23]. Por esta razón, la caracterización de los polímeros se basó en la determinación de los puntos de fusión y porcentaje de cristalinidad.

En la Tabla 4 se listan los resultados obtenidos mediante la técnica DSC. Los puntos de fusión son más bajos que los obtenidos con un Catalizador Base. La adición de AlCl_3 en la formulación del catalizador soportado produce cambios tanto en la actividad como en la calidad del polímero producido. Los puntos de fusión obtenidos corresponden a polietilenos de baja densidad [24]. La disminución importante de los puntos de fusión de los polietilenos, puede atribuirse a sitios activos que polymerizan a mayor velocidad. La presencia del AlCl_3 interno modificaría la electrónica del sitio, llegando a insertar moléculas de etileno con tal velocidad que producen un polímero con ramificaciones (de menor densidad).

Tabla 4. Puntos de fusión de polietilenos obtenidos con catalizadores soportados con AlCl_3 interno

Catalizador	T_f (°C)	%cristalinidad ^{a)}
CATAI16	111	36.5
CATAI33	114	40.3
CATAI12	117	43.9

a) %cristalinidad = $\Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^0$, con $\Delta H_f^0 = 292$ J/g para el polietileno 100% cristalino [25].

El análisis por Espectroscopía FT-IR mostró cambios que son consistentes con los resultados obtenidos con DSC. Se confirmó la existencia de grupos vinilos terminales, formados por eliminación β -hidruro al monómero. Estas macromoléculas de polímero pueden ser incorporadas a la cadena de polímero creciente como macromonómeros por su grupo olefínico terminal. Así se daría origen a las denominadas "ramificaciones de cadenas largas (LCB)".

Como un paso lógico según las conclusiones del análisis de los resultados presentados anteriormente con los catalizadores soportados con AlCl_3 interno, se evaluó la acidez Lewis evitando la adición de un tercer componente. Por este motivo se estudió la heterogeneización del metaloceno en un soporte capaz de brindar la acidez Lewis buscada. Un tipo de soporte que ofrece acidez Lewis corresponde a la familia de las zeolitas. Estos sólidos son aluminosilicatos con una estructura

cristalina bien definida, con canales y cavidades de dimensiones específicas donde pueden ubicarse los sitios activos metalocénicos.

Las zeolitas más comúnmente estudiadas como soporte de metalocenos son las NaY, VPI-5 y MCM-41 [26, 27, 28]. Sin embargo, los análisis realizados con estos soportes se enfocan a resolver otro tipo de problemas, como lo es la deposición adecuada del zirconoceno. En la mayoría de los casos se evalúa la pérdida de actividad cuando un metaloceno es soportado. La formación de los sitios activos dentro de las cavidades impediría las reacciones de desactivaciones comunes en este tipo de sistemas.

La utilización de zeolitas como soportes surge de la posibilidad de cambiar la acidez Lewis superficial de la misma mediante tratamientos térmicos. Se prepararon dos tipos de catalizadores soportados: deposición directa del metaloceno sobre la zeolita y la fijación del zirconoceno sobre la zeolita previamente tratada con MAO. Se evaluó la deposición de un metaloceno más simple (Cp_2ZrCl_2) sobre la zeolita H-ZSM-5. El soporte inicial (Na-ZSM-5) presentaba una relación $\text{Si}/\text{Al} = 24.3$. La zeolita fue previamente intercambiada para llegar a la forma H-ZSM5. Este sólido fue tratado térmicamente a dos temperaturas diferentes: 400°C (H-ZSM5-400) y 900°C (H-ZSM5-900). En la Tabla 5 se resumen los catalizadores soportados preparados y los contenidos de Zr. El contenido de Zr es mayor cuando la zeolita es tratada a baja temperatura. La mayor $[\text{Zr}]$ es independiente del método de preparación. Este resultado está de acuerdo con el mayor contenido de OH disponibles en la sílice para el anclaje de MAO o zirconoceno.

Tabla 5. Catalizadores soportados sobre zeolita H-ZSM5 tratada a diferentes temperaturas.

Catalizador soportado	Soporte	%Zr
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-400}$	ZSM5-400	0.97
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-400}$	ZSM5-400	0.93
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-900}$	ZSM5-900	0.61
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-900}$	ZSM5-900	0.55

Los soportes fueron analizados mediante Difracción de rayos X, $^{29}\text{Si-NMR}$, XPS y estudio FT-IR de piridina adsorbida. Los resultados indican claramente un cambio de la relación total Si/Al , siendo menor a mayor temperatura de tratamiento (ver Tabla 6). Según estos datos la temperatura produce una desaluminización de la zeolita. Los resultados obtenidos mediante XPS también siguen la misma tendencia: la relación Si/Al disminuye al pasar del soporte H-ZSM5-400 a H-ZSM5-900. La adsorción de piridina indicó un aumento de la relación sitios ácidos Lewis a Brønsted con el tratamiento térmico. Se conoce que la extracción de Al desde la red hacia la

superficie de la zeolita produce cambios en el tipo de acidez. El mayor contenido de Al extrarred es el responsable del incremento de carácter de ácido de Lewis. Este resultado es interesante, ya que se desea evaluar el efecto del aumento de la acidez Lewis, esperando resultados similares a los obtenidos con el sistema $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}^*\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$.

Tabla 6. Caracterización de las zeolitas mediante diferentes técnicas.

Soporte	Formula de Celda Unidad ¹	Relación L^2/B^3	Si/Al^4
Na-ZSM5	-	-	24.3
ZSM5-400	$\text{H-A}_2\text{O}_3\text{-SiO}_{21}$	0.91	40
ZSM5-900	$\text{H}_{0.32}\text{A}_{10.32}\text{Si}_{95.68}\text{O}_{192}$	2	75

1- Determinado por DRX
2- Sitio Lewis determinado a partir de banda 1450 cm^{-1}
3- Sitio Brønsted determinado a partir de banda 1545 cm^{-1}
4- Determinado por $^{29}\text{Si-NMR}$

Los catalizadores soportados preparados se evaluaron en la polymerización de etileno en continuo. Los resultados fueron muy satisfactorios. Se observa un incremento de la actividad muy importante respecto del catalizador homogéneo analizado en iguales condiciones experimentales (ver Tabla 7). También se obtiene un aumento de la productividad cuando el zirconoceno es soportado sobre la sílice modificada con MAO, manteniendo el soporte. El resultado más interesante fue el aumento de la actividad cuando se utilizó la zeolita tratada a mayor temperatura.

Tabla 7. Polymerización de etileno con catalizadores soportados sobre zeolita H-ZSM5.

Catalizador Soportado	$[\text{Zr}] \times 10^6$	Al/Zr	Actividad ^{a)}
Cp_2ZrCl_2	22.7	2000	250
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-400}$	27.0	1481	1961
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-400}$	13.2	3030	4045
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-900}$	13.1	3030	5707
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-900}$	19.8	2016	6535

a) expresada en $\text{Kg PE}/\text{molZr}/\text{h atm}$.

Según los resultados de XPS, el catalizador $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-400}$ presentaría el Zr preferencialmente localizado dentro de las cavidades de la zeolita. En cambio, en los catalizadores restantes el zirconoceno se encontraría principalmente en la superficie exterior de la zeolita. El estudio de la relación Si/Al por XPS a dos profundidades diferentes, indicó una distribución uniforme del MAO en la superficie del catalizador $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-400}$. Así, los sitios se formarían sobre el MAO depositado sobre la superficie de la sílice.

Teniendo en cuenta los resultados expuestos anteriormente, se deduce que la mayor concentración de sitios activos estaría localizada en la superficie de la zeolita, excepto en el catalizador $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-400}$. Allí, es donde existe el mayor contenido de Al extrarred. Por lo tanto, el incremento de la actividad puede relacionarse con el aumento de la acidez Lewis. Sin embargo, es importante no exceder el contenido de Al extrarred para evitar un descenso de la actividad.

La caracterización de los polietilenos indica cambios significativos de las propiedades analizadas (Tabla 8). La viscosidad y el punto de fusión cambian, especialmente para el polímero obtenido con mayor acidez Lewis ($\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-900}$). Estos valores son absolutos y no dependen de métodos de cálculo como el peso molecular. Deben realizarse mayores estudios para asegurar una relación entre la acidez superficial de la zeolita y el peso molecular de los polímeros. Sin embargo, es clara la relación entre la acidez Lewis y la actividad. Es posible que el cambio de la acidez provoque un incremento de la electrofiliidad del Zr cambiando la reacción de terminación

Tabla 8. Caracterización de polietilenos obtenidos con catalizadores soportados sobre zeolitas.

Catalizador soportado	$[\eta]$	M_n^*	Punto de fusión (°C)
Cp_2ZrCl_2	2.15	137000	-
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-400}$	2.13	135200	134.6
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-400}$	3.12	228800	134.5
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{ZSM5-900}$	1.67	96700	127.8
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{ZSM5-900}$	2.41	160300	135.6

* Convertido con las constantes Mark-Howink para el par polímero-solvente utilizado: $k = 0.000406$, $\alpha = 0.725$

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad Nacional del Sur y al CONICET por el apoyo financiero.

Referencias Bibliográficas

- 1- W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. Paulus, *Organometallics* 1994, 13, 954.
- 2- W. Spaleck, M. Antberg, M. Aulbach, B. Bachmann, V. Dolle, S. Hafka, F. Küber, J. Rohrmann, A. Winter en *Ziegler Catalysts Fink / Mülhaupt / Brintzinger* Eds; Springer-Verlag, Berlin, 1995, 83.
- 3- S. Miyake, J. Bercau, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1998, 128, 29.
- 4- R. Leino, H. Luttikhedde, P. Lehmus, C. Wilén, R.

Sjöholm, A. Lehtonen, J. Seppälä, J. Näsman, *J. Organomet. Chem.* 1998, 559, 65.

5- J. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1991, 29, 1595.

6- M. L. Ferreira y D. E. Damiani, paper aceptado en *Macromol. Chem. Phys.*

7- P. G. Bellelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201 (13), 1458.

8- P. G. Bellelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201 (13), 1466.

9- G. Arribas, C. Chinea, A. Ismayel, A. Altomare, F. Esposito, M. Michelotti, F. Ciardelli, *SLAP '96*, 1996, 507.

10- W. Michiels, A. Muñoz-Escalona, *Macromol. Symp.* 1995, 97, 171.

11- J. C. W. Chien, B. Rieger, R. Sugimoto, D. Mallin, M. Rausch en *Catalytic Olefin Polymerization, Stud. Surf. Sci. Catal. T. Keii, K. Soga* Eds; Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1989, 56, 535.

12- M. L. Ferreira, P. G. Bellelli, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202(4), 495.

13- E. Giannetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci. Part A*, 1985, 23, 2117.

14- D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1459.

15- J. Kim, K. H. Kim, J. Cho, S. Kwak, K.U. Kim, W. Jo, H. Yoon, D. Lim, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 1998, 36, 1733.

16- L. D'agnillo, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 955.

17- W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1993, 14, 239.

18- K. Soga, H. Nakatani, *Macromolec.* 1990, 23, 957.

19- P. G. Bellelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani en *12th International Congress on Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal. A. Corma, F. V. Melo, S. Mendioroz, J. L. G. Fierro* Eds; Elsevier, Netherlands, 2000, Vol. 130^P, 3855.

20- M. L. Ferreira, P. G. Bellelli, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202(4), 495.

21- P. G. Bellelli, Tesis Doctor en Química, Universidad Nacional del Sur, 2001.

22- Ch. Janiak en *Metallocenes. Synthesis, reactivity and Application*, A. Togni, R. L. Halterman Eds; Wiley-VCH, New York, 1998, Vol. 2, 547-623.

23- A. Malmberg, E. Kokko, P. Lehmus, B. Löfgren, J. V. Seppälä, *Macromolec.* 1998, 31, 8448.

24- J. Boor en *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979.

25- L. Woo, S. P. Westphal, T. K. Ling, A. R. Khare, *Polym. Preprints*, 1998, 39 (1), 203.

26- Rahiala, H., Beurroies, I., Eklund, T., Hakala, K., Gougeon, Trens, P., Rosenholm, J. B., *J. Catal.* 1999, 188, 14.

27- Ko, Y. S., Han, T. K., Woo, S. I., *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 17, 749.

28- Michelotti, M., Arribas, G., Bronco, S., Altomare, A., *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2000, 152, 167.



Vanadium-Phosphorus Oxide / The Catalyst for Mild Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride

Jean-Claude Volta

Institut de Recherches sur la Catalyse - CNRS

2. Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cédex, France.

Resumo - Abstract

As propriedades redox de catalisadores VPO foram comparadas as performances catalíticas em condições oxidantes ($\text{O}_2/\text{C}_{\text{n}}=12$) para dois grupos de catalisadores $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Os catalisadores foram obtidos depois de uma calcinação sob nitrogênio a diferentes temperaturas ou após diferentes períodos de pós-oxidação sob oxigênio. Foi mostrado que a dopagem dos catalisadores VPO com Fe e Co possibilita a produção de anidrido maleico em condições redutores. Nas duas situações, os resultados catalíticos dependem do estado de oxidação do vanádio na superfície dos catalisadores VPO.

The redox properties of Vanadium Phosphorus Oxide catalysts have been compared to their catalytic performances in fuel-lean conditions for two sets of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ catalysts. They were obtained after calcination under nitrogen at different temperatures or after different periods of postoxidation under dioxygen. It is shown that doping the VPO catalysts with Fe and Co makes possible the catalyst to produce maleic anhydride in fuel-rich conditions. In both situations, catalytic performances depend on the surface vanadium oxidation state of the VPO catalysts.

Introduction

Vanadium Phosphorus Oxide VPO is the typical catalyst for mild oxidation of n-butane to maleic anhydride. For this catalyst, vanadyl pyrophosphate $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ is considered as the bulk phase of the long term 'equilibrated' industrial VPO catalyst since it is the only phase identified by XRay diffraction. The VPO catalyst is obtained after a progressive transformation of the vanadyl phosphohemihydrate $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ precursor to $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ by dehydration. However, the final catalytic performance of the VPO catalyst depends on the succession of surface and bulk transformations, the relative importance of which differ with the conditions of activation of the precursor. During this period, there is an evolution of the acido-basic properties and a variation of the oxidation state of vanadium which affects both the surface and the bulk.

In the present article, it is shown that the catalytic performance of the VPO catalyst may be controlled by the oxidation state of vanadium through the surface V^{4+}

$/\text{V}^{4+}$ ratio necessary for the mild oxidation of n-butane to maleic anhydride in agreement with the rules of the Mars-van Krevelen mechanism (1).

Experimental

Three series of experiments have been conducted independently in order to modify the surface and bulk composition of the VPO catalysts and to study the influence on the catalytic performance.

In the two first series, VPO catalysts were prepared from the same $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ precursor obtained according to the Exxon organic route. The conditions of preparation of these precursors have been previously published (2,3). The VPO precursors were then submitted to different conditions of activation to change the characteristics of the final VPO catalysts by calcination and oxidation :

- in the first series of experiments, the precursor was calcined under N_2 at temperatures from 450 up to 880°C.

- in a second series of experiments, the standard $(VO)_2P_2O_7$ calcined at 750°C under N_2 and denoted (PYRO) was heated up to 500°C (5°C/min) under an oxygen flow (20 ml/min) and then kept at this temperature from 0.5 to 24 hours. This series of preoxidized catalysts is denoted PYRO-OX.

For these two series, the VPO catalysts were then compared for n-butane oxidation to maleic anhydride at 380-400°C in a flow microreactor working at atmospheric pressure, in fuel lean conditions, with the gas mixture composition: $nC_4/O_2/He$: 1.6/18/80.4 and a GSHV=1500 h^{-1} .

In the third series of experiments, the VPO precursors were prepared from $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$, by reduction of $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$ with isobutanol (4). The VPO precursors were then modified by doping according to two different routes:

- introduction of the Co dopant as Co acetylacetonate into isobutanol prior to the reduction of $VOPO_4 \cdot 2 H_2O$.
- impregnation of the ammonium heptamolybdate, once the $VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$ precipitated.

For this third series, the VPO catalysts were then compared for n-butane oxidation to maleic anhydride at 400°C in a flow microreactor working at atmospheric pressure, in fuel rich conditions, with the gas mixture composition: $nC_4/O_2/He$: 16.6/10/73.4 and a GSHV = 3000 h^{-1} .

For all the catalytic tests, on-line analysis of reactants and products was achieved by gas chromatography using three different columns to separate hydrocarbons, oxygenates and COx. Sampling valves and tubing were located into a hot box (140°C). The carbon mass balance obtained was better than 97-98%.

^{31}P NMR by spin echo mapping and XPS were used as physicochemical techniques to get crossed information on the relative distribution of V^{5+} and V^{4+} species in the bulk and at the surface of the VPO catalysts. ^{31}P NMR spectra were recorded on a Bruker DSX 400 spectrometer operating at 161.9 Mhz, using a 4-mm standard probe head. Spectra were obtained at a spinning speed of 12Khz with a pulse length of 1.5 μs and a recycle delay of 60s. XPS analysis was performed in a VG Escalab 200R model using the $MgK\alpha$ radiation. The relative percentage of surface V^{5+} and V^{4+} species has been estimated (at ca.10%) from the $V2p_{3/2}$ peak using a peak deconvolution and curve fitting technique. Raman spectra were obtained on a Dilor Omars 89 spectrometer equipped with an intensified multichannel photo-diode array detector. The laser beam (414.5 nm) was scanned on the sample surface. Electron conductivity measurements have been used to study the electronic interactions between some of the powdered VPO samples and n-butane, O_2 , n-butane/ O_2 catalytic gas mixture. A cell specially designed was used for these studies (5). The electrical conductivity of the pyrophosphate samples was measured at 400°C under O_2

(16.7 kPa), n-butane (1.47 kPa) and the reaction mixture ($O_2/C_4 = 125/11$) in order to simulate the fuel-lean conditions of the test.

Results and discussion

1) Comparison of pyrophosphate (PYRO) VPO catalysts precalcined at different temperatures under N_2

As observed by X-Rays Diffraction, the crystallinity of the VPO catalysts increases with the temperature of calcination. A progressive shift of the characteristic signal of V^{4+} in $(VO)_2P_2O_7$ is observed in the ^{31}P NMR signal by spin echo mapping from 2500 ppm for PYRO 450 up to 2630 ppm for PYRO 880. Signal near 0 ppm, which is almost absent for calcination at 750 and 880°C, has been explained by the presence of superficial V^{5+} species for low temperatures of calcination. This information is confirmed by the XPS studies: the decomposition of the $V2p_{3/2}$ peak between two contributions at 516.9 eV (V^{4+}) and 518 eV (V^{5+}) allows a measurement of the V^{4+}/V^{5+} ratio at the surface. It is observed that the intrinsic activity to MA, measured in fuel lean conditions at 400°C, reaches a maximum for the VPO calcined at 750°C for which the V^{4+}/V^{5+} ratio is around 6-7.

2) Comparison of pyrophosphate (PYRO) catalysts preoxidized at different times under O_2

From the previous study, it was evidenced that the intrinsic activity in MA formation of $(VO)_2P_2O_7$ catalysts calcined under N_2 at different temperatures is strongly depending on the V^{5+}/V^{4+} surface ratio as measured by XPS. Another possibility to change this ratio, and thus the catalytic activity, is to oxidize the $(VO)_2P_2O_7$ catalyst by a pretreatment in O_2 . It is what occurs in the regenerator of the recirculating riser reactor used in the Du Pont process (6, 7).

The variations of selectivity in MA at 10-12% n-butane conversion for PYRO and PYRO-OX catalysts have been compared depending on the time of Q-pretreatment (8).

A strong increase of selectivity in MA from 52% for PYRO up to 84% for PYRO-OX-1 is observed with a maximum and a further decrease down to 75% for PYRO-OX-24. After hot water leaching (HWL), MA selectivity decreases to 60%, a value higher than observed for the original PYRO sample (52%).

Different physicochemical investigations of the catalysts have been conducted in order to explain the modification of the catalytic performance (9).

In the ^{31}P NMR spin echo mapping spectra, apart from the signal in the 2000-3000 ppm range, characteristic of V^{4+} surrounding P atoms in $(VO)_2P_2O_7$, two signals are observed around 0 ppm: a first one at 90 ppm and a more

complex one, with a maximum at -25 ppm. These two last signals are typical of P atoms in a V^{5+} environment. Signal at 90 ppm increases from PYRO-OX-1 up to PYRO-OX-24 comparatively to signal at -25 ppm. After hot water leaching, signal at 90 ppm disappears which evidences that this signal is connected to the equivalent of some $VOPO_4$ phase (solubilized in hot water) or to a high degree of condensation of the V^{5+} species. From these considerations, it has been proposed that these two signals are respectively connected to V^{5+} microdomains (signal at 90 ppm) and isolated V^{5+} sites (complex signal at -25 ppm). These proposals are confirmed by the examination of the same solids by ^{31}P MAS NMR. Indeed, the corresponding spectra show also two main contributions: at -13.6 ppm and -177.6 ppm. The intensity of their associated rotating bands evidences a high dispersion of the V^{5+} species around P atoms in the case of the signal at -177.6 ppm (isolated V^{5+} sites) which is not the case for the signal at -13.6 ppm (V^{5+} microdomains).

The different relative distribution between isolated V^{5+} sites and V^{5+} microdomains in the PYRO-OX catalysts is the reason for differences observed in MA selectivity of the corresponding catalysts in C_4 mild oxidation. It is quite interesting to note that PYRO-OX-24-HWL for which V^{5+} microdomains have been eliminated and for which isolated V^{5+} species are only present has a higher MA selectivity (60%) as compared to the initial PYRO (MA selectivity 52%) for which they are absent.

The changes in electron conductivity (σ) for this p-type semiconductor give interesting information on the differences observed in the physicochemistry of the vanadyl pyrophosphate catalysts (isolated V^{5+} sites and V^{5+} microdomains) when contacting the reacting gases (9).

PYRO-OX-3-HWL catalyst as compared to PYRO catalyst

The ^{31}P NMR study has shown that the difference between these two catalysts is the presence of isolated V^{5+} species for PYRO-OX-3-HWL since hot water leaching has eliminated the V^{5+} microdomains which are absent for PYRO.

For PYRO, the introduction of C_4 results in a strong decrease of σ as a result of the reduction of $(VO)_2P_2O_7$ by n-butane affecting the O^{2-} species of the surface (bc) and in conformity to its p-type semiconductor. This initial period under static nC_4 is followed by a progressive increase of σ , due to the diffusion to the surface of the O^{2-} species from the sublayers.

For PYRO-OX-3-HWL, the σ decrease at nC_4 introduction is very similar to that of PYRO which demonstrates that the initial reduction effect on this catalyst by nC_4 is not affected by the presence of isolated V^{5+} species. The similitude of these two

catalysts is confirmed by the almost similar values of σ before the initial exposure to nC_4 . However, differences in σ appear between PYRO-OX-3-HWL and PYRO for the period of diffusion to the surface of the O^{2-} species from the sublayers. Indeed the increase in σ is much slower for PYRO-OX-3-HWL. This could be due to a slower diffusion of O^{2-} species delayed by the presence of the V^{5+} isolated sites in the sublayers of the pyrophosphate material.

For PYRO and PYRO-OX-3-HWL, the introduction of O_2 causes a rapid and similar increase of σ for both catalysts. A maximum is observed within a few minutes. It may be explained by the reoxidation of the surface layers which have been previously reduced in the C_4 sequence. The further increase, very similar for both catalysts, is explained, as previously, by the diffusion of the O^{2-} species of the sublayers.

The introduction of the (C_4+O_2) reaction mixture results in a reduction of both catalysts which is less pronounced as compared to the C_4 sequence. The rapid decrease for PYRO-OX-3-HWL is indicative of the absence of any V^{5+} microdomains on this catalyst, in contrast for PYRO for which the V^{5+} microdomains appear to have been restored after the previous Q sequence. Another interesting information is that the presence of isolated V^{5+} species has impeded the growth of the V^{5+} microdomains during the previous O_2 sequence for PYRO-OX-3-HWL.

PYRO-OX-1 catalyst as compared to PYRO catalyst

The ^{31}P NMR study has shown that the difference between these two catalysts is the presence of both V^{5+} microdomains and isolated V^{5+} species for PYRO-OX-1 which are both absent in PYRO.

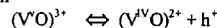
PYRO-OX-1 presents a higher σ as compared to PYRO. This is due to the presence of the V^{5+} microdomains on this catalyst since isolated V^{5+} species which are also present on PYRO-OX-1 do not result in any change of σ . This is also in line with a promoted p-type semiconductor induced by the oxidizing treatment.

The introduction of nC_4 on PYRO-OX-1 results in a low decrease of σ as compared to PYRO for which it is very fast. This low decrease is indicative of the reduction of the superficial V^{5+} microdomains which are primarily affected.

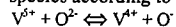
After O_2 introduction, σ increases because of the growth of the V^{5+} microdomains. In this case the O^{2-} diffusion appears to be much more rapid for PYRO-OX-1 as compared to PYRO which is a high specificity of this catalyst.

This specificity of PYRO-OX-1 is further confirmed when compared to PYRO since the introduction of (C_4+O_2) induces a much lower decrease of σ which is indicative of a higher oxidability of PYRO-OX-1 as compared to PYRO.

In conclusion on the electrical conductivity data, the most active Pyro catalysts are those in the oxidized state. This is in line with the p-type semiconductivity (10). This requires that the electric charge are positive holes h^+ directly related to the presence of isolated V^{5+} atoms in vanadyle position



Holes h^+ , which are electronic vacancies, chemically correspond to $O^{\cdot-}$ species according to:



These oxidizing species are probably those which are not only able to oxydehydrogenate butane but also to insert into butene C_4 molecules giving birth to maleic anhydride. p-type conductivity implies an excess $e/2$ of oxygen anions which is the source of oxygen atoms transferred to MA formation.

3) Adaptation by doping of pyrophosphate VPO catalysts to fuel-rich oxidation conditions

The mild oxidation of n-butane to maleic anhydride on the VPO catalysts is usually performed in fuel-lean conditions. When turning from fuel-lean conditions ($O_2/C_4 = 12$) to fuel-rich conditions ($O_2/C_4 = 0.6$), it was observed that the VPO catalyst deactivates in a few hours and does not produce any more maleic anhydride (10). This deactivation in fuel-rich conditions is not so drastic when the VPO catalyst has been previously preactivated by O_2 at low temperature (500°C), but it still occurs after a longer time (10). By XPS, it was demonstrated that the O_2 pretreatment initially induces an increase of the surface V^{5+} percentage on the PYRO catalyst. However, deactivation for MA production finally occurs and only butenes isomers and 1-3 butadiene are subsequently produced. This is explained, in such fuel-rich conditions, by the impossibility for the V^{5+} sites, which are in lower density, to insert O in the C_4 molecular intermediates to produce maleic anhydride.

We subsequently tried to reinforce the oxidative capacity of the VPO catalyst for the production of maleic anhydride by using Co and Mo as dopants. VPO precursors prepared according to the third series of preparation (see Experimental) were used and tested in fuel-rich conditions. No deactivation of the Co doped VPO catalyst was evidenced after more than 40 hours on stream in fuel-rich conditions, which was impossible with the undoped VPO catalyst. The higher oxidability of the Co-VPO catalyst was confirmed after the test in fuel-rich conditions by the observation in the corresponding ^{31}P NMR spectrum of the characteristic signal of the V^{5+} species at 0 ppm which was not the case for the undoped VPO.

In such fuel-rich conditions, a good correlation was observed between intrinsic activity in MA and the V^{5+}/V_{total} ratio as measured by XPS after reaction, which

evidences that doping controls the final chemical steps to maleic anhydride in the reaction scheme.

Conclusions

The reactivity of the vanadium phosphorus oxide catalysts for mild oxidation of n-butane is controlled by the oxidation state of vanadium at the surface which can be regulated according different pretreatments of the catalyst. n-Butane molecules are activated on acidic centers (V^{5+} sites with ionic vacancies) (1st step). Simultaneously, V^{5+} sites are responsible for the p-type semiconductivity of the pyrophosphate i.e. of some excess oxygen anions. Some of these species will participate in the subsequent O insertion steps into the C_4 -intermediates to give birth to maleic anhydride. The V^{5+}/V^{4+} ratio at the vanadyl pyrophosphate surface is thus highly important. Calcination under nitrogen changes this ratio as observed by XPS. An optimum V^{5+}/V^{4+} ratio is observed for the intrinsic activity to maleic anhydride. A precalcination in O_2 of the vanadyl pyrophosphate catalyst favors selectivity to maleic anhydride. The existence of isolated V^{5+} sites and V^{5+} microdomains has been evidenced by ^{31}P NMR. Their respective location in the VPO material has been studied via the variation of the electron conductivity when interacting with C_4 and O_2 : it has been concluded that V^{5+} microdomains are located at the surface while isolated V^{5+} sites are located in sublayers of the vanadyl pyrophosphate structure. The fuel-lean (i.e. oxidizing) conditions of reaction ($O_2/C_4 = 12$) allows to maintain the V^{5+}/V^{4+} ratio at an optimal value (near 0.25) which corresponds to one V^{5+} site for four V^{4+} sites. These conditions are not any more valid in fuel-rich conditions (i.e. reducing) ($O_2/C_4 = 0.6$). In this case, the only possibility to allow the VPO catalyst to work for mild oxidation of n-C4 to maleic anhydride is to add a dopant into the VPO material. The nature of dopants, their optimal concentrations and their localization are still under investigation, but it has been yet observed that Co and Mo are suitable for helping VPO catalyst to work in fuel-rich conditions.

References

1. P. Mars; D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* (Special Suppl.) 1954, 3, 41.
2. T.C. Yang; K.K. Rao; I. Der Huan, US Patent, 4 392 986, 1987.
3. J.W. Johnson; D.C. Johnston; A.C. Jacobson; J.F. Brody, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 8123.
4. C.J. Kiely; A. Burrows; S. Sajip; G.J. Hutchings; M.T. Sananés; A. Tuel, A.; J.C. Volta, *J. Catal.*, 1996, 162, 31.
5. J.M. Herrmann in *Catalyst Characterization*,

Physical Techniques for Solid Materials, B. Imelik and J.C. Védrine, Ed., Plenum, New York, 1994, Chapter 20, 559.

6. R.M. Contractor, US Patent, 4 668 802, 1987.
7. R.M. Contractor; D.I. Garnett; H.S. Horowitz; H.E. Bergna; G.S. Patience; J.T. Schwartz; G.M. Sisler, in *New Developments in Selective Oxidation II. Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, 82, 233.
8. K. Ait Lachgar; M. Abon; J.C. Volta, *J. Catal.*, 1997, 171, 383.
9. K. Ait Lachgar; A. Tuel; M. Brun; J.M. Herrmann; J.M. Krafft; J.R. Martin; J.C. Volta; M. Abon, *J. Catal.*, 1998, 177, 224.
10. J.M. Herrmann; P. Vernoux; K. Béré; M. Abon, *J. Catal.*, 1997, 167, 106.
11. S. Mota; M. Abon; J.C. Volta; J.A. Dalmon, *J. Catal.*, 2000, 193, 308.
12. S. Mota; J.C. Volta; G. Vorbeck; J.A. Dalmon, *J. Catal.*, 2000, 193, 319.



Reforma do Metano com CO₂ sobre Catalisadores de Ródio Suportados

Ana Cláudia S. F. Santos¹; Everaldo C. C. Araújo¹; Utinguassu L. Portugal Jr.²; Sonia Damyanova¹; Clelia M. P. Marques³ e José Maria C. Bueno^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, ² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, ³ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

Rodovia Washington Luis, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil,

*jmcb@power.ufscar.br

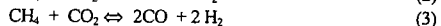
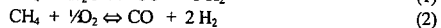
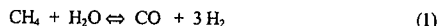
Resumo - Abstract

A reação de reforma do metano com CO₂ foi estudada utilizando catalisadores de ródio suportados em sólidos cristalinos (zeólitas NaY e NaMOR) e em sólidos amorfos (Nb₂O₅ e Al₂O₃). Os catalisadores de Rh/zeólita foram preparados por troca iônica a partir de solução aquosa de [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂. Os catalisadores de Rh suportados em sólidos amorfos foram preparados por impregnação a partir de uma solução aquosa de RhCl₃·2H₂O. Os catalisadores foram caracterizados por RMN, difração de raios-X, TPD e ICP. A atividade específica para a reforma do metano foi influenciada pelo tipo de suporte. Os catalisadores suportados em zeólitas apresentaram baixa atividade em relação aos catalisadores suportados em Nb₂O₅ e Al₂O₃. A reação de reforma sobre os catalisadores de Rh/suportado encontra-se acoplada à reação de hidrogenação de CO, a qual é também fortemente influenciada pelo tipo de suporte utilizado. Independente do grau de dispersão de Rh, os catalisadores suportados em zeólitas apresentaram alta estabilidade com o tempo de reação.

The CO₂ reforming of methane was studied on rhodium supported in crystalline solids (NaY and NaMOR zeolites) and amorphous solids (Nb₂O₅ and Al₂O₃). Rh/zeolites catalysts were prepared by ion-exchange from an aqueous solution of [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂. The catalysts supported on amorphous solids were prepared by impregnation from an aqueous solution of RhCl₃·2H₂O. The catalysts were characterized by NMR, X-ray diffraction, TPD and ICP. The specific activity on the methane reforming was influenced by the type of support. The catalysts supported on zeolites showed lower activities than the catalysts supported on Nb₂O₅ and Al₂O₃. The CO₂ reforming of methane reaction over Rh supported catalysts is coupled with CO hydrogenation reaction, which is strongly influenced by the type of support. The catalysts supported on zeolites showed stability with reaction time on stream independently on the Rh dispersion degree.

Introdução

O gás natural possui reservas mundiais em torno de 1,4x10¹⁴ m³ [1] e o metano, um dos seus principais componentes, pode ser empregado nas seguintes reações de interesse industrial:



Enquanto a reforma a vapor (reação 1) é mais utilizada para a produção de hidrogênio, a reforma do metano com dióxido de carbono (reação 3) produz uma razão H₂/CO

mais adequada para a produção de metanol, ácido acético e hidrocarbonetos. Metais não nobres como ferro, cobalto, níquel e metais nobres como ródio, rutênio, paládio, irídio e platina sobre vários suportes são normalmente usados na reação de reforma do metano com CO₂.

Rostrup-Nielsen e Hansen [2] compararam catalisadores de Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, e Pt em diferentes suportes. Eles observaram que ródio e rutênio mostraram atividade e seletividade maiores do que os demais catalisadores. Erdöhelyi et al. [3] também mostraram que catalisadores de Rh são muito ativos para a reforma do metano com CO₂.

Bhat e Sachtler [4] estudaram a atividade do Rh em suportes de SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ e nas zeólitas NaY e

NaZSM-5, mostrando que as zeólitas apresentaram maior estabilidade do que os suportes amorfos, não apresentando nenhuma desativação durante um longo período de reação.

Nos dados de atividade para a reforma do metano com CO₂ sobre catalisadores a base de Rh ou Ru, apresentados na literatura [2-4], verifica-se grandes variações nos valores de TOF entre os diferentes trabalhos, embora as condições experimentais adotadas não sejam muito diferentes. Recentemente demonstrou-se para os catalisadores a base de Ru, que a grande variação nos valores de TOF encontrados deve-se principalmente ao fato da reação de reforma do metano com CO₂ estar acoplada as reações de hidrogenação do CO [7,8]. Sendo os catalisadores de Ru muito ativos para reação de hidrogenação do CO, os valores de TOF para reação de reforma tornam-se extremamente sensíveis ao grau de conversão.

Neste trabalho, tem-se como objetivo determinar a atividade para a reação de reforma do metano com CO₂ e a influência da reação de hidrogenação do CO sobre a atividade usando catalisadores de ródio suportados em diferentes suportes.

Experimental

Os catalisadores Rh/NaY e Rh/NaMOR [5] foram preparados por troca iônica. O procedimento envolveu a adição lenta de uma solução de [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂ (0,003 mol/L) em uma suspensão aquosa (3g/L) de NaY sob agitação e aquecimento a 353 K durante 12 h. Em seguida, a amostra foi deixada sob agitação por mais 60 horas a temperatura ambiente. A amostra foi filtrada, lavada com água deionizada e seca em dessecador a vácuo. Considerando-se que as espécies e dispersão de Rh quando suportados em NaY são fortemente dependentes do método de preparação [10], os catalisadores foram ativados por diferentes métodos. O método A consistiu em submeter os precursores em fluxo de 100 ml/min de O₂ puro, desde a temperatura ambiente até 653 K ou 773 K, com velocidade de aquecimento de 2 K/min, mantendo-se nesta temperatura final por duas horas. Resfriados neste fluxo foram então reaquecidos sob fluxo de 100 ml/min de H₂ puro desde a temperatura ambiente até 673 K, permanecendo por 2 h nesta temperatura. O método B consistiu em aquecer o precursor em mistura reacional (20:20:60) ml/min de (CH₄:CO₂:N₂) desde a temperatura ambiente até a temperatura de reação, com uma velocidade de aquecimento de 2 K/min. O método D consistiu em tratamento similar ao método A, seguido da neutralização em solução aquosa de NaOH após a ativação em H₂. Estas amostras neutralizadas foram denominadas Rh^N/suporte-D.

Os catalisadores de ródio suportados em óxidos (Al₂O₃ e Nb₂O₅), os quais foram preparados por impregnação com solução aquosa de RhCl₃·2H₂O, após impregnação, foram

submetidos a ativação inicialmente através do método A. Posteriormente, foram submetidos sob fluxo total de 100 ml/min de H₂/H₂O/He (5 : 2,6 : 92,4) desde a temperatura ambiente até 973 K, com velocidade de aquecimento de 2 K/min, permanecendo neste fluxo e temperatura final por duas horas. As amostras foram então purgadas em igual fluxo de He. Este tratamento foi denominado de método C.

O conteúdo de ródio nos catalisadores foi determinado por ICP (Espectrometria de emissão atômica por plasma induzido).

Os catalisadores foram submetidos à dessorção de hidrogênio com temperatura programada (TPD-H₂) para medida de dispersão metálica, utilizando o equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705. Após a ativação as amostras foram expostas a uma mistura H₂/Ar com 5% em vol. de H₂ e purgadas em Ar com um fluxo de 20 ml/min. Em seguida as amostras foram resfriadas a 253 K e então aquecidas da temperatura de 253 a 873 K a uma velocidade de 10 K/min.

Os catalisadores após uso em reação foram submetidos a ensaios de RMN ²⁹Si, utilizando o equipamento Varian Unity Plus 400 MHz operando a 9,4 T usando rotor spinning de 7mm de diâmetro a 5 kHz. O deslocamento químico foi obtido em relação ao tetrametilsilano (TMS) ajustado ao sinal ²⁹Si a -91,5 ppm da caulinita. A precisão do cálculo da razão Si/Al que envolveu a integração de curvas Gaussianas foi de 95%.

A cristalinidade dos catalisadores Rh/NaY foi determinada por difração de raios-X. As amostras foram coletadas com radiação CuKα, num difratômetro Rigaku-Denki com ângulo rotatório com I=40 mA e V=140 V.

Os testes de atividade catalítica foram realizados com massas de 50 a 200 mg de catalisador em reator tubular de quartzo de fluxo contínuo. As vazões totais de alimentação do reator variaram entre 100 e 400 ml/min. A composição da alimentação foi de 20:20:60 (CH₄:CO₂:N₂) para uma vazão total de 100 ml/min sendo que para as demais vazões as composições CH₄, CO₂ e N₂ foram proporcionais a esses valores. As medidas de atividade catalítica foram realizadas nas temperaturas de 723, 773, 873 e 973 K. Os efluentes do reator foram analisados utilizando dois cromatógrafos Varian 3400 com detectores TCD. Em um cromatógrafo foi usado He e em outro N₂ como gases de arraste. Os valores de TOF foram determinados em diferentes conversões de CH₄, obtidos através da variação do fluxo total de alimentação do reator.

Resultados e Discussão

Na tabela 1 estão apresentados os resultados de cristalinidade relativa dos catalisadores de Rh/NaY tratada por diferentes métodos de ativação e após o uso em reação.

Os resultados da razão hidrogênio/metal (H/M) obtidos por TPD-H₂ para os catalisadores estudados estão apresentados na Tabela 2.

O catalisador de 3%Rh/Nb₂O₅^{vap}-C apresentou uma baixa razão H/Rh de 0,10, o mesmo ocorrendo com a amostra 1%Rh/Nb₂O₅^{vap}-C (H/Rh= 0,12). O catalisador 1%Rh/Al₂O₃^{vap}-C apresentou uma razão H/Rh= 0,40, similar ao encontrado anteriormente por Ferreira-Aparício [6]. Com a finalidade da remoção do Cl residual, os catalisadores suportados em sólidos amorfos foram submetidos previamente ao tratamento com vapor e H₂ a 773 K. A baixa dispersão encontrada para os catalisadores suportados em Nb₂O₅ está consistente com dados da literatura [9] para metais suportados em Nb₂O₅ quando reduzidos à alta temperatura 773 K.

Tabela 1. Cristalinidade relativa para as amostras Rh suportados em NaY.

Catalisador	Procedimento de ativação	Crist. % (*)
[Rh(NH ₃) ₅ OH]/NaY		100
Rh/NaY-B	N ₂ /CO ₂ /CH ₄ ; T _{amb} → 773 K (2K/min); reação 973 K	91
Rh ^N /NaY-D	O ₂ 653 K (2h); H ₂ 673 K (2h); resfr., neutraliz., reação 973 K	96
Rh/NaY ^{vap} -A-773 K	O ₂ 773 K (2h); H ₂ (673 K) (2h); (H ₂ :H ₂ O:He) 973K; reação 973 K	85
Rh/NaY-A-653 K	O ₂ 653 K (2h); H ₂ (673 K) (2h); reação 973 K	89
Rh/NaY-A-773 K	O ₂ 773 K (2h); H ₂ (673 K) (2h); reação 973 K	87

(*) Crist- Cristalinidade relativa ao suporte NaY.

Rh/NaY-A apresentou uma alta razão H/Rh= 1,0 ao contrário da Rh/NaMOR-A (H/Rh= 0,21). Considerando que a grande diferença destes suportes é a estrutura dos canais e levando-se em conta que a mordentia apresenta um sistema de canais unidirecional, é razoável supor que a aglomeração do Rh observada para Rh/MOR-A deva-se ao processo de difusão dos produtos do precursor [Rh(NH₃)₅H₂O]³⁺ [5].

Os catalisadores de Rh quando suportados em zeólitas, sofrem uma parcial desaluminização quando submetidos às condições de reação. Na Figura 1 estão apresentados os espectros obtidos por RMN e a razão Si/Al para os catalisadores de Rh suportados na NaY ativado por diferentes métodos.

Tabela 2. Razão H/M e razão Si/Al.

Catalisador	H/M (DTP-H ₂)	Si/Al (RMN)
3%Rh/NaMOR-A-653K (*)	0,21	9,0
3%Rh/NaY-A-653K (*)	1,00	2,8
3%Rh/NaY-A-773K (*)	0,98	2,7
3%Rh ^N /NaY-D	0,90	2,6
3%Rh/NaY-B	0,18	3,0
1%Rh/Al ₂ O ₃ ^{vap} -C	0,40	---
3%Rh/Nb ₂ O ₅ ^{vap} -C	0,10	---
1%Rh/Nb ₂ O ₅ ^{vap} -C	0,12	---
3%Ru/NaY-B [7]	0,53	---
1%Ru/Al ₂ O ₃ [8]	0,33	---

(*) temperatura de tratamento em O₂

O grau de desaluminização e a dispersão do Rh são fortemente dependentes das condições de ativação do catalisador. A zeólita NaY original apresenta uma razão Si/Al= 2,6. O catalisador 3%Rh/NaY-A que foi ativado em O₂ 653 K e H₂ 773 K, após o uso em reação mostrou uma razão Si/Al= 2,8 e alta dispersão do Rh (H/Rh= 0,98). Este catalisador apresentou menor desaluminização do que o 3%Rh/NaY-B que foi ativado diretamente nas condições de reação e que obteve uma razão Si/Al= 3,0. As análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão, revelam que as partículas de Rh estão ocultas nos cristais de zeólita [4]. Conforme demonstrado em trabalhos anteriores [4, 7], durante a redução dos cátions de Rh, tem-se a formação de prótons. A presença destes prótons torna a estrutura da zeólita NaY instável nas condições de reação, ocorrendo assim uma desaluminização. Durante a desaluminização são criados vazios nos cristais da NaY, onde as partículas do metal se aglomeram. Desta forma, quanto maior o grau de desaluminização menor a dispersão do metal no catalisador após o uso. A desaluminização pode ser evitada através da neutralização dos prótons gerados durante a ativação do catalisador como o que ocorreu para amostra Rh^N/NaY-D e que apresentou uma razão Si/Al= 2,6.

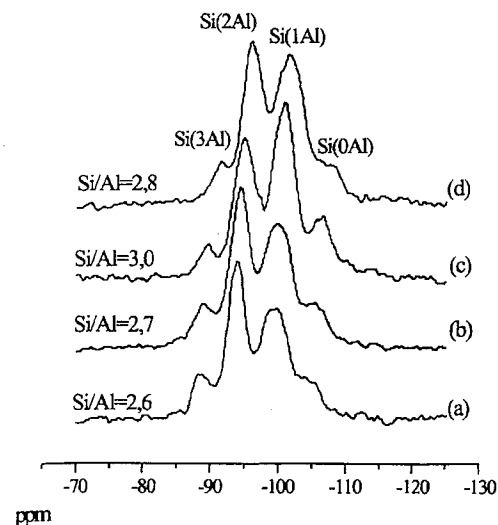


Figura 1. RMN ²⁹Si das amostras (a) NaY; (b) 3%Rh/NaY ativada em He; (c) 3%Rh/NaY-B e (d) 3%Rh/NaY-A

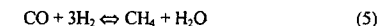
Da mesma forma que o catalisador 3%Rh/NaY-A, Rh/NaMOR-A sofre uma desaluminização com um aumento da razão Si/Al de 8,0 (para NaMOR original), para 9,0.

É interessante observar que os catalisadores de Rh em zeólita tratados em O₂ mostraram-se mais dispersos com menor grau de desaluminização do que as amostras quando ativadas diretamente nas condições de reação, como pode ser observado na Tabela 2 para os catalisadores Rh/NaY-A e Rh/NaY-B. Com o aumento da temperatura de tratamento em O₂, verifica-se um aumento da estabilidade da zeólita NaY quando submetido às condições de reação. Conforme demonstrado anteriormente, com o aumento da temperatura de tratamento térmico em O₂, tem-se um aumento de espécies de Rh¹³ que migram para as pequenas cavidades e prismas hexagonais da estrutura NaY [10].

Altas variações da atividade em termos de TOF para a reação de reforma com CO₂ na temperatura de 723 K quando se tem pequenas variações de conversão de metano, foram anteriormente observadas para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/NaY [7, 8] onde foram considerados que na temperatura de 723 K a reação reversa do deslocamento da água (reação 4) esteja em equilíbrio e que a resistência a transferência de calor e massa estejam minimizadas.



Diante dessas considerações, foi observado que a variação nos valores de TOF deve-se ao fato do Ru promover a reação de hidrogenação do CO para formar metano, conforme a reação:



Dessa forma, os valores de TOF observados poderiam ser extremamente sensíveis às pressões de CO e H₂ e consequentemente sensíveis às variações do grau de conversão de metano. Diante disso, pode-se dizer que o valor de TOF observado a 723 K é o resultado da influência das reações de reforma do metano e da hidrogenação do CO e assim seu valor pode ser aproximado pela seguinte expressão:

$$\text{TOF}_{\text{Obs}} = \text{TOF}_{\text{Ref}} - \text{TOF}_{\text{Hid}} = \text{TOF}_{\text{Ref}} - k_r P_{\text{H}_2}^5 P_{\text{CO}}^6 \quad (6)$$

Onde:

TOF_{Obs} = TOF observado;

TOF_{Ref} = TOF da reação de reforma;

TOF_{Hid} = TOF da reação de hidrogenação de CO;

k_r = constante de velocidade para a reação de hidrogenação de CO;

P_{CO} e P_{H₂} = pressões parciais de CO e H₂, respectivamente;

δ e γ = parâmetros cinéticos;

Os valores de TOF_{CO} quando correlacionados com o produto P_{H₂}^δ P_{CO}^γ para os diferentes catalisadores de Rh em estudo, resultam em uma correlação linear, conforme apresentado na Figura 2.

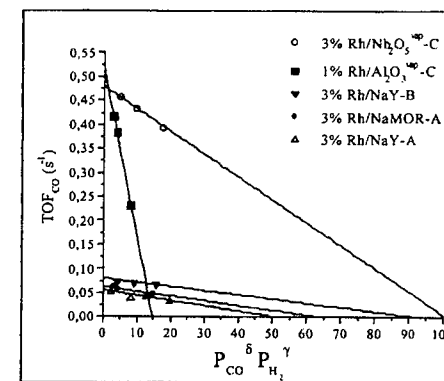


Figura 2. TOF_{CO} em função de P_{H₂}^δ P_{CO}^γ a 723 K

Na tabela 3 estão apresentados os valores dos parâmetros cinéticos para a hidrogenação do CO, obtidos a partir do ajuste não linear dos valores de TOF segundo a equação 6 e os valores de atividade para a reação de reforma do metano, expresso em relação a formação de CO (TOF_{Ref} CO). Nesta tabela estão também apresentados os

parâmetros cinéticos para os catalisadores de Ru suportados na NaY [7].

Verifica-se que os catalisadores de Rh quando suportados em óxidos Al_2O_3 e Nb_2O_5 amorfos apresentam uma atividade para reação de reforma (TOF_{ref}) aproximadamente dez vezes maior do que quando suportados em zeólitas.

Comportamento similar também foi observado para os catalisadores de Ru [7]. A influência do suporte na atividade do Rh ou Ru tem sido demonstrada em diversos trabalhos [5,6,7,8], embora a ordem de atividade para estes metais tenham sido diferentes. Considerando-se que modificações eletrônicas do Rh quando suportado em alumina não devam ser esperadas, a maior atividade observada para este catalisador sugere a participação da superfície da alumina na ativação dos reagentes. Ferreira-Aparicio et al. [6], quando utilizaram um catalisador Rh/SiO₂ com composição de alimentação do reator similar ao deste trabalho e temperatura de 723 K, obteve o valor de $TOF_{CH_4} = 0,1 s^{-1}$. Este valor é similar aos obtidos para os catalisadores de Rh suportados em zeólitas. Considerando-se a característica inerte do suporte SiO₂, estes resultados sugerem que provavelmente a reação de reforma sobre os catalisadores suportados em zeólita ocorra de forma similar ao catalisador de Rh/SiO₂, onde o suporte não exerce nenhuma influência na ativação dos reagentes e também não apresenta interação com o metal. Desta forma, a reação de reforma ocorre exclusivamente na superfície do metal quando suportado na zeólita.

Tabela 3. Dados cinéticos para os catalisadores a 723 K

Catalisador	TOF_{ref} CO(s^{-1})	k_c ($torr^{-(\delta-\gamma)}s^{-1}$)	δ	γ
3%Rh/NaMOR-A	0,062	0,000965	0,94	0,2
3%Rh/NaY-A	0,055	0,00107	0,81	0,2
3%Rh/NaY-B	0,080	0,000863	0,94	0,25
3%Rh ^N /NaY-D	0,042	0,001	0,80	0,2
1%Rh/ $Al_2O_3^{vap}$ -C	0,52	0,0353	0,12	0,81
3%Rh/ $Nb_2O_5^{vap}$ -C	0,48	0,00475	0,71	0,25
3%Ru/NaY-B[7]	0,65	0,0175	-0,55	1,7
3%Ru ^N /NaY-B[7]	0,28	0,0065	-0,55	1,7
1%Ru/ Al_2O_3 [6]	3,5	0,087	-0,6	1,7

Os catalisadores de Rh suportados em zeólitas apresentaram uma baixa atividade hydrogenante quando comparados com Rh/ Al_2O_3 . A razão das constantes de velocidade para hidrogenação dos catalisadores quando suportados em alumina e zeólita, foi de $k_c(Al_2O_3)/k_c(zeólita) = 33$. O interessante que o Rh quando

suportado em Nb_2O_5 , apresentou alta atividade para reação de reforma do metano e um valor similar de atividade encontrado para o catalisador quando suportados em alumina, porém o catalisador Rh/ Nb_2O_5 apresentou uma baixa atividade para a reação de hidrogenação do CO, a qual esta próxima à atividade apresentada pelos catalisadores suportados em zeólita. Estes resultados sugerem que diferentes mecanismos de ativação dos reagentes podem ocorrer entre os catalisadores suportados em Nb_2O_5 e Al_2O_3 .

Observa-se pela Tabela 3 que para a reação de reforma os catalisadores a base de Ru são mais ativos que os catalisadores a base de Rh. As razões de atividade entre estes catalisadores foram fortemente dependentes do tipo de suporte empregado. Os catalisadores de Ru e Rh neutralizados, apresentaram valores de TOF_{ref} de 0,28 e 0,042 s^{-1} , respectivamente. Os catalisadores de Ru são também mais ativos que os catalisadores de Rh para reação de hidrogenação. O catalisador de Ru^N/NaY e Rh^N/NaY apresentaram valores da constante de velocidade de hidrogenação (k) iguais a 0,0065 e 0,001 ($torr^{-(\delta-\gamma)}s^{-1}$), respectivamente. Embora os catalisadores de Ru seja muito mais ativos que os catalisador de Rh para reação de reforma, os catalisadores de Ru são também para hidrogenação. Estes resultados sugerem que dependendo das condições de medida de atividade, uma inversão da ordem de atividade podem ocorrer devido ao acoplamento das reações de reforma e hidrogenação. Outro aspecto interessante aos catalisadores de Rh e Ru é com relação à dependência da velocidade da reação de hidrogenação do CO (r_{CO}) em relação às concentrações de H₂ e CO. Para os catalisadores de Rh, r_{CO} foi diretamente proporcional a pressão de CO, enquanto que para os catalisadores de Ru foi inversamente proporcional. Estes resultados estão consistentes com a maior força de interação do Ru-CO em relação a Rh-CO.

As amostras de Rh/NaMOR-A e Rh/NaY-B que obtiveram baixa dispersão com razões H/Rh de 0,21 e 0,18 respectivamente, apresentaram alta estabilidade com o tempo de reação e foram similares as amostras com alta dispersão Rh/NaY-A. Os catalisadores de Rh/NaY independentes do grau de dispersão, foram estáveis por um período de 300 horas. Nos catalisadores de Rh suportados em alumina, a estabilidade foi fortemente influenciada pela dispersão de Rh, onde os catalisadores de Rh/ Al_2O_3 com alta dispersão são estáveis (H/Rh= 0,40) e os catalisadores com baixa dispersão (H/Rh= 0,15) apresentam uma forte desativação. Os catalisadores de Rh/SiO₂ apresentam uma forte desativação quando comparados com os catalisadores suportados em Al_2O_3 . A maior estabilidade para os catalisadores de Ru/ Al_2O_3 com alta dispersão de Ru, quando comparado com os catalisadores de Ru/SiO₂, foi atribuído a participação de grupos hidroxila da superfície da alumina onde na ativação do CO₂, produziram formiato como intermediário o qual se decompôs para formação de CO. Em relação aos

catalisadores de Rh/SiO₂, a ativação de ambos reagentes ocorreu sobre as partículas metálicas levando ao acúmulo de espécies de carbono adsorvidas. Estas espécies foram formadas a partir da ativação do metano, impedindo assim, a ativação do CO₂ e conduzindo a uma desativação do catalisador [11].

Com base nesses resultados e considerando que os resultados de atividade obtidos sugerem a não influência do suporte zeólita na reação de reforma, era de se esperar que o comportamento de baixa estabilidade dos catalisadores de Rh/zeólita fosse similar a Rh/SiO₂. Porém a alta estabilidade encontrada para os catalisadores quando suportados em zeólita, sugerem que a estrutura micro porosa da zeólita proporciona efeitos geométricos que inibem a formação de coque e desativação do catalisador. O catalisador Rh/ Nb_2O_5 com baixa dispersão de Rh (H/Rh= 0,10) foi estável nas condições de reação adotadas. Resultados da literatura mostram que metais suportados em Nb_2O_5 , quando ativados a alta temperatura de 773 K, apresentam uma forte supressão da quimissorção de H₂, atribuído ao recobrimento parcial do metal pelo suporte [9]. A alta estabilidade obtida com o catalisador de Rh/ Nb_2O_5 , está consistente com a presença de efeitos geométricos, causados pelo recobrimento parcial do Rh pelo suporte.

Conclusões

A atividade em termos de TOF para os catalisadores de Rh suportados foi dependente do grau de conversão do CH₄. Essa dependência foi atribuída ao acoplamento da reação de reforma do metano com a reação de hidrogenação do CO.

A atividade e a estabilidade para as reações de reforma do CH₄ e hidrogenação do CO foram fortemente dependentes do tipo de suporte empregado. Os catalisadores de Rh suportados em zeólita apresentaram baixa atividade para a reação de reforma e hidrogenação do CO em relação ao catalisador suportado em Al_2O_3 .

Independente do grau de dispersão de Rh, os catalisadores suportados em zeólitas apresentaram alta estabilidade com o tempo em reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Anuário Estatístico da Agência Nacional de Petróleo, Brasil, 1998.
- J. R. Rostrup-Nielsen; J. H. B. Hansen, *J. Catal.*, **1993**, *144*, 38-49.

- A. Erdohelyi; J. Cserényi; F. Solymosy, *J. Catal.*, **1994**, *141*, 287-295.
- R. N. Bhat; W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *150*, 279-296.
- A. C. S. F. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- P. Ferreira-Aparicio; M. Fernandez-Garcia; A. Guerreiro-Ruiz; I. Rodriguez-Ramos, *J. Catal.*, **2000**, *190*, 296.
- U. L. Portugal Jr.; C.M.P. Marques; E.C.C. Araujo; E.V. Morales; M. V. Giotto, *J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, *193*, 173-183.
- M.C.J. Bradford; M. A. Vannice, *J. Catal.* **1999**, *183*, 69-75.
- S. Ito; T. Fujimori; K. Nagashima; K. Yuzaki, K. Kunimori, *Cat. Today*, **2000**, *57*, 247-254.
- D. C. Tomczack; G. D. Lei; V. Schünemann; H. Treviño; W. M. H. Sachtler, *Microporous Materials*, **1996**, *5*, 263-278.
- P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J. A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal.* **2000**, *202*, 183-196.



Hidrogenación de Nitrobenzono sobre Catalizadores de Pt Soportados sobre Diferentes Tipos de Carbones Activados

I. M. Julieta Vilella¹, Sergio R. de Miguel¹, Concepción Salinas-Martínez de Lecea², Angel Linares-Solano² y Osvaldo A. Scelza^{1*}

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral)-CONICET, Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.

e-mail: oascalza@fiqus.unl.edu.ar

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Apartado 99-E, Alicante, España.

Resumo - Abstract

El presente trabajo consistió en encontrar las condiciones óptimas de impregnación de un fieltro de carbón activado (FCA) con solución acuosa de ácido cloroplatinico, para obtener catalizadores de Pt/FCA. Así, se analizaron los efectos de diversas variables tales como relación de masa de FCA/volumen de solución impregnante, velocidad de agitación durante la impregnación y efecto del pre-mojado del soporte. Utilizando estas condiciones óptimas se estudió la incidencia del tiempo de impregnación sobre la actividad hidrogenante del Pt soportado sobre FCA purificado y funcionalizado con diferentes agentes (ácido nítrico y peróxido de hidrógeno). Asimismo se analizó la incidencia de la temperatura de reducción previa sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de nitrobenzono en fase líquida. Los resultados obtenidos mostraron que dicha actividad era superior a bajas temperatura de reducción (25-50°C) que a altas temperaturas (100°C), en contraste con lo observado en carbones pulverulentos.

This work aimed to find optimal impregnation conditions for activated carbon felts (ACF) with an aqueous hexachloroplatinic acid solution so as to obtain Pt/ACF catalysts. The effects of several variables such as ACF mass/impregnating solution volume ratio, the stirring rate during impregnation and the effect of the pre-wetting the support were analysed. By using these conditions, the incidence of the impregnation time over the nitrobenzene hydrogenation rate was studied with Pt supported on both purified and functionalized ACF with nitric acid and hydrogen peroxide. Besides, the incidence of the previous reduction temperature over the catalytic activity in the nitrobenzene hydrogenation was studied. Results show that the lower the reduction temperatures (25-50°C), the higher the catalytic activity. This behaviour is opposite to that observed for granular carbons.

Introducción

La utilización de fibras, telas y fieltros de carbón activado como soportes de metales constituye un área novedosa ya que aparece como altamente promisorio teniendo en cuenta las características y propiedades de esos materiales (1). En efecto, éstos poseen ventajas importantes respecto a los tradicionales carbones pulverulentos tales como: mayor superficie aparente y capacidad de adsorción, distribución uniforme de microporosidad y baja resistencia hidrodinámica como características más sobresalientes (1-3). Las aplicaciones de estos nuevos materiales están relacionadas con la

adsorción de gases (4), retención de contaminantes (5) y soportes de catalizadores (6-7). Es de notar que la literatura no ha reportado prácticamente estudios sobre la etapa de deposición de precursores metálicos sobre éstos materiales para su uso como catalizadores. Los numerosos estudios realizados sobre carbones pulverulentos indican que las propiedades catalíticas de los metales quedan definidas no sólo por las características texturales sino también por las propiedades superficiales, las que se pueden modificar mediante diferentes pretratamientos (funcionalización u oxidación superficial). La dispersión y localización de las partículas metálicas son factores de importancia en la actividad catalítica (8). Estas

características pueden depender además de las condiciones de deposición utilizadas para el precursor metálico.

El trabajo realizado consistió en analizar el efecto del tiempo de impregnación sobre las propiedades catalíticas de catalizadores de Pt soportados sobre fieltro de carbón activado (FCA) purificado y funcionalizado con distintos agentes oxidantes: ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Asimismo se estudió el efecto de la temperatura de reducción en la actividad catalítica para la hidrogenación de nitrobenzono en fase líquida.

Experimental

Se utilizó como soporte un fieltro de carbón activado derivado de fibra fenólica (ACN 210-15-AC) con una superficie específica de $1661 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volumen de poros de $0.59 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y tamaño medio de microporos entre 6 y 8 Å (valores obtenidos a partir de experimentos de adsorción de nitrógeno y CO_2) y con un contenido de impurezas igual a 1.5 %. Este material fue purificado a los fines de eliminar las impurezas inorgánicas mediante tratamientos sucesivos con soluciones acuosas (10 % en peso) de HCl, HNO_3 y HF a temperatura ambiente durante 48 h. Después del tratamiento con HF el carbón fue lavado con agua deionizada hasta un pH final neutro. Luego fue secado a 120°C. El fieltro tratado con ácidos fue sometido a un tratamiento térmico con $5 \text{ ml H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ a 850°C durante 8 h para eliminar los compuestos sulfurados. Esta muestra fue denominada FCA-P. Dos fracciones de esta muestra purificada fueron sometidas a tratamientos de funcionalización, una de ellas con HNO_3 (10% en peso) obteniéndose la muestra FCA-P-N, y la otra con H_2O_2 (10% en peso) para obtener la muestra FCA-P-H. Estos tratamientos fueron realizados a temperatura ambiente durante 48 h, al cabo de los cuales los carbones funcionalizados fueron secados a 120°C.

La química superficial de las diferentes muestras de carbón activado se determinó mediante experimentos de desorción a temperatura programada (DTP), los que fueron llevados a cabo en un reactor de flujo diferencial acoplado a un espectrómetro de masas.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación de los diferentes fieltros con una solución acuosa de H_2PtCl_6 . El contenido de Pt en todas las muestras fue del 1 %. Antes de la impregnación se realizó un premojado de las muestras de soporte en agua, previo desgasado a alto vacío (10^{-4} torr). Las condiciones de impregnación fueron ajustadas de modo tal de obtener una deposición uniforme del metal. Así, las condiciones óptimas fueron: velocidad de agitación durante la impregnación = 1400 rpm, relación volumen solución de impregnación/masa soporte = 50 ml g^{-1} . Usando estas condiciones se estudió la incidencia del tiempo de impregnación, el cual fue variado entre 0.5 y 12 h. Después de la impregnación las muestras fueron secadas a 110°C, y luego reducidas en H_2 durante 3 h a tres diferentes temperaturas: 25, 50 y 100°C, previo a la

reacción de hidrogenación de nitrobenzono en fase líquida. Esta reacción fue llevada a cabo en un reactor discontinuo a 1 atm y 25°C, utilizando etanol como solvente y una velocidad de agitación de 1400 rpm, condición en la cual se asegura que no existen resistencias a la transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido. La velocidad de reacción fue medida a través del consumo de H_2 . En todos los ensayos se usó 0.02 g de catalizador, un volumen de nitrobenzono de 25 µl y un volumen de etanol de 25 ml.

Las muestras de catalizadores fueron evaluadas en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH) en fase gas como una medida de la dispersión de la fase metálica. Dicha reacción fue realizada a 300°C en un reactor de flujo diferencial usando una mezcla gaseosa de H_2/CH (relación molar $\text{H}_2/\text{CH} = 26$) y un flujo volumétrico de $6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. La masa de muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 5 %. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa.

Algunas muestras de Pt/FCA fueron caracterizadas mediante XPS en un espectrómetro VG-Microtech Multilab acoplado con una fuente $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV). Las medidas se llevaron a cabo sobre las muestras secas y sobre las muestras previamente tratadas "in situ" con H_2 a 350°C. La cámara de análisis fue mantenida a 10^{-10} mB durante la adquisición de datos. Las áreas de los picos se estimaron calculando la integral de cada pico mediante deconvolución usando un programa propio del espectrómetro. Las energías de enlaces (BE) fueron referidas al pico C1s (284.6 eV).

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra los valores de las propiedades texturales de los diferentes soportes después de los tratamientos de purificación y funcionalización. Puede observarse que la funcionalización con HNO_3 y con H_2O_2 no producen modificaciones importantes de las propiedades texturales con respecto al soporte purificado.

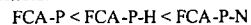
Tabla 1. Propiedades texturales de los diferentes soportes.

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{\text{mesop.}}, \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{\text{microp.}}, \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
FCA-P	1442	60	0.596
FCA-P-H	1405	54	0.583
FCA-P-N	1390	45	0.580

Los experimentos de desorción a temperatura programada pueden usarse para caracterizar los grupos oxidados superficiales de los soportes carbonosos. Los diferentes tratamientos de funcionalización conducen a la formación de diferentes grupos superficiales ácidos: grupos ácidos fuertes (carboxilos, anhídridos) y débiles (lactonas, fenoles y carbonilos) (9). Durante los experimentos de DTP, los grupos ácidos más fuertes

conducen a la desorción de CO₂ a bajas temperaturas, mientras que los grupos ácidos débiles producen una desorción de CO a altas temperaturas (10).

La Tabla 2 muestra las cantidades desorbidas de CO y CO₂ (calculadas por integración de los correspondientes perfiles de DTP) para los diferentes fieltros. El fieltro purificado (FCA-P) muestra muy pequeñas cantidades de ambos compuestos, ya que este soporte fue sometido a un tratamiento con H₂ a 850°C (antes del experimento con DTP). Las cantidades totales de CO₂ y CO desorbidos aumentan con el tratamiento de funcionalización según la siguiente tendencia:



De estos resultados puede concluirse que el tratamiento de funcionalización con H₂O₂ produce un incremento moderado de grupos ácidos fuertes y débiles, mientras que este fenómeno es mucho más pronunciado cuando la funcionalización se realiza con HNO₃ que produce una mayor oxidación de la superficie del soporte.

Tabla 2. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los experimentos de DTP.

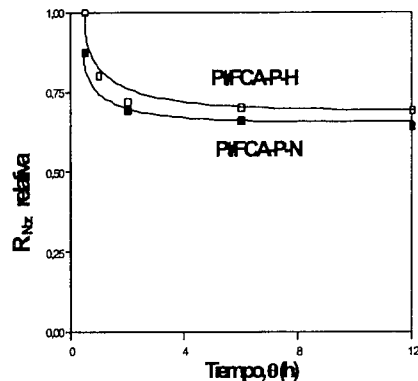
Muestra	CO _{des.} , μmol g ⁻¹	CO ₂ des., μmol g ⁻¹
FCA-P	59.6	48.2
FCA-P-H	321.2	150.3
FCA-P-N	543.1	235.6

Durante la preparación de los catalizadores, el tiempo de impregnación resultó ser una variable importante. En efecto, en la Figura 1, donde se muestra el efecto del tiempo de impregnación sobre la actividad en la reacción de hidrogenación de nitrobenzenceno en fase líquida para los catalizadores preparados sobre distintos fieltros, se observa que el tratamiento de funcionalización del fieltro con H₂O₂ conduce a catalizadores algo más activos que los funcionalizados con HNO₃, para un mismo tiempo de impregnación. Además puede observarse en dicha figura que la actividad catalítica de hidrogenación de nitrobenzenceno es mayor a bajos tiempos de impregnación (0.5 h). La variación de la actividad catalítica no puede ser relacionada con la fracción de Pt depositada, ya que las medidas realizadas (mediante análisis químico) muestran que a los treinta minutos de impregnación, la cantidad de Pt depositado supera el 97%, y alcanza valores muy próximos al 100% para mayores tiempos de impregnación.

Otro factor a considerar para explicar el comportamiento observado está vinculado con la dispersión del metal. En tal sentido, los resultados de deshidrogenación de ciclohexano a 300°C pueden ser tomados como una medida de la dispersión metálica, teniendo en cuenta el carácter insensible de esta reacción. Los resultados obtenidos (Figura 2) mostraron sólo un leve incremento de

la velocidad de deshidrogenación de ciclohexano con el tiempo de impregnación para todas

Figura 1. Velocidad de hidrogenación de nitrobenzenceno a tiempo θ relativa a la velocidad de hidrogenación para Pt/FCA-PH a 0.5 h de tiempo de impregnación. las series. Es de notar que la tendencia observada en cuanto a velocidad de deshidrogenación de ciclohexano



es coincidente con lo encontrado para la hidrogenación de nitrobenzenceno, es decir:

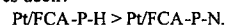
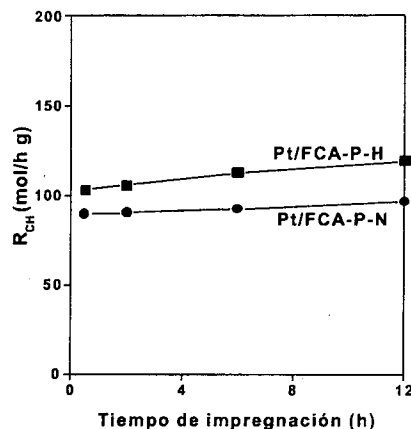


Figura 2: Efecto del tiempo de impregnación sobre la velocidad de deshidrogenación de ciclohexano.

El diferente comportamiento de los catalizadores a



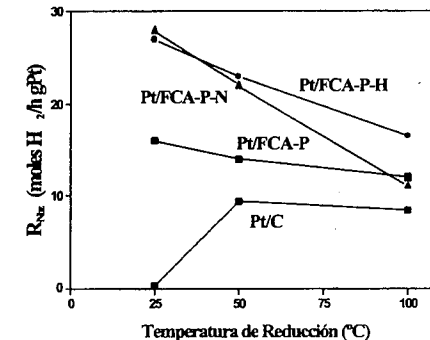
distintos tiempos de impregnación en la hidrogenación de nitrobenzenceno respecto de la deshidrogenación de ciclohexano, podría explicarse teniendo en cuenta el tamaño medio de microporos del fieltro, que el tamaño de la molécula de nitrobenzenceno (ca. 6.2 Å) es mayor que la de ciclohexano (ca. 4.9 Å), como así también por la mayor difusividad del CH en fase gas (del orden de 1 cm² s⁻¹) con respecto a la del nitrobenzenceno en fase líquida (del orden de 10⁻⁶ cm² s⁻¹). Además, a bajos tiempos de impregnación (0.5 h), el Pt se depositaría principalmente en el exterior de las fibras sin acceder a los poros más pequeños e internos, mientras que a altos tiempos de impregnación parece depositarse en el interior de los poros pequeños, lo cual conduciría a una inaccesibilidad de una fracción del metal para una molécula más grande como la del nitrobenzenceno.

A partir de la caracterización de los diferentes catalizadores reducidos mediante la técnica de XPS, se pudieron obtener los valores de las relaciones atómicas superficiales entre el Pt y el C (I_{Pt}/I_C), los cuales pueden ser considerados como una medida comparativa de la dispersión metálica. Las dispersiones metálicas obtenidas por medidas de XPS fueron cualitativamente similares a las encontradas por el método indirecto de deshidrogenación de ciclohexano, mostrando la siguiente tendencia:



A fin de estudiar la influencia de la temperatura de reducción de los catalizadores de Pt soportados sobre los tres fieltros comparados con Pt soportado sobre un carbón pulverulento (GA160 de Carbonac S.A., S_{BET}= 980 m² g⁻¹ previamente purificado), se encararon experimentos de hidrogenación de nitrobenzenceno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. Puede observarse que la actividad en hidrogenación de nitrobenzenceno disminuye a medida que aumenta la temperatura de reducción para los catalizadores soportados sobre fieltros. Esto se debería a que un tratamiento reductor a 100°C produce algún efecto de sinterización de las partículas de Pt, con la consiguiente disminución de la actividad hidrogenante (reacción insensible a la estructura). Se observa además claramente la facilidad de reducción de las especies de Pt, aún a temperaturas tan bajas como es la temperatura ambiente (25°C). Cabe consignar que los catalizadores de Pt soportados sobre carbones activados granulares no presentan actividad a 25°C (Figura 3-muestra Pt/C), mostrando una actividad hidrogenante mucho menor cuando son reducidos a 50 o a 100°C. Este efecto de la facilidad de reducción de estos catalizadores ya había sido observado por Macías-Pérez et al., quienes encontraron actividad hidrogenante en catalizadores de Pt soportados sobre telas de carbón activado reducidos a 50°C (6).

Figura 3. Efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad en hidrogenación de nitrobenzenceno.



Conclusiones

1. El tratamiento de funcionalización del FCA con H₂O₂ produce un incremento moderado de los grupos ácidos fuertes y débiles, siendo este efecto mucho más pronunciado para el soporte funcionalizado con HNO₃.
2. El uso de bajos tiempos de impregnación (30 minutos) durante la preparación de catalizadores de Pt/FCA conduce a una mayor actividad catalítica en la hidrogenación de nitrobenzenceno.
3. El metal (Pt) es reducido más fácilmente a bajas temperaturas (incluso a temperatura ambiente) cuando se encuentra depositado sobre el fieltro que cuando se lo deposita sobre carbones activados granulares.
4. Los catalizadores de Pt/FCA exhiben mayor actividad catalítica en la hidrogenación de nitrobenzenceno cuando la reducción se hace a menores temperaturas. Ésta es una ventaja apreciable con respecto a los catalizadores soportados sobre carbones granulares, los cuales son inactivos después de una reducción a temperatura ambiente.

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó con la ayuda financiera de la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Litoral en el marco del proyecto PIP 0415/98 de CONICET. Los autores agradecen la colaboración experimental del Téc. M.A. Torres.

Referencias Bibliográficas

1. J. B. Donnet, R. C. Bansal, F. Stoeckli, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker (Eds.), New York, 1990.

2. M. Suzuki, *Carbon* 1994, 32 577.
3. Y. Oren and A. Soffer, *Electrochem Acta* 1983, 29, 1649.
4. I. Mochida, T. Hirayama, S. Kisamori, S. Kawano and H. Fujitsu, *Langmuir* 1992, 8, 2291.
5. A. Oya, M. Kaimura, T. Sugo, A. Katakai, Y. Abe, T. Iizuka, A. Linares-Solano, and C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* 1994, 32, 107.
6. M.C. Macías Pérez, C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano, *Applied Catalysis. A: General* 1997, 151, 461
7. R. Fu, H. Zheng and Y. Lu, *Carbon*, 1993, 31, 1089.
8. D.J. Suh, T.-J. Park, S-K. Khim, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 1849.
9. D.J. Suh, T.-J. Park, S-K. Khim, *Carbon* 1993, 31, 427.
10. M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, H. Yamashita and M. Ampo, *Carbon* 1995, 33, 3.



Conversão de NO Usando Misturas Binárias de Vanádio Impregnadas em Carvão Activado

Sónia A. Carabineiro¹, Francisco B. Fernandes², Joaquim S. Vital¹, Ana M. Ramos¹, Isabel F. Fonseca^{1,*}

¹Departamento de Química, C.Q.F.B., ²Departamento de Ciência dos Materiais, CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2825 - 114 Monte de Caparica, Portugal. E-mail: iss@dq.fct.unl.pt

Resumo - Abstract

Realizaram-se estudos cinéticos para a reacção de conversão de NO catalisada por carvão activado impregnado com sais precursores de Cu, Fe, V e respectivas misturas bimetalicas, entre 300°C e 900°C, em sistema termogravimétrico. As misturas contendo vanádio tiveram bons efeitos sinérgicos.

A conversão de NO foi estudada usando um reactor diferencial e um GC/MS *on line*, que permitiu uma monitorização dos produtos da reacção. A presença de vanádio parece aumentar a conversão de NO.

Os ensaios de difracção de raios X *in situ* permitiram identificar as fases presentes em condições reaccionais. A capacidade dos óxidos de vanádio se fundirem e espalharem na superfície do carvão parece explicar a actividade catalítica.

The kinetics of NO with activated charcoal impregnated with Cu, Fe, V precursors and binary mixtures was studied in a temperature range between 300°C to 900°C using a microbalance. Vanadium mixtures showed to have good synergetic effects.

NO conversion was also followed using a differential reactor connected to a GC/MS apparatus allowing to follow the reaction products. The presence of vanadium on carbon surface seems to enhance NO conversion.

In situ XRD was carried out to identify the phases present during reactions. The ability of the vanadium oxides to melt and spread on the carbon surface and chemisorb the gases going through redox transference of oxygen to the carbon reactive sites seems to explain catalytic reactivity.

Introdução

A remoção de NO de gases de exaustão tem-se tornado um assunto de extrema importância nos últimos anos [1-14]. A redução catalítica de NO usando carvões como agentes redutores tem sido intensamente investigada [2-8, 10-12, 14].

A reacção C-NO depende significativamente da composição do catalisador e da natureza do carvão [8]. Os principais factores que influenciam a velocidade das reacções com o carvão são:

- a) concentração dos centros activos na superfície do carvão,
- b) cristalinidade e estrutura do carvão,
- c) difusão dos gases reagentes para os centros activos.

McKee estudou o efeito de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, como catalisadores da gaseificação do carvão com O₂, CO₂, H₂O e H₂ [15, 16], concluindo que processo catalítico envolve um ciclo de oxidação-redução. O estado de oxidação do metal determina o seu comportamento, e a capacidade do precursor ser reduzido pelo carvão a um estado de oxidação mais baixo é um factor importante [15, 16]. Igualmente a capacidade do catalisador "molhar" e se espalhar na superfície do carvão promove um maior contacto catalisador/carvão, aumentando a reactividade. [1, 15-21].

Segundo Illán-Gomez *et al.* os metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição aumentam a quimissorção de NO e têm um papel importante no ciclo redox, o qual transfere oxigénio da superfície do catalisador para a superfície do

carvão produzindo CO₂ e CO [4-8]. Este mecanismo é análogo ao que ocorre noutras reacções de gaseificação com carvão [15, 16].

Segundo Suuberg *et al.*, a temperaturas baixas, a quimissorção dissociativa de NO dá origem à formação de complexos C(O) e a decomposição destes complexos a temperaturas mais elevadas, conduz à formação de CO₂ e CO [13]. Recentemente Illán-Gomez *et al.* verificaram analisando os produtos de reacção, que a conversão de NO ocorre por três etapas distintas, consoante a temperatura [4-8]:

i) a temperaturas inferiores a 300°C, N₂ e N₂O são os únicos produtos da reacção. Não se observam produtos que contenham oxigénio, com a excepção do N₂O. O oxigénio proveniente da redução de NO é retido na superfície do catalisador/carvão. Esta etapa parece envolver uma quimissorção irreversível de NO, com retenção de oxigénio e evolução de compostos contendo azoto.

ii) a temperaturas superiores a 300°C, a concentração de N₂ continua a aumentar e observa-se o aparecimento de CO₂, ao mesmo tempo que a velocidade de redução de NO aumenta. Quanto mais activo o sistema catalítico, mais baixa é a temperatura em que se inicia a formação de CO₂. Pode observar-se um excesso de CO₂ em comparação com a quantidade de N₂, podendo tal estar relacionado com a retenção de oxigénio observada na primeira etapa.

iii) temperaturas superiores a 500°C, a formação de N₂ torna-se constante e também se observa a produção de CO. A razão CO/CO₂ aumenta com a temperatura. Os grupos oxigenados presentes na superfície de carvão decompõem-se com o aumento da temperatura, podendo haver um excesso de CO em relação à quantidade de NO reduzida. Verifica-se ainda ausência de N₂O, pois dando-se a quimissorção de NO nesta gama de temperaturas, apenas se forma N₂ (em contraste com a quimissorção dissociativa da primeira etapa, em que se produz tanto N₂ como N₂O).

Os centros activos que retêm e transferem o oxigénio para o carvão são diferentes, dependendo da natureza das espécies químicas envolvidas em cada caso [5-8].

O objectivo deste trabalho é estudar o comportamento de várias misturas binárias contendo vanádio, como catalisadores da reacção C-NO.

Experimental

Utilizou-se como suporte carvão activado comercial Charcoal Activated GR MERCK com MERCK (com um tamanho de partículas de 30 µm, 1% de cinzas e 10% de humidade). A caracterização deste carvão por adsorção de N₂ a 77K revelou uma área específica (Langmuir) de 1289

m²/g e um volume total de poros de 0.67 cm³/g e um volume de microporos de 0.22 cm³/g. Ensaios de TPD realizados mostraram que os grupos superficiais presentes eram predominantemente ácidos carboxílicos, lactonas, grupos carbonilo, quinonas e pironas.

Este carvão foi impregnado por *incipient wetness* com a soluções aquosas de acetatos de Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e V (4% em peso de metal). Também se prepararam misturas bimetalicas de vanádio com 4% de cada um dos metais. Realizaram-se estudos cinéticos a várias temperaturas, usando um sistema termogravimétrico (0.5%NO em Ar). Os estudos de conversão de NO a temperatura programada, foram realizados num reactor de leito fixo, tendo acoplado um GC/MS *on line*, equipado com uma coluna do tipo GS-Molesieve (30mx0.541mm). As amostras foram aquecidas usando programação de temperatura (2°C/min) até 950°C, numa mistura de 0.5%NO em He. Usou-se um caudal de 3.3 cm³/s e as amostras foram previamente pré-tratadas a 500°C, em He durante 30 minutos, de modo a haver decomposição do sal precursor. As fases presentes em condições reacionais foram identificadas por difracção de raios X *in situ*. Usou-se um aparelho Rigaku D/max III C com uma fonte de radiação do tipo a Cu (Kα) (50 kV, 30 mA), equipado com uma célula especial de alta temperatura. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições que os ensaios cinéticos.

Resultados e Discussão

Realizaram-se ensaios termogravimétricos a várias temperaturas com as misturas bimetalicas: V+Ba; V+Co; V+Cu; V+Fe, V+Mg; V+Mn; V+Ni; V+Pb e os respectivos sistemas monometálicos. Verificou-se que todas as misturas exibem maior actividade catalítica do que os sistemas monometálicos respectivos, e que o efeito não é apenas aditivo. No caso das misturas V+Cu e V+Fe a velocidade da reacção a 450°C e 800°C, aumenta 4 e 20 vezes, respectivamente.

As Figuras 1 e 2 representam as curvas de Arrhenius para a reacção com NO, usando como catalisadores as misturas V+Cu e V+Fe, uma vez que para estes sistemas catalíticos se obteve um efeito de cooperação mais acentuado. A energia de activação das reacções catalíticas é bastante inferior à energia de activação da reacção não catalisada, sugerindo que presença de catalisador altera o mecanismo da reacção. O aumento acentuado da actividade catalítica no caso das misturas bimetalicas, parece resultar de interacções cooperativas entre os componentes da mistura catalítica e os reagentes [19].

As Figuras 3 e 4 representam os perfis de conversão a temperatura programada para a reacção com NO. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por termogravimetria. Comparando as conversões de NO das

misturas bimetalicas com os respectivos sistemas monometálicos, observa-se que esta, no caso das misturas, é superior a temperaturas mais baixas.

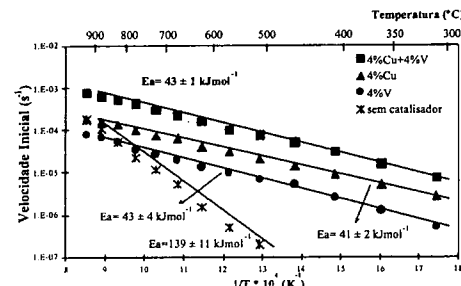


Figura 1 - Curvas de Arrhenius para a gasificação em NO da amostra de carvão sem catalisador e impregnada com V, Cu e a mistura binária de V+Cu.

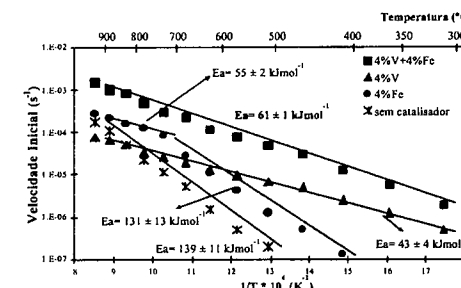


Figura 2 - Curvas de Arrhenius para a gasificação em NO da amostra de carvão sem catalisador e impregnada com V, Fe e a mistura binária de V+Fe.

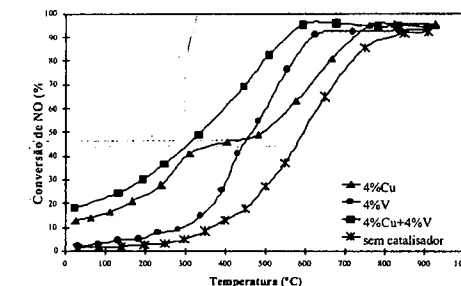


Figura 3 - Conversão de NO em função da temperatura programada, para as amostras contendo V, Cu e a mistura binária de V+Cu.

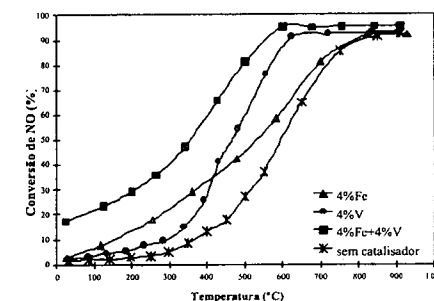


Figura 4 - Conversão de NO em função da temperatura programada, para as amostras contendo V, Fe e a mistura binária de V+Fe.

A análise dos produtos de reacção (Figuras 5a-f) permitiu detectar a formação de N₂O, N₂, CO₂ e CO, juntamente com pequenas quantidades de NO não convertido. Entre 400°C e 500°C foram detectados apenas CO₂, N₂O e N₂. Para temperaturas superiores a 500°C, forma-se algum CO, mas em pequenas quantidades. À medida que a concentração de CO₂ aumenta, maior é a conversão de NO.

Analisando os produtos de reacção no caso da reacção não catalítica (Figura 5a), observa-se um comportamento semelhante, mas neste caso a formação de CO₂ só é observada a temperaturas superiores a 500°C e por outro lado detectou-se maior quantidade de CO para temperaturas superiores a 550°C. Estes resultados sugerem que se dá a quimissorção dissociativa de NO e que o catalisador aumenta a formação de complexos C(O). A decomposição destes complexos dá origem à formação de CO₂ e CO.

Em contraste com o mecanismo proposto por Illán-Gomez *et al.* [4-8], não se observaram N₂ nem N₂O a baixas temperaturas para os outros sistemas. Para haver formação de N₂, é necessária a adsorção e dissociação de NO, ou seja, devem existir centros activos para reter os átomos de oxigénio. A redução de NO aumenta se os átomos de oxigénio forem removidos do carvão. Caso contrário, a redução é inibida pelos átomos de oxigénio produzidos, pois a superfície do carvão fica saturada. Assim, a baixas temperaturas, para os sistemas não catalíticos, ou o NO não se dissocia ou o oxigénio não é removido.

O efeito catalítico observado com a adição de vanádio, parece estar relacionado com o aumento dos complexos oxigenados e com a formação de CO₂. Outros autores obtiveram resultados semelhantes [3-7]. Quanto maior a formação de CO₂ maior é a conversão de NO.

As fases activas também têm um papel importante na conversão de NO [4-8, 20-21].

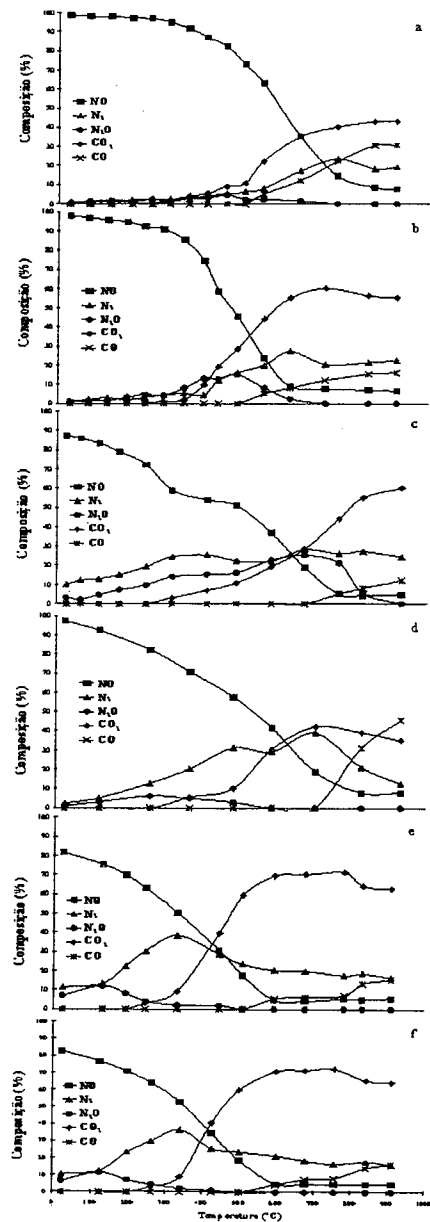


Figura 5 – Produtos de reacção obtidos na reacção a temperatura programada, para a amostra de carvão sem catalisador (a) e impregnadas com V (b), Cu (c), Fe (d) e as misturas binárias de Cu+V (e) e Fe+V (f).

As Figuras 6 e 7 mostram os difractogramas de difracção de raios X para as amostras com V+Cu e V+Fe, obtidos em NO a várias temperaturas. Os picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos, à medida que a temperatura aumenta, revelando expansão da rede cristalina. Os picos referentes à platina, devem-se à exposição do porta-amostras ao feixe de raios X, quando o carvão gaseifica e também às diferentes formas como se compactou a amostra. Os resultados obtidos *in situ*, mostram que os sais precusores são decompostos e reduzidos a estados de oxidação mais baixos como V_2O_5 , V_6O_{13} ; CuO, Cu; Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . No caso dos ensaios realizados para os sistemas bimetalicos, não se verificou a existência de novas fases.

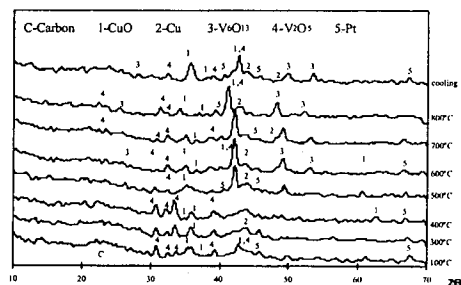


Figura 6 – Difractogramas de difracção de raios X *in situ* em atmosfera de NO para a mistura binária Cu+V a várias temperaturas.

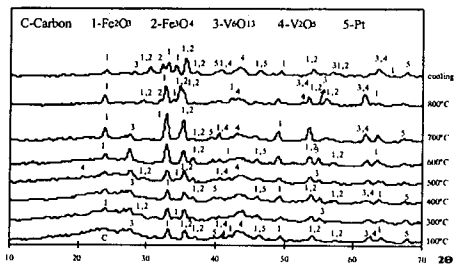
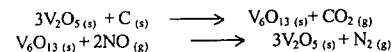


Figura 7 – Difractogramas de difracção de raios X *in situ* em atmosfera de NO para a mistura binária Fe+V a várias temperaturas.

O efeito catalítico observado para a conversão de NO pode ser explicado através dum mecanismo redox, em que as partículas dos óxidos são reduzidas pelo carvão, formando-se óxidos de estado de oxidação inferiores, de acordo com o seguinte mecanismo:



O V_2O_5 é um bom catalisador devido a ter uma Temperatura de Tamman baixa. Vários autores confirmaram que o V_2O_5 funde e “molha” a superfície do carvão [15, 19, 22-24]. A redução de V_2O_5 a V_6O_{13} reduz o ponto de fusão do catalisador (de 670°C no caso do V_2O_5 , para 600°C no caso do V_6O_{13}) promovendo a dispersão na superfície do carvão [15, 19, 22-24]. Os ensaios de difracção de raios X realizados em NO e N_2 mostraram a presença de V_2O_5 e V_6O_{13} , verificando-se que, com o aumento de temperatura, os picos se tornam menos intensos para ambos os óxidos, sugerindo a fusão do catalisador. Após a fusão do óxido, melhora o contacto catalisador/carvão e a dispersão aumenta. A fusão dos catalisadores e o facto destes “molharem” a superfície do carvão, são factores que promovem a actividade catalítica, pois aumentam a interacção catalisador/carvão [1, 15, 16, 19-22].

Yang *et al.* referiram que o V_2O_5 provoca “pitting” e “channeling” na grafite, sendo o V_2O_5 reduzido a V_6O_{13} . Os mesmos autores observaram um comportamento do tipo estado líquido, para as partículas de óxido de vanádio, entre 500°C e 600°C [23].

A redução do óxido parece ser um factor que influencia a actividade catalítica do metal. Illán-Gomez *et al.* mostraram que existe uma relação entre a facilidade da oxidação-redução do catalisador (para estados de oxidação mais baixos) e a energia do óxido ou a energia livre da formação deste [7].

Estes autores observaram que nos ensaios realizados a temperatura programada, após quimissorção prévia do NO, não se formavam a temperaturas baixas nem N_2 nem N_2O . O catalisador era inactivo devido a estar oxidado, não havendo conversão de NO. Apenas após a formação de CO_2 , é que ocorre a conversão do NO, pois o CO_2 provém de grupos de oxigénio da superfície que se decompõem, deixando centros livres [7, 8].

Os resultados obtidos por difracção de raios X *in situ*, mostraram que após o pré-tratamento da amostra a 500°C em atmosfera inerte, os óxidos de vanádio, ferro e cobre, são reduzidos pelo carvão a estados de oxidação inferiores. Parece ser necessária a existência de uma superfície reduzida de catalisador para a redução de NO. Os catalisadores mais activos parecem agir como aceitadores de oxigénio do NO, transferindo-o para a superfície do carvão e recuperando o estado reduzido.

À medida que a dispersão aumenta, os processos cíclicos ocorrem em mais centros activos da superfície do carvão, aumentando a velocidade de gaseificação. Assim no caso das misturas com vanádio, esta interacção aumenta pois o catalisador ao fundir, promove a interacção catalisador/carvão. Outros autores obtiveram resultados semelhantes [1, 4, 5, 6, 10, 11, 15, 21, 25, 28].

Conclusões

Este estudo mostrou que os resultados obtidos por termogravimetria juntamente com a difracção de raios X *in situ* são importantes para interpretar o mecanismo da reacção. Para que o catalisador seja activo na reacção C-NO, é necessário que este seja reduzido pelo carvão e oxidado pela fase gasosa.

A capacidade do catalisador quimissorver NO, passando por um processo redox de transferência de oxigénio para os centros activos do carvão, parece explicar a actividade catalítica.

O efeito cooperativo observado para as misturas com vanádio, parece dever-se ao facto de este “molhar” a superfície do carvão promovendo a interacção catalisador/carvão.

Agradecimentos

Sónia Carabineiro agradece a Bolsa de Doutoramento BD1275/95 concedida pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (Programa PRAXIS XXI).

Referências Bibliográficas

1. R.T.K. Baker; C.R.F. Lund; J.J. Chludzinski Jr *Journal of Catalysis* **1984**; *87*, 255.
2. T. Okuhara; K. J. Tanaka *Chem. Soc. Faraday Trans* **1986**; *1*, 2357.
3. J. Rodriguez-Mirasol; A.C. Ooms; J.R. Pels; F. Kapteijn; J.A. Moulijn *Combustion and Flame* **1994**; *99*, 499.
4. M.J. Illán-Gomez; C. Salinas-Martinez de Lecea; A. Linares-Solano in *Extended Abstracts, Carbon'94*, Granada, Espanha, 1994, 460.
5. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy and Fuels* **1995**; *9*, 97.
6. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy and Fuels* **1995**; *9*, 540.
7. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy and Fuels* **1995**; *9*, 976.
8. M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy and Fuels* **1995**; *10*, 158.
9. J. Rodriguez-Mirasol; J.R. Pels; F. Kapteijn; J.A. Moulijn in *22nd Bi. Conf. Carbon*, San Diego, CA, 1995, 620.
10. D. Mehandjiev; M. Khristova; E. Bekyarova *Carbon* **1996**; *34*, 757.
11. C. Marquez-Alvarez; I. Rodrigues-Ramos; A. Guerrero-Ruiz *Carbon* **1996**; *34*, 339.

12. S. Carabineiro; I.F. Silva; F.B. Fernandes in Proc. 9th Int Conf. of Coal Science, Essen, Alemanha, 1997, 1103.
13. I. Aarna; E.M. Suuberg *Fuel* 1997; 76, 475.
14. S.A. Carabineiro; I.F. Silva; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital in Proc. Eurocabon 98, Strasbourg, França, 1998, 411.
15. D.W. McKee in *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker Ed.; New York, 1981, Vol. 16, 1-118.
16. D.W. McKee *Carbon* 1970, 8, 623.
17. I.F. Silva; L.S. Lobo *Journal of Catalysis* 1990; 126, 489.
18. I.F. Silva; D.W. McKee; L.S. Lobo *Journal of Catalysis* 1997; 170, 54.
19. I.F. Silva; C. Palma; M. Klimkiewicz; S. Eser *Carbon* 1998; 36, 861.
20. S.A. Carabineiro; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital; I.F. Silva *Catalysis Today* 1999; 54, 559.
21. S.A. Carabineiro; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital; I.F. Silva *Catalysis Today* 2000; 57, 305.
22. D.W. McKee *Carbon* 1970; 8, 623.
23. Z. Pan; R. Yang *Journal of Catalysis* 1991; 130, 161.
24. X. Chu; L. Schmidt; S. Chen; R. Yang *Journal of Catalysis* 1993; 140, 543.
25. D.W. McKee *Fuel* 1980; 59, 308.
26. B.J. Wood; K.M. Sancier *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984; 26, 233.
28. H. Ohme; T. Suzuki *Energy and Fuels* 1996; 10, 980.
29. F. Kapteijn; H. Porre; J.A. Moulijn *AIChE Journal* 1986; 31, 691.
30. S.A. Carabineiro; D.W. McKee; I.F. Silva *Carbon* 2001; 39, 451.



Oxidación del Limoneno en Presencia de Pd Soportado sobre Hidrotalcita

Juan Bussi¹, Alejandro López¹, Pablo Timbal¹, Daniel Lorenzo², Eduardo Dellacassa²

¹ Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Facultad de Química, Gral. Flores 2124, Montevideo, URUGUAY;

² Cátedra de Farmacognosia y Productos Naturales, Facultad de Química, Gral. Flores 2124, Montevideo, URUGUAY

e-mail: jbussi@bilbo.edu.uy

Resumo - Abstract

La transformación del limoneno fue estudiada en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre una hidrotalcita de magnesio y aluminio y con oxígeno como agente oxidante. A la temperatura de reacción de 100°C, la transformación del limoneno conduce a la formación de considerables cantidades de productos oxigenados. El paladio juega un importante papel en el aumento de la velocidad de transformación de limoneno y en la obtención de productos de oxidación (epóxidos, carveol y carvona).

The transformation of limonene was studied in the presence of a palladium catalyst supported on a magnesium-aluminium hydroxide and oxygen. At the reaction temperature of 100°C, the transformation of limonene leads to significant amounts of oxygenated products. Palladium plays an important role in the increase of rate of limonene transformation and formation of oxidation products (epoxides, carveol and carvone).

Introducción

El paladio ha sido empleado como catalizador para la oxidación de algunos terpenos en fase líquida, empleando oxígeno como agente oxidante. A temperaturas cercanas a 100°C se constata una actividad considerable para la formación de los epóxidos y alcoholes correspondientes (1). Su empleo en la oxidación del limoneno no ha sido reportado y, dado el interés por poder valorizarlo, puede ser de utilidad conocer su comportamiento y compararlo con otros catalizadores que recientemente han sido reportados en la bibliografía con tal propósito (2-4).

En la utilización de catalizadores de paladio soportado, uno de los aspectos importantes a considerar es la influencia de distintos tipos de soportes sobre aspectos tales como la dispersión del metal e interacciones de sitios del soporte con los reactivos. Todo ello puede llevar a modificaciones en selectividad y rendimiento. Las hidrotalcitas (HT) son bien conocidas como intercambiadores de aniones y, en tal sentido, pueden incorporar metales tales como el paladio a su estructura. Narayanan et al. (5) reportan la preparación de catalizadores Pd/hidrotalcitas (Pd/HT) con alta dispersión del paladio y con elevada actividad en reacciones en fase

gaseosa. Con respecto a su empleo en reacciones de oxidación, otros autores han empleado hidrotalcitas como soporte de varios metales de transición en la oxidación de ciclohexeno (6) y los resultados obtenidos muestran la formación de productos oxigenados, entre ellos el epóxido correspondiente.

En este trabajo se reportan los resultados preliminares sobre el comportamiento de un catalizador de paladio soportado sobre una hidrotalcita magnesio-aluminio para la oxidación en fase líquida del limoneno en presencia de oxígeno gaseoso.

Experimental

La hidrotalcita (HT) magnesio-aluminio (relación atómica 2:1) fue preparada siguiendo la técnica descrita en (7). Se prepara la cantidad de hidrotalcita equivalente a 15 g de hidrotalcita calcinada. Para ello, 150 mL de una primera solución acuosa de Mg(NO₃)₂·6(H₂O) (0,228 mol) y Al(NO₃)₃·9(H₂O) (0,114 mol), son agregados a 229 mL de una segunda solución acuosa conteniendo Na₂CO₃ (0,215 mol) y NaOH (0,798 mol). La mezcla se realizó a 17°C, en un erlenmeyer de 500 mL, con agitación vigorosa y en un lapso de 5 hs. La mezcla fue luego termostatazada a 65°C durante 1,5 hs. Para la remoción de iones libres, se colocó

la mezcla en bolsas de diálisis sumergidas en baños de agua destilada, la cual fue periódicamente sustituida hasta medidas de conductividad constantes. Posteriormente se seca el sólido sintetizado en estufa a 80°C durante 24 hs.

La hidrotalcita impregnada con paladio, 1% en peso, (Pd²⁺/HT) fue preparada por intercambio iónico. 1 g de hidrotalcita fue previamente tratada térmicamente en corriente de N₂ desde temperatura ambiente hasta 120°C (5°C/min) y luego hasta 150°C (2°C/min) reteniendo 30 min esa temperatura. Luego se realizó vacío (1 mbar) sobre la hidrotalcita durante 10 min y se mezcló con 12 mL de una solución acuosa de HCl (0,2 M) y cloruro de paladio (0,0166 g). La mezcla fue colocada a presión atmosférica en un shaker a 25°C durante 48 horas, y secada en estufa a 110°C durante 24 hs.

Previo a su utilización en los ensayos de actividad, la hidrotalcita impregnada fue tratada en corriente de hidrógeno hasta 100°C (5°C/min) y hasta 400°C (2°C/min) reteniendo 30 min esa temperatura. De esta manera se obtuvo el metal reducido y soportado sobre la hidrotalcita (Pd⁰/HT).

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por rayos X, análisis termogravimétrico y medidas de área específica. Los espectros de difracción de rayos X fueron relevados con un equipo Seifert-Scintag Pad II, utilizando un tubo ánodo de Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) con filtro de Ni. Las medidas se sucedieron en etapas de 0,04° cada 2 seg. Los análisis termogravimétricos fueron realizados en equipos Shimadzu TA-50, en corriente de aire (50 mL/min) con un incremento de 5°C/min hasta 1000°C. Para el análisis térmico diferencial se utilizó una masa similar de alúmina como referencia. Las medidas de área específica y análisis de porosidad se realizaron con un equipo QuantaChrome - Autosorb 1. Las isotermas fueron realizadas a -196°C utilizando nitrógeno como adsorbato.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron con un reactor tubular con una base de vidrio poroso sobre la que inicialmente se deposita el catalizador. En sentido ascendente se hace circular oxígeno (20 mL/min) de forma de mantener el catalizador en suspensión en el medio reaccionante. En todos los casos se utilizó 5 mL de limoneno (96% de pureza) y 0.1 g (antes de la reducción con H₂) de catalizador.

Para el análisis de productos se realizaron tomas directas del reactor. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía de capa fina y posteriormente por cromatografía gaseosa. Los productos de reacción se caracterizaron por tiempos de retención en GC y por cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masas. El GC utilizado es un Shimadzu 14 B equipado con FID y un software Shimadzu EZ-Chrom para procesar los datos. La columna capilar (25 m x 0,32 mm.) es SE-52 (Mega, Legnano, Italia) de sílica fundida, con 5% fenil-polimetilsiloxano depositado (espesor de fase 0,40-0,45 μm). El programa de temperatura de la columna fue 60°C (8 min) hasta 180°C a 3°C/min, 180°C hasta 250°C a 20°C/min

y 250°C (10 min). La temperatura de inyección fue de 250°C y la del detector 280°C. Se inyectó en modo split (relación 1:5) un volumen de 0.2 μL del aceite. El gas portador fue hidrógeno, 55kPa. Los análisis de GC/MS fueron llevados a cabo utilizando un equipo Shimadzu QP 5050 equipado con librerías de referencia y, nuevamente, una columna capilar (25 m x 0,25 mm) SE-52 (Mega, Legnano, Italia) de sílica fundida, con 5% fenil-polimetilsiloxano depositado (espesor de fase 0,25 μm). La programación de temperatura de la columna fue 60°C (8 min) hasta 180°C a 3°C/min, luego de 180°C a 230°C a 20°C/min. La temperatura de inyección fue 250°C, en modo split (relación 1:40). El volumen inyectado fue 0,2 μL de aceite. Se utilizó helio como gas portador, a 122,2 kPa (51,6 mL/min); la temperatura de la interfase fue 250°C; el rango de adquisición de fue 40-400 u.a.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la hidrotalcita antes y luego de la impregnación con PdCl₄²⁻. Se observa el mismo registro de picos reportado por otros autores (5) para ambos casos. La definición y simetría de los picos (003) y (006) denotan una buena cristalización. La separación entre láminas ($d_{(003)}$), del orden de 7.60 \AA , no es afectada por la incorporación del paladio.

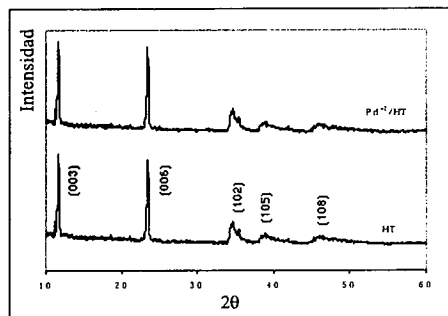


Figura 1. Diagrama de Difracción de Rayos X de las hidrotalcitas.

El análisis termogravimétrico (Figura 2) y el térmico diferencial (Figura 3) presentan concordancia en lo referente a picos de velocidad de pérdida de masa y picos endotérmicos. Se observa una pérdida inicial de H₂O (15%) hasta 250°C, con pico en 240°C, correspondiente al agua fisisorbida, presente en los espacios interlaminares. Los picos a 340°C y 410°C se originan por la remoción de

iones carbonatos como CO₂ y grupos hidroxilos como H₂O, que constituyen el 29 % de la masa total.

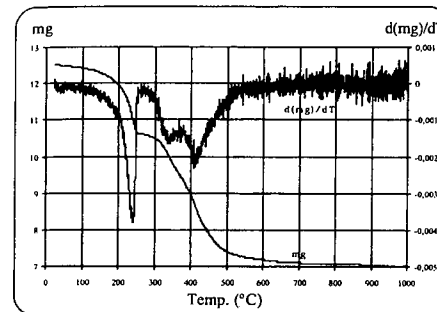


Figura 2. Análisis Térmico Gravimétrico de la hidrotalcita Mg-Al. Aire: 50 mL/min, de 20°C a 1000°C, 5°C/min.

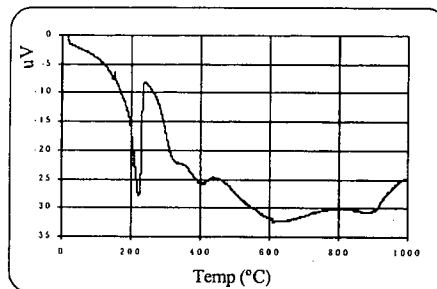


Figura 3. Análisis Térmico Diferencial de la hidrotalcita Mg-Al. Aire: 50 mL/min, de 20°C a 1000°C, 5°C/min.

Las isotermas de adsorción y desorción para la HT, la Pd²⁺/HT y la Pd⁰/HT se muestran en la Figura 4. En los resultados se observa que en ninguno de los tres casos hay una adsorción inicial de N₂, de donde se deduce la ausencia de microporos. También se puede observar que no hay diferencia significativa entre la adsorción y la desorción, por lo que se descarta la presencia de mesoporos. Las áreas superficiales obtenidas a partir de las isotermas se muestran en la Tabla 1 y están de acuerdo con valores de bibliografía (5). El tratamiento de impregnación por intercambio iónico condujo a un ligero aumento del área específica del catalizador Pd²⁺/HT (43 m²/g) respecto a la hidrotalcita HT (36 m²/g). Este aumento es atribuible a la pérdida de anhídrido carbónico en el tratamiento ácido y de agua en el posterior tratamiento térmico. Por otro lado se observa la mayor área (77 m²/g)

para el catalizador impregnado y reducido (Pd⁰/HT), que es consecuencia de la pérdida de H₂O y CO₂ durante el tratamiento térmico hasta 400°C.

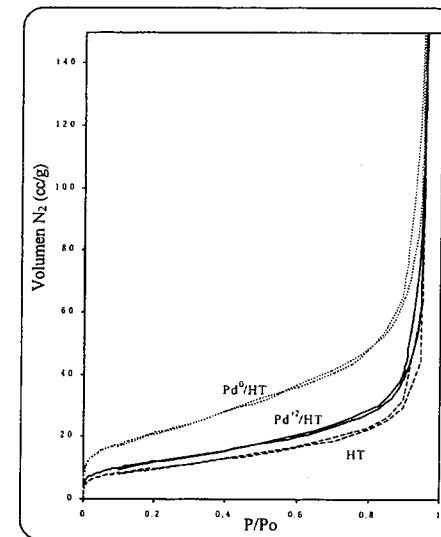


Figura 4. Isotermas de Adsorción y Desorción de N₂ a -196°C.

Tabla 1. Área Específica (BET) de los sólidos preparados.

HT	Pd ²⁺ /HT	Pd ⁰ /HT
36 m ² /g	43 m ² /g	77 m ² /g

Los resultados de actividad se realizaron con el catalizador Pd⁰/HT. A temperaturas de reacción de 60°C y 80°C no se produce ninguna transformación apreciable del limoneno al cabo de 4 horas de reacción. En la Tabla 2 se observa que a 100°C la conversión del limoneno sí es apreciable (19% a las 2 horas de reacción y 38% a las 4 horas) y conduce a la formación de varios productos: di-epoxi-limoneno, 8-9 epoxi-limoneno, cis y trans 1-2 epoxi-limoneno, cis y trans carveol y carvona.

Tabla 2. Conversión y productos de oxidación.

Tiempo de Reacción (h)	Conversión del limoneno	Selectividad					
		Di-epoxi-limoneno	1-2 Epóxi-limonenos	8-9 Epóxi-limoneno	Carvona	Carveol	Otros
2	19%	28%	19%	16%	12%	21%	4%
4	38%	29%	18%	18%	16%	17%	2%

Catalizador: Pd/HT; Temp. de Reacción: 100°C

De acuerdo con estos resultados, la formación de derivados oxigenados por apertura de los enlaces olefinicos es mayoritaria frente a otras transformaciones. El volumen de reacción no varió en más de un 5%, lo cual descarta la posibilidad de formación apreciable de productos de cracking que pudieran perderse por volatilización. Otro aspecto importante es la no selectividad de la apertura de los dobles enlaces del limoneno. En efecto, se observa la formación apreciable de ambos epóxidos 1-2 y 8-9 así como del doble epóxido.

Otros trabajos recientes reportan la formación de cantidades apreciables de los mismos productos trabajando con catalizadores en base a metales de transición soportados sobre zeolitas (4). Nuestros resultados a 2 y 4 horas de reacción no permiten apreciar cambios significativos en la proporción de los distintos productos, aunque un pequeño aumento en el tiempo del porcentaje de carvona estaría de acuerdo con un esquema reaccional como el de la Figura 5, en el que la carvona es el último producto en la secuencia de oxidación. Ello está de acuerdo con lo propuesto en (4).

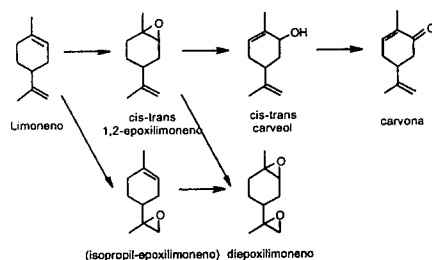


Figura 5. Secuencia de oxidación del limoneno.

Es importante remarcar que a tiempos de reacción mayores a 4 horas la mezcla reaccionante cambia rápidamente de coloración (de incoloro a marrón). Ello y el marcado aumento de viscosidad son señales de la aparición de productos de polimerización. Esta polimerización es el resultado de mecanismos mediante

radicales libres cuya formación es propuesta por otros autores para este tipo de reacciones (4)(6)(8). En uno de esos trabajos sobre oxidación de ciclohexeno (6), se propone la formación inicial de radicales por pérdida del átomo de hidrógeno alílico, seguido de la formación del peróxido por introducción de oxígeno. Este tipo de mecanismo por radicales conduciría a la formación del alcohol alílico tal como el carveol a partir del limoneno. Sin embargo, el mismo trabajo reporta la formación preferencial del epóxiciclohexano en presencia del catalizador de óxido de vanadio soportado sobre hidrotalcita. Ello podría ser el resultado de otro tipo de activación inicial a través de la formación de un aducto entre el metal y la olefina y/o el oxígeno con formación posterior del epóxido. En los dos tipos de mecanismos que hemos mencionado aquí, el paladio metálico podría intervenir como catalizador ya sea facilitando la migración de átomos de hidrógeno sobre su superficie o la deslocalización de los electrones σ del doble enlace. En nuestro caso, una comprobación del rol catalítico del paladio surgió de ensayos realizados sin catalizador y con la hidrotalcita sin impregnar en las mismas condiciones de la Tabla 2. En dichos ensayos, luego de 2 horas de reacción no se observó ninguna transformación del limoneno.

En función de los argumentos planteados, en nuestras condiciones experimentales parecería existir una primera fase de transformación del limoneno en que predomina la formación de los productos de oxidación que incluyen los distintos epóxidos, el doble epóxido, carveol y carvona. En una segunda fase se intensifican las reacciones de polimerización como resultado de una mayor concentración de radicales en el medio. La formación de estos radicales puede ser el resultado de la participación de los propios productos de oxidación en la generación de nuevos radicales o de otros productos secundarios que puedan estar formándose en pequeñas cantidades (entre ellos el agua).

Conclusiones

El paladio soportado sobre la hidrotalcita ha demostrado tener actividad catalítica en la transformación del limoneno con oxígeno molecular como agente oxidante a presión atmosférica. En una primera fase de la reacción predomina la formación de productos resultantes de la ruptura de los enlaces olefinicos con posterior incorporación de oxígeno. La formación de productos de polimerización en una segunda fase pone de manifiesto la presencia de radicales en el medio reaccionante.

Los trabajos se continúan en la línea de dilucidar la influencia de distintos parámetros sobre el rendimiento de la reacción (dispersión del Pd, agregado de promotores, presencia de distintos solventes).

Agradecimientos

Los autores agradecen a:

- ✓ Comisión Sectorial de Investigación Científica de la Universidad de la República por la financiación del proyecto "Valorización de aceites esenciales mediante transformaciones catalíticas" (CSIC 217).
- ✓ Laboratorio de Cristalografía y Química del Estado Sólido, Departamento de Química Física y Matemática de la Facultad de Química por la realización de difractogramas de rayos X.

Referencias Bibliográficas

1. M. Hronec, Z. Cvengrosová, J. Tuleja, J. Ilavský; G. Centi, F. Trifiro (Editors), *New Developments in Selective Oxidation*, Elsevier Science Publishers B.V. 1990, 169
2. Coma, A., Domínguez, M.E., Rey, F., Navarro, R.R., Valencia, S., Casuscelli, S., Herrero, E., XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto, Portugal, 2000
3. Pizzio, L.R., Vázquez, P.G., Blanco, M.N., Cáceres, C.V., Thomas, H.J., Herrero, E.R., Casuscelli, S.G., Fernández, J.D., Perez, C.F., Crivello, M., XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto, Portugal, 2000
4. N. Quiroz Prada, J. R. Martínez, E.E. Stashenko, E.A. Páez; XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena, 1998, 639-644
5. S. Narayanan, K. Krishna; *Applied Catálisis A: General* 174 1998, 221-229.
6. P. Dinka, Z. Cvengrosová, M. Hronec; *Petroleum and Coal*, 41(1) 1999, 57-61
7. W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, *J. Catal.* 101 1986, 352
8. Birnboum, E.R., Grinstaff, M.A., Labinger, J.A., Bercaw, J.E., Gray, H.B., *J. Mol. Catal. A* 104 1995, L119



Catalisador VPO Modificado por Nióbio para Oxidação do Butano a Anidrido Maleico

Andréa M. Duarte de Farias¹, Wilma de A. Gonzalez¹, Paulo G. Pries de Oliveira², Jean-Guillaume Eon³, Jean-Marie Herrmann⁴, Mimoun Aouine⁵, Stéphane Loridant⁵ e Jean-Claude Voita⁵

¹ IME - Instituto Militar de Engenharia; Pça. Gen. Tibúrcio, 80 Rio de Janeiro - RJ

² INT - Instituto Nacional de Tecnologia; Av. Venezuela, 82 Rio de Janeiro - RJ

³ UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro; Inst. de Química - Bl. A - CT - Cidade Universitária Rio de Janeiro - RJ

⁴ Ecole Centrale de Lyon. Lab de Photocatalyse, Catalyse et Environnement - CNRS (IFOS), BP 163, 69131 Ecully Cedex, França

⁵ IRC-Institut de Recherches sur la Catalyse; 2, Av Albert Einstein 69626 Villeurbanne Cédex França

e-mail: duarte@epq.ime.eb.br

Resumo - Abstract

Um catalisador VPO modificado por nióbio VNbPO (Nb/V = 1% at.) foi preparado e comparado ao catalisador VPO clássico para oxidação seletiva do n-butano a temperatura de 400°C nas condições oxidantes ($O_2/C_4 = 12$). Observou-se que o catalisador VNbPO é mais ativo que o catalisador VPO. Os catalisadores VPO e VNbPO mostram uma única fase $(VO)_2P_2O_7$ por difração de raios X, sendo que o catalisador VNbPO é mais desorganizado. A microscopia eletrônica evidenciou a presença de defeitos na superfície do catalisador VNbPO e uma boa dispersão de nióbio por EDX. A condutividade elétrica do $(VO)_2P_2O_7$, semicondutor p, diminui em consequência da modificação causada pelo nióbio (catalisador VNbPO) traduzindo um efeito de dopagem do nióbio do tipo n. Através da espectroscopia Raman pôde-se verificar que, independentemente da fase $(VO)_2P_2O_7$, existe uma fase γ -VOPO, desorganizada pelo catalisador VNbPO. Conclui-se que a promoção catalítica do Nb sobre a conversão do butano pelo catalisador VNbPO se explica pela desorganização estrutural do material VPO em decorrência da dopagem do nióbio.

A VPO catalyst modified by niobium VNbPO (Nb/V = 1% at.) was prepared and compared to the classical VPO catalyst for selective oxidation of n-butane at 400°C in fuel-lean conditions ($O_2/C_4 = 12$). The VNbPO catalyst is more active as compared to the VPO catalyst. The VPO and VNbPO catalysts show a unique $(VO)_2P_2O_7$ phase by X-rays diffraction with the VNbPO catalyst more disorganized. TEM examination showed the presence of defects on the surface of the VNbPO catalyst and a dispersion of Nb by EDX. The electronic conductivity of $(VO)_2P_2O_7$, p-type semi conductor, diminishes after modification by niobium (VNbPO catalyst) in favor of a n-type doping effect of niobium. The Raman spectroscopy showed, independently of the $(VO)_2P_2O_7$ phase, the existence of disorganized γ -VOPO₄ for the VNbPO catalyst. It was concluded that the catalytic promoting effect of Nb on nC₄ conversion, in the case of the VNbPO catalyst, could be explained by the structural disorganization of the VPO material due to Nb doping.

Introdução

Pirofosfatos de vanadila $(VO)_2P_2O_7$ têm sido largamente empregados na oxidação do butano a anidrido maleico, sendo tema de inúmeras publicações (1-5). Recentemente, alguns autores têm investigado novos compostos que atuam como dopantes ou suportes de catalisadores VPO. No primeiro caso,

pode-se citar o uso de Fe, Co (6). Esta tendência científica é resultado de uma demanda tecnológica que visa a redução do tempo de ativação dos precursores e a melhoria dos desempenhos catalíticos para a reação em questão.

Foi possível obter bons resultados catalíticos com uma modificação dos VPO clássicos por introdução de fosfato de nióbio amorfo ao momento da preparação dos precursores

correspondentes (7). O nióbio pode alterar a acidez e/ou o equilíbrio red-ox destes catalisadores influenciando o processo de ativação e seu comportamento catalítico.

Se pode encontrar diferentes explicações para este efeito de promoção do Nb:

1) um efeito eletrônico bulk resultante da dopagem de nióbio na estrutura do $(VO)_2P_2O_7$.

2) um efeito de sinergia do NbPO sobre $(VO)_2P_2O_7$ modificando o equilíbrio redox V^{5+}/V^{4+} na superfície dos grãos.

Neste trabalho, foi investigado a possibilidade de dopagem do catalisador VPO e o efeito da presença do Nb nas suas propriedades catalíticas. Espectroscopia Raman, MET, DRX, condutividade eletrônica e ³¹P NMR por spin echo mapping foram técnicas utilizadas para explicar as diferenças observadas.

Experimental

Um precursor $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$ foi preparado de maneira clássica por um método orgânico já descrito que consiste em refluxo de V_2O_5 , isobutanol e H_3PO_4 (8). Também foi preparado um precursor modificado por Nb (1% Nb/V at.) obtido através da introdução de etóxido de nióbio em isobutanol durante a síntese do precursor. Essas condições de síntese já utilizadas por outros promotores (Fe e Co) conduzem a uma melhor dispersão possível do promotor no precursor VPO (6).

Análise química foi obtida por um espectrômetro por fluorescência de raios-x Philips-2400W. As análises por difração de raios-x (DRX) foram realizadas em um difratômetro Siemens ($CuK\alpha$). Estruturas cristalográficas foram investigadas por MET em um microscópio Gelo JSM-840/A. Análises por RMN ³¹P por spin echo mapping foram realizadas em um espectrômetro Bruker MSL-300. A espectroscopia Raman foi obtida por um espectrômetro Dilor XY (comprimento de onda: 514.53 nm - potência do laser: 1 mW). Para medidas de condutividade elétrica, utilizou-se uma célula já descrita por Herrmann (9). As análises térmicas diferencial e gravimétrica até 750°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sob ar, foram realizadas em uma termobalança SETARAM 92-12 utilizando-se Al_2O_3 como padrão.

Resultados e Discussão

O difratograma dos precursores (Figura 1) mostra que o material modificado por nióbio conserva a estrutura do hidrato de vanadila, $VOHPO_4 \cdot 0,5H_2O$, com alteração da morfologia no tocante a intensidade relativa I_{001}/I_{220} . Na Figura 2 vemos a ativação a partir do precursor sob nC₄/O₂ da amostra VNbPO. Observa-se que a seletividade em anidrido maleico permanece praticamente inalterada em comparação ao catalisador referência, enquanto que o catalisador VNbPO apresenta uma maior conversão (74%) em comparação ao catalisador VPO (50%).

Pela análise por difração de raios X dos catalisadores após teste catalítico (Figura 3), observa-se que obtemos a fase pirofosfato para os dois catalisadores, mas para o VNbPO nota-se um alargamento da raia (200) e um ruído de fundo maior que explica-se pela sua maior desorganização cristalográfica.

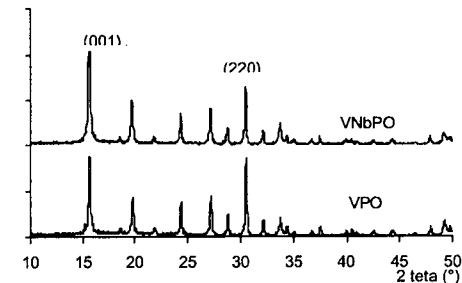


Figura 1. Difratograma de raio X dos precursores VPO e VNbPO.

A Tabela 1 contém os valores de superfície específica medidos pelo método BET para os sólidos estudados.

Observa-se um acréscimo de área específica para o VNbPO que é proporcional ao aumento de conversão do n-butano obtido no teste catalítico (Figura 2).

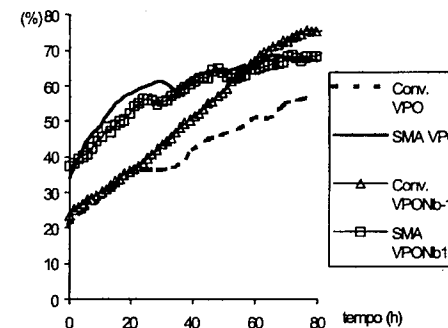


Figura 2. Ativação catalítica dos precursores VPO e VNbPO (400°C, nC₄/He/O₂:1,6/80/18,4; VVH:2000 h⁻¹) (SMA = Seletividade anidrido maleico.)

Tabela 1. Área BET dos catalisadores VPO e VNbPO

Catalisador	Superfície específica
VPO	12 m ² /g
VNbPO	17 m ² /g

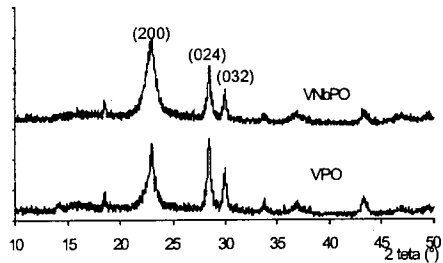


Figura 3. Difratomogramas por raios x das amostras VPO e VNbPO após teste catalítico.

Os espectros Raman (Figura 4) confirmam que a fase pirofosfato (bandas 924, 1133 e 1181 cm^{-1}) é menos cristalizada para o VNbPO (a banda característica da ligação P-O, a 924 cm^{-1} , é mais larga e deslocada para um valor mais alto) em relação ao VPO. Além disso, a intensidade relativa das bandas 924 e 1181 cm^{-1} mostram-se modificadas como no caso das raías (200) e (024) encontradas por DRX (Figura 3). Outro fato relevante entre as diferenças entre os dois catalisadores, é a presença mais acentuada da banda relativa a fase $\gamma\text{-VOPO}_4$, a 1038 cm^{-1} para o VNbPO (10,11).

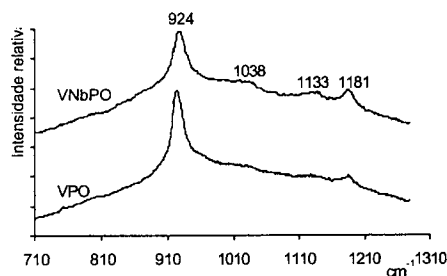


Figura 4. Espectros Raman das amostras VNbPO e VPO.

A RMN do ^{31}P por spin echo mapping (Figura 5) indica que, o VNbPO possui: átomos ^{31}P nas vizinhanças de íons V^{4+} (sinal a -2600ppm) característicos da estrutura $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$; uma maior população de dímeros $\text{V}^{3+}\text{V}^{5+}$ (sinal a -1000ppm) e de íons V^{5+} (sinal a -0ppm) em comparação com o VPO.

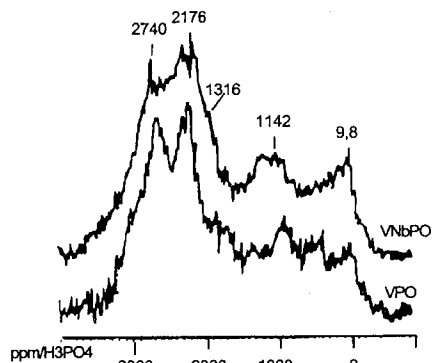


Figura 5. Espectro por RMN ^{31}P - spin echo mapping das amostras VPO e VNbPO após teste catalítico.

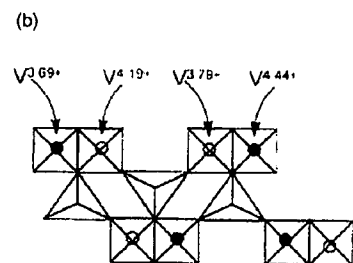
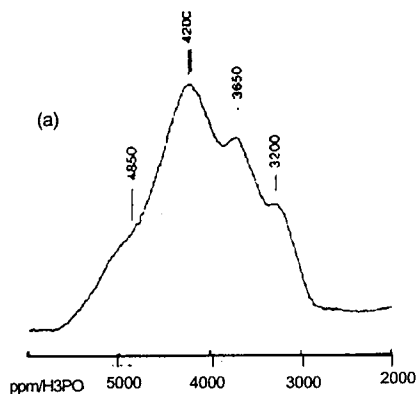


Figura 6. (a) Espectro por RMN ^{31}P - spin echo mapping -de $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ a 150K, (b) estrutura do $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ e átomos de V em seus diferentes estados de oxidação.

A atribuição dos sinais obtidos por RMN do ^{31}P por spin echo mapping de sólidos VPO foi bem descrita em publicações anteriores (12). Em um material referência, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, a

temperatura de 150K, foi possível distinguir diferentes estados de oxidação de íons V que estão nas proximidades dos átomos fósforo (13). Nestas condições foram observados sinais a 4850, 4200, 3650, 3200 Ppm) atribuídos a presença de íons $\text{V}^{3.69+}$, $\text{V}^{3.79+}$, $\text{V}^{4.19+}$ e $\text{V}^{4.44+}$ respectivamente (Figura 6).

O sinal em torno de 2600 ppm para a amostra VNbPO (espectro obtido a temperatura ambiente), apresenta um alargamento na direção de valores mais baixos (contribuição a 1316 ppm) indicando a existência de íons V^{4+} . Essa constatação confirma o que foi observado também pela espectroscopia Raman: uma contribuição mais intensa de uma fase oxidada (V^{5+}), provavelmente $\gamma\text{-VOPO}_4$, para o VNbPO (11).

A análise térmica diferencial (Figura 7) mostra que a decomposição do precursor preparado com Nb ocorre mais rapidamente que para o precursor puro, indicando o efeito de aceleração da ativação causado pela influência do Nb.

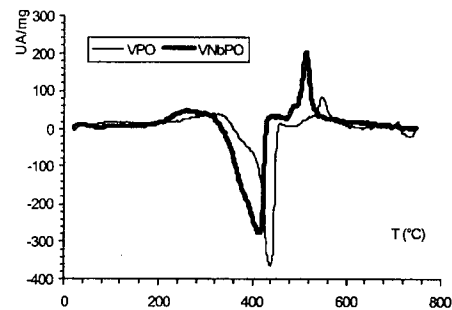


Figura 7. ATD das amostras VNbPO e VPO.

Através da microscopia eletrônica por transmissão do VNbPO e do VPO foi possível identificar apenas existência da fase pirofosfato de vanádia, pois a indexação dos clichês de microdifração revelou sempre o mesmo padrão cristalográfico característico da direção [100] do $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (detalhe nas Figuras 8 e 9). Contudo, para o VNbPO, obteve-se manchas de difração menos intensas o que se entende por um menor grau de cristalinidade do material. Pela análise das imagens (Figura 8 e 9), verifica-se uma diferença marcante entre os dois sólidos, o VNbPO possui bordas irregulares resultante da desorganização (defeitos estruturais) do material, enquanto que o VPO referência possui bordas muito mais bem definidas. Análises por EDX identificaram a existência de Nb em teor bastante baixo sobre os cristais $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, conforme ilustra o esquema na Figura 9 onde foram assinaladas as regiões analisadas (foi detectado Nb em 1, 2, 4 e 5). A presença de Nb e a alteração estrutural por ele causada sobre o pirofosfato, indica a possibilidade de dopagem.

Para confirmar esse resultado obtido por MET foram feitas medidas de condutividade elétrica sobre as amostras estudadas. A Figura 10 mostra a evolução da condutividade no tempo a temperatura de 400°C. A amostra VNbPO apresenta condutividade mais baixa, da ordem de $0,5\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Os catalisadores $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ são conhecidamente semicondutores do tipo p (14), possuem portadores de carga que são lacunas positivas \square^+ com origem na existência do equilíbrio

$$\text{V}^{5+} \rightleftharpoons \text{V}^{4+} + \square^+$$

A dopagem verificada pela presença do Nb provocou a diminuição da condutividade em comparação com o material de referência, ocorrendo uma dopagem do "tipo n", onde há a possibilidade de substituição de dois tipos:

- 1- V^{4+} por Nb^{5+} :
 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{VO})_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_2\text{O}_7$;
- 2- $(\text{VO})^{2+}$ por Nb^{5+} :
 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow (\text{VO})_{2-x}\text{Nb}_x\text{P}_2\text{O}_7$

A mesma tendência foi observada quando repetiu-se o experimento com as amostras VPO e VNbPO após terem sido tratadas a 750°C por 72 horas sob fluxo de N_2 e submetidas ao teste catalítico; sendo que a diferença entre os valores de condutividade dos materiais diminuiu em consequência da redução do limite de solubilidade provocando a perda de Nb que migra para fora da estrutura do $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

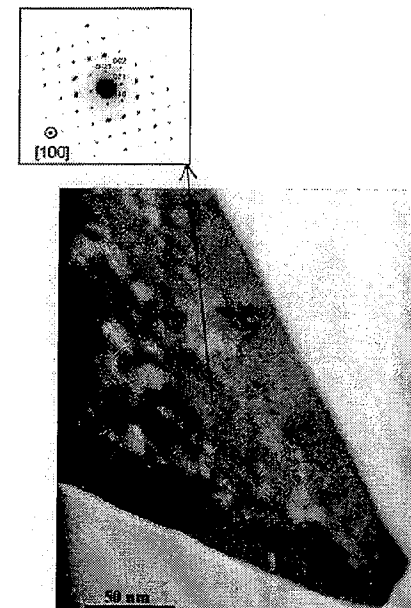


Figura 8. Clichê de MET do VPO (no detalhe, padrão de microdifração da região central do cristal).

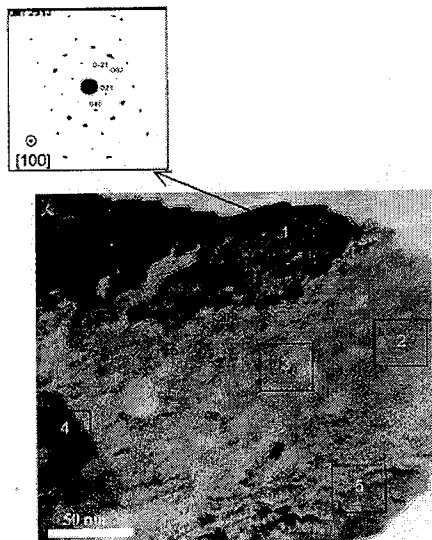


Figura 9. Clichê de MET do VNbPO, as zonas numeradas foram analisadas por EDX (no detalhe, padrão de microdifração da região 1).

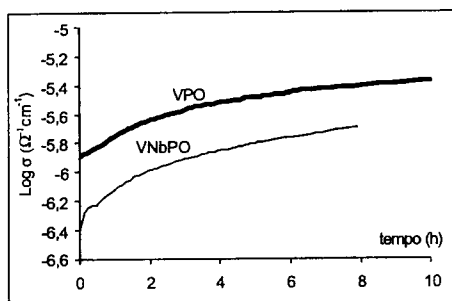


Figura 10. Evolução da condutividade elétrica do VPO e VNbPO a 400°C.

Conclusões

Podemos concluir que o nióbio, através do método de preparação descrito, entra na estrutura do $(VO)_2P_2O_7$, causando algumas modificações:

- 1- Estado de oxidação do V → alteração no estado de oxidação da superfície, observada por RMN do ^{51}P - spin echo mapping, bem como pela presença mais marcante de uma banda a 1038 cm^{-1} no espectro Raman do VNbPO atribuída a fase γ -VOPO₄. O processo de ativação sofrido pelo precursor VOHPO₄·0,5H₂O possui

etapas que envolvem a passagem dinâmica a uma fase oxidada V⁵⁺ (15) (Figura 11).

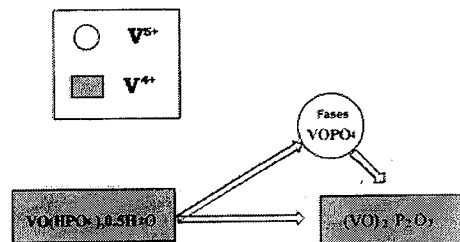


Figura 11. Etapas do processo de ativação do precursor VOHPO₄·0,5H₂O a fase ativa $(VO)_2P_2O_7$.

- 2- Defeitos estruturais → esta modificação envolve um aumento da superfície específica e a criação de defeitos superficiais provocando a elevação da conversão catalítica do n-butano
- 3- Ativação → a transformação estrutural sofrida pelo precursor VOHPO₄·0,5H₂O a $(VO)_2P_2O_7$, é acelerada pela presença do nióbio e envolve a formação de uma fase mais desorganizada, mais ativa.

O papel do nióbio sobre a melhora no desempenho catalítico é assim demonstrado. Estudos comparativos em relação ao grau de oxidação do vanádio na (XPS) e as propriedades ácido-básicas (TPD da piridina) estão sendo realizados sobre os dois catalisadores estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, ao CNRS (França) / PICS - programa internacional de colaboração científica (tema: técnicas físico-químicas aplicadas a catalisadores de oxidação em fase gasosa) e a CAPES pela ajuda financeira.

Referências Bibliográficas

1. G. Centi; F. Trifiro; J.R. Ebner; V.M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 55.
2. E. Bordes; *Catal. Today* **1987**, *1*, 499.
3. J.R. Ebner; M.R. Thompson, *Catal. Today* **1993**, *16*, 51.
4. I. Mastuura; T. Ishimura; S. Hayakawa; N. Kimura, *Catal. Today* **1996**, *28*, 133.
5. V.V. Gulians; J.B. Benziger; S. Sundaresan; I.E. Wachs; J.M. Jehng; J.E. Roberts *Catal. Today*, **1996**, *28*, 275.
6. F. Ben Abdelouahab; R. Olier; M. Ziyad; J.C. Volta *J. Catal.*, **1995**, *157*, 687.
7. P. G. Pries de Oliveira; J.G. Eon; M. Chavant; A.S. Riché; V. Martin; S. Caldarelli; J.C. Volta *Catal. Today*, **2000**, *57*, 177.
8. J.W. Johnson; D.C. Johnston; A.J. Jacobson; J.F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 8123.

9. J.M. Herrmann in *Catalyst Characterization, Physical Techniques for Solid Materials*, B. Imelik, J.C. Védrine Ed.; Plenum Press, New York, **1994**; Chapter 20, 559.
10. F. Ben Abdelouahab, Tese de doutorado, Université Mohamed V, Rabat, Marrocos, 1995.
11. F. Ben Abdelouahab; R. Olier; N. Guilhaume; F. Lefebvre; J.C. Volta *J. Catal.*, **1992**, *134*, 151.
12. A. Tuel; M.T. Sananes-Schulz; J. C. Volta, *Catal. Today* **1997**, *37*, 59.

13. A. Tuel; L. Canesson; J. C. Volta, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *158*, 97.
14. J. M. Herrmann; P. Vernoux; K. Beré; M. Abon; *J. Catal.* **1997**, *167*, 106
15. M. Abon; K. Beré; A. Tuel; P. Delihère; *J. Catal.* **1995**, *156*, 28.



Catalisadores Ni/CaO/Al₂O₃ para a Reforma do Metano com CO₂

Joelmir A. C. Dias*; José M. Assaf

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos
Rodovia Washington Luiz, km235 - Cx. Postal 676 - CEP 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil
e-mail: pjoelmir@iris.ufscar.br

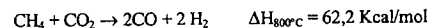
Resumo - Abstract

Estudou-se a influência da adição de cálcio ao catalisador Ni/γ-Al₂O₃, com respeito às suas características químicas e físicas e às suas atividades e estabilidade catalíticas. Catalisadores foram preparados através de impregnações sucessivas do suporte com níquel e cálcio, alternando-se a ordem de adição destes íons. A presença de cálcio diminuiu a resistência do suporte à sinterização e provocou bloqueio de poros pequenos, sendo esta influência marcante quando o cálcio é adicionado sobre o níquel. O cálcio concorreu com o níquel na interação com o suporte, favorecendo a formação de espécies de níquel mais facilmente reativo. Nos ensaios catalíticos, verificou-se que, em baixos teores, o cálcio aumentou a conversão e a estabilidade do catalisador, provavelmente devido a efeitos de atração eletrostática pelo CO₂, enquanto que em teores altos, provocou decréscimo da atividade, o que é associado ao aumento da densidade eletrônica do catalisador.

In order to improve the thermal stability and the carbon-deposition resistance during the reforming of methane with carbon dioxide over gamma-alumina supported nickel, the catalyst was modified by adding alkaline earth (CaO). The catalysts were prepared by successive impregnation of Ni and Ca on alumina varying the impregnation order. It was found that calcium decreases the sintering resistance of support and blocks the small pores, mainly when it is added above nickel. It has also been reported that calcium compete with nickel to the interaction with support, favoring the formation of nickel species more easily reducible when added before active metal. In catalytic tests, it has been verified that, at low quantities, calcium increases the catalyst conversion and the stability, probably due to attraction effects between CaO and CO₂, while at high quantities, calcium decreases the catalyst activity, what is associated to the increase in electronic density of the catalyst.

Introdução

A reforma seca do metano consiste na reação do metano com o dióxido de carbono, resultando em hidrogênio e monóxido de carbono.



Devido à razão de produtos H₂/CO de 1:1, esta reação tem um papel potencialmente importante na indústria, em associação com a reação de reforma a vapor, para geração de gás de síntese com razão mais apropriada para diversas reações, tais com síntese do metanol, síntese de Fis-cher-Tropsch, etc. Vários catalisadores já foram estudados, sendo que os metais de transição da coluna VIII-B da tabela periódica se apresentam como sendo os mais ativos. Dentre eles destacam-se os metais nobres Rh, Pt, Ru e Ir, e o não-nobre Ni [1]. Devido à disponibilidade e ao preço, o níquel se apresenta como sendo o catalisador mais indicado para a reação. No entanto, nas condições empregadas, esta reação leva a uma rápida desativação

deste catalisador, principalmente pela deposição de carbono nos sítios ativos. Portanto, é de grande interesse industrial o desenvolvimento de catalisadores de níquel estabilizados, geralmente através da adição de promotores que atuam no mecanismo da reação ou simplesmente na adsorção dos reagentes. Neste trabalho, verificou-se a influência da adição do promotor óxido de cálcio no desempenho e na estabilidade de catalisadores de níquel suportados em alumina.

Experimental

Amostras de catalisadores com 8% em massa de níquel foram preparadas por impregnações sucessivas de soluções de nitrato de níquel e nitrato de cálcio, em rotaevaporador, com excesso de solvente, sobre γ-alumina (Degussa-Hulls) de granulagem 35-60 mesh, a 60°C até a total evaporação do solvente. A ordem de adição dos nitratos foi alternada de modo a obter-se duas séries de catalisadores com composições semelhantes, porém com diferentes distribuições de níquel e cálcio sobre o suporte.

As amostras foram calcinadas sob fluxo de ar sintético a 550°C por 5h após cada impregnação e a 750°C por 5h ao fim destas.

Os teores de Ni e Ca foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica após digestão dos catalisadores em ácidos fluorídrico e nítrico. Determinou-se a área superficial específica através da adsorção física de nitrogênio e o volume total e o raio médio dos poros por adsorção e condensação de nitrogênio (Quantachrome NOVA 2100). Análises de redução a temperatura programada (Micromeritics Chemisorb 2705) foram realizadas para verificar a interação entre a fase metálica do níquel e o suporte. Análises termo-gravimétricas e térmicas diferenciais (TASDT 2190), com aquecimento a 10°C/min até 1000°C em atmosfera oxidante, foram realizadas para verificar as alterações às quais as amostras estão sujeitas no processo de calcinação.

Os ensaios catalíticos foram efetuados em microrreator de leito fixo, com 100mg de cada amostra a 650°C, com vazões de 80ml/min de cada reagente (metano e dióxido de carbono) e pressão absoluta de 1,0 bar. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia de gás (Varian 3300, com DCT). As amostras foram reduzidas *in situ*, a 800°C por 3h, sob fluxo de 40ml/min de hidrogênio puro.

Resultados e Discussão

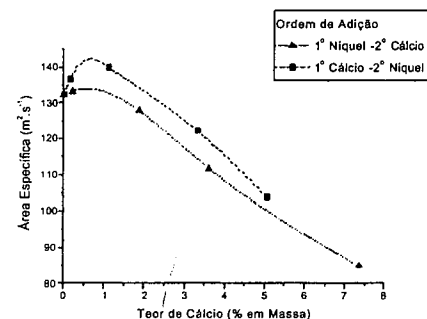


Figura 1. Área superficial específica das amostras em função do teor de cálcio.

A figura 1 mostra o decréscimo do valor da área superficial específica dos catalisadores com aumento do teor de cálcio, como consequência da diminuição da resistência do suporte à sinterização provocada pela presença deste íon. No conjunto de amostras onde o cálcio é adicionado após o níquel, a área superficial específica é sempre menor do que no conjunto de adição inversa, provavelmente devido ao recobrimento e bloqueio de poros do catalisador por partículas de óxido de cálcio. Este efeito é menos pronunciado nas amostras onde o cálcio é adicionado antes do níquel pois, neste

conjunto, o cálcio interagirá com o suporte e se dispersará como alumina de cálcio, com menor formação dos tais aglomerados [2], o que, no entanto, não é evitado, como visto na figura 2, onde ocorre a diminuição do raio médio dos poros com o aumento do teor de cálcio para ambos os conjuntos de amostra, pelo fato deste bloqueio ocorrer preferencialmente sobre poros pequenos. Aqui se observa novamente que este efeito deletério é maior nas amostras onde o cálcio é adicionado sobre o níquel (raio médio de poros maior), como consequência da maior dispersão sobre o suporte.

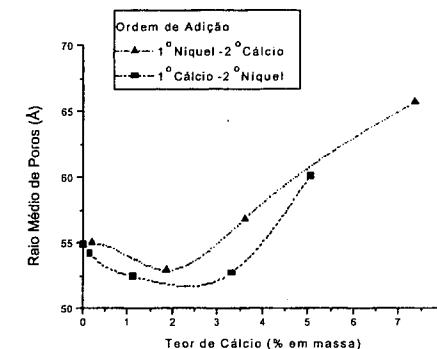


Figura 2. Raio médio dos poros em função do teor de cálcio

Estes efeitos, em conjunto, resultam em diminuição do volume total de poros do catalisador. Pode-se verificar, por isso, através da figura 3, que o volume total de poros tem um comportamento bastante parecido com a área superficial específica.

Análises de redução a temperatura programada, como as apresentadas nas figuras 4 e 5 mostram a influência do íon cálcio na interação entre o níquel e o suporte.

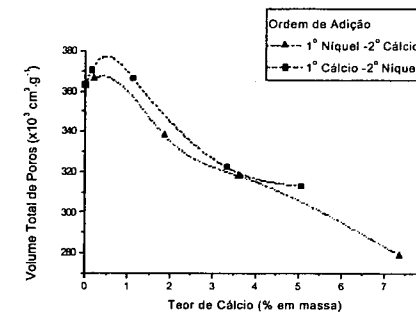


Figura 3. Volume total de poros das amostras em função do teor de cálcio.

Quando depositado sobre a alumina, o níquel tende a formar basicamente compostos de diferentes interações com o suporte: óxido de níquel e aluminato de níquel. O óxido segregado, que necessita de baixa quantidade de energia para redução, apresenta fraca interação com o suporte, por estar apenas depositado sobre a superfície do catalisador, sendo facilmente redutível em temperaturas acima de 350°C, enquanto que a fase aluminato é resultante de uma forte interação entre o níquel e o suporte, por ser este um composto de superfície, ou seja, o níquel se situa dentro da estrutura do suporte. Desta forma, a redução deste composto se torna mais difícil e ocorre em temperaturas altas [3].

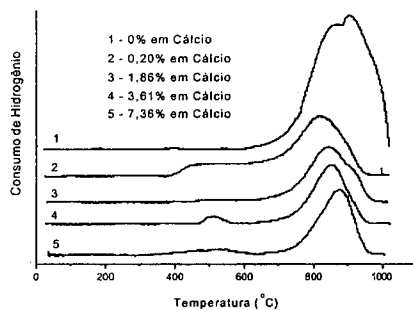


Figura 4. Redução a temperatura programada para as amostras NiO/CaO/Al₂O₃ com ordem 1Ni2Ca de impregnação.

Pelos resultados de redução a temperatura programada das amostras com adição de níquel anterior ao cálcio, apresentados na figura 4, pode-se verificar que a fase predominante é aquela onde ocorre forte interação entre o Ni e a alumina, provavelmente na forma de aluminato de níquel. Para esta ordem de adição, o cálcio não exerce forte influência na interação entre o níquel e o suporte, provavelmente apenas se depositando nos poros na forma de aglomerados, como já discutido. No entanto, nas amostras com teores de cálcio acima de 3%, é visível a existência de compostos de níquel com interação mais fraca com o suporte, reduzindo-se por volta de 500°C. Isso ocorre, provavelmente, pela segregação de óxido de níquel, devido à grande quantidade de cálcio na superfície do catalisador, que deve formar aluminato de cálcio.

Pode-se observar, pela figura 5, que quando o cálcio é adicionado ao suporte antes do metal ativo, a formação de espécies de níquel com baixa interação com o suporte é favorecida, devido à concorrência entre este e o cálcio para interação com a alumina. O cálcio tenderá a formar aluminato de cálcio, reduzindo a possibilidade de posterior formação de aluminato de níquel. Este ficará sobre o suporte como aglomerados de óxido, que é redutível a temperaturas mais baixas. A formação de aluminatos está intimamente ligada à fase da alumina, por envolver

migração dos íons positivos para dentro da estrutura. Isto é evidenciado na literatura, onde se verifica que a formação do aluminato, possível na presença de γ -Al₂O₃, praticamente não ocorre com α -Al₂O₃, devido à diferença de estabilidade entre estas fases alotrópicas [4].

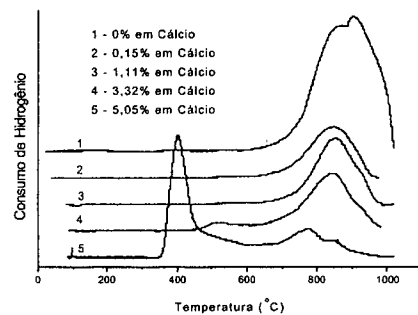


Figura 5. Redução a temperatura programada para as amostras NiO/CaO/Al₂O₃ com ordem 1Ca2Ni de impregnação.

O grau de redução (quantidade de níquel reduzido em relação à quantidade total presente no catalisador) também apresenta resultados bastante interessantes, como ilustrado na figura 6. Decresce fortemente com a adição de cálcio ao catalisador, o que pode estar associado com a perda de área específica e com a conseqüentemente diminuição da exposição dos átomos de níquel ao gás redutor. No entanto, verifica-se que para o conjunto de amostras onde o cálcio é incorporado antes do níquel, o grau de redução aumenta, a partir de 1%, de forma mais intensa do que para aquelas preparadas de forma inversa. Isso porque quando o cálcio se associa ao suporte na forma de aluminato de cálcio, o composto de níquel tenderá a formar espécies redutíveis mais facilmente. De forma inversa, quando é incorporado antes do cálcio, este último tenderá à formação de grandes aglomerados de CaO que poderão encobrir sítios Ni²⁺, que já estão mais estabilizados do que no outro conjunto de amostras, dificultando o processo de redução.

A figura 7 mostra os resultados das análises gravimétrica e térmica diferenciais para a amostra com ordem direta de adição dos impregnantes (Ca sobre Ni), com 3,61% de cálcio. Pode-se observar duas transformações importantes com o aumento da temperatura: uma por volta de 100°C e outra próxima de 400°C. Pela figura 8 verifica-se que, mantendo-se o procedimento de impregnação e aumentando-se o teor de cálcio para 7,36%, os termogramas resultantes são semelhantes, porém com maiores intensidades. Deste modo, pode-se atribuir estas alterações a transformações do nitrato de cálcio. Além disso, como mostram as figuras 9 e 10, a transformação a cerca de 100°C está presente em

todas as amostras, o que deve ser relacionado com a perda de água por evaporação. Desta forma, a banda endotérmica a 400°C pode ser atribuída à transformação do nitrato em óxido de cálcio. Além destas duas transformações visualizadas simultaneamente nas análises térmica e gravimétrica, a ATD mostra uma terceira, também endotérmica, que se estende desde 500°C até o encerramento do ensaio e está relacionada com a sinterização e transformações do suporte e dos óxidos de superfície a aluminatos.

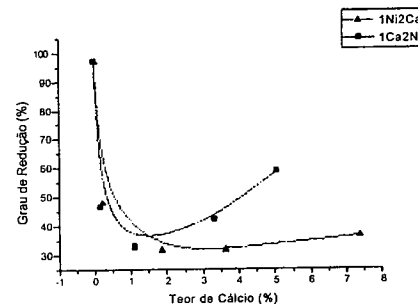


Figura 6. Grau de redução das amostras em função do teor de cálcio.

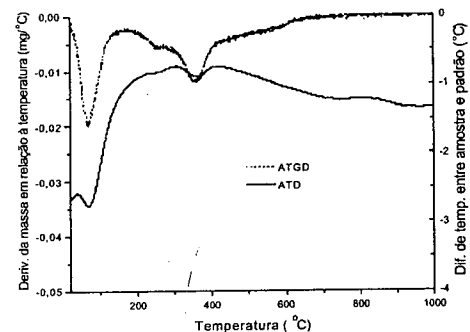


Figura 7. Análises térmicas para amostra com adição de 3,61% de cálcio posterior ao níquel.

As figuras 9 e 10 mostram os resultados destes ensaios para as amostras com ordem de adição inversa (Ni sobre Ca) e com 1,11% e 3,32% em cálcio. Também para estas amostras, duas transformações importantes podem ser relatadas: uma a cerca 100°C, devida à desidratação, e outra a 300°C, que se deve à transformação do nitrato de níquel em fases mais estáveis de óxido de níquel, uma vez que as intensidades destas variações não se alteram com a

quantidade de cálcio adicionada. Observa-se também uma transformação lenta que se inicia por volta de 400°C e se estende até o fim do experimento, que está relacionada com sinterização do suporte e formação dos aluminatos. Não se observam transformações relacionadas com o composto de cálcio, visto que o suporte impregnado com este íon já havia sido submetido à calcinação antes da adição de níquel, da mesma forma que não se observam alterações relacionadas com o níquel nas figuras 7 e 8.

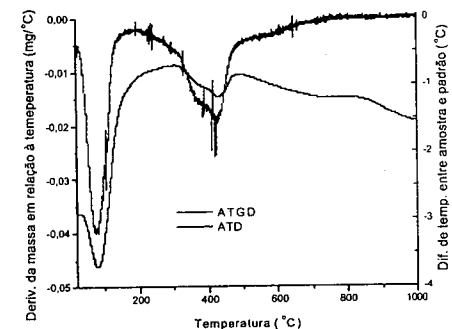


Figura 8. Análises térmicas para amostra com adição de 7,36% de cálcio posterior ao níquel.

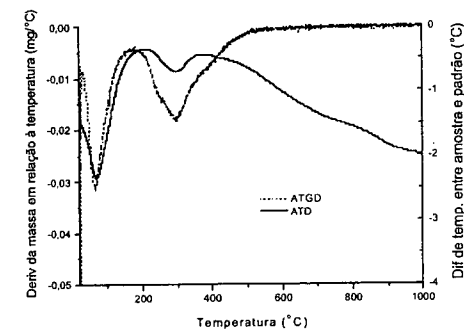


Figura 9. Análises térmicas para amostra com adição de 1,11% cálcio anterior ao níquel.

As figuras 11 e 12 mostram que tanto na ordem de adição direta quanto na inversa, a presença de cálcio tende a aumentar o nível de conversão do metano em produtos até um certo limite de concentração deste íon no catalisador, a partir do qual a conversão cai drasticamente. Quando a adição do cálcio é anterior à do níquel, pequenos teores já mostram influência marcante nos valores de conversão, como mostra a figura 11. Desse

modo, a adição de 0,15% em massa de cálcio já leva o valor de conversão ao nível máximo obtido para esta amostra.

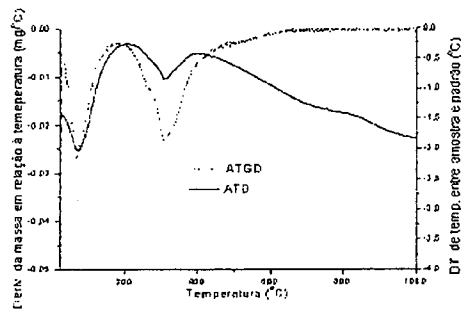
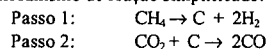


Figura 10. Análises térmicas para amostra com adição de 3,32% cálcio anterior ao níquel.

Para os catalisadores preparados pelo método de adição direta (figura 12) o cálcio também promove o aumento dos valores de conversão e estabilidade, porém de forma menos pronunciada do que nas amostras com adição dos metais na forma inversa, com valores máximos obtidos com concentração de Ca em torno de 3,61% em massa. Com altos teores de cálcio, a conversão do metano cai a valores inferiores aos observados na amostra não promovida.

As figuras 13 e 14 ilustram a variação da conversão do metano e de CO₂ após 20 horas de reação em relação ao teor de cálcio, para ambas as ordens de adição de cálcio e níquel. Podem ser observados dois comportamentos distintos das conversões. Com baixos teores, a conversão do metano é mais alta que a de dióxido de carbono, efeito que se inverte com aumento do teor de cálcio. Este comportamento é comum aos dois conjuntos de amostras, no entanto, na ordem de adição direta, ele é menos pronunciado.

Este comportamento pode ser explicado através do mecanismo de reação simplificado:



Quando a remoção de carbono pelo passo 2 não é simultânea à sua geração pelo passo 1, ocorre o acúmulo deste sobre os sítios ativos do catalisador e esta é a principal forma de desativação deste catalisador de níquel [2]. Esse fenômeno pode ser verificado nas amostras onde a conversão de metano é maior do que de CO₂.

O cálcio, através da formação de óxidos ou aluminato, aumenta a densidade iônica, favorecendo a adsorção do CO₂, que é uma molécula polar, na superfície da alumina, através das atrações entre o Ca do óxido de cálcio e o O²⁻ do dióxido de carbono, e entre o O²⁻ do óxido ou aluminato de cálcio e o C⁺ do dióxido de carbono [2]. Este

fenômeno, que resulta no aumento da estabilidade do catalisador pelo decréscimo da formação de coque, pode ser observado, para baixos teores de Ca, nas figuras 13 e 14, através do aumento da conversão do CO₂ e, conseqüentemente, do metano, a medida que aumenta o teor de cálcio, para ambos os conjuntos de amostras.

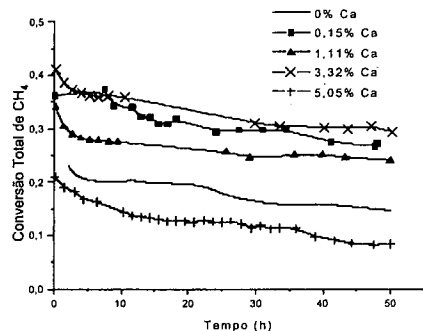


Figura 11. Conversão total de metano para as amostras com adição de cálcio anterior ao níquel.

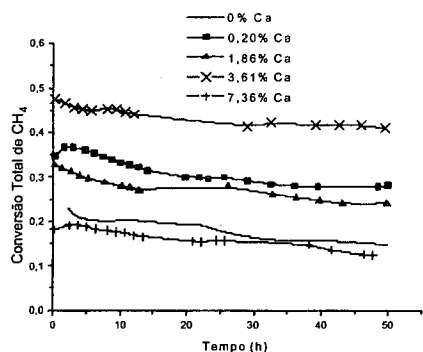
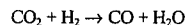


Figura 12. Conversão total de metano para as amostras com adição de cálcio posterior ao níquel.

O fato de se ter conversões de CO₂ maiores do que de metano se deve à reversa da reação de deslocamento gás-água, que passa a ser importante com a abundância de CO₂:



A evidência do aumento de sua importância pode ser visto na figura 15, onde se observa uma diminuição da razão H₂/CO com o aumento do teor de cálcio, devido ao fato de esta reação consumir H₂ e liberar CO. Pode-se ver

também que, para as amostras onde se tem a ordem de adição 1Ca2Ni, esta diminuição é mais pronunciada.

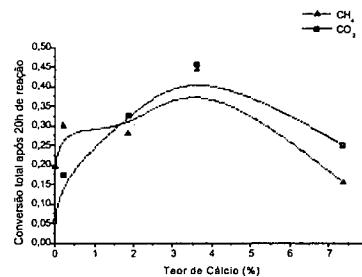


Figura 13. Conversão total de metano e CO₂ após 20 horas de reação, em função do teor de cálcio, para as amostras onde o cálcio é adicionado depois do níquel.

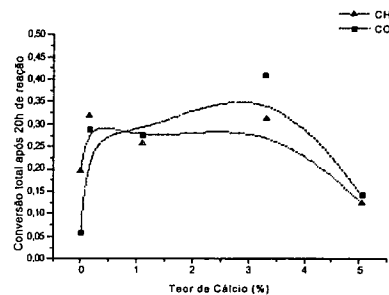


Figura 14. Conversão total de metano e CO₂ após 20 horas de reação, em função do teor de cálcio, para as amostras onde o cálcio é adicionado antes do níquel.

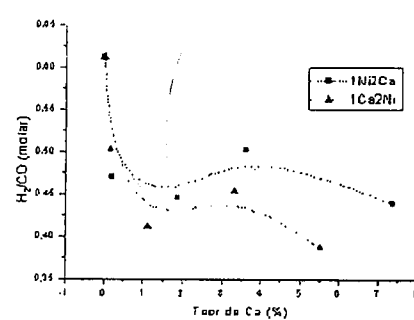


Figura 15. Razão H₂/CO em função do teor de Ca após 20h de reação para as amostras

Para altos teores de cálcio, este íon, por ser muito rico em elétrons, aumenta a densidade eletrônica do

catalisador, resultando num decréscimo de conversão do metano, pois a adsorção deste sobre o sítio ativo do catalisador se dá pela deficiência eletrônica do níquel [6]. Assim, a diminuição da conversão de metano em produtos, à medida em que se aumenta o teor de cálcio, observada nas figuras 13 e 14, para altos teores deste metal, pode ser atribuída a este aumento de densidade eletrônica do níquel. Este fenômeno, evidentemente, também causa a diminuição da conversão do CO₂.

Conclusões

Pode-se concluir que a incorporação de cálcio em catalisadores de níquel suportados em alumina resulta em mudanças no seu desempenho catalítico na reação de reforma do metano com CO₂.

Na estrutura, ele age interagindo com o suporte e diminuindo a resistência deste à sinterização. Esta interação é concorrente com a o níquel e favorece a formação de espécies deste metal redutíveis em menores temperaturas, principalmente na adição do níquel sobre o cálcio. Quando depositado na alumina após o níquel, o cálcio se aglomera em grânulos de óxido sobre poros pequenos, bloqueando-os, o que, em associação com a sinterização, diminui a área superficial específica do catalisador.

Durante a reação, sua ação se dá de duas formas: quando presente em baixos teores, aumenta a conversão do CO₂ por formar óxidos fortemente iônicos e atrair este gás para a superfície do catalisador, aumentando a conversão do metano e a estabilidade do catalisador. Em altos teores, provoca aumento da densidade eletrônica do níquel, diminuindo a adsorção do metano sobre ele e, portanto, sua conversão, o que ocasiona também a diminuição da conversão do CO₂. A ação do cálcio na reação é mais pronunciada quando este é adicionado antes do níquel, por resultar em maior interação com o catalisador e, portanto, melhor distribuição sobre o suporte.

Agradecimentos

Agradecimentos à FAPESP pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. J. H. Edwards; A. M. Maitra, *Fuel Processing Technology*, 1995, 42, 269-289.
2. T. Horiuchi; H. Hidaka; T. Fukui; Y. Kubo; M. Horio; K. Suzuki; *Applied Catalysis A: General*, 1998, 167, 195-202.
3. Z. Cheng; Q. Wu; J. Li; Q. Zhu; *Catalysis Today*, 1996, 144, 111-120.
4. S. Wang; G. Q. M. Lu; *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16, 269-277.
5. T. Horiuchi; K. Sakuma; T. Fukui; Y. Kubo; T. Osaki; T. Mori; *Applied Catalysis A: General*, 1996, 144, 111-120.



Efeitos dos Processos de Impregnação, Secagem e Calcinação nas Propriedades Estruturais e Atividade na Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃

Juan José Lovón-Quintana e Gustavo Paim Valença*

Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise - DPQ - FEQ - UNICAMP. Av. Albert Einstein 500, CP 6066 - Campinas - Brasil.
e-mail: juan jose@feq.unicamp.br

Resumo - Abstract

Catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ foram preparados pelo método de impregnação a umidade incipiente, utilizando como precursor soluções aquosas de H₂PtCl₆. Foram selecionados sete fatores experimentais a estudar, tais como, a presença ou ausência da luz visível durante a impregnação; influência dos íons Na⁺; tempo de envelhecimento logo após impregnação; calcinação antes da redução dos sólidos; forma de secagem (em ar estático ou em vácuo), tamanho do grão do suporte γ -Al₂O₃ e teor metálico de Pt. Os efeitos destes fatores foram determinados, utilizando os métodos estatísticos de Taguchi, dentro de um arranjo ortogonal L8. Os sólidos foram caracterizados por quimissorção de O₂ e H₂ e por titulação de O-adsorvido com H₂. A atividade catalítica foi medida na reação de hidrogenação de benzeno. Os resultados mostraram que os fatores que maior influência apresentaram nas propriedades estruturais e atividade dos catalisadores foram o teor metálico, a presença de íons Na⁺ e a etapa de calcinação.

Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by the incipient wetness method, with aqueous solutions of H₂PtCl₆ as precursors. Seven experimental factors were studied, namely, the presence or absence of the visible light during the impregnation; the influence of Na⁺ ions, aging time after impregnation; calcination before the reduction of the solids; form of drying (in static air or in vacuum); γ -Al₂O₃ particle size and metal loading. The effects of these factors were studied according to Taguchi's statistic methodology using a L8 orthogonal array. The solids were characterized by O₂ and H₂ chemisorption and by titration of adsorbed O by H₂. The catalytic activity was measured for the benzene hydrogenation reaction. The results showed that the most significant factors affecting the catalyst structure and catalytic properties were the metal loading, the presence of Na⁺ ions and the calcinations step.

Introdução

Catalisadores metálicos suportados são formados pela associação de compostos que apresentam estruturas irregulares e não uniformes. Estes sólidos caracterizam-se por apresentar anisotropia cristalina, e.g., diferentes faces com diferentes estruturas atômicas e arranjos geométricos (terraços, saliências, proeminências, vagas, etc.) tal que minimizem a energia total da sua superfície. Na caracterização da fase ativa destes sólidos, comumente, são obtidos dados da fração de átomos de metal expostos, área metálica por grama de catalisador ou por grama de metal e tamanho médio das partículas metálicas. Segundo Boudart^[1], estes parâmetros de caracterização que, por sua vez, dependem das condições de preparação utilizadas, podem ter efeitos significativos sobre o desempenho dos catalisadores. Por exemplo, Flores *et*

al.^[2] observaram que a reação de hidrogenação de benzeno sobre catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, tratados a diferentes temperaturas de redução, é moderadamente sensível à estrutura da fase ativa. Também, estas propriedades podem ser alteradas significativamente com uso de promotores ácidos e alcalinos, geralmente, utilizados para ajustar o pH das soluções de precursores metálicos (e.g. HCl, NaOH)^[3].

Neste trabalho, para estudar os efeitos de diversos fatores de preparação, amostras de Pt/ γ -Al₂O₃ foram preparadas por impregnação a umidade incipiente a partir de soluções aquosas de ácido hexacloroplatinico, H₂PtCl₆, alterando-se sete fatores (Tabela I). Estes foram combinados em dois níveis dentro de uma estrutura de arranjo ortogonal L8 dos Métodos Estatísticos de Taguchi (Tabela II), sendo possível investigar como as

Tabela I. Fatores de processo e seus níveis

FATORES	UNIDADE	NÍVEL (-1)	NÍVEL (+1)
A : Presença de luz visível	-	sem	com
B : Razão atômica Na/Pt	átomo/átomo	sem Na	1
C : Tempo envelhecimento (1h)	-	sem	com
D : Tipo secagem	-	ar estático	vácuo
E : Etapa de calcinação (625 K)	-	sem	com
F : Tamanho médio do grão, γ -Al ₂ O ₃	μ m	110	450
G : Teor metálico de Pt	%Pt (p/p)	2,5	6,5

Tabela II. Matriz do arranjo ortogonal L8

CATAL.	A	B	C	D	E	F	G
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1
3	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1
4	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1
5	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
6	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
7	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1

(-1) Nível mínimo; (+1) Nível máximo.

propriedades dos catalisadores metálicos suportados são afetadas por diversas variáveis do processo de preparação com oito ensaios experimentais^[4].

Experimental

Na preparação dos catalisadores, γ -Al₂O₃ (Harshaw, 210 m²g⁻¹) moída e peneirada em uma corrente de água deionizada e destilada para obter duas diferentes granulometrias de tamanhos médios de partículas de 110 mm e 450 mm, respectivamente foi utilizado como suporte. Após, secada a 393 K durante 24 h e calcinadas em ar estático a 773 K durante 4 h, os suportes foram impregnados com soluções aquosas do H₂PtCl₆ (99,9% Aldrich Chem.) contendo a quantidade nominal requerida de platina no precursor até atingir o ponto úmido. O efeito da adição de íons Na⁺ foi estudado adicionando uma solução aquosa de NaOH (99% Merck) à solução de H₂PtCl₆, tal que, a razão atômica Na/Pt foi mantida numa relação de 1 (pH \approx 2,4). Alguns catalisadores foram preparados livre de impurezas de íons Na⁺. Para avaliar o tempo de envelhecimento após impregnação, algumas amostras foram deixadas dentro de um dessecador a temperatura ambiente durante uma hora. Outras logo após impregnação foram para a etapa de secagem. A influência da etapa de secagem foi investigada de duas maneiras. A primeira, feita em ar estático a 400 K durante 10 horas. A segunda sob vácuo (ca. 10 kPa) a 333 K durante 2 horas. Em seguida alguns sólidos foram calcinados a 550 K, em presença de uma mistura gasosa contendo 20% O₂ v/v (Air-Líquide, 99,99%) e 80% N₂ v/v (Air-Líquide, 99,995%) com uma vazão de 60 cm³min⁻¹, durante 3 horas. Finalmente todos

os sólidos foram reduzidos a 625 K em uma corrente de H₂ (Inst. Física-UNICAMP, 99,999%), 60 cm³min⁻¹, 3 horas.

A caracterização estrutural dos sólidos foi feita por quimissorção de O₂ e de H₂ e titulação de O-adsorvido com H₂^[5] em um aparelho volumétrico da Micromeritics ASAP 2010C. Cerca de 300 mg de catalisador foi aquecido até 400 K em vácuo (1,33 \times 10⁻⁶ kPa) durante 1/2 h para remover a umidade. Em seguida a amostra foi aquecida até temperatura de redução do sólido (TR) a uma taxa de 10 Kmin⁻¹ em fluxo de H₂ e mantida nesta temperatura durante 1 h. Após deste período, a amostra foi evacuada a 1,33 \times 10⁻⁶ kPa por 1 h a TR + 10 K e em seguida resfriada sob vácuo até temperatura de análise, 310 K, e mantida nesta condição por 1/4 h. Em seguida, foi medida a quimissorção de O₂, seguida por evacuação a 1,33 \times 10⁻⁶ kPa por 1/4 h e realizada a titulação de O-adsorvido com H₂. Finalmente foi repetido o procedimento de limpeza de superfície e medida a quimissorção de H₂. Para a análise das isotermas foram consideradas os pontos obtidos no intervalo de pressões de equilíbrio entre 10 e 50 kPa.

A atividade catalítica dos sólidos foi medida na reação de hidrogenação de benzeno, em um sistema reacional de fluxo contínuo em fase gasosa e à pressão atmosférica (95,33 kPa). Uma mistura gasosa de He (White-Martins, SS, 99,999%) e H₂, mantidos numa proporção molar de 4,4:1 foi borbulhada em C₆H₆ (Merck, 99,5%) contido num saturador a temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi passada por um condensador a 280 \pm 0,2 K. Nesta temperatura, a pressão de vapor de C₆H₆, em equilíbrio com o líquido é de 5,17 kPa. A mistura de He e H₂ saturado com C₆H₆, passou então no reator contendo ca. 20-80 mg

de catalisador a $323 \pm 0,2$ K. As conversões de C_6H_6 foram mantidas abaixo de 5%^[6].

Resultados e Discussão

Os resultados das medidas de quimissorção de O_2 (O_q) e H_2 (H_a) e de titulação de O-adsorvido com H_2 (H_s), assim como, as propriedades estruturais dos catalisadores são mostrados na Tabela III. Os dados da atividade catalíticas

Tabela III. Parâmetros de caracterização

CATALISADOR	O_q $\mu\text{mol } O_2 \text{ g}^{-1}$	H_s $\mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1}$	H_a $\mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1}$	R_t	F_{Pt} nm	d_p	SM $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Y $\text{átm.H g}^{-1} \times 10^{19}$
1	31,35	100,77	42,31	0,96	0,63	1,58	3,85	5,30
2	57,77	194,85	77,92	1,01	0,46	2,17	7,45	10,25
3	39,00	115,18	42,95	0,95	0,27	3,67	4,40	6,06
4	33,64	113,88	48,94	0,98	0,69	1,45	4,35	5,99
5	79,28	275,37	109,67	1,00	0,66	1,52	10,53	14,48
6	36,07	119,74	46,11	1,01	0,74	1,35	4,58	6,30
7	31,99	105,53	45,25	0,97	0,65	1,53	4,04	5,55
8	47,56	119,11	33,48	0,93	0,28	3,52	4,56	6,26

O_q : Quimissorção de O_2 ; H_s : Titulação O ads. com H_2 ; H_a : Quimissorção H_2 ; R_t : Razão de titulação = $(H_s)/(2O_q + H_a)^{1/2}$; F_{Pt} : Fração de átomos de metal expostos = $0,0195(2H_s)/(2x+y)^{1/2}(\%w_{Pt})^{1/2}$; SM: Área metálica específica por grama de catalisador = $0,048184(2H_s)/(2x+y)^{1/2}$; d_p : Tamanho médio das partículas metálicas = $(F_{Pt})^{-1}$; Y: Número sítios ativos = $(6,023 \times 10^{17})(2H_s)/(y)(2x+y)^{1/2}$.

Os fatores de preparação que maior influência apresentaram na O_q , H_a e H_s foram o teor metálico, a etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ . Segundo O'Rear *et al.*^[5], as medidas volumétricas de quimissorção e titulação de gases foram relacionadas através da razão de titulação: $R_t = H_s/(2O_q + H_a)^{1/2}$. Este, deve variar dentro de $\pm 5\%$ da unidade. Variações maiores indicam problemas nas medidas de adsorção de gases, os mesmos que podem ser atribuídas a vários fatores, como redução severa ou sinterização das partículas metálicas, que geralmente acontecem a altas temperaturas de redução (> 773 K) e a presença de impurezas (e.g., álcali). Neste trabalho R_t apresentou um valor médio de 0,98 com uma variação de $\pm 6\%$. Na Tabela III, observa-se que os sólidos que foram preparados livre de íons Na^+ , apresentaram valores de R_t muito próximos à unidade. No entanto, os sólidos preparados com uma razão atômica $Na/Pt \approx 1$, mostraram uma queda no valor de R_t . Essa diminuição é devida a influência de Na que reduz a quantidade máxima de adsorbatos na superfície de Pt , provavelmente por alterações na estrutura da sua superfície ativa.

Os parâmetros de caracterização de $Pt/\gamma-Al_2O_3$ foram estimadas a partir da H_s assumindo uma estequiometria de $x = 0,71:1$ (O/Pt) e $y = 1,1:1$ (H/Pt)^[5].

Os fatores que maior influência apresentaram nas propriedades estruturais dos sólidos foram o teor metálico, a presença de íons Na^+ e a etapa de calcinação (Tabela V). Assim, o aumento do teor metálico ocasionou uma diminuição da fração de átomos de metal expostos. Em relação à etapa de calcinação, os sólidos preparados

dos sólidos na hidrogenação de benzeno são mostrados na Tabela IV. Os efeitos relativos dos fatores de preparação determinados segundo os Métodos Estatísticos de Taguchi^[4] são mostrados na Tabela V. A seleção das variáveis significativas foi feita por análise de variância, a onde, o fator que apresentou a menor variância, foi assumido como erro experimental^[7] para estimar os parâmetros de análise de variância^[8].

com 6,5% Pt (p/p) e calcinados prévia à redução, apresentaram maior fração de átomos de metal expostos (ca. 100%) que aqueles preparados com o mesmo teor metálico e reduzidos sem prévia calcinação. Segundo SHELIMOV *et al.*^[9] após as etapas de impregnação e secagem, diferentes espécies complexas podem estar presentes na superfície dos sólidos, e.g., $\sim Al-OH_2[HPtCl_6]$, $\sim Al-OH_2[PtCl_5(H_2O)]$, $[PtCl_4(H_2O) \sim Al-O]$. Estes complexos de platina, decompõem mais lentamente quando as amostras são aquecidas em presença de ar do que em hidrogênio^[10]. Assim, catalisadores calcinados antes da redução tendem a apresentar uma fração de átomos de metal expostos maior. No entanto, quando estas espécies são reduzidas diretamente, sem a etapa prévia de calcinação, a sinterização das partículas metálicas depende da quantidade do precursor, da temperatura de redução e da presença de vapor de água^[12].

Na Tabela III pode-se observar também que a dispersão da fase ativa nos sólidos preparados com 2,5% Pt (p/p) independe da etapa de calcinação. Isto concorda com os resultados obtidos por Basset *et al.*^[13], Gutiérrez *et al.*^[14] e Wang e Yeh^[15]. Esses autores observaram que catalisadores de $Pt/\gamma-Al_2O_3$ preparados com teores metálicos inferiores a 4% Pt (p/p) formam partículas metálicas altamente dispersas ($d_p < 2,2$ nm). Nestas condições, os fatores que favorecem à sinterização das partículas metálicas são anulados devido à maior interação metal-suporte.

Os sólidos preparados com 6,5% Pt (p/p) e ca. 0,9% Na (p/p) (razão atômica $Na/Pt \approx 1$) apresentaram uma queda

de ca. 50% na fração de átomos de metal expostos em relação aqueles catalisadores preparados com o mesmo teor metálico de Pt e livre de impurezas (Tabela III). Segundo Desyatou *et al.*^[16] e Mohammed *et al.*^[17], os íons Na^+ são preferencialmente localizados nas vacâncias catiônicas octaédricas da $\gamma-Al_2O_3$ e apresentando baixa eletronegatividade em comparação com os íons Al^{3+} . Quando a concentração dos íons Na^+ sobre a alumina gamma é maior a 0,5% (p/p) existe a tendência de se formar sítios básicos fortes sobre a superfície do suporte, diminuindo significativamente o número de sítios ácidos de Lewis, nos quais são adsorvidos os complexos do precursor metálico, $\gamma-Al_2O_3$, obtendo-se assim, catalisadores com baixas frações de átomos de metal expostos. No caso dos sólidos preparados com 2,5% Pt (p/p) e ca. 0,3% Na (p/p) (razão atômica $Na/Pt \approx 1$) os valores da fração de átomos de metal expostos não foram significativamente diferentes de aqueles sólidos preparados com o mesmo teor metálico e livre de impurezas. No entanto, na preparação de catalisadores de $Pt/\gamma-Al_2O_3$ com baixos teores metálicos, o tempo de envelhecimento após a etapa de impregnação tende a aumentar a fração de átomos de metal expostos. Por exemplo, na Tabela III observa-se que os catalisadores preparados com 2,5% Pt (p/p) e envelhecidos num dessecador após a impregnação apresentam tamanhos de partículas menores que aqueles sólidos preparados sem tempo de envelhecimento. Este efeito, não foi significativo em catalisadores preparados com altos teores metálicos (ca. 6,5% Pt p/p). Os resultados permitem sugerir que, catalisadores preparados com baixos teores metálicos, após impregnação requerem de um tempo de envelhecimento (1h) para atingir o equilíbrio de adsorção na superfície do suporte. Na preparação de catalisadores com altos teores metálicos, pela utilização de soluções precursoras concentradas, durante a etapa de impregnação, os complexos metálicos tendem a saturar rapidamente a superfície do suporte, não sendo significativo o tempo de envelhecimento.

A velocidade inicial de reação na hidrogenação de benzeno aumentou em até 2,6 vezes (Tabela IV), quando o teor metálico foi alterado de 2,5% Pt ($d_p \approx 1,7$ nm) até 6,5% Pt ($d_p \approx 2,5$ nm) (Tabela V). Isto, foi devido ao aumento da área metálica e do número de sítios ativos, pela maior carga metálica existente sobre o suporte. A taxa de giro (TOR), também aumentou até 1,5 vezes. Segundo Basset *et al.*^[13] em catalisadores de $Pt/\gamma-Al_2O_3$, com tamanho de partículas metálicas entre 2 e 5 nm, a hidrogenação de benzeno é insensível a estrutura. No entanto, segundo Ribeiro *et al.*^[18] catalisadores com tamanho de partícula menores que 2 nm podem apresentar uma queda na taxa de giro devido à influência do suporte. Cunha^[19] na hidrogenação de benzeno sobre catalisadores de $\gamma-Al_2O_3$ observou que a taxa de giro diminuiu ca. em 50% quando o tamanho de partículas variou de 2 até 1 nm. Isto, pode ser devido a maior interação existente entre o metal e

o suporte, onde possivelmente exista uma transferência de elétrons do metal para os oxigênios do suporte^[20]. Assim, a energia de adsorção do benzeno sobre as partículas metálicas feitas por ligações p (transferência de elétrons do anel do benzeno ao metal) também aumenta, formando-se espécies de benzeno deficientes de H que cobrem os sítios ativos^[21] com conseqüente diminuição da atividade dos catalisadores. Portanto, segundo os resultados obtidos neste trabalho em concordância com a literatura os catalisadores com tamanhos de partículas menores que 2 nm apresentaram menores taxas de giro.

Os sólidos calcinados antes da redução, apresentaram valores de velocidade inicial e de taxa de giro maiores 120% e 40%, respectivamente, em relação aqueles sólidos ativados por redução direta. Em catalisadores 6,5% Pt (p/p) preparados a partir de soluções aquosas de H_2PtCl_6 e $NaOH$, mantendo uma razão atômica de $Na/Pt \approx 1$, foram evidenciados uma queda na velocidade inicial e na taxa de giro de aproximadamente 66% e 37%, respectivamente, em relação aqueles sólidos preparados com o mesmo teor metálico, sem adição de íons Na^+ (Tabela IV). O efeito da presença de íons Na^+ na velocidade inicial e na taxa de giro em catalisadores 2,5% Pt (p/p), mantendo a mesma razão atômica ($Na/Pt \approx 1$), foi menos evidente por apresentar menores variações. No entanto, semelhante o observado na caracterização física dos sólidos, a atividade dos catalisadores 2,5% Pt (p/p) foi maior para os sólidos preparados com tempo de envelhecimento de uma hora após a impregnação em relação aqueles preparados com o mesmo teor metálico e sem tempo de envelhecimento.

O coeficiente de desativação (C_d) foi favorecido com a presença de luz visível durante a etapa de impregnação da solução precursora no suporte, com o tempo de envelhecimento (1h) da amostra após impregnação e com o aumento do teor metálico (Tabela V). Estes efeitos não foram reportados na literatura. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho, permitem sugerir que o coeficiente de desativação depende do mecanismo de adsorção das espécies ou complexos anônimos adsorvidos durante a etapa de impregnação. Isto é, sob as condições de impregnação mencionadas, existe a probabilidade de obter um maior número de sítios que tendem a absorver fortemente espécies de benzeno deficientes de H. Resultando em conseqüência uma maior desativação dos sólidos na hidrogenação de benzeno.

Conclusões

Os catalisadores preparados com 6,5% Pt (p/p) e calcinados prévia à etapa de redução, apresentaram tamanhos de partículas metálicas inferiores a 2,2 nm que aqueles ativados por redução direta, a onde, foram obtidos tamanhos de partículas metálicas de até 3,7 nm. A presença de íons Na^+ contribuiu na diminuição da fração de átomos de metal expostos. Os efeitos da etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ , não foram

Tabela IV. Parâmetros de atividade catalítica na hidrogenação de benzeno a 323K

CATALISADOR	VELOCIDADE INICIAL		TOR s ⁻¹ x 10 ⁻²	C _d min ⁻¹ x 10 ⁻³
	μmol s ⁻¹ g ⁻¹	Moléc. s ⁻¹ g ⁻¹ x 10 ¹⁸		
1	1,21	0,73	1,37	0,65
2	4,91	2,96	2,89	1,04
3	2,05	1,23	2,04	1,78
4	2,09	1,26	2,10	1,58
5	6,98	4,21	2,91	4,50
6	1,48	0,89	1,42	2,22
7	1,26	0,76	1,37	1,34
8	1,83	1,10	1,76	2,39

Velocidade inicial (v_o) = P_{Bz}⁰ V q_o(RTm_{cat})⁻¹ P(P-3P_{Bz}⁰q_o)¹ em μmol C₆H₁₂ s⁻¹g⁻¹cat., onde: P_{Bz}⁰, pressão de benzeno, V, vazão dos gases na saída do reator, q_o, fração de conversão de benzeno a ciclohexano, P, pressão atmosférica local, T, temperatura de reação [6]; TOR, taxa de giro (turnover); C_d, coeficiente de desativação definida como: -(da/dt) = C_da², onde: a, atividade do catalisador = v_o(t=1)/v_o(t=0).

significativos em sólidos preparados com baixos teores de Pt (ca. 2,5% p/p) e de Na (< 0,5% p/p). O tempo de envelhecimento (1h) à temperatura de impregnação, logo após de embebido o suporte com a solução precursora, antes da etapa de secagem (ca. 400 K), foi mais significativo nos sólidos preparados com 2,5% Pt (p/p).

Em relação a atividade catalítica dos sólidos, a velocidade inicial específica de hidrogenação de benzeno, apresentou sensibilidade à mudança dos mesmos fatores de preparação que influenciaram na fração de átomos de metal expostos. A taxa de reação aumenta com o teor metálico. No entanto, diminuiu em presença de íons Na⁺. Os catalisadores não calcinados apresentaram, menor taxa de reação que aqueles calcinados previa à etapa de redução, este efeito foi mais significativo nos sólidos com altos teores metálicos (6,5% Pt p/p). A atividade dos sólidos preparados com baixos teores metálicos (2,5% Pt p/p), foram também favorecidos pelo tempo de

envelhecimento (1h) à temperatura de impregnação. A taxa de giro (TOR) apresentou uma queda, quando o diâmetro médio das partículas metálicas diminuíram de 2,7 até 1,5 nm. A perda da atividade dos catalisadores de Pt/γ-Al₂O₃, foi atribuída à forte adsorção de espécies de benzeno deficientes em H sobre os sítios ativos através de ligações π (transferência de elétrons do anel de benzeno ao metal). A queda da atividade foi maior em sólidos com tamanhos de partículas inferiores a 2,2 nm. Isto, foi atribuída ao aumento da interação metal-suporte, provocado pelo caracter elétron-deficiente das partículas metálicas (transferência de elétrons do metal aos átomos de oxigênio do suporte). O coeficiente de desativação, aumentou com a presença de luz visível durante a etapa de impregnação da solução precursora no suporte, com o tempo de envelhecimento (1h) da amostra após impregnação e com o aumento do teor metálico.

Tabela V. Efeitos relativos dos fatores

FATOR	PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO									PARÂMETROS DE ATIVIDADE								
	Fração Átomos Met. Expostos			Tamanho Partículas Metálicas			Área Metálica m ² g ⁻¹ cat			Velocidade Inicial μmol s ⁻¹ g ⁻¹ cat			TOR s ⁻¹ x 10 ⁻²			Coeficiente Desativação min ⁻¹ x 10 ⁻³		
	L1	L2	E%	L1	L2	E%	L1	L2	E%	L1	L2	E%	L1	L2	E%	L1	L2	E%
A	0,51	0,58	14	2,2	2,0	-11	5,0	5,9	18	2,6	2,9	13	2,1	1,9	-11	1,3	2,6	107
B	0,62	0,48	-23	1,7	2,5	53	6,6	4,3	-34	3,7	1,8	-50	2,2	1,8	-15	2,1	1,8	-16
C	0,51	0,59	16	2,2	2,0	-9	5,0	6,0	20	2,3	3,2	37	1,9	2,1	14	1,4	2,5	86
D	0,55	0,54	-2	2,1	2,1	2	5,7	5,2	-8	2,9	2,6	-10	1,9	2,0	6	2,1	1,8	12
E	0,48	0,62	28	2,5	1,7	-34	4,4	6,6	52	1,6	3,8	132	1,7	2,3	41	1,8	2,1	20
F	0,57	0,53	-6	2,0	2,2	8	5,8	5,1	-12	3,0	2,4	-20	2,0	1,9	-5	2,3	1,6	-30
G	0,68	0,42	-38	1,5	2,7	84	4,2	6,7	60	1,5	4,0	161	1,6	2,4	53	1,5	2,4	68

Os valores numéricos ressaltados representam os efeitos mais significativos dos fatores selecionados por análise de variância. L1 e L2: Valores médios das respostas dos catalisadores preparados com o fator no nível mínimo (-1) e no nível máximo (+1), respectivamente. E%: Efeito relativo dos fatores sobre as variáveis resposta, (L2 - L1)/L1 x 100. FATORES (nível mínimo, nível máximo): A, presença de luz visível (sem, com); B, Razão atômica Na/Pt (sem Na, 1); C, tempo de envelhecimento, 1h (sem, com); D, tipo secagem (ar estático, vácuo); E, etapa de calcinação, 625 K e 3 h (sem, com); F, tamanho médio do grão, γ-Al₂O₃ (110μm, 450μm); G, teor metálico (2,5%Pt, 6,5%Pt).

A tendência dos efeitos destas variáveis compararam-se satisfatoriamente com resultados da literatura. Portanto, os modelos estatísticos obtidos neste trabalho podem ser utilizados no estudo, controle e otimização dos fatores na preparação de catalisadores Pt/γ-Al₂O₃ para aplicações específicas.

Agradecimentos

À FEQ - UNICAMP e à CAPES pelo apoio econômico para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- M. Boudart in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl; H. Knözinger; J. Weitkamp, Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 1997, vol. 1, 1-13.
- A. F. Flores; R. L. Burwell; J. Butt *J. Chem. Soc. Far. Tran.* 1992, 88, 8, 1191.
- U. Olsbye; R. Wendelbo; D. Akporiaye *App. Cat. A: Gen.* 1997, 152, 127.
- G. Taguchi, *System of Experimental Design: Engineering Methods to Optimize and Minimize Costs*, Kraus, New York, 1987.
- D. J. O'Rear; D. G. Löffler; M. Boudart *J. Cat.* 1990, 121, 131.
- G. P. Valença in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, 1996, vol. 2, 1116.
- R. H. Lochner; J. E. Matar *Desing for Quality: An Introduction to the Best of Taguchi and Western*

Methods of Statistical Experimental Design, Chapman and Hall, New York, 1990.

- B. Barros; I. Spacino; R. E. Bruns *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Unicamp, Campinas-SP, 1995.
- B. Shelimov; J. F. Lambert; M. Che; B. Didillon *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3, 454.
- H. Lieske; G. Lietz; H. Spindler; J. Völter *J. Cat.* 1983, 81, 8.
- G. Lietz; H. Lieske; H. Spindler; W. Hanke; J. Völter *J. Cat.* 1983, 81, 17.
- Y. F. Chu; E. Ruckenstein *J. Cat.* 1978, 55, 281.
- J. M. Basset; G. Dalmai; M. Primet; R. Mutin *J. Cat.* 1975, 37, 22.
- M. A. Gutiérrez; M. P. Gonzáles; S. Arnalz; J. A. Gonzáles; J. R. Gonzáles *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1993, 32, 2457.
- C. B. Wang; C. T. Yeh *J. Cat.* 1998, 178, 450.
- I. V. Desyatov; E. A. Paukshtis; A. V. Mashkina *Reac. Kin. Cat. Let.* 1993, 51, 45.
- A. B. Mohammed; V. A. Ivanov; J. C. Lavalley *App. Cat. A: Gen.* 1993, 94, 71.
- F. Ribeiro; A. E. Schach; C. H. Bartholomew; G. A. Somorjai *Cat. Rev. Sci. Eng.* 1997, 39, 1-2, 49.
- D. S. Cunha, Tese de Doutorado, FAENQUIL-SP, 1995.
- D. C. Koningsberger; M. Vaarkamp *Phys. B* 1995, 208, 633.
- S. A. Lin; M. A. Vannice *J. Cat.* 1993, 143, 539.

Preparo de Suporte para Membrana Catalítica a partir da Pirólise de Membranas Anisotrópicas

Elisa B. Coutinho¹; Cristiano P. Borges¹; Vera Salim^{1*}

¹ PEQ - COPPE/UF RJ; Caixa Postal 68502- Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. E-mail: vera@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

Estudou-se a preparação de membranas de carbono a partir da pirólise de membranas de poli(éter imida). Investigou-se a influência dos parâmetros do processo que afetam as etapas de estabilização e carbonização. Os materiais precursores foram caracterizados por análise térmica. As morfologias das membranas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. As reações presentes no processo foram acompanhadas por espectroscopia de massas. O estudo permitiu selecionar condições adequadas a produção de fibras ocas com teor de carbono elevado e com maior resistência a temperatura. O tempo de exposição à atmosfera oxidante e temperatura do patamar se mostraram determinantes das características morfológicas e das propriedades mecânicas das membranas finais.

This work involves the preparation of carbon membranes by pyrolysis of polyetherimide membranes. The influence of the process parameters in stabilization and carbonization was investigated. The polymers and membrane were characterized by thermal analysis. The membrane morphology was observed by scanning electron microscopy. The reactions that occurred during the process were accompanied by mass spectroscopy. It allowed to select appropriate conditions for the production of thermostable carbon hollow fibers with high carbon yield. The total time and temperature in oxidizing atmosphere were decisive in the morphologic characteristics and the final mechanical properties.

Introdução

A utilização de membranas em reatores catalíticos apresentam-se como alternativa para otimização dos processos através da aumento da conversão e seletividade e da minimização de custos. Para reatores catalíticos assistidos à membrana, a função reativa é realizada por um leito convencional de partículas de catalisador; enquanto, a membrana realiza a função de separação. Já para reatores com membranas catalíticas, a função reativa também é exercida pela membrana.¹

Os processos catalíticos heterogêneos, na sua maioria, ocorrem a temperaturas superiores a 200°C, exigindo estabilidade térmica das membranas utilizadas.² Membranas inorgânicas para aplicação em reatores podem ser metálicas, óxidas e de carbono; cada qual com seu método de obtenção distinto

Membranas de carbono podem ser obtidas pela pirólise controlada de polímeros orgânicos sob atmosfera inerte. Em alguns casos, a etapa de pirólise é precedida por uma etapa de estabilização. Sua principal vantagem é a flexibilidade do processo de preparação, podendo-se, com

pequenas modificações no preparo, obter grande variedade de membranas.¹ As propriedades superficiais da membrana, tamanho de poros e morfologia podem ser ajustadas pelo grau de pirólise.³

Para se obter uma membrana apresentando transporte seletivo à gases, é necessário o controle da morfologia da membrana polimérica precursora, que podem ser produzidas planas ou como fibras ocas. As fibras ocas possuem a vantagem de serem auto-suportadas e de apresentarem maior relação entre a área de permeação da membrana e o volume do módulo, quando comparada às outras configurações.⁴ Neste caso, é necessário que o polímero não amoleça ou se liqüefaca durante a carbonização, pois as paredes da fibra oca podem colapsar.³

Algumas características do processo de obtenção das membranas de carbono influenciam as propriedades finais da fibra. Estes processos são estudados, principalmente, partindo-se da poliácilonitrila.^{5,6} Primeiro, a fibra deve sofrer uma etapa de estabilização para que possa suportar as altas temperaturas do tratamento subsequente. A

estabilização é realizada em atmosfera oxidante; e a etapa de carbonização, em atmosfera inerte. Quando se está interessado em fibras com maiores módulos, pode-se realizar a etapa de grafitação, também em atmosfera inerte. As etapas envolvidas na obtenção de fibras de carbono estão esquematizadas na Figura 1.

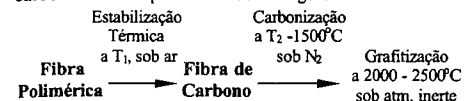


Figura 1. Etapas envolvidas na produção de fibras de carbono a partir de fibras poliméricas.

Durante a estabilização, ocorrem, simultaneamente, reações de ciclização e desidrogenação. Este processo é chamado de estabilização termoxidativa, importante para a formação de grupos oxigenados que auxiliam a fusão das cadeias durante a carbonização. Entretanto, podem também ocorrer reações de combustão, caracterizando a degradação da cadeia polimérica.

Devido a introdução de grupos oxigenados e a saída de gases, a mudança de peso global durante esta etapa é pequena. Porém, a temperaturas um pouco acima da de estabilização, pode ocorrer perda de massa significativa, principalmente se a estabilização não foi completa.

Há redução de tamanho da fibra durante a estabilização devido a uma contribuição física, entrópica, e outra química, redução do tamanho das moléculas de polímero devido às reações.

Após a estabilização, as fibras sofrem carbonização ou pirólise ao serem aquecidas sob atmosfera inerte. Durante a carbonização, ocorrem reações entre as cadeias poliméricas (reticulação) através dos grupos oxigenados ou pela desidrogenação. As seções ciclizadas coalescem e formam uma estrutura como a do grafite.

A primeira fase da carbonização é crucial, pois é quando ocorrem a maioria das reações químicas e a saída de voláteis. A água sai devido as reações de reticulação das cadeias pelos grupos oxigenados. Porém, estas reações não são possíveis ao longo de toda a estrutura; ocorrendo aleatoriamente. Em outras partes da cadeia, as reações de reticulação ocorrem por desidrogenação.

Se a fibra não foi estabilizada, adequadamente, gera-se uma maior quantidade de voláteis, podendo deformar a estrutura da fibra e afetar sua estabilidade mecânica.

Na segunda fase da carbonização, há a emissão de H₂, devido à desidrogenação, e de diferentes compostos voláteis, característicos do polímero utilizado.

As membranas de carbono podem ser obtidas a partir de vários polímeros. As poli(imidas) têm sido utilizadas como precursores em aplicações como a separação de gases^{7, 8, 9, 10} e, recentemente, investigadas para utilização em reatores¹¹.

Por exemplo, Fuertes e Centeno⁷ preparam membranas planas de carbono a partir da deposição e pirólise (800°C, 5°C/min, sob vácuo) de poli(éter imida) sobre discos

porosos de carbono; e obtiveram peneiras moleculares de carbono. Itoh e Haraya¹¹ utilizaram membranas de carbono obtidas a partir da pirólise de fibras ocas de poli(imidas) para a reação de desidrogenação de ciclohexano a benzeno. A permeação preferencial de hidrogênio favoreceu a reação de desidrogenação deslocando o equilíbrio.

Como o preparo da fibra de carbono depende de diferentes parâmetros do processo de preparação, este trabalho tem como objetivo obter membranas a partir da pirólise de membranas de poli(éter imida) para a separação preferencial de hidrogênio em reatores catalíticos; além de utilizá-las como suporte para a deposição de fina camada metálica.

Experimental

Membranas de fibra oca foram preparadas utilizando-se poli(éter imida) - PEI (Ultem resin) da G.E., cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2, e poli(vinil pirrolidona) - PVP (K90) da Fluka, como modificador de viscosidade. O solvente foi N-metil-2-pirrolidona, NMP, da Aldrich. Água destilada foi utilizada como líquido interno e externo durante a fiação. A concentração da solução polimérica foi de 17% em peso de PEI e 13% de PVP.

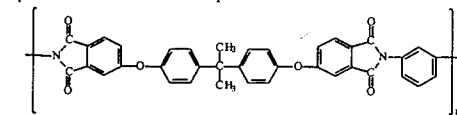


Figura 2. Fórmula estrutural da poli(éter imida), ULTEM®.

Durante a fiação, a solução polimérica passou sob pressão pela extrusora, por onde também era bombeado o líquido interno. A distância entre a extrusora e o banho de precipitação foi de 8 cm. Após a fiação, as membranas foram mantidas em água a 60°C para a remoção do solvente residual. O método de troca de líquidos¹² foi utilizado para evitar o colapso dos poros durante a secagem devido a tensão superficial da água. Segundo este método, as membranas foram imersas em etanol por duas horas, sendo imersas em hexano por mais duas horas. As membranas foram secas a temperatura ambiente.

A partir das membranas de PEI/PVP secas, foram realizados os experimentos de pirólise. A pirólise era realizada em um reator onde era introduzida a membrana em duas seções de cerca de 7 cm. O tratamento consistia de quatro etapas distintas. Na primeira etapa, a membrana era aquecida a uma taxa constante até atingir o primeiro patamar de temperatura, no reator era mantido um fluxo de ar sintético ou de N₂ de cerca de 30mL/min. Na segunda etapa, a temperatura era mantida por um tempo específico sob fluxo de 30mL/min de ar sintético. Após o primeiro patamar, continuava-se aquecendo a uma taxa constante até 800°C; enquanto passava-se um fluxo de N₂ de 30mL/min. Esta temperatura era mantida por um intervalo

fixo de tempo, sendo, posteriormente, o sistema resfriado à temperatura ambiente.

Para caracterização da membrana poliméricas e dos polímeros precursores, utilizou-se um equipamento de análise térmica (TG7, PERKIN ELMER) sob fluxo de N₂ e aquecimento de 10°C/min até 800°C.

Após a pirólise, a morfologia das fibras de carbono foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, em equipamento da JEOL (JSM-5300). A membrana polimérica foi fraturada após imersão em banho de nitrogênio líquido e etanol a fim de se evitar a deformação da estrutura. As membranas de carbono não necessitaram este tratamento. As mostras foram metalizadas com ouro (JEOL, JFC-1500).

O processo de pirólise foi acompanhado em uma unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas (BALZERS, QMS200). A atmosfera oxidante utilizada foi uma mistura de 5% de O₂ em He a 60mL/min. E a atmosfera inerte foi He a 60mL/min. A membrana foi pré-tratada em atmosfera inerte (He - 30 mL/min) até 150°C a uma taxa de 10°C/min.

Resultados e Discussão

Análise Térmica da Membrana Precursora.

As fibras ocas precursoras das fibras de carbono foram preparadas por fiação úmida utilizando a técnica de inversão de fases. Nesta técnica uma solução polimérica é precipitada pela transferência de massa com um banho de não solvente para o polímero base. A poli(éter imida), PEI, foi escolhida como o polímero base para a formação da fibra, principalmente, por suas característica de resistência térmica e química. Utilizou-se a poli(vinil pirrolidona), PVP, como aditivo, para obter um controle do tamanho de poros e de sua interconectividade. Apesar da PVP ser solúvel no banho de não solvente, parte desse polímero é mantida na fase sólida por efeitos de entrelaçamento de cadeia, afetando as propriedades finais da fibra.

Para verificar o efeito da permanência da PVP na fibra, os polímeros precursores e a fibra final foram analisados por termogravimetria, cujos resultados são apresentados na Figura 3. As temperaturas características das decomposições dos mesmos estão contidas na Tabela 1.

Pode-se observar que na membrana há a presença de ambos polímeros; como evidenciado por duas fases de decomposição distintas. Essas fases estão na mesma região onde ocorre decomposição dos polímeros originais. Além disso, pode-se observar a presença de água na membrana, como evidenciado pela perda de massa em torno de 150°C. É interessante ressaltar as características de resistência térmica apresentada pela PEI, cuja degradação somente se inicia a partir de 475°C e mantendo cerca de 70% de sua massa até 800°C.

Apesar de a fibra oca apresentar decomposição da PVP retida na sua matriz, essa mantém as características da PEI, mantendo mais de 80% da massa original.

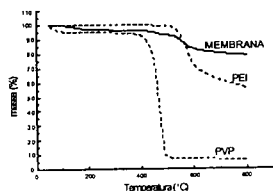


Figura 3. Termogramas da fibra oca de PEI/PVP e dos polímeros precursores. Atmosfera = N₂; Taxa de aquecimento = 10°C/min.

Tabela 1. Temperaturas de início, término e característica da decomposição dos polímeros precursores e da fibra oca de PEI/PVP. Atmosfera = N₂; Taxa de aquecimento = 10°C/min.

Amostra	Temperatura (°C)			Perda de massa (%)
	Inicial	Característica	Final	
PEI	475	583	640	33,3
PVP	369	472	520	86,7
Membrana	378	445	505	3,6
	510	570	625	10,4

Ensaios Preliminares de Pirólise.

Para verificar a influência dos principais variáveis envolvidas no processo de pirólise da fibra oca, foram realizados alguns testes preliminares utilizando um planejamento de experimentos mínimo. Os resultados da análise térmica mostraram a necessidade de uma oxidação inicial do polímero, de modo a aumentar sua estabilidade a temperaturas elevadas. Desta forma, optou-se para a utilização de um patamar de temperatura intermediário, antes de submeter a fibra a temperatura final desejada (800°C).

As variáveis selecionadas foram a temperatura do primeiro patamar, o tempo de residência em cada patamar e a taxa de aquecimento para atingir o patamar correspondente. Variou-se também o tempo de contato das membranas com uma atmosfera oxidante (ar sintético). Na primeira situação, a amostra é mantida em contato com o ar durante o aquecimento e no primeiro patamar. No segundo caso, o contato com o ar ocorreu somente no tempo de residência da membrana no primeiro patamar. Nas outras etapas da pirólise a amostra foi mantida em atmosfera inerte (N₂). As condições utilizadas nestes experimentos estão contidas na Tabela 2.

A influência de cada condição de pirólise sobre a fibra oca resultante, é analisada através da morfologia observada em microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4 apresenta as fotomicrografias da seção transversal e da superfície externa da fibra original e das fibras após serem submetidas às condições de pirólise.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas para os experimentos preliminares de pirólise.

Cond.	Temperatura do 1º patamar (°C)	Tempo de permanência no patamar (min)		Taxa de aquecimento até o patamar (°C/min)		Atmosf.†
		1º	2º	1º	2º	
1	250	30	90	5	5	2
2	250	90	90	5	1	1
3	400	60	60	3	3	1
4	550	30	30	5	5	1
5	400	60	60	3	3	2

†atmosfera oxidante: 1- durante primeira etapa de aquecimento e primeiro patamar; 2- somente durante primeiro patamar.

A fibra original apresenta diâmetro externo e interno em torno de 1,1 e 0,75 mm, respectivamente. A ligeira assimetria entre estes diâmetros, foi ocasionada por problemas de centralização no bico da extrusora utilizada, e não comprometeu a resistência mecânica final da fibra. A parede desta apresenta poros interconectados, com tamanho na faixa de 0,5µm a 0,01µm. Os menores poros estão localizados próximos às superfícies interna e externa.

A análise das fotomicrografias da Figura 4 revela que a temperatura do primeiro patamar e o tempo de exposição à atmosfera oxidante foram as variáveis que mais influenciaram. Por exemplo, na condição 4, (550°C e atmosfera oxidante no aquecimento e no patamar), a fibra apresentou degradação intensa, comprometendo sua estabilidade mecânica, impossibilitando inclusive uma fratura controlada para observação da seção transversal. Como pode ser observado na Figura 4, a superfície externa desta fibra tornou-se muito irregular, evidenciando reações de degradação da estrutura principal da cadeia polimérica.

A comparação das fibras obtidas nas condições 1 e 2 com as obtidas nas condições 3 e 5, indica que a temperatura do primeiro patamar exerce uma influência acentuada na estabilização do polímero. Para as fibras nas condições 1 e 2 essa temperatura foi de 250°C, enquanto que para as fibras nas condições 3 e 5, foi de 400°C. Pode-se observar nas fotomicrografias da Figura 4, que tanto a seção transversal como a superfície externa apresentaram menores deformações e irregularidades quando a temperatura foi mais elevada. Esta análise indica que as reações de oxidação, que levam a posterior estabilização da estrutura polimérica por reações de reticulação, é mais favorecida nestas condições.

Outro efeito que pode ser destacado a partir da análise das fotomicrografias é o tempo de exposição à atmosfera oxidante. Comparando-se as seções transversais das fibras resultantes da condição 1 com as da condição 2, assim como as fibras resultantes da condição 3 com as da condição 5, observa-se claramente que as fibras com maior exposição ao oxigênio, apresentaram seção transversal com menor deformação. Como a difusão do oxigênio no interior

da membrana é a etapa determinante da cinética da estabilização da fibra; um maior tempo de contato com a atmosfera oxidante certamente favorece as reações de oxidação do polímero e uma estabilização mais efetiva para a fibra resultante.

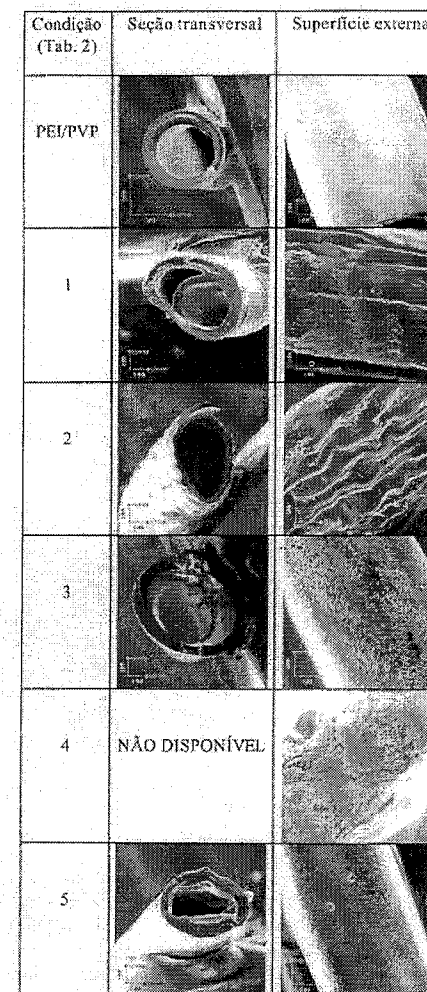


Figura 4. Fotomicrografia da fibra oca original de PEI/PVP e das fibras pirólizadas nas condições da Tabela 2.

Análise das Condições de Pirólise Através de Planejamento Experimental.

Com base nas análises dos resultados preliminares, a temperatura do primeiro patamar foi fixada em 400°C, a exposição à atmosfera oxidante foi mantida durante o aquecimento e neste patamar, assim como o tempo de

permanência no segundo patamar, a 800°C, foi fixado em 60 min. Nesta etapa, foi elaborada uma matriz de experimentos pela técnica de planejamento fatorial em dois níveis, visando investigar a influência sobre a membrana final das taxas de aquecimento e do tempo de permanência no primeiro patamar. Os testes experimentais foram escolhidos de forma a ter-se pontos extremos e centrais das regiões de interesse destas variáveis. Além dessas condições, a condição 3 da Tabela 2, foi escolhida como a condição central e a reprodutibilidade do resultado investigada através de mais dois testes nesta condição. A Tabela 3 apresenta todas as condições utilizadas.

Tabela 3. Condições experimentais utilizadas para o plano experimental.

Condição	Tempo de permanência no 1º patamar (min)	Taxa de aquecimento até o patamar (°C/min)	
		1º	2º
3 (cond. central)	60	3	3
3.a	60	3	3
3.b	60	3	3
6	30	5	5
7	90	1	5
8	90	5	1
9	30	1	1

Analogamente ao realizado no item anterior, a influência de cada condição de pirólise sobre a fibra oca resultante, é analisada através da morfologia observada em microscopia eletrônica de varredura. A Figura 5, a seguir, apresenta as fotomicrografias da seção transversal e da superfície externa da fibra oca original e das fibras após serem submetidas as condições de pirólise descrita na Tabela 3.

A observação das fotomicrografias da fibra obtida na condição 3 mostra que a seção transversal de todas as fibras apresenta características similares, ou seja, sem heterogeneidades na seção transversal, diâmetros externos e internos na mesma faixa de tamanho. Por outro lado, nos testes de reprodutibilidade a superfície externa dessa fibra mostrou-se mais uniforme, sem rachaduras ou porosidade acentuada. Este resultado, indica que a superfície da fibra correspondente a condição 3 (Fig. 5), pode ter sofrido danos resultantes do contato e aderência a superfície de outras fibras. Cabe mencionar, que após o teste de pirólise, algumas fibras ficaram aderidas as outras, havendo a necessidade do descolamento manual, que pode ter afetado a sua superfície.

Em relação, as condições 6 a 9, o principal efeito evidenciado está relacionado a segunda taxa de aquecimento, i.e., o tempo necessário para atingir o segundo patamar (800°C). Como pode ser observado na Figura 5, as condições 8 e 9, que utilizam a menor taxa de aquecimento (1°C/min), levaram à fibras que apresentaram

inúmeras rachaduras e outros defeitos superficiais, caracterizando uma maior fragilidade para a fibra resultante. Este efeito foi intensificado na condição 8, ou seja, para a fibra com menor tempo de exposição à atmosfera oxidante (164 min).

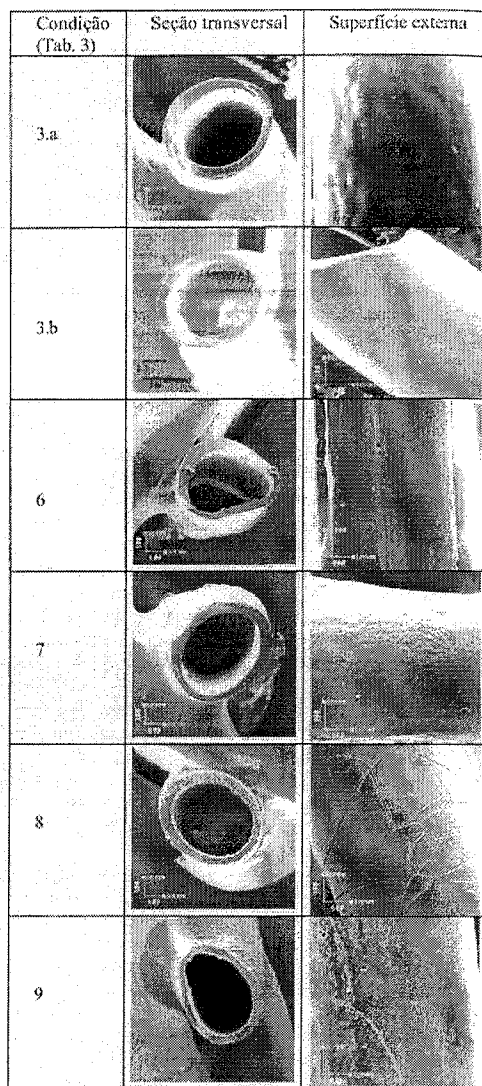


Figura 5. Fotomicrografia das fibras pirolizadas nas condições apresentadas na Tabela 3.

Um efeito comum a todas as condições de pirólise empregadas na Tabela 3, foi a redução da porosidade da

membrana. Esse efeito, quando não há degradação acentuada da cadeia polimérica, está relacionado a redução do volume da fibra devido ao aumento do teor de carbono.

Análise preliminar das reações envolvidas na pirólise

Para investigar a evolução das reações presentes ao longo da pirólise da fibra, utilizando a condição 3 (Tab. 2, condição central), os produtos de reação foram analisados por espectroscopia de massa. A Figura 5, a seguir, mostra a liberação dos produtos detectados, H₂O, CO₂, CO, N₂ e H₂, em função do tempo decorrido no experimento. A programação de temperatura utilizada na condição 3 também é apresentada nesta figura.

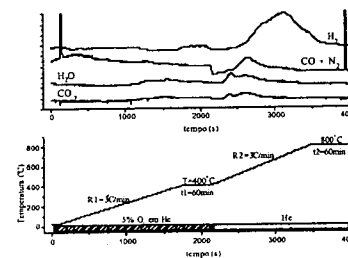


Figura 6. Espectros de massa resultantes da pirólise de fibra oca PEI/PVP, utilizando a condição 3 descrita na Tabela 2.

Na etapa de estabilização (até 400°C), há saída de poucos voláteis, principalmente CO₂ e H₂O, caracterizando reações de degradação (queima) da cadeia polimérica e reações de oxidação com inclusão de oxigênio no polímero. Cabe ressaltar que a amostra foi submetida a uma etapa prévia de secagem, a 150°C, e que a água observada nos espectros deve-se exclusivamente a reações envolvidas na pirólise.

Na etapa de carbonização (após 400°C), há uma maior saída de voláteis, como esperado. Primeiro há a saída de CO₂, CO e água, indicando início de reações de reticulação e, provavelmente, combustão do polímero com o O₂ presente. A baixa evolução de N₂, acompanhada pelo perfil de massa 14, confirma que a degradação da cadeia polimérica é reduzida. Em temperaturas mais elevadas no segundo aquecimento, observa-se a saída de hidrogênio indicando reações de desidrogenação, ou seja, as reações entre as cadeias poliméricas (reticulação) estão sendo realizadas e a estrutura está adquirindo forma mais próxima a do grafite.

Conclusões

Através de um planejamento de experimentos foi possível selecionar condições adequadas a produção de fibras ocas com teor de carbono elevado e com maior resistência a temperatura. Observou-se que a etapa de oxidação prévia é necessária e as condições na qual é

realizada, determinam as características morfológicas e propriedades mecânicas da fibra resultante. Além da etapa de oxidação, uma taxa de aquecimento lenta durante a etapa de desidrogenação, afeta as propriedades mecânicas da fibra e leva a formação de fissuras na sua superfície externa. Este efeito foi reduzido quando a etapa prévia de oxidação foi prolongada. Através da análise dos produtos liberados nas reações envolvidas na pirólise das fibras, especialmente a liberação preferencial de hidrogênio, concluiu-se que as reações de degradação da cadeia polimérica estão sendo minimizadas face a estabilização promovida por reações de reticulação entre as cadeias.

As condições de preparo da fibra devem ser alteradas, de modo a obtê-la com espessura de parede mais elevada, diminuindo o efeito da redução de volume associado a carbonização, sobre as propriedades mecânicas finais.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto no. 467245/00-2 e a CAPES pela bolsa de estudos conferida a E. B. Coutinho.

Referências Bibliográficas

- J. Sanchez; T. T. Tsotsis in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf; L. Cot, Ed.; Elsevier Science, 1996; 529.
- J. N. Armor *Catal. Today* 1995, 25, 199.
- H. P. Hsieh in *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, H. P. Hsieh, Ed.; 23.
- C. C. Pereira, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1999.
- H. D. L. Chung in *Carbon Fiber Composites*; Butterworth-Heinemann, 1994.
- A. K. Gupta; D. K. Paliwal; P. Bajaj *JMS-Ver. Macromol. Chem Phys* 1991, C31 (1), 1.
- A. B. Fuenes; T. A. Centeno *Microporous and Mesoporous Materials* 1998, 26, 23.
- C. W. Jones; W. J. Koros *Carbon* 1994, 32, 1419.
- Y. Kusuki; H. Shimazaki; N. Tanihara; S. Nakanishi; T. Yoshinaga *J. Membr. Sci.* 1997, 134, 245.
- N. Tanihara; H. Shimazaki; Y. Hirayama; S. Nakanishi; T. Yoshinaga; Y. Kusuki *J. Membr. Sci.* 1999, 160, 179.
- N. Itoh; K. Haraya *Catal. Today* 2000, 56, 103.
- J. A. Van't Hof, Ph. Thesis, University of Twente, Holanda, 1988.



Hidratação e Acetoxilação de Monoterpenos Catalisadas por Heteropoliácido

Patricia A. Robles-Dutenehfer¹, Kelly A. da Silva¹, H. Rafiq M. Siddiqui², Ivan V. Kozhevnikov², Elena V. Gusevskaya^{1*}

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

*elena@dedalus.lcc.ufmg.br

²Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, The University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK

Resumo - Abstract

A hidratação e acetoxilação de limoneno (1), β-pineno (2) e α-pineno (3), catalisadas por heteropoliácido dissolvido e heteropoliácido suportado em sílica H₃PW₁₂O₄₀ (PW) em soluções de HOAc ou HOAc/H₂O foram estudadas. Todos os substratos fornecem α-terpineol (4) e acetato de α-terpenila (5). A reatividade dos substratos obedece a ordem: limoneno < α-pineno < β-pineno. Desenvolveram-se métodos úteis da acetoxilação e hidratação homogênea e heterogênea de 1, 2 e 3 obtendo-se 4 e 5. Na temperatura ambiente e sob condições otimizadas, 2 e 3 formam uma mistura de 4 e 5 com 85% de seletividade e 90% de conversão do substrato. 1 forma 4 e 5 com 85% de seletividade e 50% de conversão do substrato, sendo o produto principal o éster 5 em ácido acético (4/5=30/70) e álcool 4 em soluções de HOAc/H₂O (90/10 v/v) (4/5=85/15). Praticamente não ocorre oligomerização dos monoterpenos sob condições otimizadas e o catalisador pode ser facilmente recuperado sem perda da atividade. PW mostra uma atividade catalítica maior comparada à dos catalisadores convencionais como o H₂SO₄ e Amberlyst-15.

The liquid-phase hydration and acetoxylation of limonene (1), β-pinene (2) and α-pinene (3) catalyzed by dissolved or silica-supported heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ (PW) in acetic acid and acetic acid/water solutions have been studied. All three substrates give α-terpineol (4) and acetate of α-terpenyl (5). The reaction rate increases in the order: limonene < α-pinene < β-pinene. Synthetically useful homogeneous and heterogeneous acetoxylation and hydration of 1, 2 and 3 into 4 and 5 have been developed. At room temperature under optimized conditions, 2 and 3 form a mixture of 4 and 5 with an 85% selectivity at 90% substrate conversion. 1 gives 4 and 5 with an 85% selectivity at 50% conversion, with the main product being ester 5 in acetic acid (4/5=30/70) and alcohol 4 in HOAc/H₂O (90/10 v/v) solutions (4/5=85/15). Virtually no oligomerization of monoterpenes occurs under the optimized conditions, and the catalyst can be easily recycled without loss of activity. PW shows a much higher catalytic activity than conventional acid catalysts such as H₂SO₄ and Amberlyst-15.

Introdução

Limoneno, β-pineno, e α-pineno são monoterpenos de ocorrência natural utilizados como substratos para a produção de monoterpenoides [1]. A hidratação via catálise ácida e a acetoxilação de terpenos são importantes rotas sintéticas de obtenção dos álcoois e ésteres destes terpenos, os quais são empregados na composição de perfumes e flavorizantes [1]. O α-terpineol (C₁₀H₁₈O) é um dos mais importantes derivados de monoterpenos. Seu consumo anual tem sido estimado em mais de 13000 kg, o que o coloca entre um dos vinte compostos flavorizantes mais utilizados [2]. O processo de produção comercial

requer a hidratação do α-pineno ou do óleo terpenóico por solução aquosa de um ácido mineral obtendo-se hidrato de cis-terpino, seguido por uma desidratação parcial resultando em α-terpineol [3]. Este processo complica-se devido à isomerização do substrato e normalmente resulta em uma mistura complexa de monoterpenos, álcoois, e hidrocarbonetos [4]. Além disso, os rejeitos dos ácidos minerais tornam-se um sério problema ambiental.

Heteropoliácidos (HPAs) da série de Keggin são catalisadores promissores para a indústria de química fina [5-8]. Possuindo maior acidez, os HPAs geralmente exibem

atividades catalíticas maiores a dos catalisadores convencionais tais como, ácidos minerais, resinas de troca iônicas, zeólitas, etc, tanto em sistemas homogêneos como em heterogêneos. Além disso HPAs são altamente solúveis em água e solventes orgânicos polares, tais como álcoois e ácidos carboxílicos e insolúveis em hidrocarbonetos. Isto oferece a oportunidade de realizar as reações em fase líquida com fácil recuperação do catalisador HPA, sem neutralização, via precipitação com solvente-hidrocarboneto [6].

Este trabalho descreve a aplicação de H₃PW₁₂O₄₀ (PW), com maior acidez dos HPAs da série de Keggin, como catalisador para hidratação e acetoxilação em fase líquida do limoneno (1), β-pineno (2) e α-pineno (3). Foram estudados os sistemas homogêneos e heterogêneos. Os esforços foram direcionados para atingir a maior seletividade em relação aos produtos desejados α-terpineol (4) e acetato de α-terpenila (5), otimizando-se as variáveis reacionais, tais como concentração do catalisador, temperatura e composição do solvente. Foram desenvolvidos métodos eficientes para converter 1, 2 e 3 à mistura 4 e 5.

Experimental

Os monoterpenos R(+)-limoneno, (1S)-(-)-α-pineno e (1S)-(-)-β-pineno, de origem comercial foram destilados antes de sua utilização. O heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀·10H₂O de origem comercial foi utilizado conforme recebido. Os catalisadores 20-40% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ foram preparados pela impregnação de Aerosil 380 (Degussa) com uma solução aquosa contendo o heteropoliácido, seguida da secagem a 130°C sob pressão reduzida de 0,2-0,3 mm Hg por 1,5 horas. As reações foram realizadas em reatores de vidro com agitação magnética, e monitoradas por cromatografia gasosa (cromatógrafo Shimadzu 14B, coluna capilar Carbowax 20 M, detector FID). Nas reações em fase homogênea, a solução de substrato (0,3 mol.L⁻¹) padrão interno (0,1 mol.L⁻¹) e catalisador (0,003-0,012 mol.L⁻¹) em uma mistura de H₂O e HOAc foi termostabilizada até atingir a temperatura desejada (15-60°C) e mantida sob agitação constante pelo tempo determinado. Acetato de bornila foi utilizado como padrão interno. Para as reações heterogêneas a mistura de substrato e HOAc foi colocada em contato com heteropoliácido suportado em SiO₂ (20 e 40% p/p) e conduzidas nas temperaturas desejadas (15-40°C). A proporção substrato/HOAc foi de 1/1,2 mol/mol evitando-se nesta proporção, a lixiviação do HPA no meio reacional. A identificação e caracterização dos produtos foram realizadas através de CG-EM (Hewlett-Packard MSD 5890/Series II, impacto eletrônico a 70 eV).

Resultados e Discussão

Sistemas Homogêneos

O heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ atuando como catalisador ácido de Bronsted promove as seguintes transformações do limoneno (1), β-pineno (2), α-pineno (3), em solução de HOAc e/ou HOAc/H₂O (Figura 1).

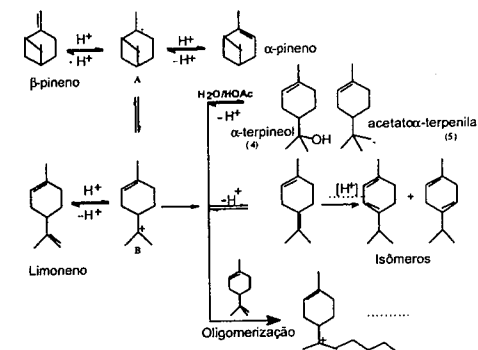


Figura 1. Esquema das transformações dos substratos (1), (2) e (3) em soluções de HOAc contendo H₃PW₁₂O₄₀

A protonação da dupla ligação exocíclica, do limoneno (1) resulta em um carbocátion B cuja hidratação e a acetoxilação formam o α-terpineol (4) e o acetato de α-terpenila (5) respectivamente. A deprotonação de B leva à formação reversível de isômeros do limoneno, além disso, podem ocorrer a oligomerização do limoneno e a condensação dos produtos. O β-pineno (2) também sofre isomerização da dupla ligação via o carbocátion A, resultando em α-pineno e/ou isomerização do esqueleto via formação do mesmo carbocátion B. O α-pineno também sofre isomerização do esqueleto via o carbocátion A, formando B.

O balanço entre as várias vias reacionais é delicado e depende das condições reacionais. Visando desenvolver um processo seletivo, estudaram-se os efeitos das variáveis reacionais na atividade catalítica e na distribuição dos produtos.

Acetoxilação de monoterpenos

Em soluções de ácido acético contendo heteropoliácido (HPA), o ácido acético adiciona-se facilmente à dupla ligação exocíclica do limoneno formando acetato de α-terpenila (5) (Tabela 1, exp. 1-4). O α-terpineol (4) é formado nas reações contendo água na mistura reacional, a qual é um nucleófilo mais forte do que o ácido acético. A reação é extremamente afetada pela oligomerização do limoneno. Como resultado, a seletividade para os produtos 4 e 5 diminui de 88% em 26% de conversão para 58% a 63% de conversão (Tabela 1).

Tabela 1 Hidratação e Acetoxilação Homogênea do limoneno catalisada por H₃PW₁₂O₄₀ (HPA)^a

Exp	[HPA]x10 ³ (mol.L ⁻¹)	HOAc/ H ₂ O	t (°C)	Tempo (min)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^{bc} (%)	Distribuição dos produtos ^b (%)			
							4	5	6-8	Oligômeros
1	6	100/0	15	30	26	88	26	62	12	-
				180	63	58	20	38	16	26
2	6	100/0	25	40	60	43	20	23	14	43
3	6	100/0	40	25	50	44	13	31	12	44
				120	81	60	33	27	19	21
5	6	95/5	15	120	15	80	45	35	10	10
				1440	83	58	32	26	12	30
6	6	95/5	25	20	30	78	55	23	11	11
7	6	95/5	40	60	54	85	64	21	9	6
				140	85	45	35	10	32	23
8	6	90/10	25	120	57	81	55	26	13	6
				240	75	70	58	20	11	11
9	6	90/10	40	80	40	82	55	2	9	9
10	6	90/10	60	40	36	90	70	20	10	-
				140	57	83	70	13	13	4
11	3	90/10	40	20	30	66	44	22	11	23
				120	53	50	38	12	11	39
12	12	90/10	40	60	33	80	60	20	20	-
				120	63	70	44	26	30	-

^a [limoneno]=0,3 mol.L⁻¹. ^b Determinado por cromatografia a gás. ^c Seletividade para 4 and 5.

Outra reação concorrente, é a isomerização da dupla ligação exocíclica de **1**, formando terpinoleno (**6**), α -terpineno (**7**) e γ -terpineno (**8**) (Figura 1). A isomerização do limoneno catalisada por ácido é rápida e reversível [9], portanto, os produtos **6-8** são recicláveis junto com o limoneno não convertido. Na tentativa de acelerar a reação e aumentar a seletividade, variaram-se a temperatura e a concentração de catalisador. Entretanto, o aumento de temperatura leva a uma significativa queda na seletividade (Tabela 1, exp. 2 e 3 vs. exp 1). Mantendo a temperatura baixa (15°C) e utilizando concentrações altas de HPA encontrou-se uma alta seletividade em altas conversões do limoneno (Tabela 1, exp. 1 e 4). A oligomerização do substrato não ocorre até 50% de conversão, mantendo-se a seletividade para **4** e **5** de 87% (exp. 4). Acetato de α -terpenila (**6**) é o produto principal (4/5= 30/70 mol/mol). Aproximadamente 13% do limoneno isomeriza-se reversivelmente nos produtos **6-8**, os quais, podem ser reciclados e transformados nos produtos desejados **4** e **5**. Assim, os isômeros **6-8** podem ser considerados como substrato não convertido, o que elevaria a seletividades superiores às apresentadas na Tabela 1. A seletividade para **4** e **5** alcançaria 100% na conversão de até 50%, após este ponto, inicia-se a formação de oligômeros em quantidades apreciáveis. É relevante mencionar, que o catalisador pode ser facilmente recuperado pela simples precipitação com um solvente apolar.

Os dados da acetoxilação do β -pineno e α -pineno estão mostrados na Tabela 2 (exp. 1 e 2) e na Tabela 3 (exp. 1), respectivamente. Estes dois substratos

não apresentaram boas seletividades em soluções de ácido acético, devido à rápida oligomerização.

Hidratação/acetoxilação de monoterpenos

A hidratação de monoterpenos em sistema bifásico, monoterpeno/H₂O-HPA, ocorre lentamente devido à baixa solubilidade dos monoterpenos em água, similarmente ao observado anteriormente para a hidratação do dihidromirceno [10]. Para aumentar a solubilidade, estudaram-se as reações com os monoterpenos **1-3** em soluções de ácido acético contendo 2,5-10% vol. de água.

Os dados para o limoneno estão mostrados na Tabela 1 (exp. 5-12). A reação, de hidratação e acetoxilação, resultou principalmente em α -terpineol (4/5=85-75/15-25 mol/mol) por ser o ácido acético um nucleófilo mais fraco comparando-se com a água, sob as condições estudadas. A quantidade relativa de α -terpineol aumenta com a temperatura e o tempo de reação devido à hidrólise do éster **5** catalisada por HPA. O efeito da adição de água, na atividade do catalisador e na distribuição dos produtos, pode ser avaliada pela comparação dos resultados de duas séries de experimentos: exp. 2, 6 e 8 (a 25°C) e exp. 3, 7 e 9 (a 40°C). A conversão do limoneno diminui significativamente com o aumento da concentração de água. Entretanto, a adição de água, como esperado [10], contribui para o aumento da seletividade por inibir a oligomerização do substrato. Aumentando-se a concentração de água (HOAc/H₂O=95/5 e 90/10) obteve-se alta seletividade em conversões

superiores a 75% (11% de oligômeros), embora ocorra uma queda na velocidade de reação (exp. 9).

Visando otimizar o processo, estudaram-se os efeitos da temperatura e da concentração de catalisador na reação em soluções de ácido acético. Os dados obtidos mostram que nas temperaturas entre 15-40°C (HOAc/H₂O=95/5, exp. 5-7) e entre 25-60°C (HOAc/H₂O=90/10, exp. 8-10), a distribuição dos produtos nas mesmas conversões dentro de cada série de experimentos são próximas. A seletividade da reação não depende da temperatura, enquanto é fortemente influenciada pela concentração de água. Em altas temperaturas, a quantidade relativa do produto desejado, α -terpineol **4**, vs. seu acetato **5**, aumenta significativamente: a proporção molar entre **4** e **5** é 68/32 a 25°C (exp. 8), 77/23 a 40°C (exp. 9) e 88/12 a 60°C (exp. 10).

O balanço entre as reações concorrentes (isomerização vs. oligomerização) é afetado pela concentração de HPA (exp. 9, 11 e 12). Com o aumento da

concentração do catalisador de 0,003 para 0,012 mol.L⁻¹ a formação de oligômeros decresce de 39% (exp. 11) para 0% (exp. 12) na seletividade de 60%.

O melhor resultado para a hidratação do limoneno, em termos de atividade do catalisador e seletividade para **4**, foi alcançada em solução aquosa de ácido acético (HOAc/H₂O=90/10) a 60°C (Tabela 1, exp. 10).

A adição de água à solução de ácido acético também exerce um efeito benéfico na hidratação/acetoxilação de β -pineno (Tabela 2, exp. 1 vs. 3 e 7; exp. 5 vs. 8). A reação ocorre lentamente em ácido acético glacial (mas muito mais rápida do que para o limoneno nas mesmas condições), entretanto, a quantidade de produtos de oligomerização diminui expressivamente. Na composição de solvente de HOAc/H₂O=90/10 v/v, não foi observada a oligomerização e a solução reacional permaneceu incolor mesmo em altas conversões de substrato.

Tabela 2 Hidratação e Acetoxilação Homogênea do β -pineno catalisada por H₃PW₁₂O₄₀ (PW)^a

Exp	[HPA]x10 ³ (mol.L ⁻¹)	HOAc/ H ₂ O	t (°C)	Tempo (min)	Conv. ^b (%)	Seletividade ^{bc} (%)	Distribuição dos produtos ^b (%)			
							4	5	6-8	Oligômeros
1	6	100/0	15	25	86	27	10	17	37	36
2	12	100/0	15	20	85	25	13	12	37	38
3	3	97,5/2,5	15	30	77	64	20	44	19	17
				200	87	69	27	42	14	17
4	6	97,5/2,5	15	50	91	80	26	54	17	3
5	3	97,5/2,5	25	12	78	58	22	36	38	4
				50	86	64	34	30	29	7
6	3	97,5/2,5	40	20	87	53	30	23	15	32
				140	71	83	41	42	12	5
8	3	90/10	25	30	75	78	37	41	22	-
				120	92	87	42	45	13	-
9	6	90/10	40	30	93	85	37	48	12	3
10	3	90/10	40	40	82	70	40	30	26	4
11	6	90/10	40	20	89	84	46	38	16	-

^a [β -Pineno]=0,3 mol.L⁻¹.

^b Determinado por cromatografia a gás. ^c Seletividade para **4** e **5**.

Uma análise destes resultados permite avaliar que com o aumento da concentração de água, as seletividades para os produtos **4** e **5** são promovidas às custas das reações secundárias de oligomerização e isomerização. Convém mencionar que, nestas condições de reação, o β -pineno facilmente isomeriza-se resultando inicialmente em α -pineno e limoneno, os quais desaparecem rapidamente formando os monoterpenos menos reativos **6-8** (isômeros com esqueleto do limoneno contendo duplas ligações internas). Ao longo da reação, principalmente em altas concentrações de água, os isômeros também são consumidos devido à re-isomerização a limoneno, o qual é convertido nos produtos **4** e **5** (exp. 7 e 8, Tabela 2). Como resultado, a seletividade para estes produtos aumenta com o tempo,

por exemplo, no exp.8, a seletividade de 87% é alcançada na conversão de 92% de β -pineno em duas horas de reação.

Para otimizar o sistema, variaram-se a temperatura e a concentração de catalisador. Com 2,5 vol.% de água em ácido acético, a temperatura aumentando de 15 para 25°C e a 40°C (Tabela 2, exp. 3, 5 e 6), não há praticamente nenhum efeito na seletividade para **4** e **5**, influenciando somente no balanço dos demais produtos (isomerização vs. oligomerização). Em altas concentrações de catalisador (0,006 mol.L⁻¹) e 15°C, uma seletividade de 80% foi obtida na conversão de 91%, com a reação de oligomerização praticamente inexistente (exp. 4). O melhor resultado foi obtido em soluções de ácido acético contendo 10 vol.% de água. Visando acelerar a conversão dos isômeros **6-8**

nos produtos desejados, isto é, variou-se novamente a temperatura e a concentração de HPA (exp. 7-11). Foram alcançados excelentes resultados em termos de atividade do catalisador e seletividade: 85% de seletividade na conversão de 90% para 0,5-2 h dependendo das condições de reação (exp. 8, 9 e 11, Tabela 2). É importante notar que nesses experimentos não ocorre a

Tabela 3. Hidratação e Acetoxilação Homogênea do α -pineno catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW)^a

Exp	[HPA]x10 ³ (mol L ⁻¹)	HOAc/ H ₂ O	t (°C)	Tempo (min)	Conv. ^b (%)	Seletividade ^{bc} (%)	Distribuição dos produtos ^b (%)			
							4	5	6-8	Oligômeros
1	12	100/0	15	20	93	24	12	12	40	36
2	12	97,5/2,5	15	80	90	75	23	52	14	11
3	3	95/5	25	180	89	86	36	50	12	2
4	3	90/10	25	90	44	56	29	27	30	14
5	6	90/10	25	90	73	85	44	41	15	-

^a [α -Pineno]=0,3 mol.L⁻¹. ^b Determinado por cromatografia a gás. ^c Seletividade para 4 e 5.

Assim como os outros monoterpenos estudados, a reação compete com a oligomerização e a isomerização do esqueleto e da dupla ligação levando à formação do limoneno e seus isômeros. A otimização das variáveis reacionais, cujos efeitos são similares aos observados na hidratação/acetoxilação do limoneno e β -pineno, resultaram no desenvolvimento de um processo rápido e altamente seletivo ocorrendo em temperaturas amenas, por exemplo, atingiu-se seletividades de 85% nas conversões próximas a 90% com a oligomerização quase nula (exp. 3 e 5, Tabela 3).

Os resultados já apresentados mostraram que houve diferenças nas reatividades entre os monoterpenos estudados. As reatividades relativas dos monoterpenos estudados sob as mesmas condições, podem ser analisadas comparando-se os experimentos realizados com limoneno (exp. 8, Tabela 1), β -pineno (exp. 9, Tabela 2) e α -pineno (exp. 5, Tabela 3) a 25°C e na proporção de HOAc/H₂O=90/10. As seletividades para os produtos 4 e 5 em alguns experimentos foram muito próximas (89-90%) para os três substratos. O β -pineno reage muito mais rápido do que o seu isômero contendo a dupla ligação endocíclica, α -pineno. O α -pineno, por sua vez, é muito mais reativo que o limoneno.

As transformações que ocorrem com as moléculas de 1, 2 e 3 em solução de ácido acético contendo $H_3PW_{12}O_{40}$, podem ser bem representadas pelo mecanismo e pelas estruturas dos carbocátions descritos na Figura 1. A protonação de 2 e 3 dá origem ao carbocátion A, o qual se isomeriza formando o ion B, sendo que B pode também formar-se pela protonação do limoneno e sofrer o ataque nucleofílico pela água ou ácido acético formando 4 ou 5. Alternativamente, o ion B pode perder um próton resultando em terpinoleno, o qual sofre isomerização catalisada por ácido formando seus isômeros 7 e/ou 8 (Figura 1).

oligomerização. Os isômeros 6-8 são recicláveis, além disso, são lentamente transformados nos produtos 4 e 5 sob as condições de reação (ver a distribuição dos produtos a 30 e 120 min no exp. 8, Tabela 2).

Em soluções de ácido acético contendo heteropoliácido e água (2,5-10 v%) o α -pineno pode ser convertido em α -terpineol e seu acetato (Tabela 3)

Todos estes processos são reversíveis. Ainda mais, ambos os íons A e B podem reagir com outra molécula da olefina formando um ion carbênion C₂₀, o qual inicia uma irreversível oligomerização. Assim, mais eficiente o nucleófilo o qual capta o carbocátion, mais lentas são as reações de isomerização e oligomerização. O aumento significativo na seletividade, observado para todos os substratos estudados ao adicionar-se água, pode ser entendido como uma eficiente captação do ion B pelas moléculas de água (nucleófilo mais forte do que o ácido acético), o que inibe as reações de isomerização e oligomerização. Os íons intermediários comuns estão envolvidos nas transformações catalisadas pelo heteropoliácido do limoneno, β -pineno e α -pineno, entretanto há uma significativa diferença em suas reatividades.

As transformações catalisadas pelo heteropoliácido de 1, 2 e 3 envolvem um carbocátion intermediário comum. Entretanto, as reatividades destes substratos diferem entre si. Paralelamente, as entalpias padrão de formação dos substratos ($\Delta H_o(liqu)$) = -7,7; -16,4 e -54,5 kJ.mol⁻¹ para β -pineno, α -pineno e limoneno respectivamente) [11] mostram que o limoneno é o substrato mais estável e portanto, o menos reativo. Isto indica que as etapas determinantes no esquema apresentado na Figura 1, são a protonação das olefinas.

Em seguida, baseando-se nos dados obtidos deste estudo, passou-se a estudar um sistema heterogêneo, utilizando o heteropoliácido suportado em sílica.

Acetoxilação de monoterpenos- heterogênea

O heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ utilizado nesta etapa do trabalho, estava na forma suportada em sílica. Os dados da acetoxilação dos monoterpenos 1, 2 e 3 estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Acetoxilação de monoterpenos catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$

Substrato	Catalisador	t (°C)	Tempo (min)	Produtos 4 + 5 ^b	Conversão (%)
limoneno	20% PW/SiO ₂	15	170	0,64	16,0
limoneno	20% PW/SiO ₂	25	40	0,42	10,5
α -pineno	20% PW/SiO ₂	15	50	0,40	10,0
α -pineno	20% PW/SiO ₂	25	95	0,35	8,8
α -pineno	20% PW/SiO ₂	40	90	0,37	9,3
α -pineno	40% PW/SiO ₂	25	160	0,86	21,5
β -pineno ^d	20% PW/SiO ₂	15	10	0,78	19,5
β -pineno ^d	20% PW/SiO ₂	25	10	0,55	13,8
limoneno	Amberlyst-15	25	40	0,15	3
α -pineno	Amberlyst-15	25	90	traços	<1
β -pineno	Amberlyst-15	25	10	0,06	1,4

^a 2,5 pp% of catalisador, monoterpeno/HOAc(1/1.2 mol/mol) ^b 4/5=20/80 mol/mol.

^c Acetato de bornila (4+5/acetato de bornila = 70-90/30-10 mol/mol).

As reações procederam similarmente à hidratação/acetoxilação do limoneno em fase homogênea, com a formação majoritariamente do acetato de α -terpenila (5), formando ao longo da reação pequenas quantidades de α -terpineol (4). Não observou-se a oligomerização significativa dos monoterpenos nas condições otimizadas, contrário ao observado em sistemas homogêneos. O catalisador inicialmente pó branco, torna-se acastanhado durante a reação. Após a reação, o catalisador foi filtrado, lavado com hexano e utilizado novamente por três vezes sem perda da atividade, após isto, foi observada a desativação parcial, provavelmente devido ao bloqueio dos centros ácidos pelos oligômeros. O PW/SiO₂ mostrou atividade superior ao Amberlyst 15 (Tabela 4, exp. 10-12 vs. 2,5 e 9). Todos os monoterpenos foram rapidamente convertidos em 4 e 5, alcançando as concentrações 0,65-0,86 mol.L⁻¹ (10-13% pp), o que corresponde à conversão de 16-21%. A concentração de 4 e 5 passa por um máximo, sendo este rendimento máximo decrescendo nas temperaturas altas.

Conclusões

Os métodos homogêneos e heterogêneos para hidratação e acetoxilação do limoneno, β -pineno e α -pineno para α -terpineol e acetato em fase líquida utilizando-se $H_3PW_{12}O_{40}$ como catalisador. O HPA mostrou atividade catalítica superior aos catalisadores ácidos convencionais tais como, H₂SO₄ e Amberlyst 15. Sob condições otimizadas, todos os três substratos resultaram em α -terpineol e seu acetato, os quais são comercialmente valiosos, com seletividade de 90%.

A solubilidade específica do HPA permite sua fácil recuperação da solução do ácido acético pela simples precipitação com solvente-hidrocarboneto. Desenvolveu-se o método heterogêneo, onde o catalisador HPA pode

ser reutilizado, executando uma simples filtração e sem perda de sua atividade, tornando o sistema tecnologicamente mais viável.

Referências Bibliográficas

- W. E. Ertman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- F.W. Welsh, W.D. Murray, R.E. Williams, *Crit. Rev. Biotechnol.* **1989**, *9*, 105.
- K. Bauer, D. Garbe, Common Fragrance and Flavor Materials, Preparation, Properties and Uses, VCH, Weinheim, 1985.
- R.M. Traynor, R.M. Albert, R.L. Webb, in D.F. Zinkel, J. Russels (Eds.), Naval Stores, Pulp Chemical Association, New York, 1989.
- I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1995**, *37*, 311.
- I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
- R.J.J. Jansen, H.M. van Veldhuizen, M.A. Schwegler, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1994**, *113*, 115.
- M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, **1990**, *64*, 1.
- E. Gusevskaya, J. A. Gonçalves, *J. Mol. Catal.* **1997**, *121*, 131
- I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A.J.A. van der Weerd, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, **1997**, *120*, 63.
- D.R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, London, 1999-2000.



Catalisadores Heterogêneos de Molibdênio Obtidos pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade na Epoxidação de Olefinas Cíclicas

Sergio Teixeira, Ulf Schuchardt, Regina Buffon*

Instituto de Química, UNICAMP
C.P. 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP

*rbuffon@iqm.unicamp.br

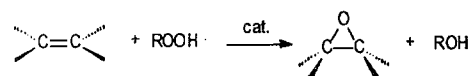
Resumo - Abstract

O complexo *bis*-acetilacetatonodioxomolibdênio(VI) foi heterogeneizado em uma matriz inorgânica preparada pelo processo sol-gel, através da hidrólise e condensação de tetraetilortossilicato (TEOS). A síntese, feita em um único passo, envolveu a dissolução do complexo de molibdênio em etanol, água (com diferentes valores de pH) e TEOS. Os catalisadores preparados mostraram-se ativos na epoxidação de olefinas cíclicas (cicloexeno e *cis*-cicloocteno) na presença do agente oxidante *tert*-butil-hidroperóxido (*t*-BHP). A maior parte dos ensaios catalíticos foi feita em 1,2-dicloroetano. Os catalisadores mostraram boa atividade na epoxidação dos substratos, atingindo um número de *turnover* de 150 para o catalisador obtido sob condições de síntese ácidas. Observou-se seletividade para o epóxido acima de 97% para todos os sistemas estudados, mostrando pouca ou nenhuma lixiviação nas reações de epoxidação de cicloexeno. Em testes de reciclagem com estes catalisadores verificou-se uma diminuição na atividade no terceiro reciclo, a partir do qual as conversões permaneceram constantes.

The metallic complex *bis*-acetylacetonatodioxomolybdenum(VI) was heterogenized in an inorganic matrix prepared via the sol-gel process through hydrolysis and condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS). In this one-step synthesis, the Mo complex was dissolved in ethanol, water and TEOS. The catalysts are active in the *cis*-cyclooctene and cyclohexene epoxidation, using *tert*-butylhydroperoxide (*t*-BHP) as the oxidant. The majority of the catalytic reactions were performed in 1,2-dichloroethane. The catalyst showed good activity in epoxidation, reaching a turnover number of 150 for the catalyst obtained in acid conditions. Epoxide selectivity higher than 97% was observed for all the studied systems. The materials obtained showed small or no leaching. In recycling tests of these catalysts, the activity decreased in the third run, and then remained constant.

Introdução

Epóxidos, também conhecidos como oxiranos, são intermediários versáteis de grande importância para a indústria química¹. Eles são geralmente obtidos a partir da adição de oxigênio a olefinas².



O uso de pequenas quantidades de metais de transição na presença de agentes oxidantes (alquil-hidroperóxidos, peróxido de hidrogênio e oxigênio molecular), como

sistemas catalíticos de epoxidação, tem recebido crescente atenção nas últimas três décadas³. Dentre os sistemas mais estudados, destacam-se aqueles que apresentam Ti, Re e Mo como centro catalítico⁴.

Atualmente, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos à base de molibdênio ativos em epoxidação, é um tópico atrativo em pesquisas desenvolvidas na área química. Dentre os suportes estudados pode-se citar o uso de polímeros orgânicos⁵, resinas de troca iônica⁶, zeólita *Y* e carvão ativo⁸. Todavia, desvantagens como alto custo dos precursores, lixiviação e instabilidade termo-oxidativa do suporte nas condições reacionais têm limitado a utilização de tais materiais. Uma tentativa de contornar estes problemas pode ser a heterogeneização

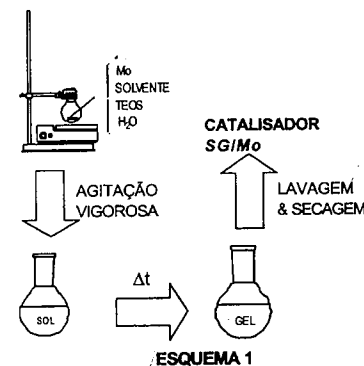
do catalisador nos poros de uma matriz amorfa preparada pelo Processo Sol-Gel (PSG)⁹.

Sínteses pelo PSG envolvem uma série de conveniências. A preparação pode ser feita sob condições brandas e baseia-se no uso de precursores hidrolisáveis de fácil purificação. Na maioria das vezes esses precursores são alcóxidos de metais ou semimetais que, ao serem hidrolisados, formam polímeros inorgânicos. A etapa de condensação, que pode ocorrer após ou simultaneamente à etapa de hidrólise, leva à formação de uma rede inorgânica tridimensional¹⁰.

A "construção" de uma matriz inorgânica em torno de um catalisador de molibdênio, de modo que este permaneça fisicamente heterogeneizado, foi o conceito explorado na elaboração deste trabalho. Os catalisadores obtidos foram testados na epoxidação de olefinas cíclicas em presença de *tert*-butil-hidroperóxido.

Parte Experimental

Os catalisadores foram preparados segundo o procedimento descrito por Blum *et al.*¹¹, com algumas modificações. O Esquema 1 mostra de forma simplificada como foi feita a preparação dos materiais.



Em um balão de fundo redondo de 50 cm³ colocou-se o complexo *bis*(acetilacetonato)dioxomolibdênio(VI) (200 mg (0,61 mmol) para os catalisadores *SG/Mo1* e *SG/Mo2*; 611 mg (1,9 mmol) para o catalisador *SG/Mo3*) e, em seguida, adicionaram-se sucessivamente 10 cm³ (276 mmol) de THF, 4 cm³ (222 mmol) de água desaerada (pH ajustado com HCl concentrado (*SG/Mo1* e *SG/Mo3*) ou hidróxido de amônio (*SG/Mo2*)) e 12 cm³ (54 mmol) de tetraetilortossilicato (TEOS). A mistura foi agitada magneticamente por 30 minutos, até a obtenção de um sol. Este sol permaneceu em repouso à temperatura ambiente e, após algumas horas, o material que inicialmente era amarelo tornou-se verde. A gelificação (formação do gel) ocorreu em períodos que variaram de 1 a 5 dias. O material obtido foi exaustivamente lavado (14 h) com

diclorometano em um extrator Soxhlet. Em seguida, o material foi seco sob pressão reduzida e peneirado (120 mesh).

Nos testes catalíticos, os catalisadores recém preparados foram utilizados sem qualquer tipo de ativação.

As reações de epoxidação foram realizadas em um balão de 50 cm³ de duas bocas conectado a um condensador, ao qual adicionaram-se 0,510 g (6,20 mmol) de cicloexeno, catalisador contendo 0,045 mmol de Mo e 4,23 g (43 mmol) de 1,2-dicloroetano. O sistema foi fechado e imerso em um banho de óleo a 70 ± 2°C e mantido sob agitação magnética. Em seguida, adicionaram-se 0,628 g (6,2 mmol) de *t*-BHP 88% em cicloexano com o auxílio de uma seringa. Nos experimentos com *cis*-cicloocteno utilizou-se uma montagem similar, adicionando-se catalisador contendo 0,04 mmol de Mo, 5,28 g (45 mmol) de *cis*-cicloocteno, e 370 mg (3,60 mmol) de *t*-BHP 88% em cicloexano (T=80 °C ± 2°C). As reações foram conduzidas por 4 horas, retirando-se alíquotas em intervalos de tempo regulares para a determinação do epóxido formado.

Resultados e Discussão

A preparação dos catalisadores envolveu aspectos como a variação no pH da água utilizada na síntese do sol-gel e o uso de diferentes quantidades do complexo metálico. Algumas características de três dos catalisadores preparados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Catalisadores preparados e algumas de suas características.

Catalisador	pH da água	AS ^a (m ² /g)	Teor de Mo ^b	t _G (dias) ^c
<i>SG/Mo1</i>	4	538 ± 2	0,15 ± 0,01	3 a 5
<i>SG/Mo2</i>	10	369 ± 2	0,16 ± 0,01	1,3
<i>SG/Mo3</i>	4	—	0,41 ± 0,02	4

^a área superficial BET; ^b mmol de Mo por g de catalisador, obtido por espectroscopia de emissão atômica após a preparação dos materiais; ^c tempo de gelificação

Na figura 1, pode-se observar que o catalisador *SG/Mo1* é o mais ativo dentre os preparados. O catalisador *SG/Mo3*, obtido com quantidade de complexo três vezes maior que a utilizada no *SG/Mo1* apresentou uma atividade ligeiramente menor. Isso pode estar ocorrendo devido à formação de domínios isolados do complexo, o que provoca uma diminuição no acesso aos sítios catalíticos.

O catalisador *SG/Mo2*, obtido sob condições básicas, mostrou atividade moderada na epoxidação de cicloexeno, atingindo um número de *turnover* de aproximadamente 65 após 4 h de reação.

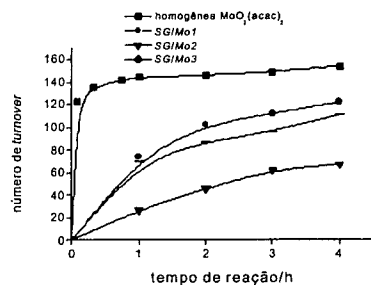


Figura 1. Epoxidação de cicloexeno catalisada pelo complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ e pelos materiais sintetizados. Condições: catalisador contendo 0,04 mmol de Mo; cicloexeno 6,12 mmol; *t*-BHP 6,12 mmol; 1,2-dicloroetano 43 mmol; 70°C.

A Tabela 2 mostra resultados obtidos com o nosso sistema mais ativo, ou seja, *SG/Mo1*, comparado com sistemas análogos descritos na literatura.

Tabela 2. Efeito do suporte na atividade catalítica do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

Catalisador	Rendimento em óxido de cicloexeno (%)				
	20 min	30 min	120 min	240 min	300 min
<i>SG/Mo1</i>	29,8	—	62,9	73,7	—
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	90,2	—	98,7	100	—
Si-Et ₂ /Mo ^a	—	24,4	—	72,1	—
PBI.Mo ^b	91,0	—	100	—	—
CA/Mo ^c	—	3,6	—	—	76,6

^a E.F.M. Barradas, A.R. Cestari, C. Airoidi, R. Buffon, *Braz. J. Chem. Eng.* 15 (1998) 146; Si-Et = sílica organofuncionalizada com grupos etilendiamina; ^b M.M. Miller e D.C. Sherrington, *J. Catal.* 152 (1995) 368; conversão baseada no consumo de *t*-BHP; PBI = polibenzimidazol; ^c St.V. Kotov, St. Boneva *J. Mol. Catal. A: Chem.* 139 (1999) 271; CA = peneira polimérica de troca iônica

Nos testes de catálise foram testados outros solventes: tolueno, acetato de etila e *tert*-butanol. As reações de epoxidação de cicloexeno conduzidas em tolueno levaram a bons rendimentos em epóxido. Por outro lado, o uso de acetato de etila e *tert*-butanol levou a baixas conversões. Isso ocorre devido à natureza coordenante destes solventes, que se ligam a alguns sítios ativos provocando desativação.

Foram efetuadas reciclagens para o catalisador *SG/Mo1* na epoxidação de *cis*-cicloocteno. A Figura 2 mostra que o

catalisador *SG/Mo1* mantém-se ativo após três reciclagens.

A primeira reciclagem apresenta uma atividade semelhante à observada na reação padrão. No entanto, nas reciclagens subseqüentes verifica-se uma diminuição na conversão. Apesar de haver esta diminuição, o desempenho do material permanece relativamente constante nas reciclagens 2 e 3. Esta tendência foi confirmada através do acompanhamento do consumo de *t*-BHP durante as reciclagens, através de titulação iodométrica. Observou-se que a quantidade de peróxido consumida diminui consideravelmente após a Segunda reciclagem, o que sugere estar havendo desativação de alguns sítios catalíticos.

A queda na atividade catalítica pode estar ocorrendo devido à adsorção de subprodutos na matriz vítrea. O caráter hidrofílico dos catalisadores, verificado por termogravimetria, implica em uma maior interação com substâncias polares, como o *tert*-butanol formado como subproduto. Provavelmente este álcool permanece adsorvido à matriz vítrea, mesmo após as lavagens com 1,2-dicloroetano e aquecimento a 100°C feitos entre as reciclagens. Além disso, pode estar ocorrendo um bloqueio do acesso a alguns dos sítios catalíticos presentes no suporte devido ao acúmulo de subprodutos (oligômeros) do *cis*-cicloocteno ou de seu epóxido.

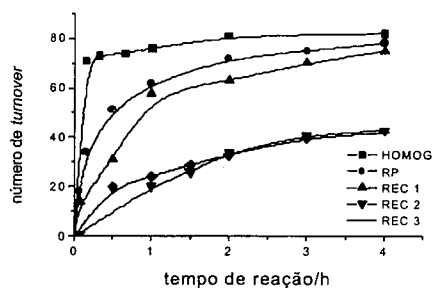


Figura 2. Testes de reciclagem do catalisador *SG/Mo1* na epoxidação de *cis*-cicloocteno. Condições: *cis*-cicloocteno 45,5 mmol; catalisador contendo 0,045 mmol de Mo; 3,6 mmol de *t*-BHP; T= 80°C; HOMOG = reação em fase homogênea; RP = reação padrão; REC = reciclagem

A caracterização através de experimentos de fissorção de N_2 realizados para os catalisadores *SG/Mo1* e *SG/Mo2* (Figura 3), demonstrou que o pH da água de síntese tem forte influência na morfologia do catalisador obtido. Em ambos os casos, foram obtidas isotermas do tipo I, características de materiais microporosos. Não foi observada qualquer histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, revelando uma estreita distribuição no volume dos microporos. O volume de N_2 adsorvido pelo

catalisador *SG/Mo1* foi aproximadamente 50% maior que o volume adsorvido pelo catalisador *SG/Mo2*.

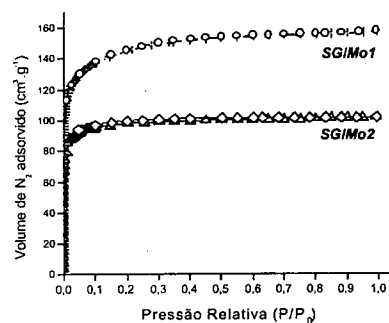


Figura 3. Isotermas de adsorção (8,-) – dessorção (M,+) de N_2 obtidas para os catalisadores *SG/Mo1* e *SG/Mo2*.

As Figuras 4 e 5 mostram as distribuições de diâmetro de poro em função do volume de N_2 adsorvido, parâmetros de área superficial, diâmetro e volume médios dos poros para os catalisadores *SG/Mo1* e *SG/Mo2*. Nota-se que os catalisadores apresentam uma estreita distribuição no diâmetro de poros, concentrados na faixa entre 0,6 e 0,7 nm.

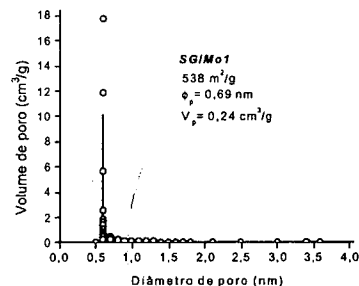


Figura 4. Área superficial, volume de poros e distribuição de diâmetro de poros em função do volume de N_2 adsorvido para o catalisador *SG/Mo1*

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram ser viável a obtenção de catalisadores heterogêneos de molibdênio via processo sol-gel. Tais materiais apresentaram boa atividade na epoxidação de olefinas e não requereram qualquer tipo de ativação antes de serem submetidos aos testes catalíticos.

Constatou-se que as propriedades catalíticas dos materiais dependem do modo de preparação. Quando se utilizou água com pH=4 na síntese do catalisador, a atividade catalítica e área superficial foram

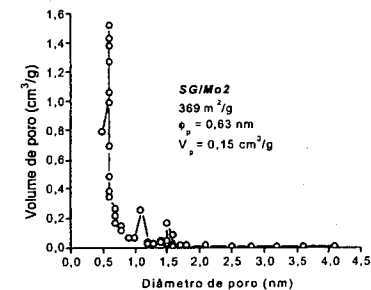


Figura 5. Área superficial, volume de poros e distribuição de diâmetro de poros em função do volume de N_2 adsorvido para o catalisador *SG/Mo2*

consideravelmente maiores do que no caso do catalisador sintetizado a partir de água com pH=10.

O uso de solventes coordenantes levou a baixas conversões na epoxidação de cicloexeno. As reações com 1,2-dicloroetano e tolueno mostraram conversões significativamente maiores.

A seletividade para o produto desejado ficou acima de 97% em todos os sistemas, reproduzindo os resultados observados em sistemas homogêneos.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq (bolsa para S.T.).

Referências Bibliográficas

- G. Sielen, R. Rieth, K. Rowbottom em W. Gerhartz, Y.S. Yamamoto, L. Kaudy, J.F. Rounsaville, G. Schulz (Eds.), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VHC, Weinheim (1987) Vol. A9
- K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431
- (a) F.J. McQuillin, D.G. Parker e G.R. Stephenson, "Transition metal organometallics for organic synthesis", Cambridge University Press, New York (1991); (b) H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 734; (c) R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, 7 (1980) 107; (d) J. Sobczak e J.J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 11; (e) K.B. Sharpless e T.R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta*, 12 (1979) 63
- (a) Shell Oil (H.P. Wulff), GB 1.249.079 (1971); (b) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer, M.U. Rauch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30; (c) R. Landau, G. A. Sullivan e D. Bown, *Chemtech* (1979) 602

5. S. Leinonen, D.C. Sherrington, A. Sneddon, D. McLoughlin, J. Corker, C. Canevali, F. Morazzoni, J. Reedijk, S.B.D. Spratt, *J. Catal.* **183** (1999) 251
6. St.V. Kotov, St. Boneva, Ts. Kolev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **154** (2000) 121
7. P.E. Dai e J.H. Lunsford, *J. Catal.* **64** (1980) 184
8. M. Goto e S. Goto, *J. Mol. Catal.* **57** (1990) 361
9. C.J. Brinker e G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing" (Academic Press, 1990)
10. C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Sol.* **100** (1988) 31
11. J. Blum, A. Rosenfeld, N. Polak, O. Israelson, H. Schumann, D. Avnir, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **107** (1996) 217



Influência da Química Superficial do Carvão Ativado em Catalisadores de Platina para Hidrogenação Enantiosseletiva

Marco A. Fraga¹, Elizabete Jordão^{1*}, Mário J. Mendes¹, José L. Figueiredo² e José I. P. Martins²

¹Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, C.P. 6066, 13083-970, Campinas, Brasil, bete@desq.feq.unicamp.br

²Laboratório de Catálise e Materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4050-123, Porto, Portugal.

Resumo - Abstract

Catalisadores Pt/C foram obtidos a partir de carvões ativados previamente oxidados com HNO₃ ou O₂ a fim de modificar o tipo e a quantidade de grupos funcionais superficiais. A hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, tendo cinchonidina como modificador, mostrou que a atividade catalítica é dependente da concentração de oxigênio remanescente na superfície do catalisador após a etapa de ativação. Sugere-se que esse comportamento é decorrente do aumento da hidrofiliabilidade do carvão o que facilitaria o transporte dos reagentes através do catalisador. Além disso, é também sugerido que os sítios ativos criados com a decomposição dos grupos funcionais permitem a quimissorção de hidrogênio no suporte, o qual pode polarizar a ligação C=O via ligações de hidrogênio. A enantiosseletividade parece não ser afetada pela concentração de oxigênio superficial nem pela natureza química dos grupos funcionais.

Pt/C catalysts were prepared on activated carbons which were previously oxidized either with HNO₃ or O₂ in order to modify its chemical surface properties. The enantioselective hydrogenation of methyl pyruvate with cinchonidine as modifier revealed that the catalytic activity is dependent on the concentration of surface oxygen remaining after activation. It is suggested that it is a consequence of the increase in the carbon hydrophilicity which would facilitate the reactants transport through the catalyst. Furthermore it is also suggested that the active sites created by the decomposition of the functional groups would allow hydrogen chemisorption on the support leading to a C=O polarization via hydrogen bond interaction. The enantioselectivity did not seem to be affected by the surface oxygen concentration neither by the functional groups chemical nature.

Introdução

O estudo de reações assimétricas é de extrema importância pois, dentre outros fins, visa desenvolver processos eficientes para a síntese de compostos biologicamente ativos. Uma vasta gama de produtos, como fármacos, fragrâncias, aditivos alimentares e agroquímicos podem ser citados como exemplos onde a atividade biológica do composto é fortemente relacionada à sua configuração, ou seja a um enantiômero específico. Assim, a Indústria da Química Fina tem sido desafiada a utilizar novos processos que permitam a obtenção desses compostos puros de forma a atender às pressões governamentais e evitar as dificuldades da utilização de um eventual processo de separação de uma mistura racêmica.

Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores assimétricos heterogêneos é bastante atraente.

Catalisadores convencionais, na presença de uma substância quiral podem, em alguns casos, dirigir a reação para a formação preferencial de um enantiômero.

Os primeiros trabalhos encontrados, no âmbito da catálise heterogênea particularmente, datam da década de 30^{1,2} e, apesar dos resultados obtidos terem sido pobres, a possibilidade do uso de sistemas heterogêneos enantiosseletivos foi estabelecida. Posteriormente, pesquisadores japoneses iniciaram estudos com catalisadores de Pt e Ni modificados por ácidos quirais, levando ao sistema catalítico heterogêneo mais conhecido, Ni/Tartarato/NaBr, usado na hidrogenação de β-cetoésteres³. Em 1979 outro grupo japonês⁴ apresentou os primeiros resultados obtidos com catalisadores de Pt modificados por alcalóides da cincona na hidrogenação de α-cetoésteres. Vários estudos têm sido realizados sobre esses sistema desde então, principalmente depois de 1988

com o trabalho de Blaser et al.⁵. Essencialmente têm sido usados catalisadores comerciais e a maioria dos estudos têm focado os aspectos mecanísticos das interações modificador-substrato, apesar de ainda não terem sido estabelecidos de forma indubitável os princípios que levam à enantiosseletividade. Alguns aspectos relacionados à preparação de catalisadores Pt/Al₂O₃, bem como os efeitos de suas propriedades texturais sobre a atividade e seletividade também têm sido relatados⁶. Todavia, ainda há uma carência na discussão sobre esses mesmos parâmetros com relação a outros catalisadores.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar catalisadores convencionais de Pt/C na reação de hidrogenação de α -cetoésteres. O estudo concentra-se na hidrogenação em fase líquida do piruvato de metila usando (-)-cinconidina como modificador quiral. Esse sistema pode ser apontado como um dos mais estudados na literatura e excessos enantioméricos da ordem de 95% já foram relatados com Pt/Al₂O₃⁷. Assim, essa reação tem sido indicada³ como a mais adequada para investigar os fatores que afetam o processo de enantiodiferenciação. O presente trabalho descreve e discute a influência da química superficial do carvão ativado usado como suporte no desempenho de catalisadores de platina.

Experimental

Os suportes e catalisadores utilizados neste trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas e os resultados, bem como uma discussão dos processos de adsorção e da interação metal-suporte durante a preparação, foram apresentados num trabalho anterior⁸. Assim sendo, é dada aqui uma breve descrição sobre os tratamentos oxidantes aplicados a um carvão ativado comercial (NORIT ROW 0.8s) para a preparação de suportes com diferentes características. Basicamente adotou-se dois tipos de tratamento, em fase líquida com uma solução de HNO₃ e em fase gasosa com O₂ como agente oxidante. A denominação dos suportes e as respectivas condições de oxidação são discriminadas abaixo:

- C1 – carvão ativado comercial;
- C2 – C1 após refluxo de HNO₃ 5 M, 3 h em sohxlet;
- C3 – C1 após refluxo de HNO₃ 5 M, 6 h em sohxlet;
- C4 – C1 após suspensão direta em HNO₃ 5 M por 6 h;
- C5 – C1 após fluxo de 5% O₂ por 10 h a 723 K;
- C6 – C5 após fluxo de N₂ a 1273 K.

As principais propriedades dos suportes obtidos são listadas na Tabela 1, bem como a indicação do método de caracterização utilizado.

Os correspondentes catalisadores foram preparados por impregnação com excesso de solução tendo H₂PtCl₆ como precursor metálico. Após 8h sob constante agitação o solvente foi filtrado, sendo o teor final de Pt determinado

pela capacidade de adsorção de cada suporte. A composição real de cada catalisador, bem como sua dispersão e área metálica são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Propriedades texturais e de química superficial dos suportes utilizados neste estudo⁸.

Support e	Sme ^a (m ² /g)	Vmicro ^a (cm ³ /g)	CO ^b (μmol/g)	CO ₂ ^b (μmol/g)	CO/CO ₂
C1	122	0,440	570	126	4,52
C2	123	0,443	1082	380	2,85
C3	125	0,452	2253	1099	2,05
C4	116	0,400	4292	2576	1,67
C5	143	0,578	3036	248	12,24
C6	139	0,590	520	99	5,25

^a calculado pelas isotermas de adsorção de N₂

^b determinado por Dessorção à Temperatura Programada

Tabela 2. Composição química, dispersão e área metálica dos catalisadores utilizados neste estudo⁸.

Catalisador	%Pt ^a	D ^b (%)	S _{Pt} ^b (m ² /g)
Pt/C1	5,74	42	105
Pt/C2	5,46	23	57
Pt/C3	4,64	11	27
Pt/C4	2,57	3	7
Pt/C5	5,84	10	25
Pt/C6	4,64	25	62

^a determinado por Espectroscopia no UV-Vis ($\lambda = 261,8 \text{ nm}$)

^b calculado por quimissorção de H₂ a 308 K

Neste trabalho, resultados adicionais sobre os grupos superficiais de oxigênio gerados com os tratamentos de oxidação dos suportes são fornecidos. As amostras foram analisadas por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) em um espectrômetro VG Scientific ESCALAB 200A usando radiação MgK α não-monocromática (1253,6 eV). A quantificação foi feita pelo fator de sensibilidade do oxigênio. Os espectros de alta resolução do O1s foram avaliados pela desconvolução dos picos usando funções Lorentzianas-Gaussianas mistas. Os grupos superficiais foram identificados conforme as energias de ligação como indicado na literatura^{9,10}.

A concentração de oxigênio presente na superfície dos catalisadores após a etapa de redução também foi avaliada por XPS e é dada como a relação atômica O/C.

O desempenho do catalisador foi avaliado na reação de hidrogenação de α -cetoésteres. Piruvato de metila foi usado como substrato e (-)-cinconidina como modificador quiral. Esse sistema foi escolhido por ser apontado na literatura como sistema modelo adequado para o estudo dos diversos fatores que afetam a enantiosseletividade. A Figura 1 apresenta o esquema da reação.

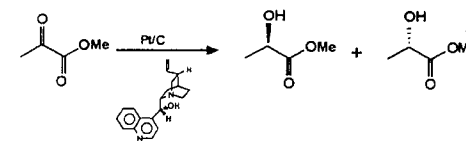


Figura 1. Esquema da reação em estudo.

As reações foram realizadas em um reator batelada de 300 mL, a 313 K e 1MPa, tendo etanol como solvente. O catalisador (0,1g) foi previamente reduzido por 5 h a 673 °C sob fluxo de 2% H₂/N₂ a 40 mLmin⁻¹. Ao ser transferido para o reator foi ainda submetido a um tratamento *in situ* por 1 h a 333 K e 1 MPa de pressão de hidrogênio. Em seguida, o reator foi resfriado à temperatura de operação e uma solução contendo piruvato de metila (0,22 molL⁻¹) e (-)-cinconidina (50 mg) foi injetada no meio reacional dando início a reação. Tanto o substrato quanto o modificador quiral foram usados conforme fornecidos. Amostras retiradas periodicamente foram analisadas por cromatografia gasosa (coluna Chiralil-L-Val) permitindo avaliar o desempenho dos catalisadores. A enantiosseletividade é dada como o excesso enantiomérico (ee) em (R)-lactato de metila. A atividade é expressa como o consumo de reagente por segundo por área superficial de platina ($\mu\text{mols}^{-1}\text{m}^2$).

Resultados e Discussão

A Tabela 3 mostra a concentração de oxigênio superficial dos suportes determinada por XPS. Em concordância com os dados de TPD apresentados em trabalho anterior⁸, pode-se observar que o teor de oxigênio varia de acordo com o tipo e extensão do tratamento de oxidação. Observa-se basicamente a presença de oxigênio proveniente de diferentes grupos superficiais. Os grupos funcionais e sua correspondente energia de ligação são indicados esquematicamente^{9,10} na Figura 2.

Tabela 3. Concentração de oxigênio superficial dos carvões ativados.

Supporte	531,1 ^a (eV) / %	532,3 ^a (eV) / %	533,3 ^a (eV) / %	534,2 ^a (eV) / %
C1	1,263	2,852	2,019	1,537
C2	2,063	3,928	3,067	1,969
C3	2,567	5,010	4,108	2,608
C4	3,034	7,471	6,771	3,972
C5	2,830	2,777	3,717	-
C6	0,723	1,949	1,182	0,884

^a energia de ligação correspondente aos grupos funcionais ilustrados na Figura 2

A ausência de oxigênio a 534,2 eV na amostra C5 é relacionada à baixa estabilidade térmica dos grupos relacionados à essa energia de ligação, nomeadamente tipo ácido carboxílico, na temperatura utilizada no tratamento (723 K). Deve-se ressaltar, no entanto, que de acordo com o agente oxidante utilizado ocorre a formação preferencial de um determinado tipo de grupo, sejam eles ácidos ou fracamente ácidos. Essa discriminação pode ser melhor visualizada ao observar a razão CO/CO₂ determinada quando da análise por termodecomposição (Tabela 1). O tratamento em fase líquida com HNO₃ aumenta preferencialmente a concentração de grupos formadores de CO₂ enquanto que a oxidação em fase gasosa com O₂ favorece especificamente a geração de grupos que se decompõem como CO. A decomposição em CO₂ é atribuída a grupos do tipo ácido carboxílico, lactonas e anidridos carboxílicos. Por outro lado, os grupos formadores de CO são os fracamente ácidos tipo fenol, carbonila e quinona^{11,12}.

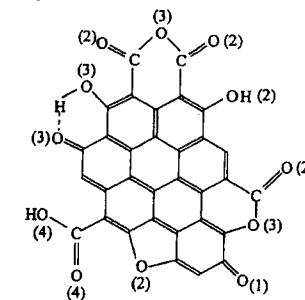


Figura 2. Representação esquemática dos grupos funcionais: (1) carbonila – 531,1 eV, (2) anidridos carboxílicos, fenóis, lactonas, éter – 532,3 eV, (3) cetona-enol, lactonas, anidridos carboxílicos – 533,3 eV e (4) ácidos carboxílicos – 534,2 eV.

O comportamento catalítico de cada sistema, representado pela velocidade inicial e enantioseletividade, é apresentado graficamente nas Figuras 3 e 4 respectivamente.

Observa-se que há diferenças no comportamento dos catalisadores. De uma forma geral, pode-se notar que a velocidade inicial é particularmente influenciada enquanto que a enantioseletividade mostra-se praticamente independente das características dos catalisadores, ficando em torno de 30%.

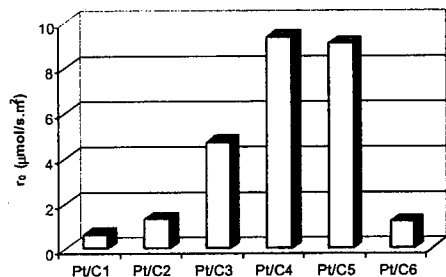


Figura 3. Velocidades iniciais de reação dos catalisadores.

Assim, tendo em vista que os catalisadores diferem basicamente no tipo e na extensão do tratamento oxidante aplicado aos suportes, pode-se verificar que esses tratamentos foram decisivos no que diz respeito à atividade catalítica.

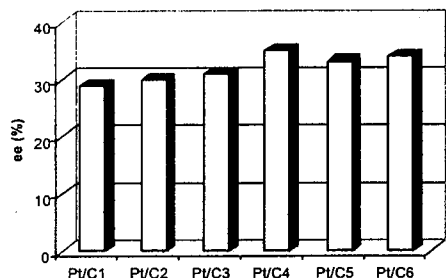


Figura 4. Enantioseletividade em relação a (R)-Lactato de metila alcançada com os catalisadores Pt/C.

A oxidação dos carvões em fase líquida com HNO₃ não leva a nenhuma modificação textural do material original independentemente do grau de oxidação atingido⁶ (Tabela 1). Se tomarmos a série Pt/C1 - Pt/C4, cujos suportes sofreram tal tratamento, podemos verificar que apesar de apresentarem as mesmas propriedades texturais,

traduzidas aqui pela área de mesoporos (S_{me}) e volume de microporos (V_{micro}), a atividade catalítica é notoriamente diferente. Verifica-se assim que o uso de carvões ativados pré-oxidados como suporte leva a catalisadores mais ativos. Essa tendência pode ser observada ao confrontarmos a quantidade total de CO e CO₂ produzidos pelos suportes quando da decomposição térmica, que pode ser tomada como medida do grau de oxidação do carvão (Tabela 1), e as velocidades iniciais dos respectivos catalisadores.

Uma outra comparação, agora entre catalisadores com propriedades texturais distintas e grau de oxidação elevado, Pt/C4 e Pt/C5, permite chegar à mesma conclusão. Apesar da estrutura porosa da amostra Pt/C5 ser mais desenvolvida e a presença de microporos mais marcante, a velocidade inicial é praticamente coincidente com a do catalisador Pt/C4. Portanto, o efeito sobre a atividade dos catalisadores parece ser exercido pela quantidade de oxigênio presente na estrutura do suporte.

Uma outra observação é possível. Tendo em vista o desempenho dos catalisadores e que, qualitativamente os grupos funcionais gerados pela oxidação com HNO₃ e O₂ são diferentes^{8,11}, pode-se verificar que a natureza química desses grupos não é fator crucial na influência sobre a atividade catalítica. Pode-se sugerir então que os grupos superficiais presentes nos catalisadores atuam no sentido de aumentar a hidrofobicidade dos suportes facilitando o transporte dos reagentes pelo solvente através dos poros do catalisador. Essa consideração é bastante aceitável uma vez que o carvão ativo apresenta naturalmente um caráter hidrofóbico¹².

Uma evidência é obtida com o desempenho apresentado pelo catalisador Pt/C6. O suporte desse catalisador foi obtido através de um tratamento térmico sob atmosfera inerte a 1273 K da mesma amostra oxidada com O₂ usada na preparação do catalisador Pt/C5. Observa-se que a atividade desse novo catalisador diminui fortemente em comparação ao Pt/C5. Esse comportamento pode ser associado à remoção por decomposição térmica dos grupos superficiais criados inicialmente com o tratamento oxidante. Tal remoção é observada pelas baixas concentrações de Q determinadas por XPS (Tabela 3) bem como das concentrações de CO e CO₂ detectadas por TPD (Tabela 1). A atividade observada para esse catalisador é coerente com a dos catalisadores cujos suportes foram levemente oxidados em fase líquida (Pt/C1 e Pt/C2).

Deve-se ressaltar aqui que alguns dos grupos oxigenados superficiais têm estabilidade térmica limitada à temperatura na qual os catalisadores foram ativados (673 K), como mostrado anteriormente⁸. Assim, tendo em consideração a importância observada da composição química superficial dos catalisadores, todas as amostras estudadas foram submetidas a análises de XPS após o processo de ativação. A razão atômica O/C foi utilizada como parâmetro de avaliação da quantidade de oxigênio

presente na superfície das amostras. A Figura 5 apresenta a correlação encontrada entre a atividade catalítica e a razão O/C. Conforme pode-se observar, quanto maior a concentração de oxigênio presente na superfície do catalisador após a ativação, maior a sua atividade.

Além do aumento da hidrofobicidade dos catalisadores, pode-se questionar o papel dos grupos superficiais na ativação do grupamento C=O do piruvato de metila. A decomposição dos grupos oxigenados ocorre durante a ativação dos catalisadores. Essa decomposição gera sítios ativos no carvão capazes de quimissorver hidrogênio segundo uma das etapas propostas para o processo de gaseificação do carvão com hidrogênio para formação de metano¹³. Nesse caso, o hidrogênio quimissorvido pelos sítios ativos leva à formação de espécies do tipo -CH₂ que, posteriormente, são hidrogenadas a -CH₄ e desorvem como metano liberando os sítios para que a reação prossiga continuamente.

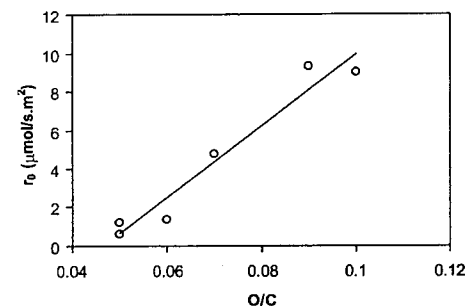


Figura 5. Correlação entre atividade catalítica e concentração de oxigênio superficial nos catalisadores reduzidos.

A presença da platina sobre o carvão favorece ainda mais a quimissorção de hidrogênio pelo suporte, uma vez que o hidrogênio quimissorvido dissociativamente sobre o metal pode ser transferido para o suporte através do mecanismo de *spillover*, reagindo com os sítios formados pela decomposição dos grupos oxigenados¹⁴. Essas espécies de hidrogênio sobre o suporte e próximas aos sítios metálicos podem polarizar o grupamento carbonila através de interações do tipo ligações de hidrogênio com o átomo de oxigênio. Essa interação viria enfraquecer ainda mais a ligação C=O e facilitar a hidrogenação pelos átomos de hidrogênio quimissorvidos na superfície da platina. Segundo esse mecanismo, quanto maior a concentração de grupos oxigenados superficiais, maior a formação de sítios para a quimissorção de hidrogênio sobre o suporte. Consequentemente, maior seria a atividade dos catalisadores devido à possibilidade de

polarização da ligação C=O. Os resultados encontrados neste trabalho seguem esse comportamento.

Esse mesmo mecanismo tem sido aceito para explicar o aumento da seletividade a álcoois insaturados na reação de hidrogenação de aldeídos α,β-insaturados por catalisadores monometálicos suportados em carvão ativado¹⁵.

No que diz respeito à enantioseletividade, a análise dos resultados permite facilmente observar que a ocorrência de oxigênio na superfície dos suportes não afeta o rendimento óptico atingido. Logo, pode-se assumir que a existência desses grupos não influencia o modo de adsorção ou conformação do modificador (-)-cinconidina, nem a interação entre o complexo modificador:substrato formado na fase líquida⁷ com a superfície do catalisador. Esses fatores têm sido apontados como determinantes em hidrogenações enantiosseletivas⁷.

Por outro lado, os níveis relativamente baixos de enantioseletividade alcançados frente aos apresentados na literatura^{6,7} devem ser considerados. Tendo em vista a sensibilidade da reação em estudo e as dimensões das moléculas envolvidas, pode-se pensar que esses resultados são frutos da microporosidade intrínseca do carvão ativo, embora apresentem uma área de mesoporos relativamente alta para carvões ativados de origem vegetal.

A existência na literatura⁴ de bons resultados com catalisadores Pt/C em hidrogenações enantiosseletivas, porém, deve ser igualmente considerada. Entretanto, chamamos a atenção para a dificuldade de uma avaliação mais crítica uma vez que dificilmente encontram-se dados referentes à caracterização físico-química dos catalisadores nesses trabalhos. Isso é surpreendente pois catalisadores suportados em carvão, ou mais genericamente em materiais à base de carbono, têm chamado atenção devido às diferenças estruturais, texturais e superficiais. Por outro lado, alguns trabalhos realizados com o mesmo sistema substrato:modificador:Pt/C têm relatado níveis de excesso enantiomérico em torno de 20 - 40%^{16,17} sendo comparáveis com este trabalho. Porém, nenhuma discussão sobre as características dos catalisadores foi até então apresentada.

Conclusões

Os tratamentos de oxidação aplicados ao carvão ativado para modificar sua química superficial influencia o desempenho dos catalisadores. O comportamento dos diferentes sistemas Pt/C mostraram que catalisadores preparados sobre suportes oxidados são mais ativos na hidrogenação do grupo α-cetona. Essa maior atividade é associada à concentração de oxigênio remanescente na superfície do suporte após a ativação. Uma interação entre a ligação C=O e espécies hidrogênio quimissorvidas sobre o suporte é sugerida como responsável pelo

aumento da atividade catalítica nos suportes oxidados. As espécies hidrogênio quimissorvido estariam localizadas nos sítios ativos criados com a decomposição dos grupos funcionais. A enantiosseletividade parece não ser afetada pela concentração de oxigênio superficial nem pela natureza química dos grupos funcionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da CAPES, do CNPq (Brasil) e ICCT (Portugal) para a realização desse projeto. Ao Dr. Carlos Sá do Centro de Materiais da Universidade do Porto e à Dr^a. Sandra C. de Castro do Laboratório de Superfícies do Instituto de Física da UNICAMP pelas análises de XPS. À NORIT N.V., Holanda pelo fornecimento do carvão ativado utilizado neste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. G.M. Schwarb, L. Rudolph, *Naturwiss* **1932**, *20*, 363.
2. D. Lipkin, T.D. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3295.
3. Y. Izumi, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1971**, *10*, 871.
4. Y. Orito, S. Imai, S. Niwa, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *8*, 1118.
5. H.U. Blaser, H.P. Jalett, D.M. Monti, J.F. Reber, J.T. Wehrli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *41*, 153.

6. H.U. Blaser, H.P. Jalett, J.T. Wehrli, *J. Mol. Catal.* **1991**, *68*, 215.
7. A. Baiker, H.U. Blaser in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, I. Weikamp, Eds., Wiley-VCH, **1997**, Vol. 5, 2422.
8. M.A. Fraga, E. Jordão, M.J. Mendes, J.L. Figueiredo, J.I.P. Martins, J.L. Faria in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1999, Vol. 2, 178.
9. E. Desimoni, G.I. Casella, A. Morone, A.M. Salvi, *Surf. Interf. Anal.* **1990**, *15*, 627.
10. U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, *Carbon* **1996**, *34*, 983.
11. J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* **1999**, *37*, 1379.
12. F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **1998**, *36*, 159.
13. M.H. Treptan, D.J. Miller, *Carbon* **1991**, *29*, 531.
14. M.C. Román-Martínez, D. Cazola-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salina-Martínez de Lecea, *Langmuir* **1996**, *12*, 379.
15. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A* **1997**, *150*, 165.
16. A. Tungler, K. Fodor, T. Máthé, R.A. Sheldon in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*, H.U. Blaser, A. Baiker, R. Prins, Eds., Elsevier, **1997**, 157.
17. K. Fodor, A. Tungler, T. Máthé, S. Szabó, R.A. Sheldon in *Organic Reaction Catalysis Society Conference*, New Orleans, 1998.



Hidroxilação Regioseletiva do Pentano Catalisada por Mn(III)porfirinas Halogenadas Imobilizadas em Matrizes de Sílica

Fábio S. Vinhado*, Hérica C. Sacco, Luciana P. Baggini, Patrícia R. Martins, Yassuko Iamamoto

Laboratório de Química Bioinorgânica, Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP de Ribeirão Preto.

Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto, SP.

e-mail: fabiosilvav@yahoo.com

Resumo - Abstract

The compounds 5,10,15,20-tetra(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trimethylammoniumphenyl)porphyrin manganese(III), [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ (1), 5,10,15,20-tetra(4-N-methylpyridyl)porphyrin manganese(III), [Mn{T(4-N-MePy)P}]⁵⁺ (2), and 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)-20-(4-N-methylpyridyl)porphyrin manganese(III), [Mn{M(4-N-MePy)TFPP}]²⁺ (3) immobilized on modified silica containing sulfonatophenyl and propylimidazole groups, SiSO₃(IPG), were used as catalysts in reactions of hydroxylation of the pentane by iodosylbenzene (PhIO) in two different solvents: 1,2-dichloroethane and benzene. The best yields of products were obtained with the catalyst (1) reaching a total of 56% in 1,2-dichloroethane and 45% in benzene. A remarkable result was the formation of 1-pentanol in the presence of (1). This regioselectivity for primary carbon (primary selectivity index = 0.399) is higher than the better results reported in the literature (primary selectivity index = 0.110) in the same solvent.

Os compostos 5,10,15,20-tetra(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trimetilamôniofenil)porfirina manganês(III), [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ (1), 5,10,15,20-tetra(4-N-metilpiridil)porfirina manganês(III), [Mn{T(4-N-MePy)P}]⁵⁺ (2), e 5,10,15-tris(pentafluorofenil)-20-(4-N-metilpiridil)porfirina manganês(III), [Mn{M(4-N-MePy)TFPP}]²⁺ (3) imobilizados em sílica gel modificada contendo grupos sulfonatofenil e propilimidazol, SiSO₃(IPG), foram usados como catalisadores em reações de hidroxilação do pentano por iodosilbenzeno (PhIO) em dois diferentes solventes: 1,2-dicloroetano e benzeno. Os melhores rendimentos de produtos foram obtidos com o catalisador (1) chegando a 56% de rendimento em 1,2-dicloroetano e 45% em benzeno. Um resultado a ser destacado é a formação do 1-pentanol na presença de (1). Esta regioseletividade para o carbono primário (índice de seletividade primária = 0,399) é maior do que aquelas já relatadas (índice de seletividade primária = 0,110) no mesmosolvente.

Introdução

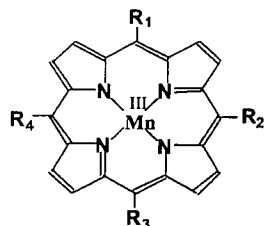
A incomum habilidade das enzimas da família do citocromo P-450 em catalisar reações químicas, em sistemas biológicos, de uma forma regioseletiva é um dos pontos de partida na busca de catalisadores capazes de promover a hidroxilação seletiva de alcanos, visando a obtenção de álcoois, que são reagentes de elevada demanda industrial. Dentro deste contexto, merece especial atenção a hidroxilação de grupos metil terminais, que é uma difícil reação devido, principalmente, à elevada energia de dissociação da ligação C-H terminal¹¹.

Suslick *et al.*¹² relatou a hidroxilação regioseletiva de alcanos lineares por vários doadores de oxigênio (iodosilbenzeno (PhIO), pentafluoroiodosilbenzeno e ácido *m*-cloroperbenzóico) usando uma Mn(III)porfirina sintética (Fig. 1), um modelo químico do citocromo P-450, bastante impedida estericamente, a 5,10,15,20-tetra(2', 4', 6'-trifenilfenil)porfirina manganês(III), [Mn(TTPPP)]⁺.

Neste trabalho, os autores obtiveram índices de seletividade primária comparáveis aos efetuados pela enzima e tais resultados foram atribuídos ao impedimento estérico exercido pelo catalisador quando da aproximação dos reagentes ao sítio ativo presente na Mn(III)porfirina sintética. Este efeito estérico favoreceu a formação do produto de hidroxilação primária nos alcanos estudados.

Neste sentido, nosso trabalho tem como objetivo estudar a hidroxilação do pentano por PhIO catalisada por Mn(III)porfirinas sintéticas imobilizadas em superfície de sílica gel quimicamente modificada, permitindo assim que o catalisador possa ser recuperado ao final da reação. Neste caso, serão usados catalisadores fluorossustituídos, que retiram densidade eletrônica do centro metálico, tornando a espécie intermediária ativa, Mn^V(O) mais eletrofílica, e catiônicos, que, além de possibilitarem uma efetiva ligação ao suporte aniônico,

podem exercer influência, através das cargas positivas, na reatividade da espécie ativa responsável pela transferência de oxigênio para o composto orgânico³¹.



R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄	Mn(III)porfirina
Tetrafluoro-4-trimetilamônio	[Mn(TF4TMAPP)] ⁵⁺
Trifenilfenil	[Mn(TTPPP)] ⁺
4-N-metilpiridil	[Mn(T(4-N-MePy)P)] ⁵⁺
R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄	
Pentafluorofenil 4-N-metilpiridil	[Mn(M(4-N-MePy)TFPP)] ²⁺

Figura 1: Metaloporfirinas sintéticas

Experimental

Imobilização das Mn(III)porfirinas ao suporte de sílica modificada

As Mn(III)porfirinas escolhidas para este estudo foram a 5,10,15,20-tetra(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trimetilamônio-niofenil)porfirina manganês(III), [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ (1), 5,10,15,20-tetra(4-N-metilpiridil)porfirina manganês(III), [Mn(T(4-N-MePy)P)]⁵⁺ (2) e 5,10,15-tris-(pentafluorofenil-20-(4-N-metilpiridil)porfirina manganês(III), [Mn(M(4-N-MePy)TFPP)]²⁺ (3). O composto (2) foi adquirido da Midcentury, enquanto os complexos (1) e (3) foram sintetizados, respectivamente, de acordo com as referências^{4,5}.

O suporte usado foi a sílica modificada com grupos sulfonato-fenil e propilimidazol, SiSO₃(IPG), que pode se ligar a metaloporfirinas catiônicas por ligação iônica, entre as cargas positivas da metaloporfirina e os grupamentos sulfonato-fenil aniônicos, e ligação coordenativa, entre o imidazol do suporte e o ion metálico central da metaloporfirina. Este suporte rígido foi obtido anteriormente em nosso laboratório (Fig. 2)⁶. A ligação das Mn(III)porfirinas ao suporte foi feita agitando-se uma suspensão do sólido na respectiva solução de Mn(III)porfirina (em meio de metano para (1) e (2) e dicloroetano para (3)) e, em seguida, os materiais obtidos foram lavados num extrator Soxhlet com os mesmos solventes usados para cada composto na etapa de imobilização para retirar Mn(III)porfirina que estivesse

fracamente ligada ao suporte. Medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis dos materiais sólidos recolhidos após a lavagem apresentaram bandas características das Mn(III)porfirinas, confirmando, então, a imobilização das Mn(III)porfirinas nas matrizes de sílica (dados não mostrados).

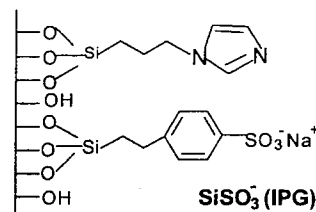


Figura 2: suporte de sílica funcionalizada com grupos sulfonato-fenil e propilimidazol, SiSO₃(IPG)

Oxidação catalítica do pentano

A reação foi feita à temperatura e pressão ambiente e agitação magnética em um frasco de vidro de 2 mL de tampa rosqueada e septo de silicone-teflon usando-se as seguintes quantidades: 800 µL de solvente (benzeno ou 1,2-dicloroetano); 2,4 × 10⁻⁷ mols de Mn(III)porfirina; 6,0 × 10⁻⁶ mols de PhIO e 1,4 × 10⁻³ mols de pentano. A análise dos produtos foi feita por cromatografia gasosa utilizando um HP 6890 Series GC System com coluna capilar HP INNOWAX de polietilenoglicol e o método de padronização interna (3,5 × 10⁻³ mols de 2-heptanol como padrão interno) retirando-se alíquotas da reação após 1h, 2h e 24 h. O índice de seletividade primária foi definido como a razão entre as quantidades de produtos de oxigenação provenientes das posições primárias (aldeídos e/ou álcoois primários formados) e das posições secundárias (cetonas e/ou álcoois secundários formados), normalizada para o respectivo número de hidrogênios do composto de partida, no caso o pentano. A fórmula geral usada foi N_{prim}/n_{secund}, onde N = 1 para o pentano, devido ao número de átomos de hidrogênio deste composto, e n representa a quantidade de produto em mols¹².

Resultados e Discussão

Como pode ser observado na Tabela a seguir, as reações de oxidação do pentano foram realizadas em dois diferentes solventes de reação, benzeno e 1,2-dicloro-etano (DCE), para se avaliar se o meio de reação tem alguma influência na reatividade das diversas espécies envolvidas na reação.

Tabela: Hidroxilação do pentano por PhIO catalisada por Mn(III)porfirinas

Catalisador	solvente	1-pentanol (%)*	2-pentanol (%)*	3-pentanol (%)*	Pentano-nas (%)*	TOTAL (%)*
(1)-SiSO ₃ (IPG)	DCE	12	28	10	6	56
(1)-SiSO ₃ (IPG)	Benzeno	13	18	6	8	45
(2)-SiSO ₃ (IPG)	DCE	-	13	6	8	27
(2)-SiSO ₃ (IPG)	Benzeno	-	5	-	10	15
(3)-SiSO ₃ (IPG)	DCE	-	23	8	6	37
(3)-SiSO ₃ (IPG)	benzeno	-	12	4	7	23

*Rendimentos após 24 h de reação e medidos em relação à quantidade de PhIO adicionado. Condições de reação: 2,4 × 10⁻⁷ mols de Mn(III)porfirina; 6,0 × 10⁻⁶ mols de PhIO; 1,4 × 10⁻³ mols de pentano e 800 µL de solvente. Temperatura ambiente e agitação magnética

Testes realizados filtrando-se o catalisador e adicionando-se mais PhIO ao sobrenadante não levaram à formação adicional de produtos, indicando que não houve lixiviação das Mn(III)porfirinas da superfície do suporte durante a reação.

De acordo com a Tabela, nota-se que maiores rendimentos de produtos são obtidos em meio de 1,2-dicloroetano, que é um solvente mais polar que o benzeno. É relatado¹¹ que diferentes espécies ativas podem ser responsáveis pela oxigenação de compostos orgânicos em reações catalisadas por complexos metálicos baseados em metaloporfirinas, dependendo do meio de reação. Estas espécies vão desde íons livres do tipo oxo-metaloporfirina π cation, [P⁺M^{IV}O]⁺, formada em meios mais polares, até espécies ligadas do tipo [PM^{III}OL], favorecida em meios menos polares. Acredita-se que a espécie [P⁺M^{IV}O]⁺ é um eletrófilo mais ativo, sendo, na maioria das vezes, mais reativa em oxigenações de alcanos. Portanto, em meio de 1,2-dicloroetano a concentração de espécies ativas [P⁺M^{IV}O]⁺ é maior do que no benzeno, menos polar, favorecendo, então, maiores rendimentos de produtos em reações realizadas no primeiro solvente.

Uma outra tendência importante observada a partir dos resultados apresentados na Tabela relaciona-se à regioseletividade obtida na hidroxilação do carbono primário, menos reativo em relação ao secundário. Nota-se que em reações catalisadas pelos complexos [Mn(T(4-N-MePy)P)]⁵⁺ (2) e [Mn(M(4-N-MePy)TFPP)]²⁺ (3) não ocorre formação do produto de oxigenação de carbono primário, o 1-pentanol. Em contrapartida, este é obtido em reações catalisadas pelo complexo [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ (1), alcançando índices de seletividade primária de 0,270 e

0,399 respectivamente para as reações em 1,2-dicloroetano e benzeno. Estes índices são superiores aos obtidos por Suslick *et al.*¹² com o catalisador [Mn(TTPPP)]⁺ (0,110) em estudos de hidroxilação do pentano por PhIO em benzeno.

Os fatores responsáveis por esta pronunciada regio-seletividade pelo carbono primário obtida nas reações catalisadas por [Mn(TF4TMAPP)]-SiSO₃(IPG) ainda não são conhecidos. No entanto, pode-se concluir que não se deve unicamente a efeitos estéricos, como no caso da [Mn(TTPPP)]⁺, uma vez que o complexo [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ não é muito impedido estericamente. Esta reatividade deve estar associada a um sinergismo entre os átomos de flúor bastante eletronegativos e as quatro cargas positivas periféricas existentes na [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺, pois este é o único catalisador que possui estes dois grupos dentre os três catalisadores avaliados neste estudo. Neste sentido, pode-se notar ainda (ver Tabela) que as reações catalisadas pela [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ apresentam os maiores rendimentos no total de produtos

Conclusões

A maior eficiência do catalisador [Mn(TF4TMAPP)]⁵⁺ é nítida, uma vez que na presença deste, maiores rendimentos no total de produtos são obtidos e, principalmente, este é o único catalisador dentre os estudados neste trabalho que é capaz de catalisar a formação do 1-pentanol, produto da hidroxilação regioseletiva do carbono primário do pentano. O índice de seletividade primária obtido foi maior que os obtidos na literatura. Este potencial catalítico pronunciado deve estar associado a um efeito sinérgico existente entre os grupos fluorossubstituintes e as cargas positivas dos grupos trimetilamônio.

Agradecimentos

Somos gratos ao Prof. Dr. John R. Lindsay Smith da Universidade de York no Reino Unido pela importante colaboração, ao Conselho Britânico e às agências financiadoras brasileiras CAPES, CNPq e FAPESP.

Referências Bibliográficas

- A.E. Shilov, E.I. Karasevich in *Metalloporphyrin Catalyzed Oxidations*, F. Montanari, L. Casella, Ed.; Kluwer, Dordrecht, 1994; 87-120.
- B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7281.
- J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6269.
- H.C. Sacco, Y. Iamamoto, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 2001, 181.
- L.P. Baggini, relatório IC, processo FAPESP 99/08091-6.
- F.S. Vinhado, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP de Ribeirão Preto, 2001



Ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona catalizada por heteropoliácidos de W y Mo

Patricia G. Vázquez¹, Luis R. Pizzio¹, Carmen V. Cáceres¹ y Mirta N. Blanco^{1*}, Gustavo P. Romanelli² y Juan C. Autino²

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), UNLP, CONICET, 47 N° 257 (1900) La Plata-Argentina. e-mail: hds @dalton.quimica.biol.unlp.edu.ar

²Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos (LADECOR), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115 (1900) La Plata-Argentina

Resumo - Abstract

Se estudia la reacción de ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona para la obtención de flavona, a 90 °C, utilizando como catalizadores los ácidos tungstosfórico y molibdosfórico, máscicos o soportados sobre sílice preparados por impregnación a llenado de poros. Los catalizadores fueron lavados previamente a su uso con ácido acético glacial. La caracterización de los catalizadores mediante FT-IR, DRS y XRD mostró que los heteropoliácidos se encuentran presentes con la estructura de Keggin sin degradar. La determinación de la acidez de los catalizadores mediante titulación potenciométrica con n-butilamina permitió observar que los catalizadores lavados presentan mayor número de sitios ácidos y éstos tienen una fuerza ácida considerablemente mayor que la del soporte, siendo menor la acidez de los basados en Mo. Se determinó la conversión a flavona para diferentes tiempos de reacción y relaciones molares de heteropoliácido a reactivo. En todos los casos se obtuvo el producto con alta selectividad. Se obtuvieron conversiones hasta de 70% con los catalizadores soportados y de 95% con los catalizadores máscicos.

The cyclization reaction of 1-(2-hydroxyphenyl)-3-phenyl-1,3-propanedione to obtain flavone is studied at 90 °C. The tungstophosphoric and molybdophosphoric acids, bulk or supported on silica prepared by pore filling impregnation, were used as catalysts. These were washed, previously to be used, with glacial acetic acid. The catalysts characterization by FT-IR, DRS and XRD showed that the heteropolyacids are present with Keggin structure without degradation. The determination of catalysts acidity by means of potentiometric titration with n-butylamine allowed to observe that the washed catalysts present a greater number of acidic sites and these have acidic strength considerably greater than the support, being smaller the acidity of the catalysts based on Mo. The conversion to flavone was determined for different reaction times and molar ratios of heteropolyacid to reactive. In all cases the product was obtained with high selectivity. Conversions up to 70% were obtained with the supported catalysts and to 95% with the bulk catalysts.

Introducción

La catálisis por heteropoliácidos y compuestos relacionados es un campo de creciente importancia, resultando cada vez más atractivo en todo el mundo. Numerosos desarrollos están siendo llevados a cabo tanto en investigación básica como en procesos tecnológicos [1-3]. El espectro que cubren las reacciones mencionadas, desde reacciones de deshidratación, ciclación o esterificación hasta oxidación de aminas o epoxidación de olefinas, conlleva una importancia significativa para un

número de industrias relacionadas. con química fina, como las de fragancias, farmacéuticas, alimenticias, entre otras.

Por otra parte, los heteropolicompuestos que poseen estructura primaria tipo Keggin son complejos polinucleares constituidos principalmente por molibdeno, wolframio o vanadio como átomos periféricos (M) y que contienen fósforo, silicio o germanio como átomo central o heterátomo (X). La estructura de Keggin está formada por un tetraedro central XO₄, rodeado por 12 octaedros MO₆. Son oxidantes multielectrónicos y al mismo tiempo

ácidos fuertes, con fuerza ácida superior a la de los ácidos convencionales.

A los efectos de preparar un heteropolicatalizador a partir de los heteropolicompuestos, las propiedades de los compuestos mencionados se pueden controlar mediante una elección adecuada del polianión y de sus elementos constituyentes, como heteroátomo, átomo periférico y contracción. Estos catalizadores se pueden usar en diferentes sistemas: líquidos homogéneos, líquido-sólido o gas-sólido, líquidos bifásicos.

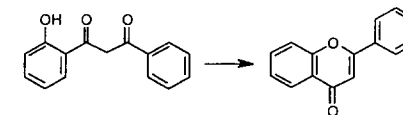
En forma general, con el fin de aumentar la eficiencia de estos compuestos en reacciones heterogéneas superficiales, los mismos se han soportado sobre distintos materiales de alta área superficial [4]. En nuestro grupo de trabajo se estudió la impregnación sobre sílice, entre otros soportes, del ácido tungstosfórico [5] y del ácido molibdosfórico [6, 7].

Con respecto a las reacciones ácidas, el empleo de catalizadores a base de heteropoliácidos soportados, evita los problemas de polución ambiental y corrosión que surgen si se utilizan los catalizadores convencionales del tipo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, trifluoruro de boro.

Otras ventajas que se pueden destacar, acerca del uso de los heteropoliácidos soportados como catalizadores, son la facilidad de recuperarlos y de reciclarlos en las reacciones en fase líquida en comparación con los catalizadores homogéneos y su flexibilidad a los procesos continuos.

Por otra parte los compuestos que contienen en su molécula el sistema anular de cromona [4H-1-benzopirano-4-ona] se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza, conformando parte del grupo de los flavonoides. Los compuestos de mayor interés son aquellos en los que un anillo aromático, usualmente fenilo que puede presentar alguna sustitución, se encuentra unido al anillo oxigenado de cromona en las posiciones 2 (flavonas) o 3 (isoflavonas). En su mayor parte presentan actividad biológica, pudiendo ser antialérgicos, antipiréticos, analgésicos, antiinflamatorios antitumorales, cardiovasculares, bróncodilatadores, entre otras aplicaciones. También se han usado como intermediarios de síntesis, por ejemplo de colorantes con uso tecnológico.

La β-dicetona 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona, así como otras análogas, forman 2-arilcromonas por ciclodeshidratación. Esta etapa, objeto del presente trabajo, es una reacción en general catalizada, que ha sido llevada a cabo en gran variedad de medios, por ejemplo calentamiento de soluciones de la β-dicetona en ácido acético glacial y en presencia de ácido sulfúrico en exceso [8], o ciclación del mismo material de partida usando resinas de intercambio catiónico en isopropanol [9]; incluso fué realizada en medios como ácido acético glacial-NaOAc anhidro o carbonato de potasio acuoso.



El objetivo de este trabajo es estudiar la reacción de obtención de flavona por ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona en medio ácido acético glacial, a 90 °C, utilizando como catalizadores los ácidos molibdosfórico (AMP) y tungstosfórico (ATP) sin soportar o soportados sobre sílice (S).

Experimental

Los catalizadores a base de AMP o ATP soportados sobre sílice se prepararon utilizando la técnica de impregnación a seco. Para ello se emplearon soluciones de H₃PMo₁₂O₄₀.nH₂O (Merck) o H₃PW₁₂O₄₀.nH₂O (Fluka) en agua-etanol (Soria), 50% v/v, como solvente, con las concentraciones necesarias para que el contenido en el catalizador sin lavar sea de 0,3 mg de AMP(ATP)/mg catalizador. El soporte empleado fue SiO₂ Grace con una superficie específica de 311 m²/g y un diámetro medio de poro de 3,4 nm. Luego de la impregnación, los catalizadores se secaron a temperatura ambiente durante 24 h y se calcinaron a 250 °C durante 1 h. Se obtuvieron así los catalizadores que se denominarán AMP/S y ATP/S. Los mismos fueron lavados con ácido acético durante cinco periodos de 24 h, en un dispositivo con agitación continua, obteniéndose los catalizadores AMP/Sac y ATP/Sac. La determinación del contenido de Mo o W de las soluciones iniciales y en las aguas de lavado fue efectuado mediante espectrometría de absorción atómica en un equipo IL modelo 457.

La caracterización de los catalizadores se efectuó mediante Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) con un equipo Bruker IFS 66, muestras diluidas en BrK y rango de medida de 400 a 1500 cm⁻¹, Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) usando un equipo Varian Super Scan 3 al cual se le adiciona una cámara de reflectancia difusa con esfera integradora de 73 mm de diámetro, con superficie interna de SO₂Ba, en el rango de 200 a 600 nm y Difracción de rayos X (XRD) con un equipo Philips PW-1714 con registrador gráfico incorporado. Se usó radiación Cu Kα (α = 1,5417 Å), filtro de níquel, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido (2θ) entre 5° y 65°, velocidad de barrido de 1° por minuto, amplitud de la escala horizontal de 1 cm por grado y de la escala vertical en 1000 cuentas por segundo.

Se determinó la acidez de los catalizadores mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Para realizar

las medidas, pequeñas cantidades de una solución de *n*-butilamina (0,05 N) en acetonitrilo, se adicionan a una determinada cantidad de sólido (0,05 g) suspendido en una solución de acetonitrilo (90 ml), agitándose previamente durante 3 h. La variación del potencial (mV) fue medido en un pHmetro digital Instrumentalia S.R.L.

La reacción de ciclación se llevó a cabo suspendiendo 0,15 mmoles de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona y el catalizador AMP/Sac (ATP/Sac) en 0,7 ml de ácido acético, usando relación molar AMP(ATP) a reactivo porcentual (R) de 1 o 10. La suspensión se agitó a 90 °C durante diferentes tiempos con un máximo de 18 h. Al finalizar el tiempo previsto, la suspensión se agitó a 25 °C con 2 ml de diclorometano, se filtró el catalizador y fue lavado con 3 porciones de 1 ml de diclorometano. Se reunieron los extractos orgánicos y se lavaron con NaOH al 10%, se secaron con Na₂SO₄ anhidro, y se concentraron a presión reducida. El residuo se sometió a cromatografía en columna de alúmina, eluyéndose con mezclas de tolueno-cloroformo el producto de la reacción (Flavona, de p.f. 96-97 °C). Se utilizó también tolueno como solvente de extracción, no observándose diferencias sustanciales. La conversión se expresa porcentualmente en moles de producto obtenido, respecto a la cantidad de propanodiona de partida, expresada en moles.

Con un propósito comparativo, se realizó la misma reacción en medio homogéneo. A tal fin se usaron como catalizadores los ácidos máxicos ATP y AMP.

Se comprobó la actividad remanente del catalizador luego de su uso en una reacción, realizando un nuevo batch en la manera descrita más arriba, con el catalizador AMP/Sac (ATP/Sac) proveniente de una reacción previa.

Resultados y Discusión

En los catalizadores a base de heteropoliácidos, luego de lavados con ácido acético, el contenido determinado de AMP en el catalizador AMP/Sac fue de 0,09 mg de AMP/mg catalizador y el de ATP en el catalizador ATP/Sac de 0,22 mg de ATP/mg catalizador.

Se pudo observar que los diagramas de XRD de dichos catalizadores presentan características similares al del soporte, no observándose líneas de difracción correspondientes al heteropoliácido respectivo. Esto indica que los ácidos se encuentran bien dispersos sobre la superficie del soporte o que se encuentran presentes como especies amorfas.

La Figura 1 presenta, además de los espectros FT-IR de los catalizadores y el soporte, los correspondientes a los ácidos máxicos, en los que se observa claramente las cuatro principales bandas características de los mismos. Los espectros de los catalizadores a base de ATP (Figura 1a) muestran que, si bien algunas de las bandas de los ácidos están superpuestas a las correspondientes al soporte, el heteropoliácido está presente con estructura tipo Keggin sin degradar. Así, para el catalizador sin lavar

se observa la banda a 893 cm⁻¹ sin solapamiento y la ubicada a 982 cm⁻¹ como un aumento de transmitancia. En el catalizador lavado con ácido acético se observa un espectro similar al del soporte, probablemente debido al bajo contenido de ATP en el mismo. Los catalizadores obtenidos con AMP (Figura 1b) tienen un comportamiento similar, pudiendo verse las bandas a 871 y 964 cm⁻¹ en el catalizador AMP/S.

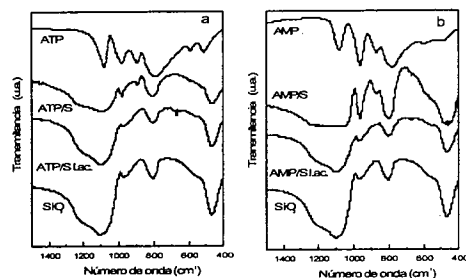


Figura 1. Espectros FT-IR de los catalizadores soportados sobre sílice basados en ATP (a) o AMP (b), los ácidos máxicos y la sílice.

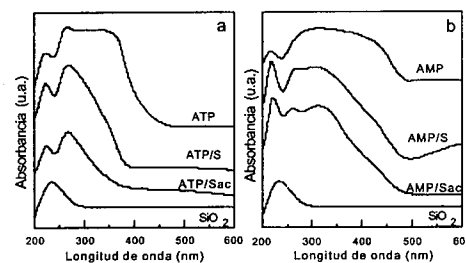


Figura 2. Espectros DRS de los ácidos máxicos, el soporte y los catalizadores soportados sobre sílice basados en ATP (a) o en AMP (b).

La presencia de la especie [PMo₁₂O₄₀]³⁻ y [PW₁₂O₄₀]³⁻ también puede ser corroborada mediante DRS, tal como se observa en la Figura 2. Los espectros de los sólidos antes y después de lavados con ácido acético, presentan las bandas características de dichas especies, una banda a 220 nm y otra que se extiende para AMP hasta 490 nm y para ATP hasta 400-450 nm.

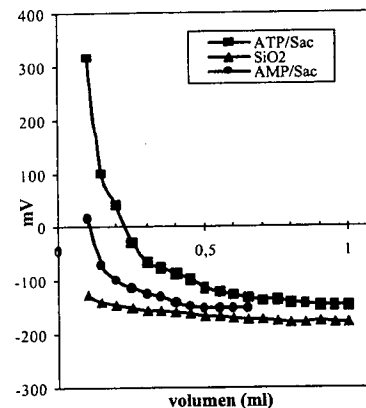


Figura 3. Titulación potenciométrica de sílice y los catalizadores AMP/Sac y ATP/Sac.

Con respecto a las medidas de acidez (Figura 3) se observó que ambas muestras, AMP/Sac y ATP/Sac, presentan mayor número de sitios ácidos y éstos tienen una fuerza ácida considerablemente mayor que la del soporte. Esto se concluye si se tiene en cuenta que el potencial inicial del electrodo (mV) indica el máximo de fuerza de los sitios ácidos, y el valor a partir del cual se obtiene el plateau (meq/g sólido) indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la siguiente escala [10]: E > 100 mV (sitios muy fuertes); 0 < E < 100 mV (sitios fuertes); -100 < E < 0 mV (sitios débiles) y E < -100 mV (sitios muy débiles). Por otra parte, si se comparan las muestras AMP/Sac y ATP/Sac, la primera tiene ligeramente menor número de sitios ácidos, que de acuerdo a la escala son fuertes, mientras que la segunda tiene sitios ácidos muy fuertes. Este comportamiento está relacionado con la diferente interacción del AMP y ATP con la sílice. En el primer caso la interacción es mayor, tal cual se observó de las isoterma de adsorción de ambos heteropoliácidos sobre el soporte [11]. Además, para la isoterma AMP/sílice el valor de concentración adsorbida es de 0,8 mmol Mo/g catalizador, mayor que el correspondiente al de la isoterma ATP/sílice que es de 0,3 mmol W/g catalizador. Es decir que en el catalizador ATP/Sac los protones se encuentran menos comprometidos en la unión con el soporte.

La reacción de ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona se practicó a 90 °C usando ácido acético glacial como solvente. Las condiciones que se variaron

fueron: el catalizador, la relación molar AMP(ATP) a reactivo, y el tiempo de reacción. En todos los casos se obtuvo el producto deseado (flavona) con alta selectividad, prácticamente sin formación de productos secundarios, y se recuperó casi cuantitativamente el material de partida no transformado.

Para R= 10% se observó que la conversión con ATP/Sac aumenta de 47 a 70% entre 3 y 18 horas. Por otra parte, las conversiones a distintos tiempos de reacción con AMP/Sac son muy similares, aunque levemente menores (Figura 4).

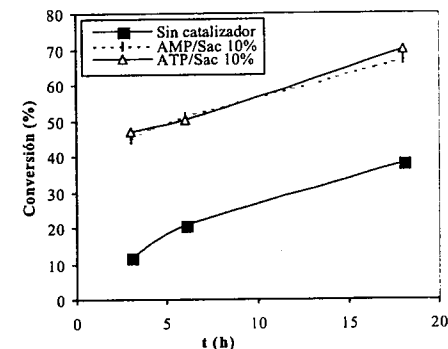


Figura 4. Conversión porcentual en función del tiempo de reacción para R=10%

Sin embargo, utilizando una cantidad de catalizador correspondiente a R=1%, las conversiones observadas para AMP/Sac y ATP/Sac son comparables a tiempos bajos, pero la conversión de AMP/Sac es superior a la correspondiente a ATP/Sac para tiempos relativamente altos (Tabla 1). Esto último se puede explicar si se considera que el catalizador AMP/Sac debe contener mayor cantidad de componente activo disperso sobre la superficie del soporte por tener concentración adsorbida más alta, como se mencionó previamente, de modo que conduce a conversiones algo mayores a pesar que sus características ácidas, medidas mediante una técnica que determina acidez total en el sólido, son levemente más bajas.

Tabla 1. Conversión porcentual a flavona con catalizadores a base de AMP y ATP soportados, para R=10%

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)
AMP/Sac	3	38
AMP/Sac	6	50
ATP/Sac	3	40
ATP/Sac	6	41

A tiempos y naturaleza del catalizador constantes, la mayor conversión se alcanza, en general, con R=10%. Cabe destacar que esto corresponde al empleo de sólo 0,1 mol de catalizador por mol de reactivo. Por otra parte, en los ensayos realizados usando un catalizador homogéneo clásico como SO_4H_2 , se obtuvo una conversión de 85% en 1 hora de reacción, pero con SO_4H_2 en exceso.

En los ensayos llevados a cabo con el catalizador AMP/Sac (ATP/Sac) proveniente de una reacción previa, operando de manera análoga a la descrita en la parte experimental, se aisló flavona con una conversión sólomente 2% menor a la observada en el respectivo primer batch. El análisis del contenido de componente activo en el catalizador usado mostró que éste prácticamente no varió.

La reacción de ciclación fue también llevada a cabo en medio homogéneo, con fines comparativos, empleando los heteropoliácidos máxicos (Tabla 2).

Si bien en soluciones acuosas los mismos son ácidos fuertes, en los que los tres protones están totalmente disociados, en ácido acético que es un solvente menos polar, los heteropoliácidos se comportan como ácidos monobásicos comparativamente débiles. Los valores de las constantes de disociación informados por Kozhevnikov [12] son $1,99 \cdot 10^{-5}$ para AMP y $1,58 \cdot 10^{-5}$ para ATP. Esta leve diferencia explicaría los resultados de conversión observados a 3 horas, es decir valores levemente mayores para AMP.

Para tiempos de 3 h se obtuvieron conversiones altas. Por otra parte, a 1 h de reacción se obtuvieron conversiones comparables a las observadas trabajando con los catalizadores soportados, pero a 3 h de reacción (Tabla 3). Estos resultados reafirmarían que durante la reacción heterogénea no se produce solubilización apreciable del componente activo del catalizador puesto que la catálisis heterogénea provee menores rendimientos que la homogénea a igualdad de otras variables (Tabla 3)

Tabla 2. Conversión porcentual a flavona con catalizadores a base de AMP y ATP máxicos

R (%)	Tiempo (h)	Conversión (%) AMP	Conversión (%) ATP
10	1	53	54
10	3	95	90
1	1	51	51
1	3	95	89

Esto es consecuencia tanto de la restricción resultante de la interacción de los heteropoliácidos adsorbidos, en el caso de los catalizadores soportados, como de la menor accesibilidad de los reactivos a la superficie del catalizador debido a la traslación molecular cuando la reacción se lleva a cabo en el interior de los poros del soporte, con respecto a aquella que ocurre en un medio homogéneo. Sin embargo, la catálisis homogénea tiene el inconveniente de la dificultad de recuperación (y reuso) del catalizador.

Una ventaja adicional de los catalizadores soportados ensayados radica en la posibilidad de disminuir la cantidad de efluentes ácidos que se originan en las tecnologías convencionales, con el consiguiente impacto ambiental.

Tabla 3. Comparación de la conversión a flavona para la reacción a 3 h en fase homogénea y heterogénea

Catalizador	R %	Conversión (%)
AMP	10	95
ATP	10	90
AMP/Sac	10	45
ATP/Sac	10	47
AMP	1	95
ATP	1	89
AMP/Sac	1	38
ATP/Sac	1	40

Conclusiones

Los catalizadores a base de los ácidos tungstosfórico y molibdosfórico soportados y sin soportar mostraron actividad catalítica para la reacción de ciclación de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona.

La conversión a flavona en fase homogénea es, en general, mayor que la observada para los catalizadores soportados.

Sin embargo, el uso de los catalizadores soportados permite una fácil separación y recuperación del catalizador para su inmediato reuso sin disminución importante de la actividad catalítica. Además, dado que prácticamente no se forman productos secundarios y que el material de partida no transformado se recupera casi cuantitativamente, es factible su reciclo al reactor.

La relevancia de los resultados obtenidos radica fundamentalmente en que los mismos consistirían en una tecnología alternativa para la obtención de los compuestos derivados de la flavona, de interés para la industria farmacéutica, con ventajas desde el punto de vista del cuidado del medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Lilian Osgilio y Graciela Valle por su contribución experimental y a los proyectos 14-

00059-01104 de ANPCyT, X221 y X224 de UNLP, por su contribución económica.

Referencias Bibliográficas

1. Y. Ono in *Perspectives in Catalysis*, J.M. Thomas and K.I. Zamarayev, Ed.; Blackwell, London, 1992; 431.
2. M. Misono and N. Nojiri *Appl. Catal.* 1990, 64, 1.
3. Y. Izumi, K. Urabe, and M. Onaka, *Zeolite, Clay, and Heteropolyacid in Organic Reactions*, Kodansha/VCH, Tokyo, 99, 1992.
4. G.I. Kapustin, T.R. Brueva, A.L. Klyachko, M.N. Timofeeva, S.M. Kulikov and I.V. Kozhevnikov *Kinet. Catal.* 1990, 31, 1017.
5. L.R. Pizzio, C.V. Cáceres and M.N. Blanco *Appl. Catal. A: General* 1998, 167 (2), 283.
6. P.G. Vázquez, M.N. Blanco and C.V. Cáceres *Catalysis Letters* 1999, 60, 205.
7. P. Vázquez, N. Quaranta, C. Cáceres and M. Blanco, *Actas de SILICA- International Conference 2*, 669-672 (1998).
8. T.S. Wheeler *Organic Syntheses* 1952, 32, 72.
9. Y. Hoshino and N. Takeno *Bull. Chem. Soc. Japan* 1987, 60, 1919.
10. R. Cid and G. Pecchi *Appl. Catal.* 1985, 14, 15.
11. P.G. Vázquez, L.R. Pizzio, M.N. Blanco y C.V. Cáceres *Comunicación Privada*.
12. I.V. Kozhevnikov *Russian Chem Rev* 1987, 56 (9), 811.



Efeito do Tamanho de Partícula na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al₂O₃.

Maria de Fátima C. Pinto¹, Carlos A. Perez², Luiz E.P. Borges¹ e Fábio B. Noronha^{3*}

¹Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia. email: d5pizar@epq.ime.br.br

²NUCAT/ COPPE / UFRJ

³Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia. email: bellot@int.gov.

Resumo - Abstract

A oxidação total do benzeno foi estudada em catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas (773, 873 e 1073K). Análises de DRS e de TPR revelaram a presença de diferentes espécies de óxido de paládio nas amostras calcinadas. O catalisador calcinado a 773K seria constituído, principalmente, de espécies PdO₂Cl₂. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma substituição parcial dos íons cloreto por átomos de oxigênio na esfera de coordenação do Pd²⁺ com formação de PdO mássico. O catalisador calcinado a mais alta temperatura conteria PdO como a principal espécie. O aumento da temperatura de calcinação levou, também, a uma diminuição da dispersão. O catalisador calcinado a mais alta temperatura foi o mais ativo na reação de oxidação do benzeno. Estes resultados foram atribuídos as diferentes espécies de óxido de paládio presentes e as diferentes forças da ligação Pd-O. Análises de XPS revelaram a existência de valores de energia de ligação maiores nos catalisadores calcinados a 773 e 873K, típica de espécies em interação com o suporte. Já no catalisador calcinado a 1073K, foi observada uma energia de ligação característica de PdO mássico, que seria mais ativo na oxidação total do benzeno.

The total oxidation of benzene was studied on Pd/Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures (773, 873 and 1073K). DRS and TPR analyses revealed the presence of different palladium oxide species. The catalyst calcined at 773K presented mainly PdO₂Cl₂ species. The increase of the calcination temperature led to a partial replacement of the chloride ions by oxygen atoms on the Pd²⁺ coordination sphere and bulk PdO formation. Then, the catalyst calcined at high temperature presented basically PdO. Furthermore, the increase of the calcination temperature decreased the metallic dispersion. The catalyst calcined at 1073K was the most active on the total oxidation of benzene. These results were attributed to both the presence of different palladium oxides species and the different Pd-O bond strength. XPS analyses showed the presence of high Pd 3d_{5/2} binding energies values on the catalysts calcined at 773 and 873K. These results were assigned to the existence of highly dispersed Pd²⁺ species in intimate contact with the alumina support. The catalyst calcined at high temperature presented only the peak characteristic of PdO bulk, which is more active to the benzene total oxidation.

Introdução

O benzeno é um composto orgânico volátil (VOC) que está presente nos efluentes de várias indústrias químicas e petroquímicas¹. Vários catalisadores têm sido usados na oxidação total do benzeno tais como óxidos de metais, metais nobres suportados e combinações dos dois^{2,3,4}. Em geral, os catalisadores a base de metais nobres suportados são preferidos devido a sua maior atividade já que grandes volumes de gases e baixas concentrações dos VOCs têm que ser tratados⁵.

Papaefthimiou et al.² estudaram a oxidação total do benzeno em diferentes metais do grupo VIII suportados

em alumina. Os catalisadores mais ativos foram os de Pt e de Pd suportados. Os autores observaram um aumento da atividade intrínseca com a diminuição da dispersão nos catalisadores Pt/Al₂O₃ enquanto que o TOF permaneceu praticamente constante, no caso dos catalisadores Pd/Al₂O₃. O efeito do tamanho de partícula na oxidação total de hidrocarbonetos tem gerado muita controvérsia na literatura⁶. Vários autores não têm observado uma correlação entre o tamanho de partícula e o TOF da oxidação de hidrocarbonetos^{7,8} enquanto que outros trabalhos têm revelado uma forte correlação entre a atividade e o tamanho de partícula^{6,9}. Além disto, a grande

maioria destes trabalhos envolve a oxidação do metano e do propano, praticamente não havendo nada sobre o efeito da dispersão na oxidação total do benzeno.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do tamanho de partícula na oxidação total do benzeno em catalisadores Pd/Al₂O₃.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

A alumina (Engelhard AL-3916P) foi previamente calcinada a 823K, por 16h. Os catalisadores foram preparados através da impregnação seca do suporte com uma solução ácida contendo o cloreto de paládio (PdCl₂-Aldrich) como sal precursor. Após a secagem a 373K, por 16h, foi realizada a calcinação sob fluxo de ar a diferentes temperaturas (773, 873 e 1073K), por 2h. Os teores metálicos dos catalisadores preparados, determinados por absorção atômica, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Teores metálicos dos catalisadores preparados após calcinação a diferentes temperaturas.

Catalisadores	Temperatura de calcinação (K)	Teor Pd (% em peso)
Pd/Al ₂ O ₃ -773	773	0,81
Pd/Al ₂ O ₃ -873	873	0,82
Pd/Al ₂ O ₃ -1073	1073	0,80

Caracterização dos Catalisadores

As análises de espectroscopia por reflectância difusa (DRS) foram realizadas na faixa de 200-800 nm, em um aparelho Cary 5E, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick). Os suportes foram utilizados como referências nas análises dos respectivos precursores. Os resultados foram expressos em termos da função Kubelka-Munk F(R_∞)¹.

As análises de TPR foram realizadas em uma unidade convencional, acoplada a um detector de condutividade térmica. Após a secagem sob nitrogênio, a 423K, por 30 min., os catalisadores foram reduzidos pela passagem de uma mistura contendo 4,65% de H₂ em N₂, a uma taxa de 10 K/min., até 773K.

As medidas de quimissorção de H₂ foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). Antes da redução, os catalisadores eram secos a 423K, por 30 min. e, em seguida, foram reduzidos a 773K (5K/min), sob fluxo

de hidrogênio puro (30 cm³/min). Após a redução, era realizado vácuo na temperatura de redução, por 1h, e resfriamento até a temperatura de adsorção. A adsorção irreversível era determinada através do método da dupla isoterma para hidrogênio (a 423K) segundo Benson et al.¹⁰

A oxidação do benzeno foi realizada em um micro reator de vidro, a pressão atmosférica. Foi utilizada uma mistura contendo 482 ppm de benzeno em ar (AGA) e uma velocidade espacial de 30000h⁻¹. Após redução com H₂ puro a 773 K (10 K/min), por 1h, a mistura reacional era, então, introduzida no reator a partir de 573 K, obtendo-se pontos até conversão completa. A análise da mistura efluente foi feita, em linha, em um cromatógrafo de ionização de chama (CG 37), equipado com uma coluna Carbowax 20M sobre Chromosorb W.

A análise de XPS foi realizada visando a determinação do estado de oxidação do paládio nas condições de reação. Antes das medidas, as amostras foram pré-tratadas na unidade do teste catalítico. Os catalisadores foram reduzidos sob hidrogênio puro a uma taxa de 10K/min., a 773K, por 1h. Em seguida, os catalisadores foram resfriados a temperatura ambiente sob N₂ com vazão de 30 ml/min. Depois, os catalisadores foram aquecidos sob a mistura reacional benzeno/ar a uma taxa de 5K/min. até 673K e, então, foram resfriados a temperatura ambiente e expostos ao ar. Foi utilizado um equipamento PERKIN ELMER modelo 1257, operando a 12 kV e 260 W com radiação Al K_α. Os valores empregados de energia de passagem e o número de passos foram de 46,95 eV/passos e 0,2 passos nas regiões e 1,0 eV no espectro geral, respectivamente. Foram analisadas as regiões correspondentes aos níveis Pd 3d, O 1s, C 1s, Al 2p. A linha C 1s foi utilizada como referência (energia de ligação (E.L.) = 284,6 eV) para os catalisadores. A precisão dos valores de E.L. está em torno de ± 0,2 eV.

Resultados e Discussão

Os espectros de DRS dos precursores Pd/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 1. Os catalisadores calcinados a 773 e 873K mostraram três bandas em 243, 280 e 405 nm. A banda em torno de 243 nm é atribuída a transferência de carga do oxigênio do suporte para os orbitais d do Pd¹¹. As bandas em 280 e 405 nm são devido a transferência de carga metal-ligante e a transição d-d, respectivamente^{12,13}. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da intensidade da banda em 280 nm, que não é mais observada no catalisador calcinado a 1073K.

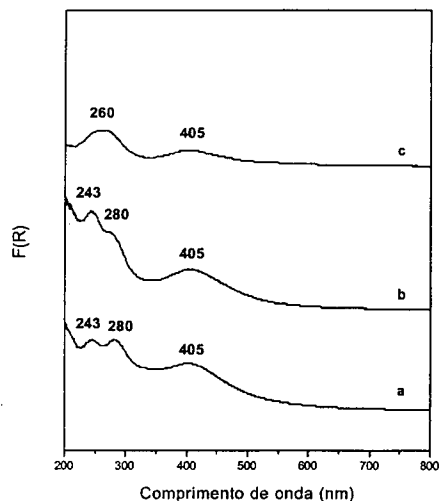


Figura 1. Espectros de DRS dos precursores Pd/Al₂O₃ calcinados a (a) 773K; (b) 873K; (c) 1073K.

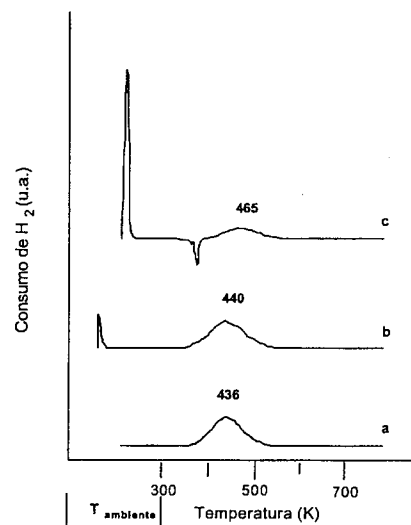


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a (a) 773K; (b) 873K; (c) 1073K.

Tabela 2. Taxa da reação e TOF da oxidação total do benzeno a 449K.

Catalisadores	Dispersão (%)	Taxa x 10 ⁵ (gmol/g _{Pd} /min)	TOF x 10 ⁴ (s ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃ -773	40	2,53	1,1
Pd/Al ₂ O ₃ -873	33	6,08	3,3
Pd/Al ₂ O ₃ -1073	22	14,60	11,8

A Figura 3 mostra as curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação. Estes resultados revelaram que o catalisador calcinado a 1073K foi o mais ativo. As taxas de reação e as taxas intrínsecas (TOF) calculadas a baixas conversões (X < 10%; T = 449K) são apresentadas na Tabela 2. O aumento da temperatura de calcinação provocou um aumento de 7 vezes na taxa da reação e de 10 vezes no TOF.

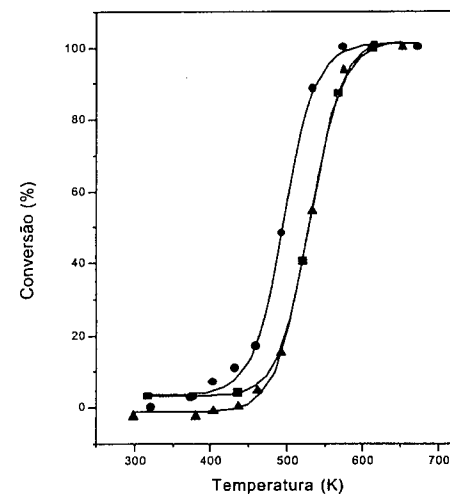


Figura 3. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação nos catalisadores calcinados a (▲) 773K; (■) 873K; (●) 1073K.

Tabela 3. Energias de ligação dos níveis O 1s, Al 2p e Pd 3d_{5/2} após reação a 449K

Catalisadores	Energias de Ligação (eV)		
	O 1s	Al 2p	Pd 3d _{5/2}
Pd/Al ₂ O ₃ -773	531,2	74,4	336,1/337,1
Pd/Al ₂ O ₃ -873	531,3	74,2	336,2/336,9
Pd/Al ₂ O ₃ -1073	531,1	74,2	336,0

Catalisadores	Energias de Ligação (eV)		
	O 1s	Al 2p	Pd 3d _{5/2}
Pd/Al ₂ O ₃ -773	531,2	74,4	336,1/337,1
Pd/Al ₂ O ₃ -873	531,3	74,2	336,2/336,9
Pd/Al ₂ O ₃ -1073	531,1	74,2	336,0

A Tabela 3 mostra as energias de ligação (E.L.) dos níveis O 1s, Al 2p e Pd 3d_{5/2} dos catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas, após a reação a 673K. A E.L. dos níveis O 1s e Al 2p foram semelhantes em todos os catalisadores (em torno de 531,2 ± 0,1 eV e 74,2 ± 0,2 eV, respectivamente). A E.L. do Pd 3d_{5/2} mudou significativamente em função da temperatura de calcinação do catalisador (Figura 4). Os espectros dos catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a 773 e 873K exibiram 2 picos em torno de 336,1 e 337,0 eV. Entretanto, o catalisador calcinado a mais alta temperatura mostrou somente um pico em 336,0 eV.

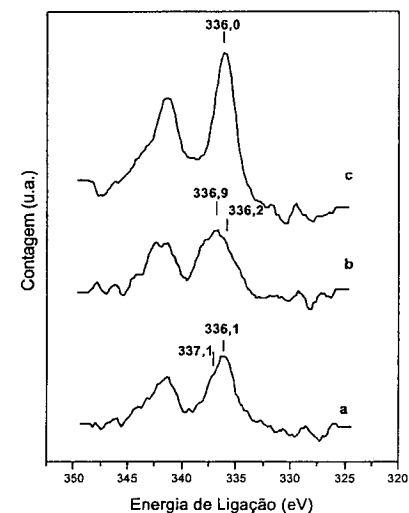


Figura 4. Espectros de XPS do nível Pd 3d dos catalisadores calcinados a (a) 773K; (b) 873K; (c) 1073K, após a reação de oxidação do benzeno a 673K.

A natureza das espécies de Pd presentes nas amostras calcinadas

Os resultados de DRS revelaram que o aumento da temperatura de calcinação provocou uma redução da intensidade da banda em torno de 280 nm atribuída a transferência de carga metal – ligante.

Rakai et al.¹³ também observaram o mesmo comportamento em catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de calcinação reduziu a absorvância da banda de transferência de carga em 280 nm e deslocou a banda de

475 para 450 nm. De acordo com autores, estes resultados indicam que os íons cloreto foram parcialmente removidos da esfera de coordenação do Pd²⁺, após calcinação a alta temperatura. Os íons Pd²⁺ estariam ligados aos átomos de oxigênio superficiais da alumina ou formariam pequenas partículas de PdO.

Lomot et al.¹⁵ também chegaram a mesma conclusão estudando sistemas Pd/SiO₂ calcinados a diferentes temperaturas.

Noronha et al.¹⁴ utilizaram a técnica de DRS na caracterização de catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/Nb₂O₅, Pd-Nb₂O₅/Al₂O₃. O espectro de DRS da amostra Pd/Al₂O₃ apresentou 3 bandas em 287, 325 e 458 nm que foram atribuídas à transferência de carga metal-ligante, ao complexo Pd(H₂O)₂²⁺ e a transição d-d, respectivamente. Por outro lado, o espectro do precursor Pd/Nb₂O₅ mostrou apenas uma banda em torno de 407 nm. A adição do Nb₂O₅ modificou significativamente o espectro do precursor Pd/Al₂O₃. O aumento do teor de Nb₂O₅ diminuiu a intensidade da banda em 280 nm. De acordo com os autores, a banda em torno de 280 nm corresponderia a presença de espécies PdO₂Cl₂, enquanto que o precursor Pd/Nb₂O₅ apresentaria apenas partículas de PdO relativas a banda em 407 nm.

Portanto, o catalisador Pd/Al₂O₃ - 773 seria constituído, principalmente, de espécies PdO₂Cl₂. O aumento da temperatura de calcinação estaria levando a uma substituição parcial dos íons cloreto por átomos de oxigênio na esfera de coordenação do Pd²⁺. Logo, o catalisador Pd/Al₂O₃ - 1073 conteria PdO como a principal espécie.

Os resultados de TPR confirmaram as análises de DRS. Uma vez que as espécies de oxicloreto de Pd estão mais ligadas ao suporte do que as espécies PdO, elas devem ser reduzidas a temperaturas mais altas. Logo, o pico entre 436 - 465K seria atribuído a redução de PdO₂Cl₂, enquanto que o consumo de H₂ a temperatura ambiente corresponderia à redução de PdO. O aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores Pd/Al₂O₃ estaria levando a formação de uma maior quantidade de espécies PdO, o que pode ser observado pelo aumento do consumo de hidrogênio a temperatura ambiente. Estes resultados estão de acordo com a literatura^{10,16,17}

Frusteri et al.¹⁶ estudaram a influência da natureza do precursor de paládio nos tipos de espécies de óxidos de paládio formados durante a calcinação. Os catalisadores Pd/Al₂O₃ foram preparados a partir de dois precursores: PdCl₂ e Pd(NH₃)₄(NO₃)₂. Análises de TPR revelaram a presença de dois picos que foram correlacionados com a redução de diferentes espécies de óxido de paládio. O perfil de TPR dos catalisadores sem cloreto exibiram um único pico a baixa temperatura (333K) que foi atribuído a redução de PdO. Por outro lado, os perfis de TPR dos catalisadores preparados a partir de precursor contendo cloreto mostraram um pico a 393K, que foi atribuído a redução de oxicloreto de Pd em interação com a alumina.

O pico negativo, em torno de 373K, é geralmente atribuído à dessorção de hidrogênio fracamente adsorvido na superfície do paládio e a decomposição do hidreto de paládio formado na temperatura ambiente^{13,15}.

Oxidação do Benzeno

Os resultados da oxidação do benzeno nos catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas revelaram um forte efeito do tamanho de partícula na conversão do benzeno. A diminuição da dispersão provocou um aumento do TOF da oxidação total do benzeno.

Papafthimiou et al.² estudaram o efeito da dispersão metálica na atividade intrínseca da oxidação do benzeno em catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃. No caso dos catalisadores Pt/Al₂O₃, o TOF da oxidação do benzeno aumentou significativamente com o crescimento do tamanho de partícula. Estes resultados foram atribuídos a presença de íons cloreto na superfície do catalisador, inibindo a atividade destes catalisadores. Este efeito inibidor seria mais importante no caso de catalisadores mais dispersos. Por outro lado, o TOF da oxidação do benzeno foi independente da dispersão nos catalisadores Pd/Al₂O₃.

Em nosso trabalho, é importante ressaltar que as análises de XPS não revelaram uma presença significativa de cloreto nas amostras após redução, o que eliminaria a existência de um efeito inibidor do cloreto.

De acordo com a literatura⁶, o efeito do tamanho de partícula na oxidação de hidrocarbonetos está diretamente relacionado com a natureza das espécies de óxido de paládio presentes e a força da ligação Pd-O. Geralmente, dois tipos de óxido de paládio têm sido identificados em catalisadores a base de paládio: PdO mássico e óxido de paládio em interação com o suporte. A primeira espécie é típica de catalisadores de Pd com baixas dispersões. Já a segunda, está presente em catalisadores bem dispersos, com uma forte interação metal-suporte. Cada uma destas espécies de óxidos de Pd apresentam características de adsorção e dessorção de oxigênio diferentes. Tem sido observado que a força da ligação Pd-O depende do tamanho do cristal¹⁸. Estudos calorimétricos revelaram que o calor de adsorção (Q_{ads}) de catalisadores de Pd suportados se eleva de 50 para 80 kcal/mol com a redução do tamanho de partícula de 4 para 2 nm¹⁷. Os autores atribuíram esta mudança à alteração das propriedades eletrônicas do Pd.

Conforme observado nos resultados de DRS e TPR descritos anteriormente, duas espécies de óxido de paládio foram identificadas nos catalisadores: PdO mássico e óxido de paládio com forte interação com suporte (espécies do tipo PdCl₂O_y). A primeira espécie está presente nos catalisadores com baixas dispersões. Já o óxido cloreto de paládio é característico de catalisadores com elevadas dispersões.

Variações nas propriedades eletrônicas com a dispersão também têm sido observadas na literatura através de análises de XPS¹⁹. Medidas de XPS realizadas em catalisadores Pd/Al₂O₃ oxidados mostraram que a energia de ligação do nível Pd 3d_{5/2} de catalisadores com baixos teores de paládio foi cerca de 1,6 eV maior do que nos catalisadores com teores mais elevados. A maior E.L. foi atribuída a existência de pequenas partículas de Pd em interação com a alumina. Resultados similares foram obtidos em uma série de catalisadores de Pd/Al₂O₃, onde se variou o tamanho de partícula numa faixa de 10 a 80 nm²⁰. Os maiores valores das E.L. estão coerentes com um aumento da força da ligação Pd-O quando o tamanho de partícula diminui⁶.

Neste trabalho, a correlação entre a energia de ligação e as espécies de óxido de paládio presentes nos catalisadores pode ser confirmada através de medidas de XPS. O catalisador Pd/Al₂O₃ - 773 apresentou 2 picos referentes ao nível Pd 3d_{5/2} (336,1 e 337,1 eV). O primeiro corresponderia ao PdO mássico, enquanto que o pico de maior energia de ligação seria atribuído a pequenas partículas de óxido de paládio, com forte interação com o suporte. O catalisador Pd/Al₂O₃ calcinado a 873K apresentou um espectro bastante semelhante, com picos em 336,2 e 336,9 eV. Já o catalisador calcinado a mais alta temperatura (1073K) mostrou apenas um pico a 336,0 eV. Os maiores valores de energia de ligação estariam consistentes com um aumento da força da ligação Pd-O, o que foi verificado nos catalisadores mais dispersos. Portanto, a diminuição do tamanho de partícula levou ao aparecimento de espécies altamente dispersas de Pd²⁺ em contato com o suporte, que seriam menos ativas na oxidação total do benzeno.

Conclusões

Análises de DRS e de TPR revelaram a presença de diferentes espécies de óxido de paládio nas amostras calcinadas a diferentes temperaturas. O catalisador calcinado a 773K seria constituído, principalmente, de espécies PdO₂Cl₂. O aumento da temperatura de calcinação levou a uma substituição parcial dos íons cloreto por átomos de oxigênio na esfera de coordenação do Pd²⁺ com formação de PdO mássico. O catalisador calcinado a mais alta temperatura conteria PdO como a principal espécie. Além disso, o aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição da dispersão. O catalisador calcinado a mais alta temperatura foi o mais ativo na reação de oxidação do benzeno. Estes resultados foram atribuídos as diferentes espécies de óxido de paládio presentes e as diferentes forças da ligação Pd-O. Análises de XPS revelaram a existência de valores de energia de ligação maiores nos catalisadores calcinados a 773 e 873K, típica de espécies em interação com o suporte. Já no catalisador calcinado a 1073K, foi observada uma

energia de ligação característica de PdO mássico, que seria mais ativo na oxidação total do benzeno.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Ricardo Aderne (NUCAT) pelas análises de DRS e Leila Maria O. C. Merat (NUCAT) pelas medidas de quimissorção de hidrogênio. M.F.C. Pinto agradece a CAPES pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. J.N. Armor, *Appl. Catal.* **1991**, 78, 141.
2. P. Papafthimiou, T. Ioannides e X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environmental* **1997**, 13, 175.
3. P. Papafthimiou, T. Ioannides e X.E. Verykios, X.E., *Appl. Catal. B: Environmental* **1998**, 15, 75.
4. R.S.G. Ferreira, P.G.P. de Oliveira e F.B. Noronha, *Appl. Catal. B: Environmental* to be published.
5. R.M. Heck e R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995, p147.
6. Y.H. Chin e D.E. Resasco, in *Catalysis* (Ed. Spivey, J.J.) The Royal Society of Chemistry, **1999**, Vol. 14, 3.
7. K. Muto, N. Katada e M. Niwa, *Appl. Catal.* **1996**, 134, 203.
8. T.R. Baldwin e R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 337.
9. R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young e R.G. Lee, *J.Catal.* **1990**, 122, 280.
10. J.E. Benson, H.S. Hwang e M. Boudart, *J.Catal.* **1973**, 30, 46.
11. W. Zou e R.D. Gonzalez, *Catal. Letters* **1992**, 12, 73.
12. A. Rakai, D. Tessier F. Bozon-Verduraz, *New J.Chem.* **1992**, 16, 869.
13. F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal, *Catal.Today* **2000**, 57, 169.
14. D. Lomot, W. Juszczak, J. Pielaszek, Z. Kaszkur, T.N. Bakuleva e Z. Karpinski, *New J. Chem.* **1995**, 19, 263.
15. T.C. Chang, J.J. Chen e C.T. Yeh, *J. Catal.* **1985**, 96, 51.
16. F. Frusteri, F. Arena, A. Parmaliana, N. Mondello e N. Giordano, *React. Catal. Lett.* **1993**, 51, 331.
17. P. Chou e M.A. Vannice, *J.Catal.* **1987**, 105, 342.
18. K. Otto, L.P. Haack e J.E. de Vries, *Appl. Catal. B: Environmental* **1992**, 1, 1.
19. H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi e H. Arai, *Catal.Today* **1997**, 35, 197.
20. H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi e H. Arai, *Catal.Today* **1997**, 35, 197.



Estudo da Influência de Aditivos sobre Catalisadores Pt/TiO₂ na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila.

Giselle. M. O. Raiol e Elizabete Jordão¹.

DESQ/FEQ/UNICAMP – Caixa Postal 6066 – 13083-970, Campinas, SP, Brasil
e-mail: bete@desq.feq.unicamp.br

Resumo - Abstract

A influência da adição de um segundo metal (Sn, Fe e Zn) sobre catalisadores de platina suportados em titânia foi investigada na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila usando a cinchonidina como modificador. Os catalisadores bimetalícos foram preparados pelo método de co-impregnação a partir de uma solução aquosa dos precursores clorados, mantendo-se uma razão atômica promotor/ metal igual a 0,5. Posteriormente a co-impregnação, os precursores catalíticos foram reduzidos em três temperaturas distintas, 423K, 523K e 673K, durante 5 horas, para avaliar a influência da temperatura de redução sobre o desempenho catalítico. Os catalisadores foram caracterizados utilizando as técnicas de Temperatura Programada de Redução (TPR) e Quimissorção de Hidrogênio. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que a adição de um segundo metal sobre o catalisador Pt/TiO₂ conduziu a uma diminuição tanto em atividade catalítica quanto em enantiosseletividade quando comparado com o catalisador monometalíco, mostrando claramente que o comportamento do sistema metal:modificador quiral: substrato é fortemente dependente das propriedades do catalisador.

The influence of the addition of a second metal (Sn, Fe and Zn) on platinum catalysts supported in titanium was investigated in the enantioselective of the methyl pyruvate using the cinchonidina as modifier. The bimetallic catalysts were prepared by the co-impregnation method starting from an aqueous solution of the chlorinated precursors, staying a reason atomic promotor / metal same to 0,5. Later the co-impregnation, the catalytic precursors were reduced in three different temperatures, 423K, 523K and 673K, for 5 hours, to evaluate the influence of the reduction temperature on the catalytic acting. The catalysts were characterized using the techniques of Programmed Temperature of Reduction (TPR) and Chemisorption of Hydrogen. The results of the catalytic tests revealed that the addition of a second metal on the catalyst Pt/TiO₂ led a decrease in reaction rate and in enantioselectivity when compared with the catalyst Pt/TiO₂, showing clearly that the behavior of the system metal: reactant:quiral modifier strongly depends on the catalyst properties.

Introdução

A síntese assimétrica de compostos quirais opticamente puros tem adquirido grande importância, particularmente, nas áreas farmacêutica, agroquímica e fragrâncias. Entre as diversas estratégias para síntese de compostos quirais opticamente puros, a catálise assimétrica oferece a vantagem que pequenas quantidades de um catalisador quiral podem produzir grandes quantidades de um produto quiral desejado.

A catálise heterogênea é de especial interesse para a indústria, devido às vantagens sobre as reações homogêneas na separação e reutilização do catalisador. Contudo, somente dois sistemas catalíticos heterogêneos modificados alcançam bons valores de excesso enantiomérico: catalisadores de

platina modificados por alcalóides cincona na hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres e catalisadores de níquel modificados com ácido tartárico na hidrogenação enantiosseletiva de β -cetoésteres (BAIKER, 1997).

A hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres é a segunda reação de relevância industrial, já que os seus produtos reacionais, os α -hidróxiésteres, são importantes intermediários quirais para a síntese de compostos biologicamente ativos, especialmente fármacos.

Os primeiros estudos foram realizados por pesquisadores japoneses utilizando catalisadores de platina suportados em carvão (Pt/C) modificados por alcalóides da cincona. Os catalisadores apresentaram

rendimentos ópticos da ordem de 90%, demonstrando a possibilidade da obtenção de sistemas catalíticos heterogêneos enantiosseletivos à reação de hidrogenação de α -cetoésteres (ORITO *et al*, 1979).

Desde então, a hidrogenação de α -cetoésteres tem sido caracterizada por estudos voltados para um melhor entendimento do sistema catalítico original descrito por ORITO *et al* (1979). As investigações concentraram-se na influência de parâmetros do sistema (pressão, estrutura do modificador, tipo de metal, etc.) sobre a atividade catalítica e enantiosseletividade. Ultimamente, a atenção está voltada para o entendimento do mecanismo da reação que envolve a interação do substrato com o modificador e catalisador. Todavia, os princípios que governam a enantiosseletividade na superfície do sólido ainda não estão bem estabelecidos.

Recentemente, FRAGA (2000) reportou resultados interessantes de enantiosseletividade e atividade catalítica quando empregou catalisadores à base de platina suportados em TiO₂ na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila. Os resultados possibilitaram verificar que a interação substrato:modificador não pode ser tomada unicamente como responsável pelo direcionamento espacial do produto hidrogenado como sugerido na literatura.

Por outro lado, trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC/UNICAMP) têm demonstrado tanto a influência positiva de óxidos redutíveis, quanto o emprego da adição de metais como Sn e Fe, em hidrogenações de compostos polifuncionais, independentemente do metal ativo utilizado (SILVA, 1995, 1998; SANTOS, 1999; LOBAO, 1999, SILVA, 1999 e SILVA, 2000).

Este trabalho, portanto, visa estudar o comportamento de catalisadores de platina suportados em titânia, promovidos por Sn, Fe e Zn, na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, usando a cinchonidina como modificador. Neste estudo é investigada a influência da temperatura de redução dos catalisadores bimetalícos (Pt-Fe/TiO₂, Pt-Zn/TiO₂ e Pt-Sn/TiO₂) sobre a enantiosseletividade e a atividade catalítica.

Experimental

Preparação e Caracterização dos Catalisadores

O suporte usado na preparação dos catalisadores foi a TiO₂ (anatase > 99%) da Fluka, com um diâmetro médio de partículas de 45 μ m. Antes da impregnação, a titânia foi calcinada a 773K por 4 horas sob um atmosfera de N₂, de modo a eliminar os contaminantes orgânicos adsorvidos durante o processo de fabricação.

Os catalisadores bimetalícos (Pt-Sn/TiO₂, Pt-Fe/TiO₂, Pt-Zn/TiO₂), com razão atômica promotor/metal igual a 0,5, e os monometalícos (Pt/TiO₂, Fe/TiO₂, Zn/TiO₂, Sn/TiO₂) foram preparados pelo método de coimpregnação e impregnação com excesso de solvente, respectivamente. Os sais precursores metálicos usados foram: ácido hexacloroplataínico (H₂PtCl₆.14H₂O) da Aldrich, cloreto de estanho (SnCl₂.2H₂O) da Reagen, cloreto de zinco (ZnCl₂) da Merck e cloreto de ferro (FeCl₂.3/4 H₂O) da Aldrich.

Os catalisadores foram preparados a partir de uma solução aquosa dos precursores metálicos, contendo uma carga nominal de 5% do metal, mantendo-se uma relação de 1g do suporte/5mL de solução, sobre o suporte previamente tratado. Posteriormente, a mistura foi mantida sob agitação constante e temperatura ambiente em um rotaevaporador por 8 horas. Decorrido o tempo de impregnação, o excesso de solvente foi removido por evaporação a vácuo a 333K. Os catalisadores foram secos por 12 horas e mantidos em dessecador até o uso.

Os precursores catalíticos foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera redutora (2%vol H₂:N₂) em três temperaturas distintas, 423K, 523K e 673K durante 5 horas. Estes valores de temperatura foram baseados nos resultados de Temperatura Programada de Redução (TPR), e de modo a possibilitar o estudo da influência da temperatura de redução dos catalisadores na atividade catalítica e rendimento óptico da hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila.

As análises de TPR foram realizadas sob um fluxo de 2% vol.H₂:N₂ com uma taxa de aquecimento linear de 5K/min.

Os experimentos de Quimissorção de H₂ foram realizados em um aparelho volumétrico Micromeritics, modelo ASAP 2010 C. As isotermas de adsorção de H₂ foram obtidas a 308K após a redução *in situ* por 5 horas. Os cálculos foram realizados considerando que um átomo de hidrogênio é quimissorvido em um átomo superficial da platina (H:Pt = 1).

Hidrogenação Catalítica

Antes das reações, os catalisadores (0,1g) foram ativados *in situ* a 333K e pressão de hidrogênio de 1 MPa na presença de 0,08L de etanol. Após uma hora, a temperatura foi diminuída para 313K e iniciado a reação

As reações de hidrogenação do piruvato de metila foram realizadas em um reator Parr, com capacidade de 0,3L, utilizando 0,5g de ácido acético à solução contendo 0,05g de cinchonidina, 2.10⁻³L de substrato e 0,02L de etanol. O consumo de hidrogênio foi acompanhado ao longo da reação e usado para determinar a velocidade inicial da reação (r₀). O

excesso enantiomérico é dado em função do (R)-lactato de metila formado preferencialmente quando é empregada a cinconidina como modificador (equação 1).

$$ee (\%) = 100 \cdot \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \quad (\text{equação 1})$$

Resultados e Discussão

Temperatura Programada de Redução (TPR)

Os perfis de redução encontrados para os catalisadores de Pt-Fe/TiO₂ (c), Fe/TiO₂ (a) e Pt/TiO₂ (b), sem nenhum tratamento térmico, revelam um comportamento distinto para os três catalisadores (Figura 1). O perfil de TPR do catalisador Pt/TiO₂ mostra a ocorrência de dois picos entre 400K e 440K, provavelmente a redução da platina do estado de oxidação inicial da solução H₂PtCl₆ (Pt⁴⁺) a Pt²⁺, e, posterior redução ao estado metálico Pt⁰.

O catalisador de Fe/TiO₂ apresenta somente um único pico de redução a 840K, provavelmente relacionado à redução do ferro do estado de oxidação inicial da solução de FeCl₃·3/4H₂O (Fe³⁺) ao seu estado metálico Fe⁰.

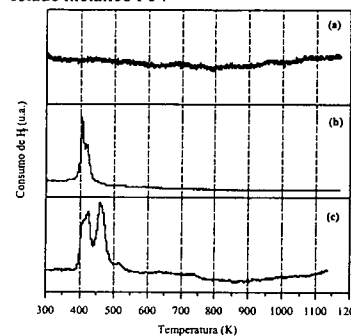


Figura 1. Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Fe/TiO₂, (b) Pt/TiO₂, (c) Pt-Fe/TiO₂.

É notória a presença de um único pico de redução, a 460K, quando o Fe está associado à Pt no catalisador Pt-Fe/TiO₂. Esta temperatura é inferior à temperatura de redução do catalisador de Fe/TiO₂, sugerindo que a platina facilita a redução do ferro. Por sua vez, a presença de único pico revela uma forte interação entre os dois metais, provavelmente na forma de liga metálica. Este mesmo perfil de TPR do catalisador Pt-Fe/TiO₂ foi reportado por SILVA (1995), o qual atribuiu à formação de liga metálica. Análises de Difratoograma de Raios-X (DRX) demonstraram parâmetros de rede característicos de uma liga Pt-Fe (GOUPIE *et al.*, 1987).

Os catalisadores de Zn/TiO₂ (a), Pt/TiO₂ (b) e Pt-Zn/TiO₂ (c) apresentam seus perfis de redução na Figura 2. O perfil de TPR do catalisador de Zn/TiO₂ não apresenta nenhum pico de redução, revelando a não redutibilidade do zinco. Contudo, o zinco quando associado à platina (catalisador Pt-Zn/TiO₂) apresenta três picos de redução, 400K, 440K e 470K.

Os picos de redução a 433K e 463K, provavelmente, representam a redução da platina do seu estado inicial de oxidação a Pt²⁺, e, posterior redução ao seu estado metálico Pt⁰, uma vez que não foi observado nenhum deslocamento na temperatura em relação aos picos de redução do catalisador Pt/TiO₂.

A presença de um terceiro pico de redução sugere uma interação entre os dois metais no seu estado iônico, já que foi observado que o zinco possui grande estabilidade. A partir destes resultados, nota-se que o deslocamento na temperatura de redução da platina deve-se à presença de zinco, dificultando a redutibilidade da mesma.

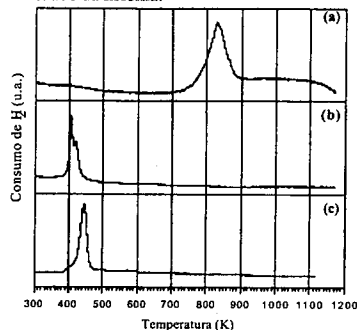


Figura 2. Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Zn/TiO₂, (b) Pt/TiO₂, (c) Pt-Zn/TiO₂.

Comportamento semelhante foi observado com o catalisador ZnRu/TiO₂, contendo diferentes teores de zinco (0,3% e 1%) (SILVA, 2000). Os autores sugeriram a existência de uma fase de óxido de zinco, impedindo a redução completa do óxido de rutênio no sistema catalítico. Posteriormente, a existência desta fase foi confirmada pela análise de Quimissorção de O₂, onde foi evidenciado um volume de oxigênio menor para este catalisador bimetalico do que o do catalisador monometálico (Ru/TiO₂).

O perfil de redução do catalisador Pt-Sn/TiO₂ é bastante diferente dos outros catalisadores promovidos (Figura 3), demonstrando que a redutibilidade da platina é fortemente influenciada pela presença de diferentes tipos de promotores que modificam a estrutura eletrônica e geométrica da mesma.

Com relação ao catalisador de Sn/TiO₂, observa-se a redução do estanho do seu estado inicial da solução

SnCl₂·2H₂O (Sn²⁺) ao seu estado metálico a 880K. Todavia, a adição de estanho ao catalisador de Pt/TiO₂ facilitou a redução da platina, pois, verifica-se um deslocamento de 20K na temperatura de redução comparado ao catalisador monometálico. Este primeiro pico de redução, refere-se, provavelmente, à redução da Pt⁴⁺ a Pt²⁺.

Técnicas de Temperatura Programada de Redução e Espectroscopia de Mössbauer revelaram a presença de espécies de estanho tanto na forma oxidada, quanto na forma de liga, bem como elevados teores de platina metálica em catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃ (BACAUD e BUSSIÉRE, 1981). COLOMA *et al.* (1997) evidenciaram a existência de espécies de Pt⁰, Sn⁰ e Sn oxidado em catalisadores de Pt-Sn/C a partir de estudos de XPS.

De acordo com a literatura, o segundo pico de redução a 440K pode ser atribuído a espécies como Pt⁰, liga SnPt, Sn⁰, Sn²⁺, portanto, sugere-se a redução da Pt²⁺ ao seu estado metálico (Pt⁰), devido aos resultados obtidos através da análise de Quimissorção de H₂ que serão mostrados adiante.

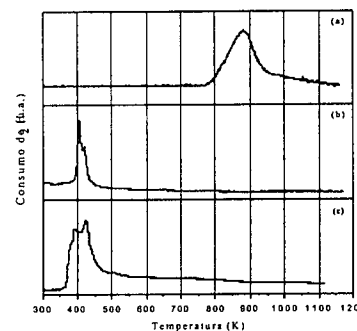


Figura 3. Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Sn/TiO₂, (b) Pt/TiO₂, (c) Pt-Sn/TiO₂.

Quimissorção de Hidrogênio.

Os resultados de Quimissorção de H₂ dos catalisadores Pt/TiO₂ e Pt-Sn/TiO₂ reduzidos a 423K, mostram que a adição de estanho diminuiu a capacidade de quimissorção de hidrogênio, conduzindo a baixos valores de dispersão e área metálica, alto valor de diâmetro de partícula (Tabela 1). Isto pode ser relacionado a uma mudança na estrutura eletrônica da platina e a efeitos geométricos ocasionados pela adição do estanho. O alto valor do diâmetro de partícula do catalisador Pt-Sn/TiO₂ sugere que a maioria das partículas é constituída de *clusters*.

Estes *clusters*, provavelmente, são constituídos por espécies de estanho no estado oxidado e de platina no estado metálico ou oxidado.

A comparação das análises de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores bimetalicos Pt-Sn/TiO₂, Pt-Fe/TiO₂ e Pt-Zn/TiO₂, reduzidos a 673K (HTR) revela que todos os catalisadores apresentaram uma diminuição na capacidade de quimissorção de hidrogênio (Tabela 1).

Adicionalmente, observa-se que o catalisador de Pt-Zn/TiO₂ foi o que apresentou o maior diâmetro de partículas entre os catalisadores bimetalicos. Isto pode ser justificado pela grande estabilidade do Zn²⁺, demonstrado através da análise de TPR, provavelmente, ocasionando um efeito geométrico, como espaçador, mais intenso.

Tabela 1. Dispersão, diâmetro médio das partículas e área metálica dos catalisadores.

Catalisador	T _R (K)	VH ₂ (cm ³ /g)	D (%)	d _p (nm)	A _m (m ² .g ⁻¹)
Pt/TiO ₂	423	0,451	36	3,15	89
Pt-Sn/TiO ₂	423	0,0197	1,63	69,02	4,05
Pt-Sn/TiO ₂	673	0,0168	1,41	79,75	3,51
Pt-Fe/TiO ₂	673	0,0178	1,80	62,36	4,49
Pt-Zn/TiO ₂	673	0,0106	0,76	146,8	1,91

Segundo HALLER e RESASCO (1989), suportes parcialmente redutíveis, como TiO₂, V₂O₃ e Nb₂O₅, são conhecidos por produzirem efeitos de interação forte metal-suporte (SMSI) quando o catalisador é reduzido a altas temperaturas. Estas espécies móveis de TiO₂ migram sobre as partículas do metal, ocasionando uma diminuição na capacidade do metal em quimissorver H₂ e CO, sendo uma característica dos metais de transição do grupo VIII suportados sobre a TiO₂. A extensão da supressão da capacidade do metal em quimissorver H₂ e CO é usualmente dada como um indicador da extensão da interação metal-suporte (TAUSTER *et al.*, 1978).

ZHANG e BEARD (1999) propuseram que precursores de platina clorados móveis, como Pt_nCl_m ou Pt_nCl_m, migram e coalescem resultando na aglomeração de partículas de Pt, em temperaturas maiores que 593K sob atmosfera de H₂. A aglomeração de partículas é dependente, principalmente, da mobilidade dos *clusters* intermediários de Pt formados durante a redução. Portanto, essa mobilidade está intimamente ligada com a força de ligação entre o metal e o aditivo, ou seja, a um efeito eletrônico ocasionado pelo mesmo na superfície da platina, já que é sabido que todos os

efeitos catalíticos devem ser eletrônicos, no senso que ligações químicas são formadas e quebradas pelos catalisadores, e estas ligações são eletrônicas por natureza.

De modo geral, a capacidade da platina de quimissorver hidrogênio foi fortemente influenciada pela adição de um segundo metal, bem como pela forte interação metal-suporte (SMSI), devido a altas temperaturas de redução, ocasionando efeitos geométricos e eletrônicos na superfície da platina.

Redução Enantiosseletiva do Piruvato de Metila

A influência da temperatura de redução sobre o desempenho dos catalisadores bimetalícos suportados em titânia foi estudada em três temperaturas distintas (423K, 523K e 673K), variando desde o limite LTR ("low temperature of reduction") até o limite HTR ("high temperature of reduction"), como designado na literatura.

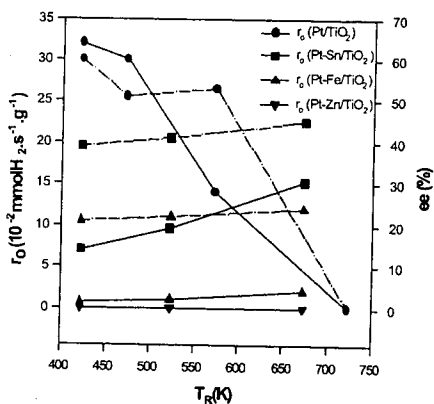


Figura 4. A influência da temperatura de redução sobre o desempenho dos catalisadores.

É notório que a velocidade inicial da reação aumentou com o aumento da temperatura de redução, no caso de catalisadores bimetalícos, com exceção do catalisador Pt-Zn/TiO₂, o qual não se apresentou ativo (Figura 4).

Todavia, o comportamento oposto foi observado com o catalisador monometalíco Pt/TiO₂. O autor atribuiu aos efeitos de interação metal-suporte (SMSI), pois, quando os catalisadores são submetidos a temperaturas elevadas, a titânia, em contato com a fase ativa, pode ser parcialmente reduzida formando espécies comumente denominadas TiO_x (FRAGA, 2000). A mobilidade de tais espécies permite sua migração sobre as partículas metálicas

recobrimo-as total ou parcialmente num efeito denominado decoração.

O comportamento observado com os catalisadores bimetalícos revela que a redução em baixas temperaturas não foi suficiente para produzir os sítios ativos necessários à reação de hidrogenação, e que em altas temperaturas a suposta migração das espécies TiO_x não ocasionou um efeito prejudicial relevante ao desempenho catalítico.

Isto demonstra que o estado de forte interação metal-suporte (SMSI) é fortemente dependente do aditivo, visto que a facilidade com que a platina atinge o estado de forte interação metal-suporte (SMSI), devido à mobilidade dos complexos óxidos duplos formados durante a redução dos precursores depende da força de ligação entre o aditivo e platina, ou seja, da interação metal-metal. LOBÃO (1999) observou que catalisadores bimetalícos à base de ródio suportados em titânia, reduzidos a baixas temperaturas, não se apresentaram ativos na hidrogenação do citral.

O efeito benéfico do tratamento térmico do catalisador em atmosfera de hidrogênio em altas temperaturas (573K-673K) foi reportado por ORITO *et al* (1982). Os autores sugeriram que o tratamento térmico sob hidrogênio em altas temperaturas é crucial para a completa redução da platina e remoção dos contaminantes.

Em hidrogenações de compostos polifuncionais, pesquisadores afirmam que a influência da pré-redução é mais importante em catalisadores bimetalícos do que em monometalícos, já que esta deve afetar o estado de oxidação dos metais eletropositivos, como Sn, envolvidos na hidrogenação da C=O (GALLEZOT e RICHARD, 1998).

A enantiosseletividade mostrou-se também sensível à temperatura de redução usada, embora de forma sutil e sem grandes variações a temperaturas elevadas, para ambos, o catalisador monometalíco e bimetalícos (Figura 4).

Estes resultados estão de acordo com os resultados reportados na literatura para a adição de um metal inativo à Pt. MARGITFALVI *et al* (1991) sugeriram que espécies aquil-Sn bloqueiam átomos superficiais da Pt, resultando em uma redução drástica da velocidade de hidrogenação e fraca alteração da enantiosseletividade, quando empregaram catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃ na hidrogenação do piruvato de metila. Os autores observaram que uma cobertura relativa de Sn (Sn: Pts) de 6% foi suficiente para suprimir completamente a atividade catalítica, indicando o requerimento de grandes "ensembles" de platina para hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster.

Os resultados obtidos com os catalisadores bimetalícos demonstram que a interação metal-metal

desenvolve um papel crucial no mecanismo da reação. No entanto, a interação metal-suporte apresenta também sua importância, uma vez que a atividade relativa obtida com o catalisador Pt-Sn/Al₂O₃, reportada por TUNGLER *et al* (1998), é inferior à do catalisador de Pt-Sn/TiO₂.

Conclusões

De uma forma geral, modificando a superfície do metal com um metal inativo, evidentemente influencia a atividade catalítica, desde que este afeta as características de adsorção do hidrogênio, bem como, do reagente, do produto, do modificador e das moléculas do solvente. Isto resulta em uma mudança na quantidade e na força de ligação destas espécies adsorvidas. De acordo com os resultados obtidos, a presença de um metal cataliticamente inativo conduz a uma menor atividade devido a existência de um menor número de sítios ativos capazes de adsorver as moléculas do substrato e modificador. Quanto ao efeito na enantiosseletividade, atribui-se a uma mudança não somente quantitativa, mas também a mudanças químicas e estruturais, o que reduz a capacidade da superfície catalítica em acomodar propriamente o complexo reagente: modificador, necessário para induzir a enantiosseletividade.

Portanto, conclui-se que os modelos conhecidos na literatura: *Template Model* por WELLS *et al* (1990), *Ligand-acceleration Model* por BLASER *et al* (1994) e *1:1 Interaction Model* por MARGITFALVI *et al* (1995) oferecem somente uma explicação parcial das diferenças de enantiosseletividade entre os catalisadores usados na reação de hidrogenação enantiosseletiva de um α -cetoéster.

A formação do complexo modificador:substrato bem como sua interação com a superfície catalítica, são fatores importantes, e devem ser considerados no mecanismo da reação. As diferenças no desempenho catalítico de diferentes catalisadores são dependentes da força de adsorção do modificador quiral sobre o catalisador, bem como da capacidade da superfície catalítica em acomodar o complexo modificador: substrato, em uma conformação apropriada, e realizar a hidrogenação.

Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo.

E a todas pessoas que colaboraram para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. Baiker, *J. Mol. Catal.* **1997**, *115*, 473.
2. A. B. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.

3. A. M. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
4. D. Goupil, P. Fouilloux, R. Maurel, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, *5*, 185.
5. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *Appl. Catal.* **1997**, *148*, 63.
6. G. L. Haller, D. E. Resasco, *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 173.
7. H. U. Blaser, M. Garland, H. P. Jalett, *J. Catal.* **1993**, *144*, 569.
8. J. L. Margitfalvi; H. P. Jalett; E. Tallas; A. Baiker, H. U. Blaser, *Catal Lett.* **1991**, *10*, 325.
9. J. L. Margitfalvi, *J. Catal.* **1995**, *156*, 175.
10. J. W. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
11. K. Fodor; A. Tunzler; T. Máthé; S. Szabó, R. A. Sheldon in *17 Organic Reaction Catalysis Society Conference*, New Orleans, 1998.
12. M. A. Fraga, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
13. M. Sutherland, A. Ibbotson, R. B. Moyes, P. B. Wells, *J. Catal.* **1990**, *125*, 77.
14. O. A. A. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
15. R. Bacaud, P. Bussiére, *J. Catal.* **1981**, *69*, 399.
16. S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
17. V. B. Lobão, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
18. Z. C. Zhang, B. C. Beard, *Appl. Catal.* **1999**, *188*, 229.
19. Y. Orito; S. Imai; S. Niwa, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 1118.
20. P. Gallezot e D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, *40* (1&2), 81.



Catalizadores a Base de Heteropolioxometalatos Complejos. 1.- Síntesis, Caracterización Estructural, Espectroscópica y Térmica de $K_{10}[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2] \cdot 20H_2O$ (M = Co, Zn y Mn)

María Gabriela Egusquiza¹, Carmen I. Cabello^{1*}, Irma L. Botto² y Horacio J. Thomas¹.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en procesos Catalíticos, CINDECA, CONICET-Universidad Nacional De La Plata, 47 No 257, (1900) La Plata, Argentina. *C. I. Cabello es Investigador CICPBA.

² Química Inorgánica CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, (1900) La Plata, Argentina.

e-mail: ccabello@dalton.quimica.unlp.edu.ar

Resumo - Abstract

Se sintetizaron heteropolianiones complejos de fórmula $K_{10}[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2] \cdot 20H_2O$ conteniendo un "cluster" tetranuclear $(MO_4)_4$ (M= Co, Zn y/o Mn). La caracterización de las especies se realizó mediante difracción de polvos por Rayos X (DRX), espectroscopía vibracional (FTIR y Raman) y reflectancia difusa (DRS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis semicuantitativo por microscopía electrónica (EDAX). Asimismo se realizó el estudio de la descomposición térmica de las especies en atmósfera inerte (TGA-DTA) como en condiciones reductoras (H_2/N_2 TPR).

Complex heteropolyoxoanions containing tetranuclear clusters $(MO_4)_4$ form by M= Co, Zn and Mn have been synthesized and characterized by means of X Rays powders diffraction (DRX), vibrational spectroscopy (FTIR and Raman) and Difuse Reflectance (DRS), Scanning Electronic Microscopy (SEM and EDAX). Thermal decomposition of these species in inert atmosphere (DTA-TGA) and in reducing conditions (H_2/N_2) by TPR has been analyzed and discussed.

Introducción

En la búsqueda de nuevos precursores multimetálicos de interés en catálisis heterogénea, se ha iniciado el estudio de polioxometalatos (POMs) y heteropolioxometalatos (HPOMs) no convencionales, dado el gran interés que ha adquirido este tipo de especies en el campo de la catálisis [1-2].

El desarrollo del tema ha conducido a la preparación de fases complejas que surgen a través de la condensación de HPOMs simples. En este contexto, heteropolianiones $[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]^{10-}$, donde M= Co, Zn y Mn divalentes, pueden derivarse estructuralmente de la unión de fragmentos de composición $[PW_9O_{34}]^{9-}$ mediante la intercalación de clusters tetranucleares coplanares de iones metálicos de transición, originando una estructura tipo "sandwich" de potencial interés catalítico [2-3].

En esta comunicación se reporta la síntesis, propiedades químicas y caracterización fisicoquímica de las sales de potasio de los aniones complejos mencionados precedentemente, haciendo uso de diversas

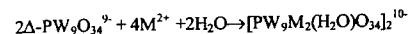
técnicas de análisis como difracción de polvos por Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis semicuantitativo (EDAX), espectroscopía vibracional (FTIR y Raman) y de reflectancia difusa (DRS UV-visible), así como la realización de estudios térmicos en ambiente inerte (TGA-DTA) y reductor mediante reducción térmica programada (TPR).

Dadas las características redox de los sistemas mencionados, el objetivo de la investigación está dirigida a la aplicación de los mismos (en algunos casos parcialmente sustituidos) en oxidación catalítica con H_2O_2 [4] y/o hidrotreatmento, según la combinación de iones metálicos que presente la especie.

Experimental

Síntesis: La síntesis de $K_{10}[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]$ se realiza por reacción en solución acuosa a partir del precursor de fórmula $Na_4HPW_9O_{34} \cdot 24H_2O$ (obtenido por reacción de wolframato sódico y el ácido correspondiente) y la sal del

metal divalente (M=Co, Zn, Mn) en cantidades estequiométricas y KCl en exceso. Se separa por filtración y se purifica por recristalización, según la siguiente ecuación:



Difracción de Rayos X: Para la obtención de los diagramas de Difracción de polvos por Rayos X de las fases puras y de las tratadas, se empleó un equipo Philips-1417 con registrador incorporado empleando radiación $K\alpha$ de Cu, filtro de Ni, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, con un ángulo de barrido entre 5° y 60° a una velocidad de 2 θ por minuto.

Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS): Fueron registrados con espectrofotómetro UV-visible Varian Super Scan 3 de doble haz, utilizando SO_4Ba como estandar interno, con un rango de longitud de onda que va desde 200 nm a 800 nm y registrador incorporado de barrido programable.

Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR): Los espectros FTIR fueron obtenidos con un equipo Perkin Elmer 580-B con pastillas de la muestra en BrK.

Espectroscopía Raman: Se realizaron con un espectrómetro Spex-Ramalog, de doble monocromador con láser de Ar por el método de la pastilla de KBr en portamuestra rotatorio.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se estudiaron las fases puras, antes y después de someterlas a tratamiento térmico, en microscopio Philips 505 equipado con sonda EDAX 9100.

Descomposición térmica en atmósfera oxidante y reductora: Se realizaron mediante análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera inerte con una termobalanza TGA 50 Shimadzu. Además se realizaron tratamientos térmicos oxidantes en atmósfera de aire en horno eléctrico. Asimismo se realizó el estudio de reducción térmica programada, en un reactor con flujo (N_2/H_2 90/10) en un rango de temperatura entre TA y 1000°C.

Resultados y Discusión

Propiedades Estructurales y Cristalográficas

El heteropolianión de fórmula $[(PW_9M_2(H_2O)_3)_2]^{10-}$ posee simetría C_{2h} (Fig.1), deriva de la condensación de unidades $[PW_9O_{34}]^{9-}$ (obtenidas a partir de la remoción de tríadas de octaedros de wolframio de la estructura de simetría tetraédrica $(PW_{12}O_{40})^{3-}$) [1]. Dos unidades truncadas $[PW_9O_{34}]^{9-}$ se unen al cluster del metal divalente, constituido por una disposición tetranuclear de octaedros unidos por aristas y conectadas a las unidades aniónicas a través de los vértices. Existen además dos moléculas de agua de constitución unidas a los vértices de sendos

octaedros MO_6 en posiciones opuestas según se observa en la Fig. 1.

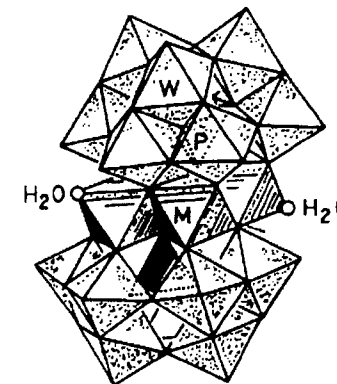


Figura 1: Estructura de $[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]^{10-}$

El diagrama DRX de la especie estudiada revela que las fases con M= Co, Zn y Mn resultan isoestructurales, como puede apreciarse en la Figura 2. Sin embargo la morfología de los cristales muestra ligeras diferencias según los resultados del análisis por microscopía electrónica. La relación M/W (% en peso) resulta ser igual a 0.07 tanto a partir de los resultados de análisis químico en solución acuosa como los de EDAX, en coincidencia con el valor teórico.

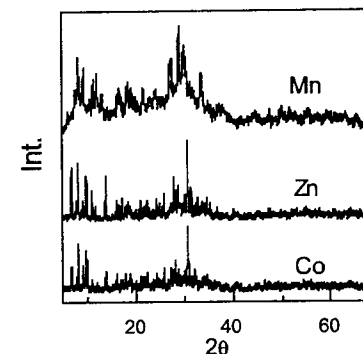


Figura 2. Diagramas DRX de $[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]^{10-}$

Propiedades Espectroscópicas

Espectroscopía vibracional: La compleja estructura aniónica de la Fig. 1 revela la existencia de unidades

estructurales más simples de las que derivan distintos tipos de enlaces:

- a) **P-O** enlaces derivados del grupo PO₄ tetraédrico.
- b) **WO₆** enlaces terminales del WO₆.
- c) **(W-O-W)_A** enlaces puente generados por la unión de octaedros a través de vértices.
- d) **(W-O-W)_B** enlaces puente generados por la unión de octaedros a través de aristas.
- e) **M-O-W...** puentes generados por la unión entre octaedros WO₆ y MO₆ del cluster a través de vértices.

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de las fases de Co, Mn y Zn incluyendo el perteneciente a la fase precursora Na₈HPW₉O₃₄ usada en la síntesis de dichas especies. Mientras que el grupo PO₄ presenta una única banda de estiramiento antisimétrico (alrededor de 1030 cm⁻¹), el precursor muestra un claro desdoblamiento de la misma [5-6]. Las diferencias son asignadas a la disminución de simetría T_d en el caso del precursor, producto de la remoción de una triada de octaedros de wolframio. La simetría tetraédrica evidentemente se restaura a partir de la condensación de las distintas unidades estructurales al generar el anión complejo. De la misma forma que la disminución de la simetría del PO₄ lleva a la presencia de enlaces P-O muy cortos (banda en 1160 cm⁻¹) también la simetría del octaedro WO₆ disminuye marcadamente presentando uniones W-O de distintas características. El enlace más corto W-O (992cm⁻¹) estaría asociado a la parte del anión que ha sufrido la remoción de los octaedros. De la comparación de los espectros de las fases estudiadas con el correspondiente al precursor, surge, como se observa en la Tabla 1, que los enlaces puente no son afectados en la misma magnitud que los terminales. Asimismo, se observa que la presencia del tetrámero de metal divalente no afecta marcadamente las propiedades de enlace W-O de las unidades estructurales conectadas al mismo.

Por otra parte los enlaces W-O-M estarían asociados a bandas ubicadas en la zona de menor energía del espectro (aprox. 500 cm⁻¹) si bien a partir de esta zona resulta difícil la asignación debido a la superposición de las bandas de los estiramientos M-O con las deformaciones angulares de los modos vibracionales dependientes de los enlaces c), d) y e).

La espectroscopía Raman resulta útil para definir la presencia de enlaces W-O, y P-O de diferente magnitud en el precursor, a partir de las líneas débiles en 1161-1157 cm⁻¹ (debido a la baja relación P/W) y una serie de finas líneas de mayor intensidad en 966 - 928 - 898 y 851 cm⁻¹ atribuidas al P y al W respectivamente. Los espectros Raman de los heteropolioxometalatos son similares presentando una línea en la zona de 1050 cm⁻¹ (1052 para el caso del Co) asignada al estiramiento simétrico P-O y una intensa y fina línea de 970 cm⁻¹ (975 para el caso del Co con un shoulder de 952 cm⁻¹) atribuible a los estiramientos de los grupos terminales W-O. Las líneas de

intensidad intermedia en las zonas de 890 y 820 cm⁻¹ se pueden asignar a las vibraciones (W-O-W)_A y (W-O-W)_B respectivamente. En la región de 450 cm⁻¹ se observa una débil banda posiblemente relacionada con los enlaces W-O-M del anión.

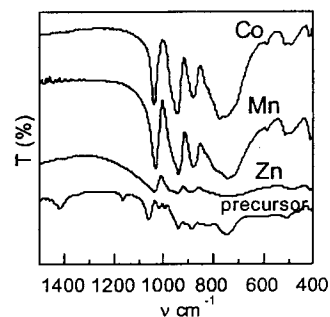


Figura 3: Espectros FTIR comparativos

Tabla 1: Bandas FTIR para [(PW₉O₃₄)₂M₄(H₂O)₂]¹⁰⁻ y la especie precursora Na₈HPW₉O₃₄.

Asig./ Fase	v PO	vW-O ₁	vW-O-W _A	vW-O-W _B
Mn	1029f	975h	872f	835h
		938f		786f
Co	1038f	975h	881f	829h
		944f		775f
Zn	1032f	978h	886f	832h
		935f		741f
Prec.	1160d,	992m	886f	818h
	1058f	972h		746f
	1015m	938f		
		911h		

h: hombro; m: medio; f: fuerte; d: débil

Espectros de reflectancia difusa en la región UV-visible entre 200 y 800 nm: La Fig. 4 muestra los espectros de reflectancia difusa de las fases estudiadas incluyendo el del precursor como referencia. En general todas las especies muestran un perfil común en la zona entre 200 y 350 nm en las que se presentan las bandas de

transferencia de carga O²⁻→M (fundamentalmente M=W) centradas alrededor de 300 nm y correspondientes a un entorno octaédrico.

A partir de 350 nm se observan bandas de transición electrónicas d-d sólo para las especies conteniendo Co(II) octaédrico y Mn(II) octaédrico.

El espectro del compuesto conteniendo Co(II) d⁷ presenta una banda ancha centrada en ~560 nm típica de las especies en entorno octaédrico de iones oxígeno.

El espectro electrónico del compuesto conteniendo Mn(II) resulta difícil de asignar en esa zona debido a la configuración d⁵ y a la baja intensidad de las bandas. Sin embargo es posible asignar la banda en ~450 nm a una superposición de transiciones [7].

El espectro de DRS de las especies conteniendo Zn y del precursor puede ser utilizado como referencia para las asignaciones precedentes en la zona de los transidos d-d.

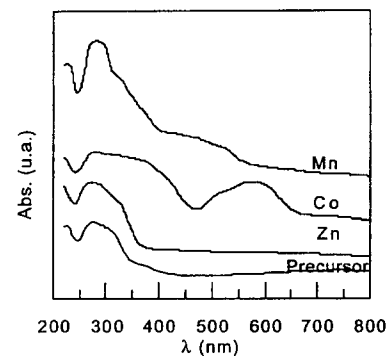


Figura 4. Espectros de DRS comparativos

Análisis termo-gravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA).

La figura 5 presenta los diagramas de TGA de las fases estudiadas. Los mismos indican que el proceso de deshidratación se produce a baja temperatura, aprox. 80°C, y finaliza a 250°C, sin que se observen cambios de masa posteriores a esa temperatura. Un comportamiento similar se observa para el precursor. Sin embargo los diagramas de DTA, muestran una serie de señales exo y endotérmicas a partir de los 400°C, tal como puede apreciarse en la figura 6. Las mismas pueden asignarse a procesos de reacción en fase sólida, cristalización y/o transformaciones de fase.

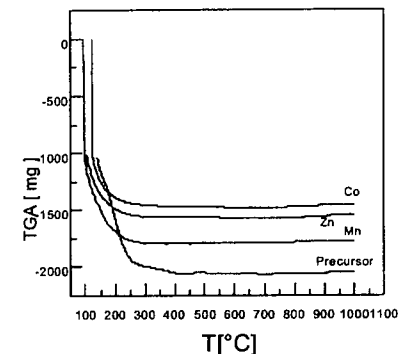
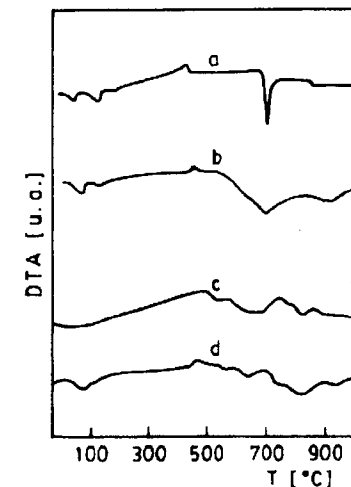


Figura 5. Diagramas TGA comparativos.

Puede observarse que el comportamiento a baja



temperatura resulta comparable para todas las fases, incluyendo el precursor. Las primeras señales endotérmicas pueden asignarse al proceso de deshidratación térmica, en tanto que la señal exotérmica en la zona media (400 - 500°C) corresponde a la cristalización de nuevas fases oxidicas como consecuencia de la ruptura de la red.

Figura 6. Diagramas DTA comparativos de: (a) Precursor; (b) Fase de Co; (c) Fase de Mn; (d) Fase de Zn.

Del análisis de los diagramas de DRX de la muestra de Zn original, seleccionada como fase típica, y de la tratada térmicamente a 300°C puede deducirse que hasta esa temperatura se ha producido la deshidratación del compuesto original sin marcadas alteraciones en su estructura. Sólo es observado un ligero corrimiento de algunas de las líneas de difracción de Rayos X.

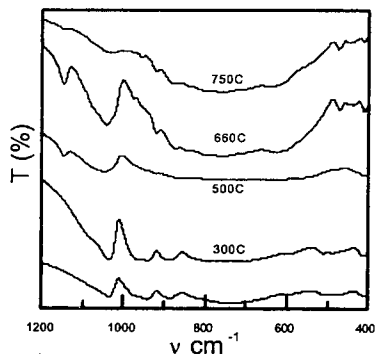


Figura 7. Espectros FTIR del $K_{10}[(PW_9O_{34})_2Zn_4(H_2O)_2].20H_2O$ tratado térmicamente al aire.

La Fig. 7 muestra comparativamente los espectros FTIR de la fase de Zn tratada térmicamente a las distintas temperaturas. La espectroscopía FTIR permite poner en evidencia los cambios operados durante el proceso térmico y, en tal sentido, la similitud de los espectros FTIR de las muestras original y tratada a 300°C coincide con las apreciaciones anteriores referidas al mantenimiento de la estructura primaria del anión.

El tratamiento térmico a temperaturas mayores de 300°C revela, tanto por DRX como FTIR, la co-existencia de fases oxídicas producto de la ruptura de la estructura y posterior reordenamiento atómico. Así, la formación de la fase $W_{18}O_{49}$ (PDF - 36-0101) como intermediaria del proceso térmico, se observa a partir de los 500°C. A esa temperatura es la única fase cristalina, por lo que la señal exotérmica en la región 400-500°C puede asignarse a su cristalización.

La estructura del anión complejo colapsa segregando tres tipos de grupos estructurales: el asociado al metal divalente (clusters tipo óxido MO), tetraedros de fósforo y los restos de las dos unidades próximas (originalmente (PW_9O_{34}) cuya estequiometría se ve modificada por la eliminación de los grupos PO_4 y los clusters de metal divalente). La condensación de esas unidades próximas, genera óxidos de W intermedios cuya estructura mantiene sólo parcialmente el ordenamiento original de poliedros WO_6 . El reordenamiento se produce a través del plano de unión mediante un proceso tipo CS. De esta manera se

posibilita la formación de poliedros de diferente entorno (simetría bipiramidal pentagonal) en una superestructura relacionada a los bronce de wolframio de composición $W_{18}O_{49}$ [8].

El espectro FTIR correspondiente al tratamiento de 500°C esta poco resuelto: sin embargo, las bandas en la región de mayor energía (1050 y 1150 cm^{-1}) deben asignarse a la presencia de P en un entorno de muy baja simetría. La existencia de enlaces P-O muy cortos (1150 cm^{-1}) se mantiene en el rango de 500°-700°C y debería asignarse a la formación de un fosfato condensado, no cristalino a los DRX, que vitrifica a temperaturas mayores de 700°C (por lo que el espectro a esa temperatura muestra una marcada disminución de su resolución).

La existencia transitoria del óxido de valencia mixta del W se pone de manifiesto por calentamiento a temperaturas mayores de 500°C con la formación de K_2WO_4 , claramente visible por DRX, WO_3 y MWO_4 . La superposición de bandas de estiramiento W-O de diferentes unidades estructurales y en entornos de diversa simetría (tetra y octaédrica) no permiten la resolución del espectro FTIR por debajo de 950 cm^{-1} .

Análisis de reducción térmica programada.

La figura 8 muestra comparativamente los diagramas de TPR de las fases estudiadas y del precursor como referencia. Los diagramas son típicos de las especies de W(VI) con una banda intensa en la zona de 800-950°C [9]. Puede observarse claramente el rol que el metal divalente juega en la estructura compleja: la reducibilidad del W aumenta con el carácter oxidante de M ($Co > Zn > Mn$) produciéndose una disminución de la temperatura de reducción del W próxima a los 200°C.

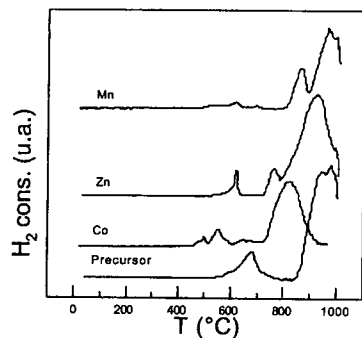


Figura 8. Diagramas TPR comparativos

En la zona comprendida entre 400 y 800 °C se observan señales de baja intensidad correspondientes a los procesos de reducción asociados al metal divalente (excepto el Mn), los que favorecen la reducción incipiente del W(VI) en posiciones octaédricas, conduciendo a un

reordenamiento de dichos poliedros conteniendo W(V) y a la formación de fases oxídicas no estequiométricas estructuralmente relacionadas al WO_3 (tipo ReO_3). Este resultado se pudo verificar a través del análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de las muestras tratadas por TPR a las temperaturas de los picos en el rango mencionado. Posteriormente dichos intermediarios fueron caracterizados también por espectroscopía FTIR. Con el aporte de ambas técnicas se han identificado fases con intercrecimientos planares (tipo bronce) así como miembros de las series homólogas (WO_{3-x}) originadas por procesos de cizalladura cristalográfica como ocurre en el comportamiento térmico en atmósfera oxidante. La facilidad de formación de ese tipo de fases intermedias puede asociarse a la presencia de metal M y por consiguiente a un incremento en la activación del reductor. Los espectros permiten poner en evidencia el desorden y reordenamiento estructural originado por la ruptura de la estructura primaria del heteropolianion por efecto de la temperatura y simultáneamente por la reducción incipiente de las especies metálicas involucradas. La formación de las fases oxídicas de W inferiores así como la permanencia de la especie PO_4 en un entorno de baja simetría (banda FTIR $\sim 1130 cm^{-1}$, posiblemente asociado a la fase WO_{3-x} [10]) se hacen más evidentes en los intermediarios de TPR obtenidos a 600 °C. Un ejemplo de este comportamiento se observa en la Figura 9 a través del espectro FTIR del complejo de Co tratado en atmósfera reductora a dicha temperatura.

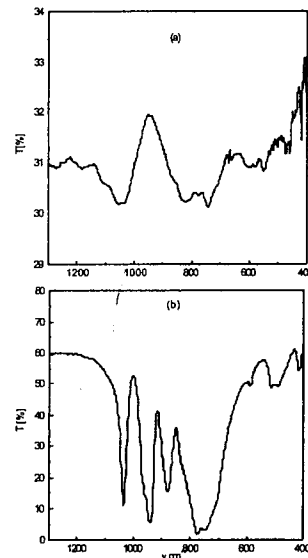


Figura 9: Espectros FTIR, (a) Fase de Co TPR 600°C, (b) Fase de Co pura.

Conclusiones

La comparación del comportamiento espectroscópico, térmico y estructural de los heteropolioxowolframatos isoestructurales $K_{10}[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]$ ($M = Co, Zn, Mn$) permite establecer el efecto del cluster sobre las unidades de W condensadas (PW_9O_{34}):

- 1) aumento de la simetría local de los poliedros PO_4 y en menor proporción WO_6 .
- 2) una ligera disminución en la estabilidad térmica.
- 3) un aumento de la reducibilidad del W según aumenta el carácter oxidante del divalente.
- 4) las fases complejas resultan precursoras de un óxido intermedio de W de composición $W_{18}O_{49}$ por simple tratamiento térmico debido a las características estructurales del heteropolianión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Lic. Norberto Firpo, a la Sra. Graciela Valle, al Lic. Diego Peña y al Sr. Nestor Bernava por la asistencia técnica.

Este trabajo contó con el apoyo financiero de la ANPCyT, del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Argentina.

C.I.Cabello es miembro de la Carrera del Investigador de la CICPBA, Argentina.

Referencias Bibliográficas

- 1- N. Mizuno, M. Misono, Chem. Rev. 98 (1998) 199.
- 2- L. Kuznetsova, N. Kuznetsova, L. Detusheva, M. A. Fedotov, V. Likhobolov, J. Mol. Catal. A, 158, 429 (2000)
- 3- T.J.R. Weakley; H.T. Evans, Jun.; J.S. Showell; G.F. Tourné y C.M. Tourné; J.C.S. Chem. Comm., 139 (1973)
- 4- R. Newmann and A.M. Khenkin, Inorg. Chem. 34, 5753, (1995).
- 5- C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot and R. Franck, Spectrochim Acta 32 A, 587, (1976).
- 6- E.J. Baran, C.I. Cabello, J. of Struct., 174, 401 (1988).
- 7- A.B.P. Lever en "Inorganic Electronic Spectroscopy" (second edition), Elsevier, Amsterdam, Oxford, 1984.
- 8- A.F. Wells, "Química Inorgánica Estructural" Ed. Reverte, Barcelona, pag 527 1978.
- 9- A. Jones, B. McNicol, Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization, Marcel Dekker, New York, Basel (1986).
- 10- E. J. Baran and I. L. Botto, J. Sol. State Chem., 89, 144 (1990).



Atividade Catalítica de uma Ferroporfirina Ocluída em Membrana Polimérica

*Maria Carolina Alves de Freitas Gotardo(PG)¹, Marco A. Schiavon(PG)², Nadia Mamede José(PG)², Inez Valéria P. Yoshida(PQ)² e Marilda das Dores Assis(PQ)¹

¹ Laboratório de Bioinorgânica – Departamento de Química – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo – Av. Bandeirantes 3900 Cep. 14040-901 Ribeirão Preto-SP - Brasil

² Instituto de Química – UNICAMP - CP 6154 – Cep. 13083-970 – Campinas – SP - Brasil

*gotardo_carol@hotmail.com

Resumo - Abstract

A imobilização de metaloporfirinas em membranas poliméricas tem sido uma das estratégias recentes utilizadas na busca de catalisadores com maior seletividade, rendimento, velocidade e estereoespecificidade para reações de oxidação orgânica. O uso desse suporte, mimetizando a matriz protéica do citocromo P-450, produz inúmeras vantagens como isolar e controlar o acesso do substrato ao sítio catalítico e proporcionar ambiente hidrofóbico à ligação do substrato. Neste trabalho foi investigada a atividade catalítica do cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirinato]Fe(III) [Fe(TDCPP)Cl] ocluída numa membrana polimérica baseada em filmes de polidimetilsiloxano (PDMS) na oxidação do ciclohexano, cicloocteno e pentano por iodossilbenzeno. Os resultados catalíticos evidenciaram a importância do suporte polimérico em concentrar substrato próximo ao catalisador e ainda orientá-lo no acesso à espécie ativa oxidante, tornando o sistema catalítico seletivo.

The immobilization of metalloporphyrins on polymeric membranes has been one of the newest strategies used in the search of catalytic systems which leads to higher selectivity, yields, rates and regioselectivity in organic oxidation reactions. The use of these supports mimics the proteic matrix of cytochrome P450 and has been responsible for many advantages such as to isolate and to control the access of the substrate to the catalytic site and promoting the hydrophobic environment to the substrate's bond. In this work it was investigated the catalytic activity of the [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin]iron(III) chloride [Fe(TDCPP)Cl] embedded in a polymeric membrane based in polydimethylsiloxane(PDMS) films on the oxidation of cyclohexane, cyclooctene and pentane by iodosylbenzene. The catalytic results showed the importance of the polymeric support in concentrating the substrate near the catalyst and directing its access to the active oxidant species, which made the catalytic system very efficient and selective.

Introdução

Metaloporfirinas têm sido estudadas há mais de 20 anos como sistemas modelos do citocromo P-450, na busca de catalisadores mais eficientes para oxidações orgânicas, principalmente hidrocarbonetos. Estes substratos considerados inertes são facilmente oxidados por estas enzimas, com alta seletividade e velocidade [1].

A matriz protéica é a responsável pela seletividade dos processos oxidativos nos organismos, uma vez que isola e controla o acesso do substrato à espécie catalítica, além de proporcionar um ambiente hidrofóbico para a ligação do substrato e prevenir a inativação da enzima por agregação ou auto-oxidação bimolecular [2].

Grande parte dos sistemas catalíticos homogêneos com porfirinas utilizam um excesso de substrato em relação ao oxidante, para garantir que os reagentes alcancem o sítio

ativo e a reação de oxidação do substrato seja favorecida frente às reações competitivas de consumo inadequado do oxidante e/ou destruição do catalisador [3].

Uma das estratégias que vem sendo utilizada para reproduzir a cavidade protéica nos sistemas sintéticos é a imobilização das metaloporfirinas em suportes sólidos, tais como sílicas [4] e polímeros orgânicos. Estes últimos podem ser considerados como uma grande inovação dos sistemas catalíticos, uma vez que reproduzem as propriedades hidrofóbicas da matriz protéica. O polímero hidrofóbico serve como um reservatório para compostos apolares, concentrando o substrato próximo ao sítio ativo do catalisador e, simultaneamente, excluindo as substâncias polares próximas ao sítio ativo [5].

Uma segunda vantagem de se utilizar polímeros orgânicos como suportes é a possibilidade de realizar as reações em meio aquoso pois apenas o substrato seria adsorvido na membrana hidrofóbica. Desse modo, a formação de uma barreira física entre as duas fases imiscíveis faz com que o uso do solvente seja redundante. A diluição dos reagentes no solvente e a competição deste pela sorção no sítio catalítico pode, portanto, ser evitada. Além disso, a realização das reações em meio aquoso possibilita a utilização de agentes oxidantes não tóxicos e baratos como H₂O₂ [1,5,6].

Metaloporfirinas ocluídas em membranas de polimetilsiloxano têm sido aplicadas com sucesso como catalisadores na epoxidação de alcenos inertes, utilizando como oxidante H₂O₂, e na oxidação de álcoois cíclicos a cetonas [3,7].

Nesse trabalho buscou-se avaliar o potencial catalítico de uma metaloporfirina comercial – Cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirinato]Fe(III) [Fe(TDCPP)Cl] – ocluída em um novo tipo de suporte, constituído por um material híbrido organo-inorgânico formado a partir de filmes de poli(dimetilsiloxano), PDMS, reticulado por estruturas dendríticas de primeira geração. Os estudos foram desenvolvidos utilizando-se inicialmente os substratos ciclohexano, cicloocteno e pentano e iodossilbenzeno como oxidante, a fim de comparar os resultados deste sistema com aqueles em meio homogêneo e outros dados da literatura.

Experimental

1. Preparação das membranas

Para preparação das membranas poliméricas foram feitos filmes de poli(dimetilsiloxano), PDMS, pelo processo sol-gel, reticulados por unidades dendríticas de primeira geração, as quais foram previamente obtidas por reação de adição de Michael, entre pentaeritritoltriacrilato (PETA) e aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (AS). O alcoossilano dendrítico foi submetido à reações de hidrólise e condensação, em presença de PDMS, usando dibutildilaurato de estanho, como catalisador,

acrescentando-se 10%, em peso de tetraetoxissilano (TEOS). Após o início da gelificação foi adicionado 1% em peso da FeP dissolvida em diclorometano. Em seguida o material foi transferido para placa de Petri até evaporação completa do solvente. Após dez dias de secagem à temperatura ambiente a membrana foi colocada em estufa sob vácuo a 70°C durante 24 horas. A membrana continha 0,01% de Fe(TDCPP)Cl em peso.

A caracterização da ferroporfirina suportada na membrana foi realizada através da espectroscopia UV-vis.

2. Medidas de entumescimento da membrana

Foram realizados testes de entumescimento da membrana com os substratos ciclohexano, cicloocteno e pentano; e com os solventes diclorometano e metanol. O entumescimento corresponde à quantidade de substância que a membrana é capaz de sorver num determinado tempo [3,7]. A técnica consiste em mergulhar a massa conhecida da membrana em cada uma das substâncias a serem analisadas. Após 24 horas retira-se a membrana do banho, eliminando o excesso de substância e pesa-se. Determinou-se assim o ganho de massa e, conseqüentemente, a quantidade máxima de cada uma das substâncias que poderá solver-se no suporte durante o tempo da reação. Esse valor foi denominado "valor de sorção".

3. Reações de Oxidação

As reações de oxidação dos substratos foram realizadas à temperatura ambiente, sob agitação magnética, usando como solvente a mistura diclorometano: metanol (1:1). A razão molar entre catalisador: substrato: oxidante foi 1:3000:6000, usando-se 4×10^{-9} mol de catalisador (40mg da membrana), ou 7×10^{-8} mol do catalisador para as reações em meio homogêneo. Após 24 horas de reação a membrana era retirada da solução (nas reações em meio heterogêneo) e os produtos analisados por cromatografia à gás pelo método da adição de padrão interno. Os padrões utilizados foram 1-octanol (para o ciclohexano), ciclohexanol (para o cicloocteno) e 1-heptanol (para o pentano). Após ter sido retirada do meio reacional a membrana era mergulhada em diclorometano, permanecendo sob agitação por 24h, para extração de produtos da oxidação que poderiam permanecer retidos na estrutura da membrana. Após extração esta solução também era analisada por cromatografia à gás. Para todos os substratos foram feitos brancos com a membrana sem a metaloporfirina.

4. Equipamentos

Os espectros UV/Vis da Fe(TDCPP)Cl ocluída na membrana foram registrados em um espectrofotômetro Diode Array Hewlett Packard, modelo 8452A. Como branco foi utilizada a membrana sem a metaloporfirina.

Na análise dos produtos de reação utilizou-se um cromatógrafo à gás Varian 3400 CX, com um detector de ionização de chama, coluna Megabore VA-WAX (espessura 1,00µm).

Resultados e Discussão

1. Caracterização do catalisador por espectroscopia UV/Vis

O espectro UV-Vis da Fe(TDCPP)Cl ocluída na membrana mostra a banda Soret em 424nm e outras bandas em 530nm e 582nm, características desta ferroporfirina, indicando que a estrutura do anel porfirínico manteve-se intacta durante a imobilização (Figura 1).

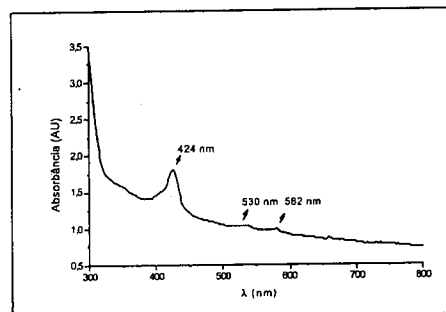


Figura 1: Espectro UV-vis da Ferroporfirina ocluída na membrana utilizando como branco a membrana sem catalisador.

2. Medidas de entumescimento da membrana

Os testes de entumescimento da membrana são importantes para determinação das condições reacionais, uma vez que permite determinar se o substrato é facilmente sorvido ou não na membrana, atingindo o sítio catalítico durante a reação, e qual a quantidade máxima sorvida. Foram realizados testes de sorção com ciclohexano, cicloocteno, pentano, diclorometano e metanol, substâncias a serem utilizadas como substratos ou solventes nas reações de oxidação.

Os resultados destes experimentos estão mostrados na Tabela 1. Observa-se que o diclorometano apresenta a maior tendência a solver-se na membrana, ao contrário do metanol. Este baixo valor de sorção para o metanol é devido à maior polaridade desse solvente. Dentre os substratos, o que apresentou maior valor de sorção foi o ciclohexano, seguido pelo pentano e o cicloocteno. Esses valores mostram que estes compostos apresentam certa facilidade de sorver-se na membrana, facilitando a interação com o sítio catalítico.

Tabela 1. Valores de sorção obtidos no teste de entumescimento da membrana com cada uma das substâncias puras^a.

Número	Substância	Sorção (mmol.g ⁻¹)
1.	Diclorometano	10,3
2.	Metanol	1,3
3.	Ciclohexano	7,1
4.	Pentano	5,6
5.	Cicloocteno	5,3

^a: após 24h.

Para realização das reações de oxidação escolheu-se a mistura diclorometano: metanol (1:1) como solvente, pois somente nesse meio haveria solubilização total dos reagentes. Além disso, a utilização destes solventes permite a comparação dos resultados com outros da literatura. Apesar disso, o diclorometano não é considerado um bom meio para reações com esse tipo de suporte catalítico. O alto valor de sorção faz com que este solvente seja preferencialmente sorvido na membrana e compete com o substrato pelo sítio catalítico.

3. Resultados catalíticos

Na oxidação do ciclohexano por iodossilbenzeno catalisada por metaloporfirinas, os produtos esperados são ciclohexanol e ciclohexanona. A seletividade para estes produtos é determinada principalmente pelo tipo de metal, substituintes no anel porfirínico e tipo de suporte (para reações em meio heterogêneo). Têm sido observada uma alta seletividade para a formação do álcool, com rendimentos de até 50% (em relação ao oxidante) quando o catalisador é a Fe(TDCPP)Cl em meio de diclorometano. Porém, nestas reações são geralmente utilizadas condições muito mais favoráveis à oxidação do substrato, com uma relação catalisador:oxidante:substrato de 1:100:2000 [8].

Nas condições estudadas neste trabalho não se observou a formação de produtos na oxidação do ciclohexano catalisada pela Fe(TDCPP)Cl em meio homogêneo (Tabela 2). No entanto, a reação catalisada por esta ferroporfirina ocluída na membrana polimérica apresentou um número de "turnovers" (TON, número de mol do produto / número de mol do catalisador) igual a 31, com 100% de seletividade para o álcool. Estes resultados evidenciam a maior vantagem deste sistema polimérico, que é o efeito de concentrar o substrato proveniente de uma solução diluída nas proximidades do sítio catalítico.

A grande seletividade observada para a formação do álcool evidencia a predominância do mecanismo clássico de hidroxilação para sistemas metaloporfirínicos [1]. Este

mecanismo envolve a formação do intermediário oxoferilporfirina π-cátion, Fe^{IV}(O)P⁺, como espécie catalítica, a qual é capaz de abstrair o hidrogênio do ciclohexano formando o radical cicloexil e a espécie hidroxiferro(IV). A reação destas duas espécies leva à produção do álcool e a regeneração do catalisador.

Tabela 2. Número de "turnover" (TON) e seletividade para reação de oxidação do ciclohexano pelo iodossilbenzeno (ϕIO) na presença da Fe(TDCPP)Cl, Fe(TDCPP)Cl ocluída na membrana polimérica (MP) e (MP)^a.

Número	Catalisador	TON e [Seletividade(%)]	
		ciclohexanol	ciclohexanona
1.	Fe(TDCPP)Cl	nd ^b	nd
2.	Fe(TDCPP)Cl -MP	31 [100]	nd
3.	MP	nd	nd

^a Condições reacionais - 1,5 mL de diclorometano : metanol (1:1); 1,5 . 10⁻⁵ mol de ciclohexano; 3,0 . 10⁻⁵ mol de ϕIO; sistema homogêneo: 7 . 10⁻⁹ mol de Fe(TDCPP)Cl; sistema heterogêneo: 40,0mg da membrana (0,018% em massa Fe(TDCPP)Cl).

^b nd.: não detectado.

Para o substrato pentano, em sistemas catalíticos metaloporfirínicos, são esperados os seguintes produtos na reação de oxidação por iodossilbenzeno: 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol e as pentanonas, sendo o 2-pentanol o produto predominante devido à maior reatividade e abundância do carbono secundário [9]. O efeito concentrador da membrana pode também ser observado na reação com esse substrato (TON de 183, Tabela 3) uma vez que não se observou formação de produtos de oxidação para a reação em meio homogêneo nas mesmas condições. Na reação utilizando-se o catalisador heterogêneo observou-se formação do álcool primário (1-pentanol), ao contrário do que ocorre geralmente em sistemas catalíticos envolvendo ferroporfirinas em meio homogêneo, quando forma-se maior porcentagem do álcool secundário (2-pentanol) [9]. Esses resultados indicam o papel do suporte em orientar o acesso do substrato ao sítio catalítico, tornando esse sistema regioseletivo para hidroxilação do carbono primário quando comparado com o catalisador livre em solução.

O cicloocteno é um substrato muito utilizado para se investigar a atividade catalítica de metaloporfirinas em consequência da sua alta reatividade e por produzir apenas o ciclooctenóxido como produto de oxidação. O sistema catalisador - membrana não se mostrou tão eficiente quando comparado com o catalisador em meio homogêneo, com turnovers de 107 e 2280 respectivamente (Tabela 4). Este resultado evidencia novamente o papel da membrana em modelar a atividade catalítica da ferroporfirina, neste caso, desfavorecendo-a.

Esta baixa eficiência pode estar relacionada à maior dificuldade deste substrato cíclico, mais volumoso, em interagir com o sítio catalítico. Um fato que reforça essa hipótese é a maior seletividade para a hidroxilação do carbono primário do pentano, o qual é menos reativo porém mais acessível, resultado este bastante incomum em sistemas envolvendo metaloporfirinas [10].

Tabela 3. Número de "turnover" (TON) e seletividade para reação de hidroxilação do pentano pelo ϕIO na presença da Fe(TDCPP)Cl, Fe(TDCPP)Cl ocluída na membrana polimérica (MP) e (MP)^a.

Número	Catalisador	TON e [Seletividade(%)]		
		1-pentanol	2-pentanol	3-pentanol
1.	Fe(TDCPP)Cl	nd ^b	nd	nd
2.	Fe(TDCPP)Cl -MP	183 [72]	nd	nd
3.	MP	nd	nd	nd

^a Condições reacionais - 1,5 mL de diclorometano : metanol (1:1); 1,5 . 10⁻⁵ mol de pentano; 3,0 . 10⁻⁵ mol de ϕIO; sistema homogêneo: 7 . 10⁻⁹ mol de Fe(TDCPP)Cl; sistema heterogêneo: 40,0mg da membrana (0,018% em massa Fe(TDCPP)Cl).

^b nd.: não detectado.

^c Formação de pentanonas: 28% de seletividade

Tabela 4. Número de "turnover" (TON) para reação de oxidação do cicloocteno pelo ϕIO na presença da Fe(TDCPP)Cl, Fe(TDCPP)Cl ocluída na membrana polimérica (MP) e (MP)^a.

Número	Catalisador	TON (ciclooctenóxido)
1.	Fe(TDCPP)Cl	2280
2.	TDCPP(Fe)Cl-MP	107
3.	MP	nd ^b

^a Condições reacionais - 1,5 mL de diclorometano : metanol (1:1); 1,5 . 10⁻⁵ mol de cicloocteno; 3,0 . 10⁻⁵ mol de ϕIO; sistema homogêneo: 7 . 10⁻⁹ mol de Fe(TDCPP)Cl; sistema heterogêneo: 40,0mg da membrana (0,018% em massa Fe(TDCPP)Cl).

^b nd.: não detectado.

Na etapa de extração, na qual a membrana após ser retirada do meio reacional ficou mergulhada em diclorometano sob agitação magnética por 24 horas, não foi detectado produtos reacionais em nenhuma das reações realizadas. Este fato demonstra que após o substrato ser convertido ao produto é facilmente desorvido da membrana para o meio reacional.

Conclusões

Frente aos resultados apresentados conclui-se que o suporte polimérico apresenta papel importante em concentrar o substrato próximo ao catalisador e, mais importante ainda, em orientar o substrato no acesso à espécie ativa oxidante, tornando o sistema metaloporfirina - membrana seletivo para reações de oxidação, especialmente para hidroxilação de carbono primário.

Agradecimentos

CAPES e FAPESP.

Referências Bibliográficas

1. D. Mansuy, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 129.
D. Dolphin; T.G. Traylor; L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 251.

2. J.R.Lindsay Smith in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations* R.A. Sheldon ed., Marcel Dekker, New York, **1994**.
3. P.E.F. Neys; A. Severeys; R. I.F.J. Vankelecom; E. Ceulemans; W. Dehaen; P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1999**, *144* 373.
4. F. Beduoui, *Coord Chemistry Rev.*, **1995** *144*, 39.
5. R. F. Parton; I.F.J. Vankelecom; D. Tas; K.B.M. Janssen; P.P. Knops-Gerris; P.A. Jacobs *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *113*, 283.
6. D. Mansuy ; B. Battioni in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations* R.A. Sheldon ed., Marcel Dekker, New York, **1994**.
7. P.E.F. Neys; R. I.F.J. Vankelecom; F. Parton; W. Dehaen; G. L'abbé; P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1997**, *126* L-9.
8. M.D.Assis; J.R. L. Smith . *J. Chem. Soc.,Perkin Trans. II*, **1998**, 2221.
9. J. F. Bartoli; O. Brigaud; P. Battioni; D. Mansuy *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 440.
10. B. R. Cook; T. J. Reinert; K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7281.



Effect of Calcination Temperature on the Performance of Ni on Alumina Catalysts on Dry Reforming of Methane.

Alberto M. Becerra, Adolfo E. Castro-Luna*

Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales. INTEQUI-CONICET-UNSL.
Av. 25 de Mayo 384, Villa Mercedes (San Luis), ARGENTINA.

Resumo - Abstract

To obtain insight into the effect of metal-support interactions in the CO₂ reforming of CH₄, a series of alumina-supported nickel catalysts using two commercial aluminas were prepared by calcination of the catalyst precursors in air at different temperatures. The increase in the intensity of Ni-Al₂O₃ interactions with the calcination temperature was found to be unfavorable to the reduction of the catalysts. However, the catalysts with strong Ni-Al₂O₃ interactions suppressed carbon deposition effectively, which can be attributed to the formation of spinel, NiAl₂O₄, after calcination.

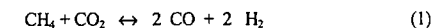
Una serie de catalizadores de níquel soportado sobre dos aluminas comerciales se preparó por calcinación de los precursores de los catalizadores en aire a diferentes temperaturas. El incremento en las intensidades de la interacción Ni-Al₂O₃ con la temperatura de calcinación no resultó favorable para la reducción del catalizador. Sin embargo, los catalizadores con fuertes interacciones Ni-Al₂O₃ suprimieron efectivamente la deposición de carbón, lo que puede atribuirse a la formación de espinela de NiAl₂O₄, durante la calcinación.

Introduction

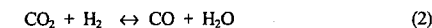
In the last few years, the catalytic reforming of methane with CO₂ to produce syngas has attracted a lot of attention in research and development because this process, also known as dry reforming, has several advantages over steam reforming of methane or partial oxidation of methane. The syngas produced is with a low H₂/CO ratio and is more suitable for Fischer-Tropsch synthesis to liquid hydrocarbons and oxygenated derivatives. The process also has important environmental implications as both methane and carbon dioxide are greenhouse gases which may be converted into valuable feedstock¹. While a commercial process has been developed², no commercial catalyst is yet available for CO₂ reforming, the main reason being the formation of carbon via methane cracking and CO disproportionation.

Noble metals based catalysts are reported to be less sensitive to coking than are nickel based catalysts. However, considering the high cost and limited availability of noble metals, it is more desirable, from the industrial point of view, to develop nickel based catalysts which are resistant to carbon deposition and exhibit stable operation for extended periods of time.

The knowledge of the reaction of process is limited. Generally is considered that the CO₂-reforming of methane, reaction (1):



is accompanied by several secondary reactions of which the reverse water-gas shift reaction appears to be the most important reaction (2):



As a part of catalyst development program we have previously studied the effect of pretreatment over a Ni/Al₂O₃ based on a γ -alumina prepared using aluminum secbutoxide as starting material¹. This paper reports the influence of the calcination temperature over a series of nickel on alumina catalysts based on two commercial aluminas, to obtain insight into the effect of metal-support interaction.

Experimental

The commercial aluminas which were used as supports were the following: Ketjen CK-300 and Kaiser A-202. Catalyst precursors (NiO/alumina), were prepared by the incipient wetness technique, impregnating the supports with an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck), the obtained paste was dried at 373-393 K and then calcined at 873 and 1173 K in air for 4 h. In order to assess possible modifications of the catalyst caused by the aqueous impregnation method, blank samples were prepared by impregnating the supports with deionized water. Bulk nickel aluminate was prepared by calcining a 2:1 (mol/mol) mixture of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Anhedra) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 24 h at 1373 K. NiO powder was prepared calcining $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The purity of NiAl_2O_4 and NiO was confirmed by XRD.

Specific surface area, pore volumen, pore size and average pore size of the supports, precursors and catalysts were calculated from the adsorption/desorption isotherms of nitrogen at 77 K.

The thermal behavior of supports from room temperature up to 1673 K was studied by Differential Thermal Analysis.

The crystalline phases were determined by X-ray diffraction.

Ni content was checked gravimetrically with dimethylglyoxime.

The exposed metallic surface area and hence the metal dispersion of the fresh reduced catalysts were determined by chromatographic CO pulse adsorption at room temperature.

For the determination of the catalysts reduction behavior, temperature programmed reduction (TPR) experiments were carried out (reducing gas: 5% H_2/N_2 , temperature range: 298-1123 K, heating rate: 10 K/min).

Carbon deposition was characterized by the temperature programmed hydrogenation (TPH) method (pure H_2 , temperature range: 298-1123 K, heating rate: 10 K/min).

Methane CO_2 reforming was carried out in a fixed bed flow reactor. In the feed section, the reactants were led through a set of mass flow controllers. The reactor was divided into three heating zones, each with its own PID temperature controller, facilitating isothermal operation. The temperature profile along the bed was measured by a sliding thermocouple situated at the central axis of the reactor. The reaction zone containing the catalyst and inert solid diluent has a length of 5 cm. It is heated by a heater 15 cm long. Pure α -alumina spheres are used in the preheating section and the section after the catalyst bed. The methane (99.99% purity), and hydrogen (99.9%) were supplied by L'Air Liquide and Carbon dioxide (99.9%) by Argon.

Typically 0.1 g of catalyst powder (ground to 0.12-0.25 mm) diluted with inert alpha alumina were reduced in situ in flowing H_2 (30 cc/min) at 1123 K during 14 h prior to reaction. The gas flow was switched to the reactants

mixture and the reaction temperature was set at ca. 1023 K until steady state conditions were achieved. While consecutively lowering the reaction temperature the composition of the product mixture was determined until the lower temperature of the study was achieved. Samples were taken at intervals of 30 min and analyzed by an on-line GC furnished with a Carbosphere column and using Ar as carrier gas.

The range of the operating conditions were: temperature: 1023, 993 and 973 K, pressure: 1 bar, $\text{W}/\text{F}^{\circ}_{\text{CH}_4}$: 0.7 g h/mol, CO_2/CH_4 molar feed ratio: 1 and H_2/CH_4 molar feed ratio: 0.4, to prevent reoxidation of the catalyst and therefore deactivation. The reactor was operated in the integral mode yielding the conversions of the reactants as experimental responses.

The turnover frequencies (TOF) were calculated from the measured conversions by means of the metal dispersion values of the fresh reduced catalyst.

Results and discussion

The nickel content (Ni/alumina wt%) of the catalysts were: Ni/Ketjen 9.3% and Ni/Kaiser 13.5%.

DTA/TG curve for the support Ketjen showed an endothermic transformation around 373 K and an exothermic one above 1373 K. The former correspond to the loss of free water and the latter to the transformation of transition alumina to a stable alpha alumina phase. In the DTA diagram of the Kaiser catalyst support the endothermic boehmite transformation to gamma alumina could not be detected but a weight loss at the corresponding temperature appeared. On the other hand it was well detected by X-ray diffraction. Details were reported elsewhere⁴.

The crystalline structure of Ketjen support corresponds to α -alumina. No crystalline phase transformations of the α -alumina support took place during the preparation and use of the catalyst in the reforming reaction. Kaiser catalyst support is composed of boehmite and α -alumina. The boehmite was transformed to α -alumina during the preparation of the catalyst precursor. No further crystalline phase transformation took place during the use of the catalyst. NiO diffraction peaks were detected in the pretreated catalyst and Ni⁰ diffraction peaks were detected in all the reduced catalysts.

The reduction behavior of the prepared samples was studied over the range 298-1123 K. The H_2 consumption as a function of temperature is given in Fig. 1. Catalysts calcined at 873 and 1173 K exhibited one peak at 573 K. The intensity of the low temperature reduction peak was not altered by prolonged calcination.

Catalysts calcined at 873 K showed a broad reduction feature ranging 773 and 1073 K, with a maximum at 1063 K and a shoulder around 873 K. For the samples calcined at 1173 K, the high temperature feature became sharply with a maximum displaced to higher temperatures, around 1123

K. The broad high temperature reduction feature, associated with Ni-species which were extremely difficult to reduce, showed comparable reduction patterns.

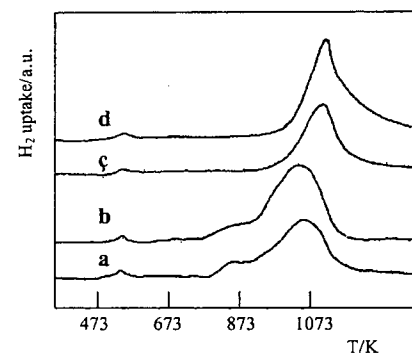


Fig. 1. TPR profiles of the catalysts precursors. a) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 873 K, b) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 873 K, c) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 1173 K, d) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 1173 K.

A sample of pure NiO reduced under the same conditions showed a unique peak with a maximum at 663 K. These observations lead to the existence of NiO species coming from weak metal-support interactions, which are responsible of the low temperature peak. The high temperature broad reduction peak corresponds to Ni compounds resultant of strong interactions metal-support. A sample of pure NiAl_2O_4 reduced under the same conditions showed only one peak with a maximum at 1190 K.

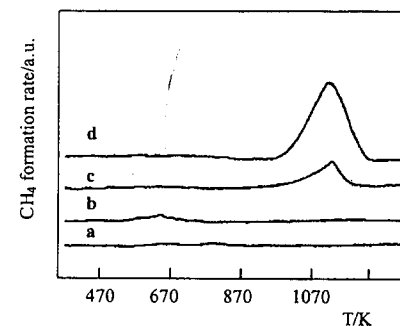


Fig. 2. TPH profiles of the catalysts after CO_2 -reforming. a) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 1173 K, b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 873 K, c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 1173 K, d) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 873 K.

Figure 2 shows TPH profiles of samples after CH_4 - CO_2 reaction (48 h). Curve a) shows for the Ketjen catalyst calcined at 1173 K absence of carbon deposition, curve b) shows for the Ketjen catalyst calcined at 873 K a very small amount of carbon around 673 K, which is defined as α -carbon.

Curve d) shows for the Kaiser catalyst calcined at 873 K, this sample showed low stability and much coke deposition. On the other hand, the carbon accumulation caused the destruction of the catalyst which was crushed out to a particle size lesser than 200 mesh. Curve c) shows for the Kaiser catalyst calcined at 1173 K, this sample also showed carbon deposition. The TPH spectrum for both catalysts shows only one peak at 1118 K, this is defined as β -carbon which is much less reactive toward hydrogen than α -carbon.

Figure 3 shows the X-ray patterns of the unreduced catalysts. Along with the increase of calcination temperature they exhibited decreasing intensities of the line at $2\theta = 43.2^\circ$ which corresponds to NiO.

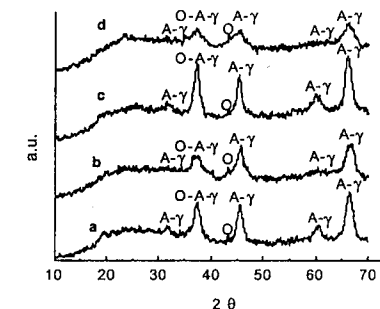


Fig. 3. XRD patterns of the unreduced catalysts. a) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 1173 K, b) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 873 K, c) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 1173 K, d) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 873 K. A: NiAl_2O_4 , O: NiO, α : α -alumina.

At the same time, an increase in the intensities of the broad lines at $2\theta = 31.2-31.5^\circ$, $37-37.4^\circ$, $45-46^\circ$, $59-60^\circ$ and $65-66^\circ$ is also observed for the unreduced catalyst calcined at 1173 K, suggesting the appearance of NiAl_2O_4 as was previously also suggested by Chen and Ren⁵.

The comparisons between these X-ray patterns with those of bulk NiAl_2O_4 and calcined support, along with blue color of the samples calcined at 1173 K, and the broad high temperature reduction feature of the TPH patterns, gives further support to this finding.

Figure 4 shows the X-ray patterns of the reduced catalysts. For the reduced samples metallic nickel lines at $2\theta = 44-44.5^\circ$ and $51-51.5^\circ$ appeared accompanied by the disappearance of NiO and the decrease of the intensities

of the lines at $2\theta = 37-37.4^\circ$, $45-46^\circ$, $59-60^\circ$ and $65-66^\circ$ revealing reduction of the NiAl_2O_4 .

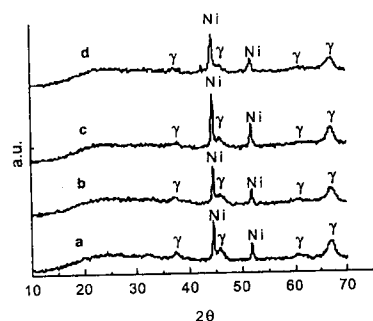


Fig. 4. XRD patterns of the reduced catalysts. a) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 1173 K, b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ketjen calcined at 873 K, c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 1173 K d) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Kaiser calcined at 873 K. Ni: metallic nickel.

The effect of parameters like calcination temperature of catalysts precursors, T_{calc} , and reaction temperature, T_{R} , on methane conversion, X_{CH_4} , CO_2 conversion, X_{CO_2} , H_2 yield, R_{H_2} , and CO yield, R_{CO} , was studied (Table 1).

Table 1. Catalysts activity

Catalyst	T_{calc} (K)	T_{R} (K)	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	H_2/CO	CH_4/CO_2	R_{H_2} (%)	S_{CO} (%)	R_{CO} (%)	TOF_{CH_4} (s^{-1})	TOF_{CO_2} (s^{-1})	D (%)	A_{Ni} (m^2/g)
Ni/Ketjen	1173	1021	65.1	80.5	0.78	0.81	57.0	100	71.5	10.9	13.5	1.5	0.98
	1173	995	53.7	72.4	0.70	0.74	44.1	100	61.7	8.9	12.1		
	1173	975	44.8	64.7	0.62	0.69	34.3	101	54.0	7.4	10.8		
Ni/Ketjen	873	1023	62.3	77.6	0.75	0.80	53.5	101	71.2	5.6	7.0	2.8	1.81
	873	993	43.1	61.4	0.59	0.70	32.0	103	53.4	3.8	5.5		
	873	975	34.1	53.2	0.50	0.64	22.7	104	44.9	3.0	4.8		
Ni/Kaiser	1173	1024	55.8	74.9	0.68	0.74	45.4	101	63.4	3.8	5.1	2.5	2.38
	1173	995	42.2	64.8	0.57	0.65	30.8	100	51.4	2.8	4.4		
	1173	976	33.8	57.1	0.49	0.59	22.2	100	43.6	2.3	3.9		
Ni/Kaiser	873	1023	50.8	70.7	0.66	0.72	40.5	100	58.7	2.8	4.0	3.0	2.88
	873	994	39.6	61.0	0.56	0.65	28.7	100	48.7	2.2	3.4		
	873	974	29.9	55.1	0.46	0.54	18.8	96	39.3	1.7	3.1		

Conclusions

This work showed that thermal pretreatment influenced the catalytic activity of nickel on two commercial alumina catalysts in reforming of methane with carbon dioxide. Increasing calcination temperatures gives higher amounts of nickel-compounds as NiAl_2O_4 coming from strong metal-support interactions.

Despite the high temperatures required for reduction (>973 K), the formation of surface spinel, NiAl_2O_4 ,

Only CO , H_2 y H_2O were detected as reaction products. Both conversions increases with reaction temperature being methane conversions consistently lower than those of CO_2 due to the influence of the reverse water-gas shift reaction. Table 1 also shows CO selectivity, S_{CO} , and CO yield, R_{CO} ; as well as the consumed reactants molar ratio, CH_4/CO_2 , for both catalysts as a function of reaction temperature. S_{CO} is nearly one at all temperatures taking into account the experimental error.

Experimental data shown in Table 1, indicates that the calcination temperature increase has a negative effect on metallic dispersion, D, however, both conversions increases for the samples calcined at higher temperatures. Also can be observed that the turnover frequency, TOF, increases with calcination temperature revealing that for these conditions the CO_2 reforming of methane can be classified as structure sensitive reaction. This is in accordance to studies on single crystal surfaces, where methane activation has been found to be structure sensitive.

For the catalysts based on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ketjen, both catalysts, after a transient period of 10-12 h, showed constant level of activity for more than 48 h. On the other hand catalysts based on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kaiser, particularly the one calcined at 873 K, after a transient period of 16-18 h of growing activity, after a maximum, quoted in Table 1, showed a continuous decrease of the activity level..

produces a good effect on the suppression of carbon deposition.

The catalysts exhibit a high activity at temperatures above 973 K for the methane CO_2 -reforming reaction. An increase in methane conversion with calcination temperature, despite the decrease in metallic dispersion, was observed.

These findings can be explained through an experimentally observed structure sensitivity of the reaction.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support by the Secretaría de Ciencia y Técnica of the Universidad Nacional de San Luis, Argentina.

References

1. S. Wang, G. Q. Lu, G. J. Millar, *Energy and Fuels* **1996**, *10*, 896.
2. S. Teuner, *Hydrocarbon Process.* **1985**, *64*, 106.
3. A. Becerra, M. Dimitrijewits, C. Arciprete, A. Castro Luna, *Granular Matter*, **2001**, *3*, 1/2, 79-81.
4. A. Castro Luna, A. Becerra, B. Barbero, M. Dimitrijewits, D. Serrano, C. Arciprete, D. Quattrini, *Lat.am.appl.res.* **1999**, *29*, 41-46.
5. Y. Chen, J. Ren, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 39.



Influência da Origem e dos Tratamentos nas Propriedades Texturais e Químico-Superficiais de Amostras Carbonáceas

André Luis Dantas Ramos^{†1}, Donato Alexandre Gomes Aranda^{1,2} e Martin Schmal^{1,2*}

¹NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502, CEP 21941, Rio de Janeiro, RJ

²Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945-970, Rio de Janeiro, RJ

Resumo - Abstract

Uma amostra de grafite e duas amostras de carvão ativado de origem vegetal foram utilizadas como material de origem neste trabalho. A amostra de carvão VP sofreu alguns tratamentos, a saber: queima controlada, sob fluxo de mistura 5%O₂/N₂, a 773 K; tratamento com HCl 0,5 M, em refluxo, por 6 horas; tratamento com HNO₃ 0,5 M, em refluxo, por 6 horas. Todas as amostras carbonáceas foram caracterizadas texturalmente por adsorção de N₂ a 77 K e suas propriedades químicas superficiais foram averiguadas por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS) e Termodesorção Programada (TPDHe). Foi verificado que a grafite apresentou uma estrutura essencialmente microporosa e com poucos grupos oxigenados superficiais, enquanto a amostra VG possuiu uma mesoporosidade mais acentuada que a amostra VP. Todos os tratamentos causaram mínimas alterações nas propriedades texturais. No entanto, o tratamento com HNO₃ gerou um grande aumento na quantidade de grupos oxigenados superficiais, principalmente os de baixa estabilidade. O tratamento com HCl introduziu grupos oxiclорados na superfície do carvão.

Graphite and two samples of vegetal activated carbon were used as starting materials in this study. The carbon sample VP was submitted to several treatments: controlled burn-off, under flow of a mixture 5%O₂/N₂, at 773 K; treatment with HCl 0,5 M, under reflux, for 6 hours; treatment with HNO₃ 0,5 M, under reflux, for 6 hours. All the samples have their texture characterized by N₂ adsorption at 77 K, while the chemical superficial properties were monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed desorption (TPDHe). It was observed that graphite had a microporous structure and few surface oxygen groups, while carbon VG was more mesoporous than sample VP. All the treatments did not change the porous structure of the materials significantly. However, treatment with HNO₃ has generated a remarkable increase in the amount of surface oxygen groups, mainly the less stable groups. The treatment with HCl has introduced some chlorinated oxygen groups on the surface of the carbon.

Introdução

Tradicionalmente, suportes óxidos, como a alumina (Al₂O₃) e a sílica (SiO₂) são os mais empregados na catálise. No entanto, nas últimas décadas, o carvão ativado tem sido o preferido para utilização em diversas aplicações, tanto como suporte quanto como catalisador propriamente dito [1]. Dentre inúmeras vantagens, pode-se destacar a inércia perante condições corrosivas do meio reacional, a altíssima área superficial, a fácil recuperação da fase metálica e o baixo custo.

Apesar da grande aplicabilidade deste material, o conhecimento de suas propriedades a nível molecular

ainda é incompleto, o que pode ser explicado principalmente pela grande variabilidade deste material e a dificuldades de caracterização em várias técnicas usuais na catálise.

O carvão ativado é constituído de seções imperfeitas de lamelas de grafite, que são dobradas e possuem vários defeitos estruturais. Estas lamelas são ligadas umas às outras, formando uma rede tridimensional, gerando uma vasta superfície interna, com diâmetro de poros variado. Outra característica do carvão ativado é a existência de heteroátomos, principalmente oxigênio, quimicamente ligados a átomos de carbono insaturados na matriz

carbonácea, formando os chamados grupos oxigenados superficiais. O tipo e a quantidade destes grupos variam muito de um material para outro. Já a grafite é constituída de anéis aromáticos conjugados dispostos em lamelas paralelas, possuindo uma certa cristalinidade. Esta estrutura não gera uma área superficial tão alta como dos carvões ativados. Além disso, a grafite costuma possuir uma quantidade baixa de grupos oxigenados superficiais, devido à baixa ocorrência de átomos de carbono insaturados.

O presente trabalho pretende contribuir para um melhor entendimento das características dos materiais carbonáceos, enfatizando a influência da origem do material e do tipo de tratamento a qual ele é submetido nas propriedades finais do mesmo, principalmente a sua textura e o número e tipo de grupos oxigenados superficiais.

Experimental

Materiais originais e tratamentos

Foram empregados dois tipos de carvões (CARBOMAFRA S.A., Paraná, Brasil), obtidos a partir de matérias primas vegetais, denominados amostra VP e VG. Uma amostra de grafite (denominada GR) de alta área superficial também foi utilizada (LONZA, HSAG II). A amostra de carvão VP sofreu dois tipos de tratamentos, a saber:

a) Tratamento térmico de queima controlada, sob fluxo de mistura 5%O₂/N₂, a uma vazão de 30ml min⁻¹, na temperatura final de 773 K, por 1 hora (amostra VPQ);

b) Tratamento com HCl 0,5 M (20ml g⁻¹), na temperatura de refluxo, por 6 horas, seguido de filtração e lavagem até pH neutro (amostra VPC);

c) Tratamento com HNO₃ 0,5 M (20ml g⁻¹), na temperatura de refluxo, por 6 horas, seguido de filtração e lavagem até pH neutro (amostra VPN).

Adsorção de N₂

Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K foram obtidas em um aparelho de volumetria (ASAP 2010, MICROMERITICS) / apropriado para amostras microporosas. As amostras sofriram um processo de secagem com patamares de aquecimento a 423, 473 e 523 K, por 1, 2 e 3 horas, respectivamente, seguida de um resfriamento até a temperatura do experimento (77 K). A faixa de pressão relativa da isoterma variou de p/p₀=10⁻⁶ a p/p₀=1. O método BET [2] foi utilizado para determinar a área superficial total. Já o método de Dubinin-Radushkevich [3] foi utilizado para determinar o volume e a área microporosa, enquanto o método BJH [4] foi aplicado para determinar o volume e a área mesoporosa.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no equipamento System 2000 FTIR, da PERKIN ELMER. A

amostra carbonácea sofria uma diluição com KBr espectroscópico de 1:300, a fim de absorver menos intensidade de radiação. Após a diluição, o material era prensado e seco em estufa a 500 K por 30 min, sendo imediatamente colocado em um dessecador até a sua colocação no porta-amostras do equipamento. Foram realizadas 50 varreduras, com uma resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, subtraindo-se do espectro obtido o espectro de KBr seco.

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Análises de XPS foram realizadas no equipamento PERKIN ELMER modelo 1257, com tubo de raios-X de radiação AlKα (1486,6 eV), com energia de passagem de 46,95 eV e pressão base na câmara de 3x10⁻⁸ Torr. As amostras foram analisadas em seu estado natural (sem tratamento prévio). Foram analisadas regiões do O1s, e C1s, todas elas com 0,1 eV por passo. A quantificação da relação de intensidades entre o pico de O1s e C1s (I_O/I_C) foi feita integrando-se os sinais nas respectivas regiões e utilizando-se fatores de sensibilidade fornecidos pelo fabricante do equipamento.

Termodesorção Programada em fluxo de He (TPDHe)

Foi introduzido cerca de 0,2 g de material em um micro-reator de quartzo, o qual foi acoplado a um equipamento para análise de TPR/TPD da MICROMERITICS, modelo 2900. A amostra sofreu um pré-tratamento de secagem sob fluxo de hélio até a temperatura de 423 K, permanecendo nesta por 1 hora. Posteriormente o sistema foi resfriado para temperatura ambiente e iniciou-se o TPD de Hélio, sob fluxo de hélio de 60 ml min⁻¹, com a taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹ da temperatura ambiente até 1273 K. Os gases efluentes eram introduzidos em um espectrômetro de massas (QMS, BALZERS). Vários fragmentos foram monitorados, sendo que H₂, CH₄, CO e CO₂ foram calibrados previamente, de forma a obter uma análise quantitativa dos gases desorvidos a partir de fragmentos característicos. O sinal do fragmento m/e=28 produzido pelo CO₂ foi descontado do total do fragmento, de forma a obter a quantidade de CO produzida.

Resultados e Discussão

Análise Textural

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades texturais das amostras carbonáceas. A amostra de grafite apresentou uma isoterma característica de materiais microporosos, não podendo se aplicar a metodologia BJH para propriedades mesoporosas. Pode-se observar baixos valores de área superficial da amostra GR comparada com as amostras de carvão. A literatura [5] reporta a grafite como um material microporoso com certo grau de cristalinidade, com uma estrutura formada por microcristalitos aromáticos, que formam microporos em forma de fendas entre as camadas de grafite. Tal estrutura

[†] Endereço atual: CCFT/UNIT, Av. Murilo Dantas, 300 – Farolândia – Aracaju-SE 49032-490

e-mail:aldramos@ig.com.br

não forma uma vasta rede porosa como no carvão ativado, resultando em valores inferiores de área superficial.

Tabela 1. Propriedades texturais das amostras de carvão ativado e grafite.

Amostras	%micro			
	S_{BET} (m^2/g)	S_{D-R} (m^2/g)	$S_{B/H}$ (m^2/g)	V_{D-R} ($V_{D-R}+V_{B/H}$)
GR	78	111	-	-
VG	845	996	270	58,1
VP	664	755	355	38,6
VPQ	651	747	326	39,9
VPC	646	760	336	38,9
VPN	599	703	320	40,1

Quanto às amostras de carvão ativado originais, a maior mesoporosidade da amostra VP é bastante clara, tanto pelo valor mais alto de $S_{B/H}$ quanto pela menor percentagem de microporos. O tratamento de queima não introduziu grandes mudanças na estrutura porosa da amostra VP, assim como o tratamento com HCl. Albers et al. [6] também observaram que o tratamento de amostras de carvão ativado com HCl 2M praticamente não alterou a porosidade da amostra original. Já o tratamento com HNO_3 apresentou perdas de cerca de 10% de área superficial e no volume de poros e um ligeiro aumento na percentagem de microporos. Gil et al. [7] verificaram uma perda contínua de propriedades texturais ao submeter amostras de carvão vegetal ativado à tratamento com HNO_3 concentrado em diferentes temperaturas (de ambiente à temperatura de refluxo). Tal fato foi atribuído à fixação de grupos oxigenados superficiais na entrada dos meso e macroporos, limitando a acessibilidade e diminuindo o tamanho dos poros, desenvolvendo uma microporosidade. A mesma hipótese pode ser utilizada para explicar os nossos resultados.

Espectroscopia de Infravermelho

Esta técnica tem sido bastante utilizada na literatura para caracterizar a estrutura complexa do carvão. Embora existam algumas bandas de interesse, como entre 3600-3200 cm^{-1} (hidroxilas), a principal delas é entre 2000 e 1000 cm^{-1} , envolvendo, na maioria das vezes, ligações com átomos de oxigênio. A região das hidroxilas teria uma interferência da água adsorvida no carvão e no KBr.

A Figura 1 mostra os espectros de algumas amostras de materiais carbonáceos. Pode-se distinguir quatro regiões

características: uma banda a 1712 cm^{-1} , presente apenas na amostra VPN; uma banda larga, entre 1650 e 1450 cm^{-1} ; uma banda estreita a 1385 cm^{-1} , também presente apenas na amostra VPN; e uma banda larga, entre 1350 e 100 cm^{-1} . A banda entre 1750 e 1700 cm^{-1} é geralmente atribuída à frequência de estiramento da carbonila de ácidos carboxílicos [8-11], ésteres [10], lactonas [8,9,12] e anidridos carboxílicos [10,12]. Todos estes grupamentos possuem uma certa acidez.

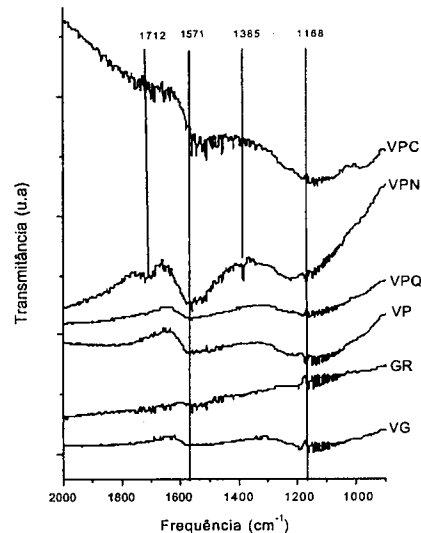


Figura 1. Espectros de infravermelho de algumas amostras de materiais carbonáceos

A banda larga entre 1650 e 1450 cm^{-1} provavelmente é uma sobreposição de bandas, podendo corresponder à vibração de estiramento do anel aromático [9-11] ou da carbonila de ânions carboxílicos (COO^-) e de estruturas quinônicas [9,11-12]. A banda a 1385 cm^{-1} , não muito comum na literatura, provavelmente está relacionada com o estiramento da ligação do carbono fenílico ao nitrogênio ($C=N$) ou do grupo nitro (NO_2) do anel aromático, visto que tal banda foi vista somente para a amostra VPN. Já a banda a 1350-1000 cm^{-1} não pode ser descrita em termos de vibrações simples de grupos funcionais específicos, tendo, na verdade, um caráter misto bastante complexo [10].

Pode-se notar que a amostra de grafite possui menor número de grupos oxigenados superficiais que as amostras de carvão, fato já esperado, dado à baixa ocorrência de átomos de carbono insaturados nesta estrutura. Entre as amostras de carvão, nota-se muito pouca diferença entre as amostras originais e as tratadas com HCl e por tratamento de queima. A amostra VPC

apresentou um espectro de maior inclinação, mas as bandas não foram mais intensas. O único tratamento que claramente mostrou uma intensificação de todas as bandas foi o tratamento com HNO_3 , indicando uma quantidade muito maior de grupos oxigenados superficiais nesta amostra. Foram geradas inclusive novas bandas (1712, 1385 cm^{-1}), provavelmente relacionadas à grupos carboxílicos e grupamento NO_2 ligado ao anel aromático, respectivamente. Tal resultado comprova a afirmação de Figueiredo et al. [12] que esta técnica seria efetiva apenas para amostras altamente oxidadas.

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Esta técnica tem a grande utilidade de estimar a composição química das camadas mais superficiais do material. No caso em questão, pretende-se inferir o grau de oxidação da superfície através da relação I_O/I_C , obtendo-se uma estimativa da quantidade de grupos oxigenados superficiais da amostra. Figueiredo et al. [12] afirmaram que a natureza destes grupos também poderia ser estimada, através da desconvolução do pico de O1s. As energias de ligação do O1s presente nestes grupos, proposta pelos autores, encontra-se na Tabela 2. Anidrido e lactona possuem dois átomos de oxigênio, sendo que cada um possui uma energia de ligação diferente.

A Tabela 3 mostra a relação de intensidade I_O/I_C de todas as amostras, além da energia de ligação do O1s. Nota-se, com clareza, que a amostra GR possui menos oxigênio na superfície, confirmando os resultados de infravermelho de baixa quantidade de grupos oxigenados superficiais nesta amostra. As amostras originais de carvão mostraram teores similares de oxigênio superficial. Quanto aos tratamentos da amostra VP, o tratamento com HNO_3 aumentou sensivelmente a relação I_O/I_C (2,6 vezes), confirmando os resultados de infravermelho de que este tratamento gerou uma grande quantidade de grupos oxigenados superficiais. Esta amostra também apresentou um desvio para uma maior energia de ligação do O1s, indicando uma maior proporção de grupamentos mais ácidos (anidridos, carboxilas e lactonas), de energias de ligação mais altas [12]. As energias de ligação de todas as amostras estão mais próximas dos correspondentes aos grupamentos menos ácidos (quinona, carbonila e éter), indicando que estes grupamentos predominam na maioria das amostras. A amostra VPQ apresentou uma queda na relação I_O/I_C , indicando um menor teor de oxigênio superficial nesta amostra.

Tabela 2. Energia de ligação do O1s em alguns grupos oxigenados superficiais [12]

Energia (eV)	Grupos Oxigenados Superficiais
531,1	Quinona, carbonila
532,3	Éter, anidrido (C=O), lactona (C=O), fenol

533,3	Anidrido (C-O), lactona (C-O)
534,2	carboxila

Tabela 3. Resultados de XPS das amostras carbonáceas

Amostra	Relação intensidade I_O/I_C	Energia Ligação (eV)
GR	0,034	531,9
VG	0,056	531,7
VP	0,056	531,8
VPQ	0,046	531,8
VPC	0,050	531,8
VPN	0,146	532,3

Termodesorção Programada em Fluxo de Hélio

Esta técnica é, hoje em dia, a mais utilizada para determinar o tipo e a quantidade de grupos oxigenados superficiais. O aquecimento em fluxo de gás inerte decompõe gradualmente os grupamentos funcionais. Existe uma concordância na literatura que os grupos oxigenados mais ácidos são menos estáveis (decompõem-se em temperaturas mais baixas) e desorvem como CO_2 , enquanto os grupos menos ácidos são mais estáveis (decompõem-se em temperaturas mais altas) e desorvem como CO [9]. Alguns desorvem tanto como CO quanto como CO_2 . A temperatura de decomposição serve para identificar os grupos, enquanto a integração dos espectros permite uma quantificação dos mesmos. As Figuras 2, 3, 4, 5 e 6 mostram sinais característicos do espectrômetro de massas, enquanto a Tabela 4 traz a quantificação de gases.

No presente trabalho, além do CO e CO_2 provenientes diretamente da decomposição dos grupos oxigenados superficiais, outros gases resultantes de uma possível gaseificação do suporte foram monitorados. Pode-se notar que a produção de CO foi sempre maior que a de CO_2 (relação CO/CO_2 maior que a unidade), ambas muito maiores que a produção de CH_4 . Para todas as amostras de carvão, houve uma intensa produção de hidrogênio a partir de 900 K. Este hidrogênio provavelmente provém da estrutura da amostra carbonácea, como, por exemplo, moléculas de hidrogênio ligadas a anéis aromáticos (liberadas com o aquecimento) ou cadeias cíclicas, que podem se desidrogenar e se transformar em anéis aromáticos (reação de coqueificação).

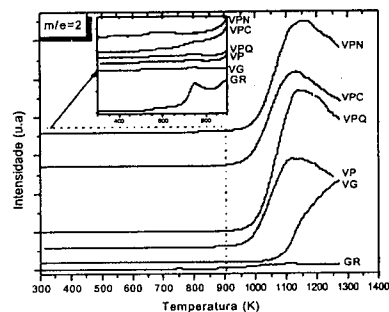


Figura 2. Sinal $m/e=2$ do TPDHe de amostras carbonáceas.

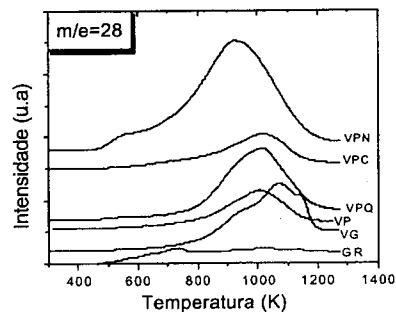


Figura 5. Sinal $m/e=28$ do TPDHe de amostras carbonáceas

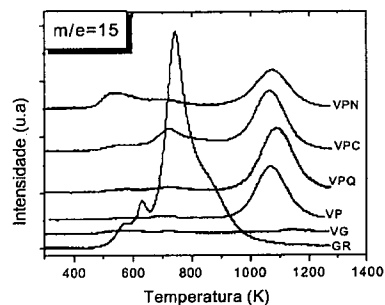


Figura 3. Sinal $m/e=15$ do TPDHe de amostras carbonáceas

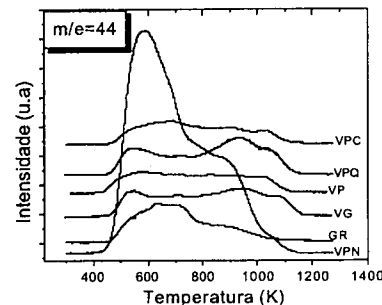


Figura 6. Sinal $m/e=44$ do TPDHe de amostras carbonáceas

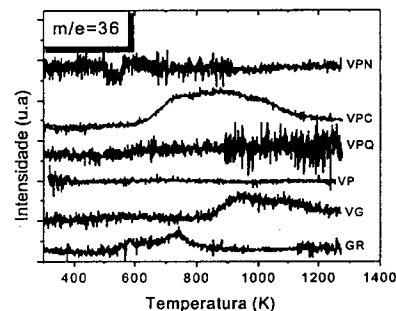


Figura 4. Sinal $m/e=36$ do TPDHe de amostras carbonáceas

Tabela 4. Quantificação dos gases produzidos durante TPD de Hélio

Amostra	Quantidade Dessorvida ($\mu\text{mol g}^{-1}$)				
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CO/CO ₂
GR	546	96,2	519	329	1,6
VG	3813	3,6	1958	310	6,3
VP	6553	26,4	1322	309	4,3
VPQ	7380	23,8	1462	306	4,8
VPC	6215	43,5	1363	295	4,6
VPN	6433	23,5	3342	1478	2,3

A amostra de grafite produziu muito menos hidrogênio que as amostras carbonáceas, o que pode ser explicado pela estrutura da grafite, compostas de anéis aromáticos condensados não passíveis de desidrogenação e com pouco hidrogênio ligado a eles. A amostra VPC produziu HCl ($m/e=36$) durante o TPD, entre 623 e 1123 K. A alta temperatura de dessorção indica que este cloro está fixado à estrutura carbonácea. Provavelmente, o tratamento com HCl gerou alguns grupos clorados e/ou oxiclорados, que seriam resistentes ao aquecimento até 623 K. Estes grupos não foram detectados no infravermelho provavelmente devido à baixa sensibilidade do método causada pela diluição com KBr.

A amostra GR apresentou um comportamento diferenciado dos demais, com a produção de gases muito maior a baixas temperaturas, principalmente CH₄, e com proporções similares. Tais resultados indicam que algumas reações de gaseificação (Ex: decomposição a vapor, metanação) ocorrem em maior intensidade nesta amostra, e que parte da quantidade de CO e CO₂ dessorvida não se relaciona à decomposição de grupos oxigenados, mas sim à reações de gaseificação.

Em relação aos sinais $m/e=28$ e $m/e=44$ relativos ao CO e CO₂, pode-se observar o comportamento já reportado na literatura que a produção de CO₂ ocorre em temperaturas mais baixas, enquanto a de CO ocorre em temperaturas mais altas. Em relação ao CO₂, o tratamento com HNO₃ causou um aumento da proporção de grupos que dessorvem a baixa temperatura, o que, segundo Figueiredo et al. [12], indicaria uma maior proporção de carboxilas em relação aos grupamentos anidrido e lactona. A dessorção de CO e CO₂ da amostra VPN foi sensivelmente maior que as demais amostras, confirmando os resultados de Infravermelho e XPS da eficiência deste tratamento na introdução de grupos oxigenados superficiais. No entanto, é bastante clara uma queda na relação CO/CO₂ com este tratamento, indicando que o mesmo aumentou muito mais a proporção dos grupamentos mais ácidos e menos estáveis. A amostra VG apresentou uma quantidade similar de grupos oxigenados superficiais, mas uma maior relação CO/CO₂, que a amostra VP, indicando uma maior proporção de grupos menos ácidos. O tratamento com HCl não causou grandes alterações no tipo e na quantidade de grupos oxigenados. A amostra VPQ apresentou uma produção um pouco maior de CO e produção semelhante de CO₂, resultando em uma maior relação CO/CO₂, indicando que este tratamento aumentou seletivamente a quantidade dos grupos que dessorvem como CO.

Conclusões

A origem do material carbonáceo e o pré-tratamento a qual o carvão foi submetido foram variáveis determinantes nas propriedades destes materiais. Foi verificado que o tratamento com HNO₃ causa uma leve queda na área superficial e no volume de poros, provavelmente devido a

fixação de grupos oxigenados superficiais na entrada dos macroporos e mesoporos. Os demais tratamentos não afetaram significativamente a estrutura porosa. Foi verificado que as propriedades texturais da grafite diferem bastante das amostras de carvão, por ser essencialmente microporosa e com baixa área superficial.

O tratamento com HNO₃ resultou em mudanças mais acentuadas nas propriedades superficiais do carvão, com a geração de muitos grupos oxigenados superficiais, mas em sua maioria de caráter mais ácido e de baixa estabilidade, além da geração de grupos superficiais NO. O tratamento com HCl gerou espécies oxiclорadas na superfície, que só se decompõem em temperaturas acima das usuais de redução do suporte. Já o tratamento térmico representou pequenas mudanças na quantidade de grupos oxigenados superficiais, aumentando seletivamente a proporção de grupos oxigenados mais estáveis. A amostra de carvão mais microporosa mostrou possuir uma quantidade similar de grupos oxigenados superficiais, mas de maior estabilidade. Já a amostra de grafite mostrou possuir uma quantidade de grupos oxigenados superficiais reduzida, promovendo reações de gaseificação a baixas temperaturas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, pelo suporte financeiro, e à Carbomafra, por gentilmente ceder as amostras de carvão.

Referências Bibliográficas

1. L. R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, v. 25, Marcel Dekker, New York, 1997.
2. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.
3. M. M. Dubinin, *J. Coll. Interf. Sci.* 1967, 23, 487.
4. E. P. Barret, L. S. Jayner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
5. C.L. Mantel, *Carbon and Graphite Handbook*, 1st ed, Interscience Publishers, New York, 1968.
6. P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold et al., *J. Catalysis* 1999, 181, 145.
7. A. Gil, P. Grange, *Mic. Materials* 1997, 12, 51.
8. G. de la Puente, A. Centeno, A. Gil et al., *J. Coll. Interf. Sci.* 1998, 202, 155.
9. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso et al., *J. Catalysis* 1989, 115, 98.
10. P. C. Painter, R. W. Snyder, M. Starsinc et al., *Appl. Spectroscopy* 1981, 35, 475.
11. D. J. Suh, T. J. Park, S. K. Ihm, *Carbon* 1993, 31, 427.
12. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas et al., *Carbon* 1999, 37, 1379.

Isomerização e Hidrogenação do β -pineno sobre Catalisador de Paládio Suportado em Carvão Ativo

Antoninho Valentini*, Luiz Fernando Dias Probst

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
e-mail: valenti@qmc.ufsc.br

Resumo - Abstract

As reações de isomerização e hidrogenação do β -pineno foram estudadas utilizando-se catalisador de Pd suportado em carvão ativo. Os principais produtos obtidos na reação de isomerização foram α -pineno, dipenteno e canfeno. O emprego de baixas frações de H_2 na mistura reacional apresentou melhores resultados quanto à atividade catalítica e à seletividade para α -pineno. Na reação de hidrogenação, os resultados mostraram que a seletividade para cis-pinano aumentou com o decréscimo da temperatura.

The β -pinene isomerization and hydrogenation reactions were studied in Pd catalyst supported on active carbon. α -Pinene, dipentene and camphene were the main products in the isomerization reaction. Greater catalytic activity and α -pinene selectivity were reached with the small H_2 fraction presence in the reaction mixture. In the hydrogenation reaction the results showed that cis-pinane selectivity increased with temperature decreasing.

Introdução

Na obtenção de produtos empregados na indústria farmacêutica e em perfumarias [1-3] os monoterpênicos, α e β -pineno são importantes compostos de partida. Ambos são extraídos do óleo de turpentina, e devido a dificuldade de obtenção de ambos com alto grau de pureza, a isomerização catalítica tem despertado interesse de pesquisadores [4-9].

Entre os importantes produtos obtidos a partir de α - e β -pineno, encontram-se canfeno e cis-pinano. O canfeno obtido através de isomerização, é um intermediário utilizado na produção de cânfora, perfumes, medicamentos e inseticidas [2, 10]. O cis-pinano produzido por intermédio da hidrogenação de α - e β -pineno, possui sua principal aplicação na síntese do linalol [11].

O interesse na hidrogenação estereoseletivo de α -pineno para cis-pinano é demonstrado em 1977 por Canova [12], onde através da desativação parcial do catalisador, obteve melhor seletividade. Recentemente, Semikolenov [11] expressou que através de controle térmico reacional obteve melhor seletividade para cis-pinano.

Reações de isomerização em geral são promovidas por catalisadores contendo sítios ácidos e/ou básicos. Com o objetivo de estudar a influência do sítio metálico na

reação de migração da dupla ligação, em particular do β -pineno, no presente trabalho utilizou-se o catalisador de paládio suportado em carvão ativo (Pd/C).

Experimental

O catalisador Pd/C a 5%, produto comercial (E 196 NN, Degussa), foi utilizado para o teste reacional. A ativação da amostra foi efetuada *in situ*, com fluxo de hidrogênio de 30 ml/min na temperatura de 350 °C durante 4 h, sendo que após este período o gás hidrogênio foi substituído pelo nitrogênio na mesma temperatura de ativação.

Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa, num reator diferencial contínuo confeccionado em vidro. As vazões de nitrogênio e hidrogênio foram controladas por rotâmetros, e a injeção do terpeno foi efetuada através da passagem do gás pela amostra que encontrava-se em saturador, com temperatura constante (32 °C). A amostra de β -pineno utilizada possui grau de pureza acima de 99% (Fluka). Análise dos produtos foi realizada através de cromatografia gasosa; cromatógrafo SHIMADZU GC-14B, coluna CBP1, detetor de ionização de chama; o qual estava acoplado a linha reacional através de válvula de injeção manual. Os valores de conversão foram adquiridos após o sistema atingir o estado estacionário, em condições isotérmicas.

Resultados e Discussão

Reação de isomerização

Os produtos de isomerização de β -pineno utilizando N_2 como gás de arraste foram α -pineno, dipenteno, canfeno, entre outros em menor proporção (< 2%) Figura 1. É observado um rápido decréscimo na conversão do β -pineno com o tempo reacional, decaindo em 50% no intervalo de 1,5 horas, atingindo um valor constante próximo de 5% em aproximadamente 6 horas. A queda de conversão de β -pineno é acompanhada pela queda de seletividade de α -pineno, a qual atinge valor próximo de 60%. Por outro lado tem-se um acréscimo para dipenteno, próximo de 30% e canfeno com 10%.

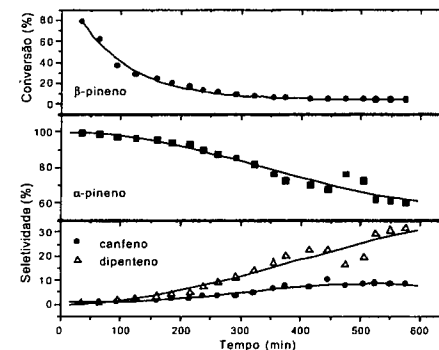


Figura 1. Conversão de β -pineno e seletividade para os produtos de isomerização, em função do tempo de reação; N_2 (T reacional = 40 °C, fator tempo = 26 gh/mol).

Ao efetuar o teste de isomerização de β -pineno utilizando N_2 como gás de arraste, inicialmente (até 60 minutos) foram observados produtos de hidrogenação em baixa proporção, não sendo detectados após o terceiro ponto experimental. Tal presença de H_2 na mistura reacional deve-se provavelmente a baixa fração que ficou adsorvida no material catalítico devido a não completa eliminação de H_2 após a ativação.

A elevada seletividade para α -pineno e conversão de β -pineno observada no início da reação e o rápido decréscimo de ambas, nos sugere uma simples queda de atividade e seletividade catalítica ou que tal reação é favorecida pela presença de baixas frações de H_2 na mistura reacional.

Efeito do hidrogênio na mistura reacional

Após o teste de isomerização catalítica utilizando N_2 como gás de arraste reacional, foi mantida a mesma

velocidade espacial e passou-se a modificar a composição do gás de arraste através do acréscimo de H_2 na mistura (sem reativação do catalisador). Conforme expressa a Figura 2, foi observada novamente elevada conversão de β -pineno e seletividade para α -pineno.

Maior seletividade para α -pineno foi observada em baixas frações de H_2 [$X_{H_2} = H_2/(H_2+N_2)$], sendo ele o principal produto obtido, não foram detectadas as presenças de canfeno e dipenteno. Com o aumento da fração de H_2 na mistura reacional, observa-se a crescente presença de produtos de hidrogenação cis e trans pinano. Os resultados expressos indicam que a cinética de isomerização catalítica de β -pineno para α -pineno é grandemente favorecida pela presença de baixas frações de H_2 na mistura reacional, promovendo a migração da dupla ligação, esquema 1:

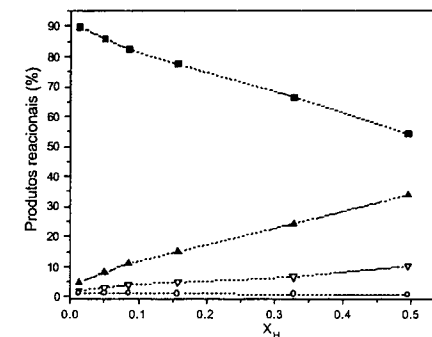
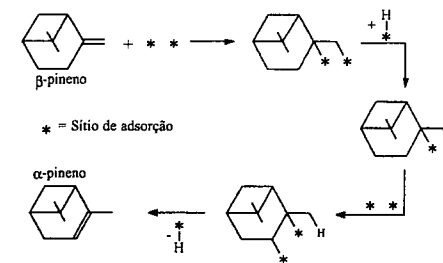


Figura 2. Influência da fração de H_2 na reação de isomerização de β -pineno: ■ α -pineno, ▲ cis-pinano, ▽ trans-pinano, ○ β -pineno. (T reacional = 40 °C, fator tempo = 26 gh/mol).



Esquema 1: Caminho reacional para a reação de isomerização do β -pineno para α -pineno catalisada por sítios metálicos [13].

Resultados similares não são observados em literatura aberta, sendo ainda que trabalhos envolvendo reações de

hidrogenação e isomerização de α - e β -pineno são em sua quase totalidade conduzidas em meio líquido [11, 14-17].

Reação de hidrogenação

A influência do tempo de contato na reação de hidrogenação do β -pineno é representada na Figura 3. Para efetuar este teste reacional, o gás de arraste foi composto apenas de H_2 e não da mistura ($H_2 + N_2$). Os produtos encontrados foram cis e trans-pinano, sendo que ambos podem ter origem tanto na hidrogenação de β -pineno quanto da hidrogenação de seu isômero α -pineno. A variação do fator tempo entre 15 e 24 gh/mol não afetou a seletividade de trans-pinano, ao passo que a seletividade de α -pineno sofre um aumento de 10% com o decréscimo do tempo de contato, sendo que a seletividade de cis-pinano decai 8%.

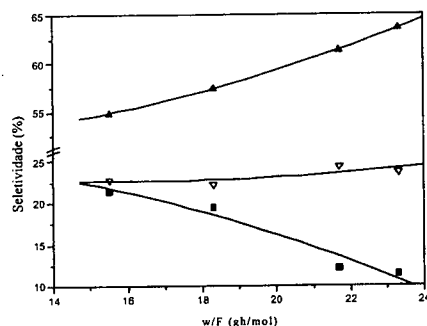
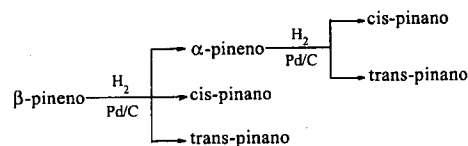


Figura 3. Influência do fator tempo nos produtos de hidrogenação; T = 40 °C; ■ α -pineno, ▲ cis-pinano, ▼ trans-pinano.

Na reação de hidrogenação de β -pineno sobre Pd/C sob pressão atmosférica, o principal produto observado foi o cis-pinano, concordando com publicações envolvendo a mesma reação [11, 14, 15] porém com o emprego de diferentes catalisadores, e diferentes valores obtidos para a seletividade.



Esquema 2: Possíveis reações conforme produtos observados.

A seletividade dos produtos na reação de hidrogenação do β -pineno é afetada significativamente pelo tempo de contato. Sendo o α -pineno um produto de isomerização, e sua hidrogenação produzir também cis- e trans-pinano

com o aumento do tempo de contato tem-se a diminuição de sua seletividade, com o acréscimo de cis- e trans-pinano através da hidrogenação direta de β -pineno ou da hidrogenação do α -pineno formado, (Esquema 2).

A diminuição do tempo de contato na reação de hidrogenação (utilizando H_2 como gás de arraste) produz o mesmo efeito do decréscimo da fração de H_2 (utilizando $H_2 + N_2$) como gás de arraste na mistura reacional. Com a menor presença de hidrogênio adsorvido no catalisador, estes átomos de hidrogênio adsorvidos atuam como promotores para a reação de migração da dupla ligação (Esquema 1).

Efeito da temperatura

O teste catalítico para análise da razão dos produtos de hidrogenação, cis- e trans-pinano, em função da temperatura reacional, foi realizado em condições que asseguraram a total hidrogenação do reagente, sem o surgimento de produtos de isomerização (α -pineno).

Com o aumento da temperatura durante a reação de hidrogenação do β -pineno, obteve-se uma variação significativa na formação dos produtos de hidrogenação cis- e trans-pinano, como observado na Figura 4, sendo a forma cis favorecida em temperaturas inferiores. A partir de 150 °C foi observada uma inversão na relação cis/trans. Em temperaturas acima de 190 °C ocorre o aparecimento de produtos de isomerização (α -pineno, canfeno, dipenteno, entre outros), isomerização devida à elevada temperatura, ou isomerização térmica. Tais reações não ocorrem na ausência do catalisador até 250 °C.

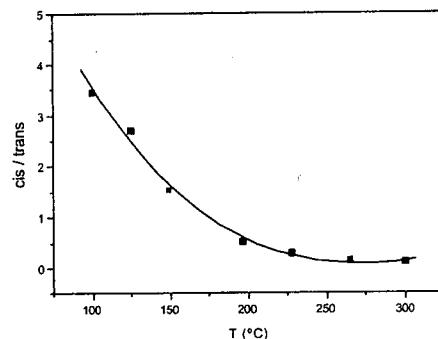


Figura 4. Razão cis-pinano/trans-pinano em função da temperatura reacional. (Fluxo de $H_2 = 40$ ml/min).

Com isso é possível realizar-se um controle da razão cis/trans pinano através da temperatura reacional, alcançando-se elevados valores para cis-pinano, reagente preferencial para a síntese do linalol [2].

Conclusões

Na reação de isomerização catalítica de β -pineno, a seletividade para α -pineno pode ser substancialmente acrescida com o emprego de baixas frações de H_2 na mistura reacional. O emprego de um catalisador metal suportado (Pd/C), mostrou ser um método eficiente na obtenção de elevada conversão e seletividade na reação de isomerização. Determinou-se que a seletividade para o produto de hidrogenação cis-pinano pode ser aumentada com o decréscimo da temperatura reacional e o aumento do tempo de contato.

Agradecimentos

FUNCITEC - Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de SC.

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Referências Bibliográficas

- Derfer, J. M.; *Tappi Journal* 1963, 46(9), 513.
- Kirk, R. E., and D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 22, John Wiley & Sons, New York, 1983, pp. 709-762.

- Craveiro, A. A.; Machado, M. I. L.; *Ciência Hoje*, 1986, v 4, no 23, 54.
- John M. Derfer, Carl Bordenca, U.S. Patent 32,700,75, 1966.
- Min, Y.; Zhang, B.; Cao, Y.; *Synthesis* 1982, 875.
- Brown, H. C.; Joshi, N. N.; *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4059.
- Krishnasamy, V.; Ratnasamy, P.; *J. Indian Chem. Soc.* 1982, LIX, 1151.
- Allahverdiev, A. I.; Irandoust, S.; Murzin, D. Y.; *J. of Catalysis*. 1999, 185, 352.
- Allahverdiev, A. I.; Irandoust, S.; Andersson, B.; Murzin, D. Y.; *Appl. Catalysis A: G*. 2000, 198, 197.
- Gscheidmeier et al, U.S. Patent 5,826,202, 1998.
- Semikolenov, V. A.; Ilyna, I. I.; Simakova, I. L.; *Appl. Catalysis A: G*. 2001, 211, 91.
- Levy A. Canova, U. S. Patent 40,188,42, 1977.
- Pines, Herman, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon conversions*, Academic Press, Inc. New York, 1981.
- Ko, S-H and Chou, T-C; *The Canadian J. of Chem. Eng.* 1994, 72, 862.
- Ko, S-H; Chou, T-C and Yang, T-J; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 457.
- Breen, C.; Watson, R.; Madejová, J.; Kormadel, P. and Klapayta, Z.; *Langmuir* 1997, 13, 6473.
- Gainsford, G. J.; Hosie, C. F. and Weston, R. J.; *Appl. Catalysis A: G*. 2001, 209, 269.

Caracterização da acidez do H₃PW₁₂O₄₀ suportado em sílica gel.

José A. Dias*, Mônica P. de Souza, Antonio Thyrso C. P. de Souza, Ednéia Caliman.

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04478, 70919-970, Brasília-DF
e-mail: jdias@unb.com.br

Resumo - Abstract

O catalisador H₃PW₁₂O₄₀ (H₃PW) suportado em sílica gel foi caracterizado usando o método Cal-ad (calorimetria e adsorção em fase líquida). A obtenção de dados termodinâmicos com este método permite determinar a força e a quantidade dos diferentes sítios ácidos presentes. Em comparação com o ácido livre, os sítios ácidos presentes no SiO₂-H₃PW suportado são bem mais fracos, indicando a forte interação do H₃PW com o suporte. No entanto, o aumento da quantidade total de prótons (sítios) titulados indica a boa dispersão do ácido no SiO₂. Devido à baixa área superficial do H₃PW, sua dispersão na sílica aumenta consideravelmente a exposição destes prótons na superfície, e portanto a sua potencial utilização como catalisador heterogêneo. Dois tipos de sítios ácidos foram propostos pelos resultados do método Cal-ad, sendo que o mais forte possui a natureza de um ácido de Brønsted, confirmado pelo aparecimento das bandas características do íon piridínio no espectro de FTIR.

Supported H₃PW₁₂O₄₀ (H₃PW) on silica gel has been characterized using Cal-ad method (calorimetry and adsorption in liquid phase). Thermodynamic data obtained by this method allow determining strength and amount of acid sites present in the solid. In comparison with the free acid, the acid sites present in the supported SiO₂-H₃PW are weaker, indicating the strong interaction of H₃PW with the support. However, the increased amount of total titrated protons (sites) indicates good dispersion of the acid on SiO₂. Because of the low surface area of H₃PW, its dispersion on silica considerably expose their protons on the surface, and thus its potential use as heterogeneous catalyst. Two types of acid sites were proposed by the Cal-ad results. The strongest is a Brønsted acid type, confirmed by the characteristic bands of pyridinium ion on the FTIR spectra.

Introdução

Heteropoliácidos (HPAs) contendo a estrutura de Keggin (Figura 1) têm sido amplamente estudados devido a suas propriedades ácidas e oxidantes [1]. A acidez diferenciada e relativamente alta estabilidade térmica destes compostos permitem seu uso em diversas reações catalisadas por ácidos, em sistemas homogêneos e heterogêneos (líquido-sólido e gás-sólido). Tem-se demonstrado que HPAs são muito mais eficientes em catálise ácida do que ácidos protônicos minerais e orgânicos (e.g., ácidos sulfúrico e p-toluenosulfônico [2]).

HPAs têm sido suportados em diferentes matrizes para aumentar sua área superficial a fim de se achar um melhor catalisador para reações envolvendo moléculas não-polares. É conhecido que estes compostos podem absorver moléculas polares no interior da sua estrutura, conduzindo a um tipo de catálise chamada de fase pseudolíquida. Moléculas não-polares reagem somente na

superfície ou entre camadas superficiais dos cristais [3]. Como a área dos HPAs é normalmente muito pequena, pode-se aumentá-la suportando o ácido em uma matriz com elevada área superficial. Sílica gel é um dos suportes frequentemente usado para HPAs. Um dos HPAs suportados em sílica que tem sido bastante estudado é o H₃PW₁₂O₄₀ (abreviado aqui para H₃PW). O SiO₂-H₃PW suportado foi caracterizado por TPD [4], microcalorimetria com absorção de amônia [5, 6], e NMR [7, 8]. De acordo com a TPD de amônia [4], a força do catalisador SiO₂-H₃PW é independente da quantidade de heteropoliácido, mas a acidez total aumenta com o teor de H₃PW. TPD [4] e microcalorimetria [5, 6] com NH₃ indicam que H₃PW suportado em SiO₂ é mais fraco que o ácido puro. A natureza da interação entre H₃PW e SiO₂ foi elucidada por ¹H e ³¹P MAS NMR. Nenhuma diferença no espectro de SiO₂ e do SiO₂-H₃PW suportado é observada acima de 50% de massa de H₃PW, exceto que a intensidade da linha Si-OH cai tanto quanto a quantidade de H₃PW aumenta

[7]. Concluiu-se que a concentração abaixo de 50% de H₃PW sobre SiO₂ o ambiente químico do próton é diferente do existente no H₃PW cristalino. Isto também é confirmado pelo deslocamento do pico no espectro de ³¹P NMR para 3-20% de massa de H₃PW suportado em sílica [7, 8]. A interação de SiO₂ com H₃PW é atribuída à formação de espécies (≡SiOH₂⁺)(H₃PW₁₂O₄₀) [8]. Em concentrações acima de 20% de massa de H₃PW suportado, as espécies da superfície são isoladas, enquanto que em quantidades superiores a 50%, cristais de H₃PW livres são formados na superfície da sílica [7]. Várias formas de poliânions são observadas na superfície da sílica usando-se Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Moléculas isoladas ou aglomeradas com tamanhos entre 50 e 500 Å são identificadas [8].

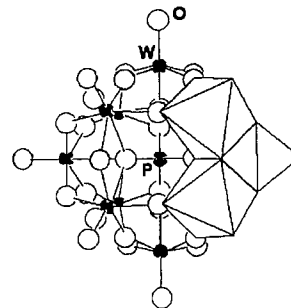


Figura 1 - Estrutura de Keggin do Heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a acidez do H₃PW suportado em sílica por calorimetria e adsorção (Cal-ad). O método Cal-ad determina o número de sítios (n_i), constantes de equilíbrio (K_i) e entalpias (ΔH_i) para diferentes sítios ácidos presentes neste sólido, o que não é obtido por poderosos métodos como microcalorimetria e TPD de amônia. Comparações com os resultados do H₃PW livre são discutidas. Difração de raios-X e espectrometria de infravermelho foram usados para identificação da fase cristalina do ácido sobre o suporte.

Experimental

Materiais e preparação do H₃PW suportado em sílica

Análise elementar e termogravimétrica (TG) do H₃PW (Aldrich) revelaram 16 mols de água por mol de H₃PW. Ciclohexano (Fisher) foi purificado por secagem sobre peneira molecular 4 Å por 24 horas, e em seguida destilado sobre P₂O₅. Piridina (Fisher) foi destilada sobre CaH₂. As amostras secas foram armazenadas em um recipiente com peneira molecular 4 Å. O suporte foi sílica gel Davisil® grade 62 (Aldrich), com partículas de 60-200 mesh e área superficial de 300 m² g⁻¹. Soluções aquosas de H₃PW em

HCl 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas usando-se diferentes concentrações de H₃PW de acordo com a porcentagem em massa desejada. O suporte foi adicionado a um volume de solução necessária para formar uma suspensão. A suspensão foi agitada e evaporada em banho de óleo a 80°C até a secura. As amostras de H₃PW suportado foram secas sob vácuo a 200°C por 6 horas.

Medidas de FTIR, Calorimetria e Adsorção

Um espectrofotômetro de UV-Vis (Beckman DU-650) e uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de comprimento foram empregados para o experimento de adsorção. Espectros de infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro de FTIR Bomem MB-100 em pastilhas de KBr. Os dados de difração de raios-X foram obtidos com um difratômetro Rigaku D/Max-2A/C com radiação de CuKα 40Kv e 20 mA.

No experimento de calorimetria as amostras foram pesadas (1,0 g) e transferidas para uma célula calorimétrica isolada contendo uma barra de agitação. Para cada titulação, 100 mL de ciclohexano foram adicionados à célula. Uma seringa calibrada, preenchida com uma solução de piridina 0,1 mol L⁻¹ foi inserida na célula junto com um termistor e um aquecedor. Todas as operações foram executadas em uma câmara inerte. O termistor e o aquecedor foram conectados através de uma interface a um computador. Após cada adição o calor liberado na reação da base com a amostra era medido. Cada titulação foi repetida três vezes. Detalhes sobre o calorímetro podem ser obtidos na referência [9].

Os experimentos de adsorção foram efetuados usando-se 1,0 g de sólido, pesado dentro de uma câmara inerte e adicionado a um frasco com três bocas de fundo redondo contendo 100 mL de ciclohexano. Após cada adição de base, 3 minutos eram esperados para o equilíbrio ser alcançado. Em seguida uma alíquota de 1,0 mL era removida do frasco e colocada na cubeta. Um mililitro de ciclohexano era adicionado de volta ao frasco para manter o volume constante. A absorbância da piridina foi medida em 251 nm para determinar sua concentração em solução no equilíbrio. Já que a quantidade de piridina adicionada era conhecida, a quantidade de base adsorvida pelo sólido foi calculada por diferença. Cada experimento foi repetido três vezes.

A análise do Cal-ad é baseada na resolução simultânea de dados dos experimentos de calorimetria e adsorção [9-12]. O modelo emprega múltiplos sítios no equilíbrio para os diferentes tipos presentes no sólido ácido. Uma equação do tipo Langmuir é somada sobre todos os sítios do sólido, de acordo com a expressão:

$$h/g = \sum n_i K_i [B]/1 + K_i [B] \Delta H_i$$

onde *h* é a soma do calor liberado (cal) obtido na titulação calorimétrica, *g* é a massa do sólido (g), *[B]* é a concentração de base em solução no equilíbrio (mol L⁻¹),

n_i é o número de cada sítio diferente (mol g^{-1}), K_i é a constante de equilíbrio para cada sítio ($\text{mol}^{-1} \text{L}$), e ΔH_i é a entalpia da reação para cada sítio do sólido (kcal mol^{-1}).

Uma rotina simplex é usada para calcular os parâmetros. Maiores detalhes sobre a metodologia dos cálculos podem ser encontrados na literatura [9-13].

Resultados e Discussão

Titulações calorimétricas com piridina foram realizadas em H_3PW suportado em sílica com diferentes quantidades do HPAs (7 – 25% de H_3PW em massa). Os resultados da entalpia média (ΔH_M) calculados tomando-se a piridina como reagente limitante estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados das titulações calorimétricas do $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ suportado com piridina ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Massa% H_3PW	mmol $\text{H}_3\text{PW g}^{-1}$ do sólido	mmol $\text{H}^+ \text{g}^{-1}$ do sólido ^a	ΔH_M (kcal mol^{-1}) ^b
24,5	0,084	0,252	27
19,5	0,068	0,204	26
15,3	0,053	0,159	24
7,6	0,026	0,078	21

a. Valor baseado na quantidade de H_3PW .

b. A entalpia média é baseada nas primeiras duas ou três adições de piridina na titulação calorimétrica. Para transformar em kJ mol^{-1} , multiplicar por 4,184.

Estes resultados, embora semi-quantitativos, mostram que a interação de H_3PW com SiO_2 é forte ($\Delta H_M \sim -26 \text{ kcal mol}^{-1}$), comparativamente ao SiO_2 puro ($\Delta H_i \sim -12,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ [9]) e praticamente independente do conteúdo do heteropoliácido nos limites de 15-25% em massa de H_3PW . O suporte com cerca de 8% de H_3PW forneceu a menor entalpia ($\Delta H_M \sim -21 \text{ kcal mol}^{-1}$). O nível de cobertura para produzir uma monocamada em SiO_2 com uma área superficial de $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ é de aproximadamente 26% de H_3PW . Baseado nestas observações, uma análise completa de calorimetria e adsorção (Cal-ad) foi realizada no catalisador $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ suportado (24,5%). As isotermas de Cal-ad de suas reações com piridina em ciclohexano são mostradas na Figura 2.

Os dados de Cal-ad foram analisados assumindo-se a presença de dois e três sítios. O ajuste para três sítios fornece um resultado sem sentido físico para o sítio 3 com alto desvio padrão para os parâmetros. O ajuste para 2 sítios possui melhor desvio padrão para os parâmetros e a soma dos quadrados dos resíduos é da mesma ordem de grandeza que o erro experimental. A Tabela 2 reporta os parâmetros termodinâmicos obtidos para a interação de H_3PW suportado em sílica com piridina.

A força de interação da piridina com o sítio 1, o mais forte, ($\Delta H_1 = -27,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) é menor que a do H_3PW puro ($\Delta H_1 = -32,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) mas o número de sítios é ligeiramente maior ($0,10 \text{ mmol g}^{-1}$) para H_3PW suportado

em sílica em comparação ao ácido livre ($0,08 \text{ mmol g}^{-1}$) [13]. Para o segundo sítio a entalpia (ΔH_2) é de $-10,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ e o número de sítios (n_2) é de $0,31 \text{ mmol g}^{-1}$, ao passo que o H_3PW livre apresenta $\Delta H_2 = -19,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ com $n_2 = 0,16 \text{ mmol g}^{-1}$. No entanto, no sólido suportado, do total de prótons disponíveis ($0,225 \text{ mmol g}^{-1}$) cerca de 45% corresponde ao sítio mais forte enquanto que no H_3PW livre (total de $1,03 \text{ mmol}$ de prótons por grama do sólido) apenas 8% dos prótons correspondem ao sítio mais forte.

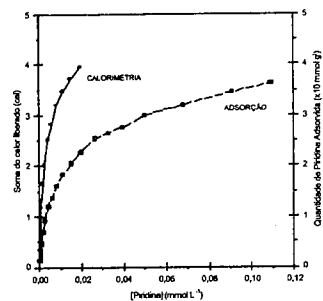


Figura 2 - Isotermas de Calorimetria e Adsorção do Catalisador $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ (24,5%) na Reação com Piridina em Ciclohexano.

Tabela 2 - Resultados do Cal-ad para $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ suportado (24,5% de massa) com piridina em ciclohexano.

n_1 (mmol g^{-1})	$0,102 \pm 0,005$
K_1 ($\text{mol}^{-1} \text{L}$)	$6,7 \times 10^2 \pm 1,3 \times 10^4$
$-\Delta H_1$ (kcal mol^{-1})	$27,9 \pm 0,7$
$-\Delta G_1$ (kcal mol^{-1})	7,9
$-\Delta S_1$ ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	66,7
n_2 (mmol g^{-1})	$0,31 \pm 0,06$
K_2 ($\text{mol}^{-1} \text{L}$)	$3,8 \times 10^2 \pm 7,2 \times 10^3$
$-\Delta H_2$ (kcal mol^{-1})	$10,1 \pm 2,9$
$-\Delta G_2$ (kcal mol^{-1})	6,2
$-\Delta S_2$ ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	12,8

Estes resultados sugerem que o H_3PW está bem disperso sobre a sílica gel, pois existe uma maior quantidade de sítios ácidos com força relativamente alta.

O total de prótons disponíveis do H_3PW suportado ($0,225 \text{ mmol g}^{-1}$) foi titulado como mostra a soma de $n_1 + n_2$ ($0,41 \text{ mmol g}^{-1}$). Uma forte interação entre H_3PW e sílica é indicada por ^1H e ^{31}P RMN [7, 8]. Em concentrações superiores a 20% as espécies na superfície são consideradas isoladas [7]. Portanto pode ser concluído

que a reação que ocorre entre H_3PW e sílica leva à formação de um ácido mais fraco que o ácido livre, como demonstrado pelas entalpias obtidas.

O espectro de FTIR (Figura 3) indica que a estrutura de Keggin é mantida quando o H_3PW é suportado em sílica, principalmente nos suportes mais concentrados. Após a titulação do $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ suportado com piridina, o espectro de FTIR do produto mostrou a presença do íon piridínio através das bandas em 1540 e 1480 cm^{-1} [14-15]. Tal resultado confirma a natureza de ácido de Brønsted do sítio mais forte deste catalisador.

Na Figura 4 são mostrados os difratogramas das espécies suportadas em sílica. Pode-se verificar claramente que mesmo na amostra com 7,6% de H_3PW , as reflexões típicas do ácido começam a surgir ($2\theta = 10,3$ e $25,4$). Tal resultado indica a presença da fase cristalina do H_3PW em sílica gel mesmo em baixas concentrações.

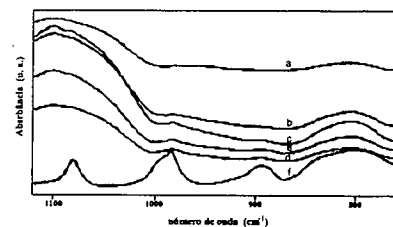


Figura 3 - Espectros de FTIR de SiO_2 (a), $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ 7,6% (b), 15,3% (c), 19,5% (d), 24,5% (e), e H_3PW livre (f).

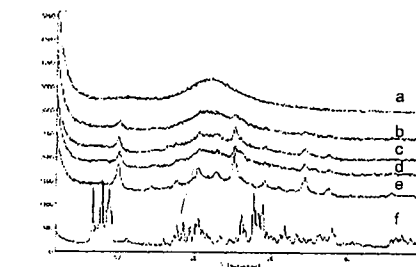


Figura 4 - Difratogramas de SiO_2 (a), $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ 7,6% (b), 15,3% (c), 19,5% (d), 24,5% (e), e H_3PW hidratado (f).

Conclusões

Este trabalho relata as constantes termodinâmicas para o H_3PW suportado em SiO_2 reagindo com piridina em ciclohexano. A força de interação $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ suportado com piridina se mostra praticamente independente do teor de ácido na sílica na faixa de 15 a 25% em massa de carregamento. Apesar da menor força do $\text{SiO}_2\text{-H}_3\text{PW}$ suportado ($\Delta H_1 = -27,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) comparado com o ácido

livre ($\Delta H_1 = -32,7 \text{ kcal mol}^{-1}$), a maior quantidade de prótons titulados com piridina (45% no H_3PW suportado versus 8% no ácido livre) demonstra que ocorre uma melhor dispersão dos prótons na sílica. A maior área superficial do ácido suportado em relação ao ácido livre, torna este sólido potencialmente mais aplicável à catálise heterogênea. Substratos com estrutura não polar, os quais têm dificuldade para reagir com os prótons na fase pseudolíquida do H_3PW , podem interagir com estes prótons na maior superfície do ácido suportado. Dados de difração de raios-X e FTIR confirmam a presença da estrutura de cristalina de Keggin no suporte de sílica gel.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Department of Chemistry da University of Florida-USA pela utilização do calorímetro; ao Instituto de Geociências-UnB-Laboratório de Difração de Raios-X pela obtenção dos difratogramas; à CAPES pela bolsa de estudo de mestrado; à UnB e a Finatex pelos auxílios financeiros.

Referências Bibliográficas

1. C. L. Hill Ed. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1.
2. Y. Izumi; K. Urabe; M. Onaka *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; VCH: Tokyo, **1992**.
3. M. Misono *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1987**, *29*, 269.
4. Y. Izumi; R. Hasebe; K. Urabe *J. Catal.* **1983**, *84*, 402.
5. G. I. Kapustin; T. R. Brueva; A. L. Klyachko; M. N. Timofeeva; S. M. Kulikov; I. V. Kozhevnikov *Kinet. and Catal.* **1990**, *31*, 896.
6. S. Shikata; S. Nakata; T. Okuhara; M. Misono *J. Catal.* **1997**, *166*, 263.
7. V. M. Mastikhin; S. M. Kulikov; A. V. Nosov; I. V. Kozhevnikov; I. L. Mudrakovsky; M. N. Timofeeva *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 65.
8. F. Lefebvre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 756.
9. C. W. Chronister; R. S. Drago; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 793.
10. Y. Y. Lim; R. S. Drago; M. W. Babich; N. Wong; P. E. Doan *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 169.
11. R. S. Drago; *Applications of Electrostatic-Covalent Models in Chemistry*. Surfiside Scientific, Gainesville, FL, **1994**.
12. R. S. Drago; S. C. L. Dias; M. Torrealba; L. de Lima *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
13. J. A. Dias; J. P. Osegovic; R. S. Drago *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.
14. E. P. Parry *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
15. A. Corma *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.



Epoxidación de Limoneno con H₂O₂ Empleando Catalizadores Heteropolícompuestos Soportados. Estudio de las Condiciones de Reacción.

Luis R. Pizzio, Patricia G. Vázquez, Mirta N. Blanco*, Carmen V. Cáceres, Horacio J. Thomas, Sandra G. Casuscelli, Eduardo R. Herrero*, Julio D. Fernández, Celso F. Perez, Mónica Crivello

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), UNLP-CONICET, 47 N° 257, 1900-La Plata, Argentina.

²Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), UTN, Facultad Córdoba, Cruz Roja Argentina esq. Maestro López, C.C. 36, 5016-Córdoba, Argentina
e-mail: hds@dalton.quimica.unlp.edu.ar

Resumo - Abstract

La oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno en presencia de cantidades catalíticas de heteropolíácidos soportados tipo Keggin conteniendo molibdeno o tungsteno produce óxido de limoneno, carvona, carveol e hidroperóxidos de limoneno. La presencia de estos últimos fue demostrada por GC-masa. Las reacciones fueron llevadas a cabo en acetonitrilo usando peróxido de hidrógeno 35 % como oxidante. Diferentes condiciones de reacción han sido estudiadas: atmósfera de nitrógeno, en la oscuridad y con un atrapador de radicales. Esto permitió analizar los probables mecanismos de reacción involucrados en la epoxidación de limoneno.

Limonene oxidation by hydrogen peroxide in the presence of catalytic amounts of Keggin type supported heteropoly acids containing molybdenum or tungsten was found to produce limonene oxide, carvone, carveol and limonene hydroperoxide. The presence of the latter was demonstrated by GC-MS. The reactions were carried out in acetonitrile using aqueous 35 % hydrogen peroxide as oxidant. Different reaction conditions have been studied: nitrogen atmosphere, in the darkness and with a radical scavenger. This allowed to analyze the probable reaction mechanisms involved in the limonene epoxidation.

Introducción

Dentro de las industrias emergentes, la síntesis mediante catálisis ácida de compuestos para química fina y las reacciones de oxidación en fase líquida ocupan un lugar de avanzada en esta categorización de los procesos catalíticos. El empleo de heteropolianiones (HPA) como catalizadores, constituye un aspecto importante en las llamadas tecnologías limpias, puesto que evita los inconvenientes de contaminación ambiental y corrosión de las tecnologías tradicionales.

Los procesos catalíticos de oxidación de compuestos orgánicos con H₂O₂ resultan atractivos por el bajo costo del oxidante y ausencia de subproductos y pueden considerarse dentro de las tecnologías limpias. El peróxido de hidrógeno como oxidante tiene un elevado contenido

de oxígeno activo (47%), es fácil de conseguir y su subproducto es agua, por lo tanto su química desde el punto de vista ambiental es considerada inocua. El oxígeno como agente oxidante es potencialmente atractivo, pero presenta una química compleja y difícil de controlar.

La mayor desventaja del agua oxigenada es la inestabilidad con respecto a su descomposición en oxígeno y agua, un proceso que puede ser acelerado en presencia de metales de valencia variable (1).

Algunos derivados oxigenados de los terpenos son importantes para la industria farmacéutica, de aromas y sabores y quizás la más interesante aplicación, es la reacción de epoxidación. La reacción catalítica de

limoneno a 1,2-epoxilimoneno, como paso previo a la obtención de carvenona, requiere la obtención de catalizadores de oxidación de poros grandes y un estudio de condiciones de reacción para evitar la descomposición del agente oxidante.

Para preparar un heteropolícatálizador a partir de los HPA, se pueden controlar las propiedades del mismo mediante una elección adecuada del polianión y de sus elementos constituyentes, como heteroátomo, átomo periférico, contracción y soporte. A menudo es conveniente soportar el heteropolícompuesto para obtener un área expuesta mayor. Se ha establecido que tanto la alúmina como el carbón, son excelentes soportes, entre otros, capaces de fijar firmemente los HPA, actuando los mismos como catalizadores ácidos en agua y solventes orgánicos sin apreciable disolución de los mismos (2, 3).

La epoxidación de olefinas está normalmente controlada por la acidez del catalizador (4). Los heteropolícompuestos, con estructura tipo Keggin, han sido utilizados en epoxidación de alquenos en fase homogénea o en sistemas bifásicos (5). La naturaleza ácida de los mismos está íntimamente relacionada a los diferentes componentes de su estructura y a las características del soporte utilizado como carrier.

La oxidación de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno catalizada por polioxometalatos es un método potencial para obtener productos de alto valor. En particular, peroxocomplejos conteniendo molibdeno o tungsteno han sido ampliamente propuestos como oxidantes estequiométricos y catalíticos (6, 7).

En este trabajo se presenta el comportamiento de los ácidos molibdofosfórico (AMP) y tungstofosfórico (ATP) soportados sobre alúmina o carbón y de la fase lacunar del ATP soportada sobre carbón para la epoxidación de limoneno empleando peróxido de hidrógeno. Además, se estudió la influencia de diferentes atmósferas sobre la reacción para intentar dilucidar los pasos que intervienen en la formación del epóxido cuando se usan HPA soportados.

Experimental

Se prepararon catalizadores a base de AMP y ATP usando la técnica de impregnación a llenado de poros. Se emplearon soluciones de H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O (Merck), H₂PW₁₂O₄₀·nH₂O (Fluka) en agua-etanol (Soria) (50% v/v) como solvente, con las concentraciones necesarias para que el contenido en el catalizador sin lavar sea de 1,6 mmol de Mo(W)/g soporte. Se emplearon como soportes alúmina (Al) (Spheralite) (superficie específica 282 m²/g, diámetro medio de poros 4,2 nm, volumen poral 0,58 ml/g) y carbón (C) (superficie específica 477 m²/g, diámetro

medio de poros 2-4 nm, volumen poral 0,82 ml/g). Además, se preparó PW₁₁/C a base de la fase lacunar del ATP, con un contenido de 1,3 mmol W/g soporte por impregnación en equilibrio, durante 72 h, con solución impregnante del mismo en agua, usando como soporte C activado comercial (superficie específica 806 m²/g, diámetro medio de poros inferior a 2 nm). Luego de la impregnación, los catalizadores se secaron a temperatura ambiente (24 h) y se lavaron con acetonitrilo durante dos periodos de 24 h, en un dispositivo con agitación continua. Luego se calcinaron a 150 °C por 2 h.

La determinación del contenido de Mo (W) se efectuó mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro IL modelo 457. Se registraron los espectros de FT-IR en un equipo Bruker IFS 66, para un rango de medida de 400-1500 cm⁻¹, para los ácidos máxicos y muestras sólidas secas a temperatura ambiente y calcinadas, en forma de pastillas en KBr. Las mismas muestras sólidas también fueron caracterizadas mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) usando un equipo Varian Super Scan 3 al cual se le adiciona una cámara de reflectancia difusa, con esfera integradora, y Difracción de Rayos X (XRD); los diagramas se obtuvieron utilizando un equipo Philips PW-1732.

La determinación de la acidez, por titulación potenciométrica con solución de n-butilamina (0,05 N) en acetonitrilo, se llevó a cabo sobre 0,05 g de sólido suspendido en una solución de acetonitrilo.

Las experiencias de oxidación se realizaron con la siguiente metodología: HPA soportado (100 mg), limoneno (1,17 g; 8,34 mmoles), agua oxigenada 35 %p/p (0,25 g; 2,58 mmoles), acetonitrilo (5,92 g; 139,8 mmoles) fueron colocados en un reactor tipo batch con una tubuladura lateral provista de un septum. La mezcla resultante fue agitada y calentada a 70 °C, luego se mantuvo la temperatura a través de un baño termostático. A intervalos regulares de tiempo una alícuota fue tomada directamente de la mezcla reaccionante y, previo filtrado para separar el catalizador, la misma se analizó por GC-MS y se tituló por iodometría para determinar el agua oxigenada remanente.

Para las reacciones bajo atmósfera de nitrógeno, previo a la iniciación de la reacción se realizaron varios ciclos sucesivos de vacío-ingreso de N₂ manteniendo la mezcla reaccionante a 0 °C. Una vez alcanzada la atmósfera de N₂ el reactor se sumerge en el baño termostático y esta atmósfera se mantiene hasta el final de la reacción.

Cuando se usa un atrapador de radicales, se mantienen las relaciones de reactivos y solventes descriptas anteriormente, agregando 2,6 diterbutil-4-metilfenol (0,039

g; 0,181 mmoles). La conversión de limoneno se calculó en relación al máximo porcentaje de sustrato oxidado que podría obtenerse si toda el H₂O₂ agregada se convirtiera en producto.

Resultados y Discusión

Determinación de la acidez

La *n*-butilamina es considerada una base fuerte por lo que podría esperarse su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, titulando la acidez total del sólido sin distinguir tipo de acidez. Por lo tanto, como criterio para interpretar los resultados obtenidos mediante la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, se sugiere que el potencial inicial del electrodo (mV) indica el máximo de fuerza de los sitios ácidos, y el valor a partir del cual se obtiene el plateau (meq/g sólido) indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado.

Las medidas de acidez de los catalizadores obtenidas por titulación con *n*-butilamina se muestran en la Figura 1. En la misma se observa que los catalizadores a base de alúmina (ATP/Al, -37 mV y AMP/Al, -71 mV) son menos ácidos que los preparados por impregnación de los distintos HPA sobre carbón (ATP/C, 32 mV y AMP/C, 158 mV). Esto es debido a la mayor interacción de los HPA con alúmina que con carbón.

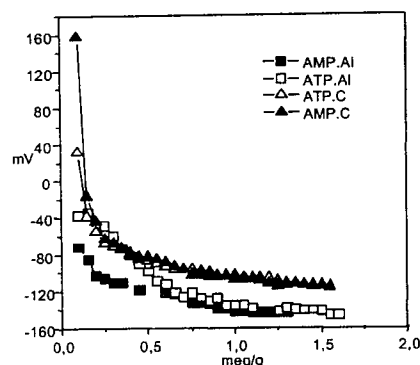


Figura 1. Curvas de titulación potenciométrica.

DRS

La caracterización de los catalizadores AMP/Al y ATP/Al mediante DRS (Figura 2) mostró que los espectros presentan una banda a 220 nm y otra que se extiende hasta 425 y 390 nm, respectivamente. Puesto que estos valores son menores que los correspondientes a los de los compuestos máxicos (500 y 470 nm) se puede suponer que en estos catalizadores con baja concentración, los HPA se

encuentran parcialmente degradados. Por otra parte, los espectros muestran un aumento de la intensidad de la banda en 220 nm, al comparar con los espectros de los compuestos máxicos, atribuible a la presencia de especies resultantes de la depolimerización de los HPA.

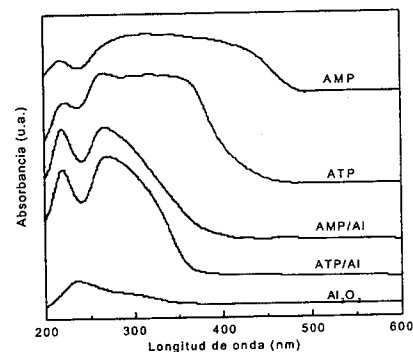


Figura 2. Espectros de DRS de los catalizadores soportados, los compuestos máxicos y la alúmina.

FT-IR

Los espectros FT-IR de los catalizadores obtenidos a partir de fases de Keggin soportados sobre carbón muestran que, si bien algunas de las bandas de los ácidos están sobrepuestas a las del soporte, dichos ácidos están presentes con estructura tipo Keggin sin degradar. Por su parte, el catalizador a base de la fase lacunar, PW₁₁/C, mostró un espectro FT-IR (Figura 3), cuyas principales bandas coinciden con las del respectivo compuesto máxico. Es de destacar que para todos los heteropolícompuestos las bandas observadas coinciden con las reportadas en bibliografía (8).

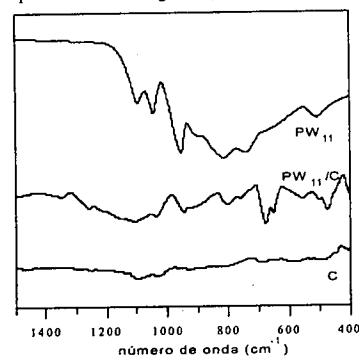


Figura 3. Espectros de FT-IR del catalizador PW₁₁/C, del soporte y el compuesto máxico.

XRD

Los diagramas de XRD de todos los catalizadores tienen características similares a las de los soportes. No se ven líneas de difracción correspondientes al heteropolícompuesto respectivo, indicando que se encuentran bien dispersos sobre la superficie del soporte o presentes como especies no cristalinas.

Actividad catalítica

En un trabajo anterior (9) se estudió la epoxidación de limoneno, a 60 °C, y en la Tabla I se muestran los productos de oxidación de limoneno, a 7 h de reacción. Se puede observar que los catalizadores AMP/Al y ATP/Al presentan mayor conversión y selectividad a epóxido que los correspondientes sobre carbón. Además, el catalizador PW₁₁/C es el que presentó la mayor conversión (~38%) y selectividad a epóxido (~59%) de todos los catalizadores ensayados. Como conclusión, los mejores resultados se obtuvieron con aquellos heteropolícompuestos soportados que tienen menor carácter ácido, es decir los heteropolíácidos soportados sobre alúmina y el catalizador basado en la especie lacunar.

Teniendo en cuenta estos resultados previos, se realizaron experiencias complementarias para intentar plantear un mecanismo de reacción por medio del cual se lleva a cabo la epoxidación del limoneno, usando HPA como catalizadores. Dichas experiencias se llevaron a cabo

Tabla I. Conversión y selectividad en la epoxidación de limoneno a 60 °C y 7 h de reacción.

Catalizador	Conversión		Selectividad			
	Limoneno (%)	Oxidante (%)	Oxidante (%)	Epóxido (%)	Cetona (%)	Otros (%)
AMP/C	22,35	33,46	66,80	24,28	32,78	42,94
ATP/C	13,03	33,92	38,41	22,95	41,49	35,56
AMP/Al	34,62	65,36	52,96	36,89	33,86	29,25
ATP/Al	33,85	54,93	61,63	31,20	42,88	25,92
PW ₁₁ /C	38,22	71,58	53,40	58,74	30,23	11,04

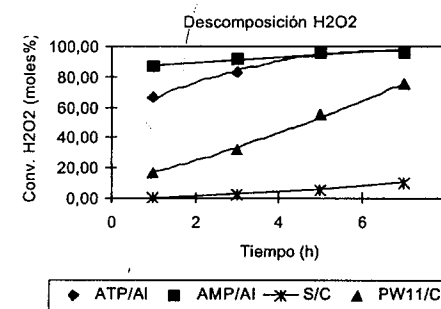


Figura 4. Conversión de agua oxigenada en función del tiempo, en ausencia de limoneno.

con los catalizadores PW₁₁/C, AMP/Al y ATP/Al, ya que son los que presentaron más alta conversión y selectividad en los estudios realizados previamente. El contenido de Mo o W en los sistemas catalíticos después de los lavados con acetonitrilo se presentan en la Tabla II.

Tabla II. Contenidos de Mo o W en los catalizadores lavados

Catalizador	AMP/Al	ATP/Al	PW ₁₁ /C
mmoles/g	1,28	1,12	0,82

En primer término se estudió la desaparición del agua oxigenada del medio de reacción, sin limoneno, a 70°C; los resultados se presentan en la Figura 4. Se observa que, en ausencia del catalizador (S/C), la desaparición del agua oxigenada es muy baja. En cambio, los catalizadores soportados sobre alúmina, que de acuerdo a los resultados de acidez son débilmente ácidos, descomponen el agua oxigenada. Por su parte, la fase lacunar de ATP soportada sobre carbón (PW₁₁/C) presenta una conversión baja comparada con las correspondientes a AMP/Al y ATP/Al, aunque a tiempos mayores de 7 h de contacto, la desaparición de agua oxigenada alcanza valores del orden de las conversiones de los catalizadores soportados sobre alúmina.

De acuerdo a datos bibliográficos (10) el agua oxigenada se estabiliza en medio ácido, mientras que a medida que disminuye la acidez (o aumenta la basicidad) el peróxido se descompone más rápidamente. No obstante, la desaparición del agua oxigenada es debida, además, a que una parte del agua oxigenada reacciona con los HPA soportados dando una especie peroxidada de los mismos.

Para evaluar los posibles efectos del oxígeno y la luz en la reacción catalizada por PW₁₁/C, AMP/Al y ATP/Al varios experimentos fueron realizados, bajo atmósfera controlada de N₂ y en la oscuridad.

Cuando la reacción fue realizada con PW₁₁/C (Figura 5), bajo atmósfera de nitrógeno una conversión mayor fue obtenida respecto al ensayo llevado a cabo en aire. Si la

reacción transcurriera vía un mecanismo de autooxidación con el O₂ del medio de reacción, se esperaría una disminución de la conversión de limoneno y no un incremento. Con esta experiencia la posibilidad de autooxidación del limoneno puede ser excluida.

La reacción en ausencia de luz presentó conversiones similares a la obtenida a 70 °C en las condiciones standard, lo que indica que la reacción bajo estudio no es fundamentalmente un proceso fotoquímico. La oxidación de limoneno con agua oxigenada catalizada por PW₁₁/C parece no ser un proceso radicalario, debido a que la incorporación de 2,6 dterbutil-4-metilfenol (BHT), un atrapador de radicales, no inhibe la reacción bajo estudio. La reacción llevada a cabo sin catalizador, bajo las mismas condiciones, mostró una conversión de limoneno del 4% después de 7 h de reacción.

En cuanto a las selectividades hacia epoxilimoneno, para el mismo tiempo de reacción, no se observan variaciones al modificar las condiciones.

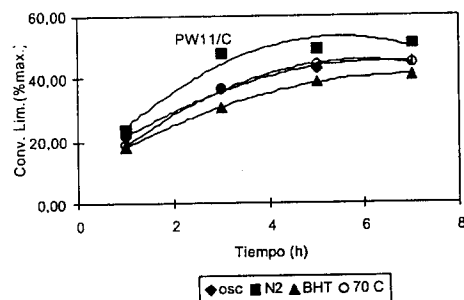


Figura 5. Influencia de las distintas variables sobre la reacción catalizada con PW₁₁/C.

Estos resultados hacen suponer un proceso catalítico de transferencia de oxígeno posiblemente vía formación de un intermediario peroxometal, tal como lo sugieren los resultados de los ensayos de desaparición de agua oxigenada.

En relación al catalizador AMP/Al (Figura 6) el comportamiento es distinto al presentado anteriormente. En este sistema se observa un aumento de conversión cuando la reacción se efectúa en ausencia de luz y con atmósfera de N₂. Podría suponerse la existencia de un proceso competitivo, menos favorecido, al proceso de transferencia catalítica de oxígeno antes mencionado. Esta competencia involucraría el clivaje homolítico del enlace O-O de la especie peroxometal.

Con el agregado del atrapador de radicales libres (BHT) disminuye la conversión del limoneno, lo cual reafirma la idea de un mecanismo radicalario competitivo.

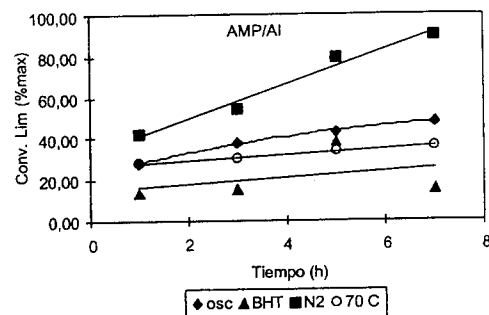


Figura 6. Influencia de las distintas variables sobre la reacción catalizada con AMP/Al.

Para el sistema ATP/Al (Figura 7) también se observa una mejora en las reacciones realizadas en la oscuridad. La conversión del limoneno aumenta ~30% respecto a la realizada a 70 °C en condiciones normales. Se supone que con este sistema catalítico el proceso competitivo de clivaje homolítico de la especie peroxometal es más importante que en el caso de AMP/Al. Para ATP/Al el agregado del atrapador de radicales libres produce una disminución muy importante en la conversión del limoneno, lo cual da una idea de la competencia del proceso radicalario.

La selectividad hacia la formación de cetonas en AMP/Al y ATP/Al es superior a la obtenida con PW₁₁/C, lo cual coincide con el planteo del proceso radicalario.

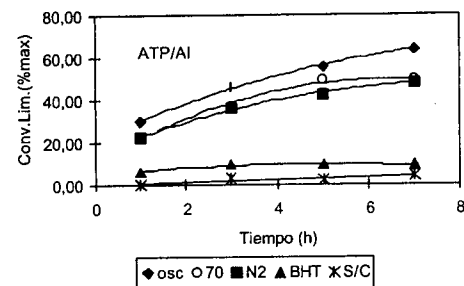


Figura 7. Influencia de las distintas variables sobre la reacción catalizada con ATP/Al.

Al agregar BHT al sistema reaccionante era de esperar un marcado incremento en la selectividad hacia el epoxilimoneno. Sorprendentemente, se continuaron

observando en menor proporción cetonas y otros productos de oxidación, lo cual indica que los mismos se forman tanto vía mecanismo radicalario como de la reacción de apertura del anillo epóxido produciendo glicoles y otros derivados oxigenados.

Conclusiones

Puede concluirse que la oxidación de limoneno con agua oxigenada catalizada por PW₁₁/C transcurre vía formación de un intermediario peroxo con el catalizador debido a que no se aprecian diferencias en los resultados obtenidos al modificar las variables operativas tales como atmósfera controlada de N₂, ausencia de luz y atrapador de radicales (BHT).

Para el sistema AMP/Al y ATP/Al se observaron diferencias notables al estudiar el efecto de las variables nombradas anteriormente, cuando se compara con el sistema PW₁₁/C. En estos casos se concluye en el planteo de la existencia de un proceso competitivo al proceso peroxometal. Esta competencia involucra el clivaje homolítico del enlace O-O de la especie peroxometal. Con el agregado del atrapador de radicales libres, disminuye notablemente la conversión del limoneno, lo cual soporta la idea del mecanismo radicalario competitivo.

La formación de cetonas y otros productos de oxidación (alcoholes y glicoles) provienen tanto del mecanismo radicalario como de la reacción de apertura del epóxido ya que aún con el agregado de BHT estos productos se observaron en bajas proporciones.

Finalmente la reacción de oxidación llevada a cabo sin catalizador bajo las mismas condiciones, mostró una

conversión de limoneno de solo un 4% después de 7 h de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración experimental de L. Osiglio, G. Valle, O. Oyola y H. Gabetta y los apoyos económicos de los proyectos 14-00059-01104 de la ANPCyT y 4230/97 de CONICOR.

Referencias Bibliográficas

1. R. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *110*, 151.
2. L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres and M. Blanco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *127*, 413.
3. L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres and M. Blanco, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130B*, 413.
4. T. Sato, J. Dakka and R. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1887.
5. Y. Kozhevnikov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1995**, *37*, 311.
6. C. Venturrello, R. D'Aloisio, J. Bart and M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1987**, *32*, 107.
7. S. Sakane, Y. Sakata, Y. Nishiyama and Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1992**, 289.
8. C. Rocchiccioli-Deltcheff and R. Touvenot, *J. Chem. Res. (S)*, **1977**, 46.
9. L. Pizzio, P. Vázquez, M. Blanco, C. Cáceres, H. Thomas, E. Herrero, S. Casuscelli, J. Fernández, C. Pérez, M. Crivello, XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Portugal, 2000, 565.
10. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa, México, **1996**.



Efeito do Solvente na Hidrogenação do Piruvato de Etila

Marcelo Silva Monteiro¹, Cristiane Mesquita da Silva¹, Alex Miranda Constantino¹, Alan Trugilho Vilas Bôas¹, Donato Alexandre Gomes Aranda^{1*}, Paulo Rogério Nogueira de Souza¹, José Walkimar de Mesquita Carneiro², Octávio Augusto Ceva Antunes³.

¹Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945970

²Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945970

e-mail donato@eq.ufrj.br

²Instituto de Química, UFF

³Instituto de Química, UFRJ

Resumo - Abstract

O efeito do solvente na reação de hidrogenação do piruvato de etila sobre o catalisador Pt/Al₂O₃ em presença de dihidrocinchonina foi estudado utilizando-se etanol, ácido acético e água, através do uso de concentrações 0, 5, 10 e 20 % (v/v) de ácido acético em etanol anidro e etanol hidratado. Tanto ácido acético quanto água mostraram-se inibidores de velocidade na reação em estudo, sendo a água um inibidor mais poderoso. Em ambos os casos a inibição está possivelmente associada à adsorção competitiva sobre a superfície da platina e à perturbações na interação do par substrato-modificador devido a rearranjos conformacionais ou efeitos de solvatação.

The effect of the solvent in the hydrogenation of ethyl pyruvate on Pt/Al₂O₃ catalyst modified by dihydrocinchonine was studied by using ethanol, acetic acid and water. Several concentrations of acetic acid (0, 5, 10, 20% vol/vol) in hydrated ethanol and anhydrous ethanol were used as solvent. Both acetic acid and water produced a decrease in the activity. Water was the most powerful inhibitor. Inhibition is probably ascribed to the competitive adsorption on platinum surface and conformational perturbations in the substrate-modifier interaction. Indirect effects like solvation can be important as well.

Introdução

A catálise assimétrica 1 é uma das áreas da química de maior importância, não só do ponto de vista acadêmico como também por suas aplicações industriais². Particularmente, o uso de processos heterogêneos tem enorme importância industrial, por isso tem atraído, nos últimos anos, considerável atenção³, muito embora reações de hidrogenação enantiosseletivas tenham sido primariamente descritas há mais de meio século⁴. Diferentemente dos processos homogêneos onde mecanismos formais têm sido propostos e aceitos¹, ainda existe uma grande discussão mecanística em hidrogenações heterogêneas assimétricas⁵. E, de fato, poucas aplicações práticas têm surgido envolvendo estes processos, por um lado, devido a dificuldade de fazerem-se previsões quanto a formação de determinado enantiômero, à partir de substratos outros que não alfa-cetoésteres, por outro devido a dificuldade de preparação de catalisadores seletivos em determinados processos.

Assim, na maior parte dos estudos até aqui realizados, tem-se testado diferentes metais e suportes restringindo-se a investigação à enantiosseletividade de processos envolvendo alfa-cetoésteres.

Um dos primeiros estudos na redução de alfa-cetoésteres foi desenvolvido por Orito, Imai e Niwa⁶. A partir daí deu-se origem a uma série de estudos que resultaram na proposição de um modelo cinético, onde a hipótese de aceleração de velocidade⁷ devido a presença do ligante foi testada³. Esta hipótese, baseada em estudos anteriores de Sharpless e cols⁸, em processos homogêneos de dihidroxilação, foi também confirmada no caso de hidrogenações heterogêneas em presença de (diidro) alcalóides da Cinchona³. A maior parte dos estudos tem sido realizados com piruvato de metila (ou etila). De fato, tem sido proposta a formação de um aduto 1:1 entre o modificador [(diidro) alcalóides da Cinchona] e o piruvato⁹. Além disso, aparentemente, a adsorção do anel quinolínic [dos (diidro) alcalóides da Cinchona] é feita de forma desordenada sobre a superfície metálica,

diferentemente do que ocorre com naftaleno⁹, sabendo-se ainda que sobre platina, diidrocincinonidina e diidroquinina levam a formação de (R)-lactato e diidrocincinonina e diidroquinidina levam a (S)-lactato.

Assim, qualquer discussão mecanística precisa considerar a enantiosseletividade da reação e o fato da velocidade de reação ser acelerada pela presença destes ligantes. Estes dois fatos agora cruciais em hidrogenações assimétricas com ligantes tipo (diidro) alcalóides da Cinchona também o foram no estabelecimento do mecanismo da reação em dihidroxilações homogêneas assimétricas⁸.

Desta forma, analogias mecanísticas têm sido sugeridas e, de fato, parece que o anel quinolínic desempenha um papel fundamental na aceleração da velocidade, provavelmente estabilizando a espécie parcialmente hidrogenada gerada pelo piruvato [MeC(OH)CO₂Me], impedindo a reação reversa, aumentando, desta forma, sua concentração no estado estacionário e, conseqüentemente, sua velocidade de transformação no produto na etapa determinante da reação^{8,10}. Adicionalmente, tem sido sugerido que a enantiosseletividade obtida seja também função da quantidade de dióxigênio adsorvido, tomando como base estudos realizados em Pt(111)⁹. Sumarizando, os principais resultados obtidos até o presente momento mostram: a) que existe um mecanismo em dois ciclos; b) que a adsorção do modificador [(diidro) alcalóides da Cinchona] precisa ser razoavelmente forte e/ou que somente uma pequena fração do metal (no caso Pt) possa ser modificada; c) que, por considerações geométricas simples, um conjunto modificado consiste em uma molécula de diidrocincinonina para 10-20 átomos de Pt; e d) que há um efeito considerável do solvente na cinética da reação. No presente trabalho estudou-se especificamente esse último item, testando-se solventes apróticos (etanol anidro ou hidratado) e o efeito da adição de um solvente prótico (ácido acético) em diferentes concentrações.

Experimental

Os testes catalíticos foram realizados em reatores batelada de alta pressão (Parr Instruments). Como catalisador utilizou-se o sistema 5%(p/p) Pt/Al₂O₃ preparado pelo método de impregnação seca¹⁷ de solução de ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Sigma) sobre uma alumina com 200 m²/g de área superficial fornecida pela HARSHAW (AL3996). Em seguida o catalisador foi

seco por 16 horas a 120°C e calcinado a 500°C por 2 horas. Antes da reação, o catalisador (150 mg) era reduzido a 300°C por 2 horas em 200 psi de H₂ puro. Após a redução, o sistema era resfriado até atingir-se a temperatura ambiente, onde introduzia-se a mistura reacional. A mistura reacional consistia de solução 0,1 M de piruvato de etila (Fluka) e 0,00015 M de diidrocincinonina (modificador quiral) solubilizados em a) Misturas Ácido Acético Glacial (Vetec) /Etanol Hidratado (Vetec) – com 0, 5, 10 e 20 % de ácido acético (v/v); b) Misturas Ácido Acético Glacial (Vetec)/Etanol Anidro (Merck) com 0, 5, 10 e 20 % de ácido acético (v/v). Em todos os casos, o volume total de solução foi de 200 ml. Após a carga da solução no reator, introduzia-se hidrogênio a uma pressão de 70 atm e acionava-se a agitação à 700 rpm. A reação era iniciada e tomaram-se pontos a 10, 20, 30, 60, 120 e 240 minutos de reação. A mistura reacional era então analisada em um cromatógrafo à gás (CG – Ciola & Gregori) com coluna capilar – CARBOVAX, 30 metros. Deste forma, a conversão do Piruvato de Etila era calculada. Apenas Lactato e Piruvato de Etila foram identificados na cromatografia. O cálculo da composição foi feito mediante a injeção de padrões de análise da referida mistura reacional. Vale dizer, que nesta etapa do trabalho não mediu-se os excessos enantioméricos.

Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas cinéticas de conversão ao longo do tempo para a hidrogenação do piruvato de etila, utilizando-se como solvente respectivamente, ácido acético em etanol anidro e ácido acético em etanol hidratado. Em todos os casos, a adição de ácido acético gerou um decréscimo na conversão, observação válida para qualquer intervalo de tempo. As curvas praticamente não se sobrepõem, o que permite uma análise simplificada tomando como base apenas um dado intervalo de tempo, 240 minutos, por exemplo. As Tabelas 1 e 2 mostram os valores de conversão após 240 minutos de reação para as diversas condições reacionais.

A comparação entre o etanol anidro e o etanol hidratado é bem clara na ausência de ácido acético. A conversão final com 100% de etanol anidro como solvente é praticamente o dobro da realizada com álcool hidratado.

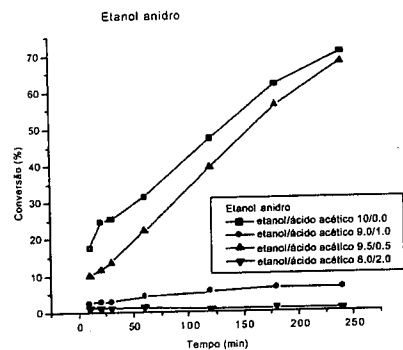


Figura 1. Conversão versus Tempo na Hidrogenação do Piruvato de Etila em Etanol Anidro com Ácido Acético.

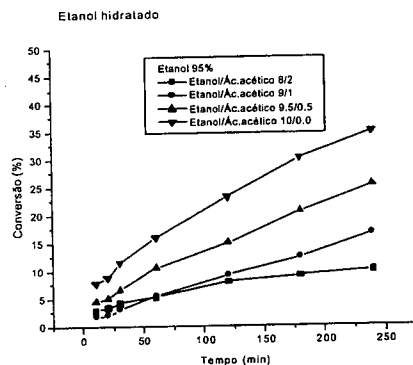


Figura 2. Conversão versus Tempo na Hidrogenação do Piruvato de Etila em Etanol Hidratado com Ácido Acético.

Tabela 1: Conversão Final (após 240 minutos) nos experimentos utilizando-se etanol anidro/ácido acético como solvente.

Proporção etanol absoluto/ácido acético (v/v)	Conversão (%) a 240 min
10,0/0,0	70,5
9,5/0,5	67,7
9,0/1,0	6,1
8,0/2,0	0,6

Tabela 2: Conversão Final (após 240 minutos) nos experimentos utilizando-se etanol hidratado/ácido acético como solvente.

Proporção etanol hidratado/ácido acético (v/v)	Conversão (%) a 240 min
10,0/0,0	35,0
9,5/0,5	25,3
9,0/1,0	16,6
8,0/2,0	9,9

Tanto ácido acético como etanol já foram utilizados como solventes na hidrogenação do piruvato de etila, bem como outros solventes de diferentes polaridades como metanol, 2propanol, 1pentanol, tetrahydrofurano, água, ou mesmo como ciclo-hexano ou tolueno^{11,12} reconhece que muito pouco é conhecido desses mecanismos, mas sabendo-se que o modificador atua não apenas gerando excessos enantioméricos (ees) mas também acelerando a reação, tentou-se obter uma relação envolvendo os ees com a taxa de reação e a polaridade do solvente. Em geral, para maioria dos solventes utilizados, observa-se que quanto menor a polaridade, maior o ee obtido e maior a velocidade da reação. Um bom exemplo da não-observância desse comportamento envolve exatamente os solventes etanol, ácido acético e água. Com água, a espécie de maior polaridade, os resultados mostram os menores ees e também as menores taxas de reação. Já a comparação etanol/ácido acético é mais complexa, pois com ácido acético observam-se os maiores ees (95%), contudo à uma menor taxa de reação quando comparado ao etanol¹³. Estes resultados atuam em oposição a modelos simplistas, como o proposto pelo próprio Baiker¹ que tenta explicar o efeito promotor da adição do modificador quiral, como dependente de uma protonação do piruvato, que tornaria-se assim semi-hidrogenado, interagindo de forma mais eficiente ao nitrogênio quinuclidínico do alcalóide.

Nossos experimentos estão de acordo com os resultados apresentados mostrando o efeito negativo da água sobre a velocidade da reação¹¹, e, estendem através de uma faixa de concentração, o efeito inibidor de velocidade associado ao ácido acético¹³.

Levando-se em conta que a solubilidade do H nas diferentes misturas não é alterada significativamente, mudanças na velocidade da reação passam necessariamente por: a) uma perturbação da superfície metálica e/ou b) uma perturbação do modificador, visto que o alcalóide atua também sobre a velocidade da reação⁷.

De fato, tanto os oxigênios presentes em ressonância, no caso do ácido acético, como altamente polarizados, no caso da água, podem estar adsorvendo-se fortemente sobre a platina de forma competitiva ao sistema substrato/modificador. Espécies hidratadas de platina metálica são observadas por espectroscopia na região do ultra-violeta¹⁴ e são formadas mesmo à temperatura ambiente.

Estudos teóricos a nível semi-empírico estudaram o efeito da polaridade do solvente sobre o espectro conformacional de alguns modificadores quirais e mostraram que solventes como a água diminuem o número de estruturas conformacionais estáveis do modificador¹⁵ e ainda tornam mais estáveis as estruturas fechadas, dificultando a interação modificador-piruvato de etila¹².

De forma indireta, o solvente pode ter sua atuação atrelada também à solvatação do piruvato de etila evitando assim sua polimerização sobre a superfície de platina conforme observado por Bonello et al¹⁶.

Conclusões

A escolha do solvente na reação de hidrogenação do piruvato de etila, sobre catalisadores de platina, em presença de dihidrocinchonina, é de fundamental importância para o controle da velocidade da reação.

A adição de ácido acético causou um decréscimo na velocidade da reação tanto em presença de álcool anidro como em presença de álcool hidratado.

A presença de água foi muito mais sensível sobre a diminuição da velocidade de reação. A concentração de água em torno de 5%, no caso do álcool hidratado, é suficiente para diminuir à metade a conversão de piruvato de etila após 240 minutos de reação.

Os dois principais mecanismos de inibição propostos envolvem: a) a adsorção competitiva de moléculas do solvente sobre a superfície metálica do catalisador, o que bloquearia parcialmente o acesso aos sítios metálicos por parte do par modificador-substrato e/ou b) perturbações na interação piruvato-cinchona gerando mudanças conformacionais e efeitos de solvatação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, ao CNPQ e ao PADCT III (QE), 620211/97-0 pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1 Morrison, J. D.; Ed. *Asymmetric Synthesis*; Academic Press: Orlando, 1985; Vol 5. Bosnich, B.; Ed.; *Asymmetric Catalysis*; Martinus Nijhoff Publishers:

Dordrecht, 1986. Ojima, O.; Ed. *Catalytic Asymmetric Catalysis*; VCH: New York; 1993. Noyori, R. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1994.

2 Sheldon, R. A. *Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds*; Marcel Dekker: New York; 1993.

3 Garland, M.; Blaser, H.-U. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7048.

4 Lipkin, D.; Stewart, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 3295. Lipkin, D.; Stewart, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 3297.

5 Margitfalvi, J. L.; Tfirst, E. *J. Mol. Cat., A Chemical* 1999, 139, 81.

6 Orito, Y.; Imai, S. Niwa, S. *Collected Papers of the 43rd Catalyst Forum, Japan*, p. 30, 1978. Orito, Y.; Imai, S. Niwa, S. *Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Jpn.)* 1979, 1118. Orito, Y.; Imai, S. Niwa, S. *Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Jpn.)* 1980, 670.

7 Um efeito de aceleração de velocidade é obtido, quando a velocidade de reação do aduto (ou complexo) substrato-modificador (k_m) é maior (normalmente muito maior) do que a velocidade de reação do substrato livre (k_0). É fundamentalmente esta razão entre velocidades k_m/k_0 que torna este tipo de processo catalítico enantiosseletivo.

8 Jacobsen, E. N.; Markó, I.; France, M. B.; Svendsen, J. S.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1968.

9 Simons, K. E.; Meheux, P. A.; Griffiths, S. P.; Sutherland, I. M.; Johnson, P.; Wells, P. B.; Carley, A. F.; Rajumon, M. K.; Roberts, M. W.; Ibbotson, A. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1994, 113, 465.

10 Bond, G.; Meheux, P. A.; Ibbotson, A.; Wells, P. B. *Catal. Today* 1991, 10, 371.

11 Baiker, A. *J. Mol. Cat* 1997, 115, 473

12 Burgi, T.; Baiker, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12920

13 Blaser, H. U.; Jalett, H. P.; Lottenbach, W.; Studer, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12675

14 Aranda, D. A. G.; Ramos, A. L. D.; Passos, F. B.; Schmal, M. *Catal. Today* 1996, 28, 119

15 Oliveira, C. S. B.; Tese de Mestrado, UFF, 2000

16 Bonello, J. M.; Williams, F. J.; Santra, A. K.; Lambert, R. M.; *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9696

17 Passos, F. B.; Aranda, D. A. G.; Schmal, M. *J. Catal* 1998, 178, 478.



Obtenção de Catalisadores Não Tóxicos para a Síntese do Estireno. Efeito do Material de Partida nas Propriedades dos Catalisadores.

Alcinéia Conceição Oliveira, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre e Maria do Carmo Rangel*.

GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina-Federação, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil
e-mail: mcarmov@ufba.br

Resumo - Abstract

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno para produzir estireno é um importante processo industrial devido ao emprego deste produto na manufatura de resinas, borracha sintética e plásticos. Os catalisadores mais usados na reação são óxidos de ferro contendo óxidos de cromo e de potássio. Estes catalisadores são ativos e seletivos, mas apresentam uma perda no desempenho, nas operações comerciais, devido à perda de potássio. Por outro lado, o descarte desses sólidos causa prejuízo ao meio ambiente, devido à toxicidade dos compostos de cromo. Neste contexto, investigou-se o efeito do material de partida nas propriedades dos catalisadores de óxido de ferro contendo alumínio, visando a identificar o material de partida mais adequado para se preparar catalisadores isentos de potássio e de cromo. Entre os materiais de partida estudados (nitrate, cloreto e sulfato férrico), o cloreto férrico mostrou-se o mais eficiente, produzindo catalisadores ativos, seletivos e resistentes à desativação, possuindo a vantagem de não causar danos ao meio ambiente.

The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to produce styrene is an important industrial process due to the use of this product in the manufacture of resins, synthetic rubber and plastics. The most used catalysts in the reaction are iron oxides containing potassium and chromium oxides. These catalysts are active and selective but show a loss of performance in commercial operations due to the loss of potassium. On the other hand, the discarding of these solids causes environmental damage due to the toxicity of chromium compounds. In this context, the effect of the starting material on the properties of aluminum-doped iron oxides was investigated, in order to identify the most adequate starting material to prepare free potassium catalysts. Among the starting materials studied (iron nitrate, sulfate and chloride) the iron chloride was the most efficient, producing active and selective catalysts with resistance against deactivation and with the advantage of not causing damage to the environment.

Palavras-chave : etilbenzeno, desidrogenação, estireno

Introdução

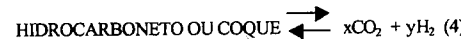
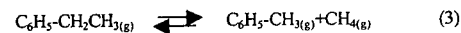
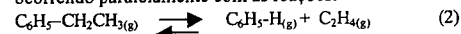
A desidrogenação catalítica do etilbenzeno com vapor d'água é a principal via comercial para se obter estireno. Este produto possui alto valor comercial, devido ao seu emprego como matéria-prima na produção de borracha sintética, resinas e plásticos [1]. Os catalisadores mais usados nesta reação são óxidos inorgânicos, em particular, óxidos de ferro contendo promotores [2].

A reação é endotérmica e limitada pelo equilíbrio [2]:



$$\Delta H = 121 \text{ KJ/mol}$$

(1) ocorrendo paralelamente com as reações:



O vapor d'água é introduzido no reator na forma superaquecida e tem a finalidade de suprir o calor exigido pela reação; proteger o catalisador contra a desativação, ao reagir com o coque formado e com os hidrocarbonetos

precursores do coque; deslocar o equilíbrio para concentrações mais altas do produto, devido ao aumento do número de moles, além de servir como agente oxidante, mantendo o catalisador num estado altamente seletivo ao estireno [3].

Os catalisadores comerciais são óxidos de ferro (hematita) contendo diversos promotores, entre os quais os principais são os óxidos de potássio e de cromo [2]. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo, mas sofrem rápida desativação ao longo de sua vida útil, devido à perda de potássio, que migra para a saída do reator e é arrastado pela corrente gasosa [2]. Por outro lado, o descarte desses materiais causam danos ao meio ambiente devido à toxicidade dos compostos de cromo. Como os catalisadores representam uma parcela significativa nos custos de produção, existe um crescente interesse pelo desenvolvimento de sólidos que possam atuar cataliticamente com elevada atividade e seletividade, sem sofrer desativação e sem causar problemas ambientais.

Dentro deste contexto, estudou-se a preparação de materiais à base de óxido de ferro contendo alumínio, em diferentes razões molares Fe/Al e isentos de potássio e de cromo. O trabalho visa a investigar o efeito do material de partida (nitrate, cloreto e sulfato férrico), nas propriedades destes sólidos, de modo a identificar o mais adequado para se preparar catalisadores eficientes para a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno e isentos de potássio e de cromo. O alumínio tem se apresentado como um eficiente agente anti-sinterizante em óxidos de ferro [4]. Por outro lado, é conhecido [5] que o enxofre pode atuar como veneno ou como promotor dependendo da sua quantidade, do catalisador e da reação.

Experimental

As amostras foram preparadas por hidrólise simultânea de nitrate, cloreto ou sulfato férrico (puros ou contendo nitrate de alumínio com razões molares Fe/Al = 5 e 10) com hidróxido de amônio a 25%, sob agitação e à temperatura ambiente. Após a mistura dos reagentes, o pH final foi corrigido para 11 e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos adicionais. A solução coloidal foi, então, centrifugada e o gel obtido foi lavado com água para a remoção do material de partida e centrifugado (6 vezes). Após a sétima centrifugação, o gel foi seco a 120°C, moído, peneirado em 100 mesh e calcinado a 700°C, sob fluxo de nitrogênio (60ml/min), por 2h; Foram obtidas as amostras identificadas como N, C, S, as quais representam nitrate, cloreto ou sulfato férrico, respectivamente e as Amostras NA-10, CA-10, SA-10, NA-5, CA-5 e SA-5 em que os números 10 e 5 representam as razões molares Fe/Al e A indica a presença de alumínio nos sólidos.

Os materiais foram caracterizados por análise química (ICP/AES, AAS), análise térmica (DSC, TG), medidas de área superficial específica (BET), espectroscopia no

infravermelho com transformadas de Fourier, redução à temperatura programada (TPR) e difração de raios X.

Os teores de ferro e alumínio foram determinados através de um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) sequencial, marca ARL, modelo 3410 com minitocha. As amostras obtidas a partir do cloreto férrico foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção atômica, marca VARIAN, com lâmpada de cátodo oco de Fe e de Al, devido à interferência do cloreto férrico nas análises por ICP/AES [6].

As medidas de área específica, bem como os experimentos de redução à temperatura programada, foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Nas medidas de área específica, usou-se uma massa de cerca de 0,15g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (60ml/min) até 160°C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 1h e, em seguida foi analisada utilizando uma mistura N₂/He 30% (60ml/min). Nos experimentos de TPR, uma massa de cerca de 350mg foi submetida uma aquecimento programado (10°/min), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C.

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG) foram conduzidos em um aparelho Shimadzu DSC e TG 50, respectivamente, sob fluxo de nitrogênio, até 600°C (no caso do DSC) e 1000°C (no caso do TG).

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um aparelho Shimadzu Spectra IV, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, usando pastilhas das amostras diluídas em brometo de potássio.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do instrumento Shimadzu, modelo XD3A, usando-se radiação Cu-K α , gerada a 30 KV e 20 mA e filtro de níquel. As amostras foram moídas num almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas no porta-amostra.

Os catalisadores foram avaliados em teste microcatalítico a 530°C e 1 atm de pressão. Utilizou-se uma razão molar vapor d'água/etilbenzeno = 10 e uma massa da amostra de 0,3 g. O reator, contendo a amostra, foi aquecido, sob fluxo de nitrogênio (60ml/min) até à temperatura da reação. Em seguida, interrompeu-se a alimentação de nitrogênio e introduziu-se a mistura gasosa reacional. Esta mistura foi obtida passando-se uma corrente de nitrogênio por um saturador contendo etilbenzeno e, em seguida por uma câmara de mistura onde também foi alimentado vapor d'água. A mistura, assim formada, foi introduzida no reator, iniciando-se a reação. O efluente do reator foi recolhido em condensador e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, num aparelho CG-37, munido de uma coluna carbowax 5% em cromosorb e um detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Os resultados de análise química são mostrados na Tabela 1. Observa-se que as condições experimentais usadas mostraram-se adequadas, sendo obtidos sólidos com razões molares ferro/dopante, próximas à da solução de partida, exceto nos materiais oriundos de cloreto férrico. Isto está de acordo com trabalhos anteriores [7], em que se constatou que a presença de diferentes ânions (principalmente o cloreto), no precursor, altera as condições de precipitação dos compostos de ferro, justificando a razão Fe/Al ser abaixo da esperada. Neste caso, os ânions presentes na hidrólise de cátions, devem estar influenciando física e quimicamente estes processos, alterando a composição química do sólido, em relação ao previsto.

Tabela 1. Resultados de análise química dos materiais obtidos. Amostras N, C e S: obtidas com nitrato, cloreto e sulfato férrico; Amostras NA-10, NA-5, CA-10 e CA-5, SA-10 e SA-5: com Fe/Al= 10 e 5.

Amostra	Teor de ferro (%)	Teor de alumínio (%)	Razão Fe/Al (esperada)	Razão Fe/Al (obtida)
N	71,3	-	--	--
NA-10	64,0	3,2	10,0	9,9
NA-5	48,4	5,4	5,0	4,6
C	71,7	--	--	--
CA-10	47,2	2,1	10,0	9,1
CA-5	44,3	5,9	5,0	2,5
S	72,0	--	--	--
SA-10	66,4	6,4	10	10,0
SA-5	48,5	5,7	5,0	4,8

Os espectros de FTIR dos sólidos mostraram bandas características do nitrato (1384 cm^{-1}), sulfato (1385 cm^{-1}) e cloreto (700 cm^{-1}) [8], além da banda de absorção larga Fe-O, abaixo de 800 cm^{-1} [9]. Após a calcinação a 700°C , as bandas de absorção devido aos ânions desapareceram, indicando a eliminação desses espécies dos sólidos. A banda larga abaixo de 800 cm^{-1} tornou-se mais estreita, como consequência do processo de cristalização do óxido de ferro [10]. Esses resultados estão de acordo com informações da literatura, segundo as quais esses íons são eliminados a temperaturas suficientemente altas [10].

Os difratogramas de raio X mostraram apenas a presença de hematita em todos os catalisadores novos, não se

observando influência do material de partida ou do teor de alumínio na natureza das fases ou na cristalinidade dos sólidos. A Figura 1 ilustra o padrão de difração obtido. Entretanto, no meio reacional, os catalisadores sofreram mudança de fase de hematita para maghemita ou magnetita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$), como mostram os difratogramas dos catalisadores usados. As amostras preparadas com cloreto férrico também sofreram transição de fase, mas se detectou a presença de hematita residual, além da magnetita e magnetita.

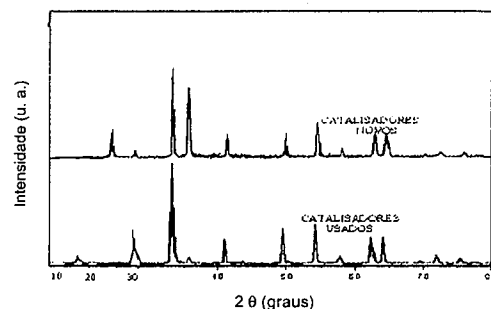


Figura 1. Difratograma de raios X típicos dos catalisadores novos e usados.

Os termogramas de DSC obtidos com os precursores dos catalisadores, apresentados na Figura 2, mostraram picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 100°C , atribuídos à perda de materiais voláteis. Isto foi confirmado pelos experimentos de TG que mostraram perda de massa nessa região. A temperaturas superiores a 200°C , foram observados diferentes perfis de DSC, em função do material de partida e da presença de alumínio. A curva do material preparado com nitrato férrico mostrou um pico exotérmico a 454°C , devido à transição de hidróxido de ferro para formar hematita [11]. A presença de alumínio provocou uma mudança no perfil da curva que, mostrou dois picos a 250°C e a 560°C . Estes efeitos podem ser atribuídos à formação do óxido na parte mais externa da partícula e na parte mais interna respectivamente [11]. Apenas o primeiro pico é acompanhado de perda massa, como indica o termograma de TG. O aumento do teor de alumínio provoca o desaparecimento de picos, o que é confirmado pela curva de TG, que não mostra perda de massa a temperaturas superiores a 200°C . A ausência de picos sugere que a formação da hematita ocorre a temperaturas superiores a 600°C . De fato, os resultados de DRX mostraram a produção de hematita em sólidos calcinados a 700°C . Esses resultados indicam que a presença do alumínio dificulta a formação da hematita e que este efeito aumenta com o teor de alumínio nos sólidos.

O termograma de DSC do material proveniente do cloreto férrico mostrou um pico centrado a 380°C , devido à formação da hematita [11]. Essa transformação não é acompanhada de perda de massa, como foi demonstrado por TG. No termograma de DSC do sólido com baixo teor de alumínio, este pico aparece deslocado para temperaturas mais baixas (350°C), enquanto no termograma da amostra com maiores quantidades desse metal aparecem dois picos exotérmicos, indicando que o processo ocorre em duas etapas: uma relacionada à formação da hematita na camada externa da partícula (450°C) e outra referente à reação no interior da partícula (530°C) [11]. Isto mostra que a formação da hematita é facilitada nesses materiais.

Considerando o sólido preparado com o sulfato férrico, as curvas dos óxidos de ferro puro e contendo baixos teores de alumínio (Amostra SA-10) não exibiu nenhum efeito térmico acima de 200°C , indicando que a formação da hematita ocorreu a temperaturas superiores a 600°C , o que foi confirmado por DRX. A Amostra FSS, por outro lado, apresentou um comportamento distinto com um pico exotérmico a 270°C e dois picos endotérmicos a 85°C e a 430°C atribuídos à perda de água de hidratação [11]. Isto indica que o alumínio facilita a formação da hematita. Essas transformações são acompanhadas de perda de massa.

Esses resultados mostram que os íons sulfato e cloreto facilitam a formação da hematita e que esses íons afetam a atuação do alumínio. Nos materiais obtidos com nitrato férrico o alumínio dificulta a formação desse óxido, enquanto nos demais este metal facilita o processo.

As medidas de área específica são mostradas na Tabela 2. Nota-se que a presença de alumínio gerou sólidos com áreas mais elevadas que os materiais isentos deste metal, em concordância com outros trabalhos da literatura [4, 12]. Este efeito é mais pronunciado nos sólidos preparados com nitrato férrico. O aumento da área cresceu com o teor de alumínio nos sólidos, exceto no caso das amostras obtidas com o nitrato férrico. Esses resultados mostram que a presença do alumínio conduziu à formação de sólidos com maior resistência à sinterização. Isto pode ser atribuído a dois efeitos: tendo a espécie Al^{3+} uma razão carga-raio maior que a espécie Fe^{3+} , as ligações Al-O serão mais fortes que as ligações Fe-O e, então, os compostos de alumínio serão mais inertes que os de ferro, dificultando a mobilidade das espécies para sinterizar. O outro efeito refere-se a atuação do alumínio como espaçador, na superfície do sólido, dificultando a sinterização, como se observou com os catalisadores de síntese de amônia [13]. É conhecido [12] que o alumínio, em amostras naturais e sintetizadas em laboratório, tende a migrar para a superfície da hematita.

Observou-se também que as amostras oriundas de nitrato férrico possuem áreas mais elevadas que demais. Este efeito pode ser explicado admitindo-se que estes íons influenciam acentuadamente a precipitação, assim como a

cristalização destes materiais, alterando o tamanho dos cristais, em concordância com observações da literatura [14, 15]. Dessa forma, pode-se supor que o íon nitrato conduza à formação de partículas menores, das fases presentes, formando cristais pequenos e, consequentemente, com áreas mais elevadas.

Após o teste catalítico, as áreas dos materiais preparados com o nitrato férrico diminuíram, mas as demais não foram alteradas, indicando que os compostos de ferro oriundos do cloreto ou do sulfato férrico são mais resistentes à coalescência de partículas e poros, que podem acompanhar a transformação de hematita em magnetita [4].

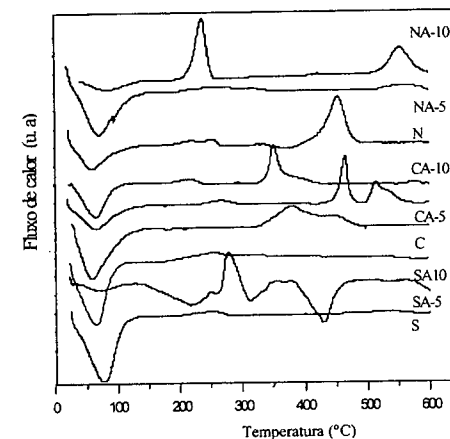


Figura 2. Termograma de DSC dos precursores dos catalisadores. Amostras N, C e S: obtidas com nitrato, cloreto e sulfato férrico; Amostras NA-10, NA-5, CA-10 e CA-5, SA-10 e SA-5: com Fe/Al= 10 e 5

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores obtidos são mostrados na Figura 3. As curvas possuem perfis similares, com um pico a baixas temperaturas (em torno de 400°C) devido à formação da magnetita e outro a valores mais elevados (cerca de 740°C), atribuído à produção de ferro metálico [16]. O pico devido à magnetita aparece deslocado para temperaturas mais altas, na curva do material obtido a partir do cloreto férrico, quando comparado ao nitrato férrico, indicando que este material é mais resistente à redução. Por outro lado, o pico devido ao ferro metálico aparece mais alargado na ordem $\text{C} > \text{S} > \text{N}$ indicando que esse processo ocorre mais rapidamente nos materiais obtidos a partir do nitrato.

A presença do alumínio desloca a temperatura de formação da magnetita para valores mais altos e este efeito aumenta com o teor de alumínio nos sólidos. Isto indica que também o alumínio dificulta a redução da hematita. O

pico devido ao ferro metálico é pouco alterado, devido ao alumínio, com exceção da amostra obtida a partir do cloreto férrico, em cuja curva térmica o pico começa a se formar em 630°C, indicando que, neste material, a hematita está altamente estabilizada. Isto está de acordo com os resultados de DRX que mostrou a presença de hematita apenas nos catalisadores usados obtidos a partir do cloreto férrico.

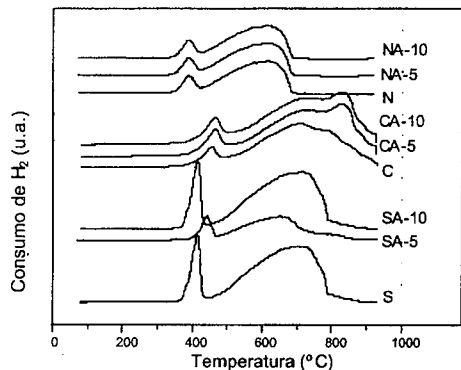


Figura 3: Perfis de redução termoprogramada dos precursores dos catalisadores. Amostras N, C e S: obtidas com nitrato, cloreto e sulfato férrico; Amostras NA-10, NA-5, CA-10 e CA-5, SA-10 e SA-5: com Fe/Al= 10 e 5

Tais informações mostram o efeito benéfico em garantir a estabilidade da fase ativa (hematita) pela ação combinada do uso de dopantes e de diferentes materiais de partida. Esses resultados indicam que o material obtido através do cloreto férrico e com o mais alto teor de alumínio é o mais resistente à redução e, portanto, é potencialmente o catalisador mais resistente à desativação por redução da fase ativa.

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de desidrogenação do etilbenzeno, e os resultados são mostrados na Tabela 2. Pode-se observar que a presença de alumínio, nas amostras, eleva a atividade e seletividade das mesmas e este efeito se torna mais acentuado com o aumento do teor desse metal. No que se refere ao material de partida, a variação da atividade depende da presença e do teor de alumínio. O catalisador mais ativo é aquele contendo o mais elevado teor de alumínio e preparado com nitrato férrico.

As atividades por área também variaram em função das variáveis de preparação. Como os catalisadores sob estudo são mássicos, esses valores representam adequadamente as atividades intrínsecas. Nota-se que as amostras preparadas com cloreto férrico apresentam os mais altos valores seguido daquelas preparadas com o nitrato férrico. Isto sugere que há uma alteração na natureza dos sítios ativos, resultante da ação dos ânions

dos materiais de partida, alterando a direção dos processos de hidrólise e condensação dos compostos metálicos e levando à formação de produtos de diferentes naturezas [14]. Adicionando alumínio a esses materiais, essa ordem é alterada em função do material de partida e do teor desse metal. O mais elevado valor de atividade intrínseca é observado com o material contendo o mais alto teor de alumínio e obtido através do cloreto férrico.

Tabela 2. Área específica dos catalisadores antes (Sg) e após (Sg*) do teste catalítico e atividade (a), atividade por área (a/Sg), seletividade a estireno (Se) na desidrogenação. Amostras N, C e S: obtidas com nitrato, cloreto e sulfato férrico; Amostras NA-10, NA-5, CA-10 e CA-5, SA-10 e SA-5: com Fe/Al= 10 e 5

Amostra	Sg (m ² /g)	Sg* (m ² /g)	ax 10 ³ (mol/g..m ²)	a/Sgx10 ⁴ (mol/h..m ²)	Se (%)
NA-10	57,0	24,0	2,9	2,4	93
NA-5	60,0	28,0	5,9	2,1	93
N	17,0	11,0	2,6	1,2	92
CA-10	6,0	6,0	5,0	2,3	85
CA-5	22,0	22,0	5,5	3,3	94
C	5,0	5,0	3,0	1,5	83
SA-10	25,0	25,0	2,1	0,7	92
SA-5	28,0	28,0	3,8	1,5	96
S	12,0	12,0	1,3	0,50	84

Nota-se que os valores de atividade intrínseca são pouco alterados com a presença de alumínio, com exceção dos materiais contendo os teores mais baixos desse metal e preparadas com o cloreto e sulfato férrico (Amostras SA-10 e CA-10), em que ele atua como promotor estrutural. Comparando-se os valores de atividade (Tabela 2) com as áreas dos catalisadores, observa-se que, com exceção do material obtido a partir do cloreto férrico e contendo pequenas quantidades de alumínio (Amostra CA-10), este dopante atua como promotor textural em todos os catalisadores.

As seletividades a estireno variaram devido ao material de partida, na ausência ou na presença de baixas concentrações de alumínio. No primeiro caso, notou-se que o material obtido a partir do nitrato férrico foi o mais ativo, enquanto no segundo caso aquele preparado com o cloreto férrico foi o menos seletivo. Nas amostras contendo teores mais elevados de alumínio, os

catalisadores apresentam as mesmas seletividades, independentes do material de partida.

Verificou-se que as amostras preparadas com cloreto férrico foram as mais estáveis durante os testes catalíticos. Este comportamento, pode ser atribuído à resistência dessas amostras à redução, mantendo o catalisador numa fase altamente ativa à desidrogenação do etilbenzeno e seletiva ao estireno (hematita), o que pode ser atribuído à formação de um complexo estável entre o ferro e o cloreto [17-19] nos precursores dos catalisadores, estabilizando o estado de oxidação (III) do ferro. Durante a calcinação, há a formação da hematita e este complexo atua estabilizando esta fase.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os catalisadores mais ativos e seletivos são aqueles contendo os teores mais elevados de alumínio. Nestes materiais, o alumínio atua como promotor textural. O sólido preparado a partir do nitrato férrico foi o mais ativo, seguido daquele obtido com o cloreto férrico e do sulfato férrico. Entretanto o catalisador oriundo do cloreto férrico apresentou maior estabilidade no desempenho como consequência da sua maior resistência à redução, tornando-se potencialmente o sólido mais promissor para a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Esse material possui a vantagem adicional de não ser prejudicial ao meio ambiente.

Conclusões

Na preparação de catalisadores à base de óxidos de ferro e dopados com alumínio, destinados à desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água para formar estireno, o material de partida influencia nas propriedades catalíticas dos sólidos. A atuação do alumínio depende do material de partida mas, de modo geral, a presença desse metal, nos precursores dos catalisadores, inibe a sintetização, levando à formação de sólidos com áreas específicas elevadas. Isto foi atribuído à ação do metal como espaçador, na superfície do sólido, assim como às ligações Al-O, mais fortes que as ligações Fe-O, que dificultam a migração das espécies para sinterizar. Nos materiais com baixos teores de alumínio, e obtidos a partir do sulfato e cloreto férrico, este metal atua também como promotor estrutural.

Os catalisadores obtidos com cloreto férrico apresentam as mais altas estabilidades no desempenho, atribuídas à maior resistência à redução apresentada por esses materiais. Isto garante a estabilidade da fase ativa (hematita) no meio reacional.

O catalisador mais promissor é aquele contendo o teor mais elevado de alumínio e obtido a partir do cloreto férrico (Amostra CA-10). Este material é cataliticamente ativo e seletivo a estireno e apresenta elevada resistência à desativação por redução da fase ativa. Além disso, o seu descarte não causa danos ao meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP e CNPq. ACO e AV agradecem ao PADC, e PSSN ao RHA/CNPq, pelas bolsas concedidas. Os autores agradecem às Profas. S.T. Brandão e M. L. Corrêa pela ajuda na obtenção dos difratogramas de raios X.

Referências Bibliográficas

- M. R. Shereve; A. J. Bink, *Industrias de Processos Químicos*, Guanabara Ed. Koogan, Rio de Janeiro, 1977.
- E. H. Lee, *Catal. Rev.* **1963**, *8*, 285.
- M. N. Barbosa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1995.
- G. C. Araújo; M. C. Rangel, *Catal. Today* **2000**, *62*, 201.
- J. M. Parera; N.S. Figoli in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J. Antos; A.M. Aitani; J.M. Parera, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1995; 45-78.
- D. G. Chambaere; D. Grave, *Phys. Stat. Sol.* **1989**, *12*, 18.
- S. Couling; M. S. Bard, *J. Chem. Soc.* **1985**, *17*, 13.
- R. A. Niquist; R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press, Orlando, 1971.
- U. Schwertmann; W. R. Fischer, *Geoderma* **1973**, *10*, 237.
- R. Furuichi; M. Hachia; T. Ishii, *Termochim. Acta*, **1988**, *133*, 101.
- W. R. Fischer; L. Shwertmann, *J. Chem. Soc.* **1980**, *14*, 17.
- J. M. Tavares, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1993.
- H. Topsoe; J. A. Dumesic; M. Boudart, *J. Catal.* **1978**
- J. Livage; H. Henry; C. Sanchez, *Progr. Sol. State. Chem.* **1988**, *8*, 259.
- P. K. Gallagher; D. Johnson, *Ceramic Bulletin* **1973**, *52*, 842.
- J. C. González; M. G. González; M. A. Laborde; N. Moreno, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 3.
- D. J. van Dosuma; T. J. Hover; V. L. J. De Bruyn, *Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *19*, 40.
- J. H. Watson; L. Heller; W. Wotowick, *J. Chem. Phys.* **1996**, *97*.
- G. Walton, *The Formation and Properties of Precipitates*. Wiley-Interscience Publishers, New York, 1989.



Preparação de Fosfatos de Titânio Lamelares

Paula Bessa de Mattos¹, Neuman Solange de Resende², Carlos A.C. Pérez² e Vera M.M. Salim^{2,*}

¹ Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, Bloco E.
² NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, Bloco G, sala 115, Caixa Postal 68502, CEP 21.945-945, Rio de Janeiro, Brasil.
 Para correspondência:

e-mail: vera@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

Estudou-se a preparação de fosfatos de titânio lamelares, usando-se os métodos de decomposição do complexo flúor-titânio em presença de H₃PO₄ e da transformação de fosfatos amorfos via refluxo. O α -Ti(HPO₄)₂·H₂O puro foi obtido com um tempo de 35 horas de decomposição a 363K ou 120 horas em refluxo a 448K. A intercalação do fosfato foi realizada à temperatura ambiente, usando-se etilamina e tempos de contato variáveis de 24, 72 e 120 horas. A caracterização por DRX mostrou que o material intercalado não perdeu sua cristalinidade, tendo aumentado os valores de espaçamento interlamelar (*d*) de 7,6 no fosfato de titânio puro para 15,5 no fosfato intercalado.

The preparation of lamellar titanium phosphate by slow decomposition of titanium-fluor complexes in the presence of phosphoric acid and the transformation of the amorphous material by refluxing method in phosphoric acid have been investigated. A crystalline phase of layered titanium phosphate α -Ti(HPO₄)₂·H₂O has been determined by 35 hours of precipitation at 363K or by reflux for 120 hours. The intercalation of organic bases was studied at room temperature with ethylamine for different times of reaction (24 to 120 hours). The DRX analyses and the thermal behavior (TG/DTG) showed that in these conditions the material obtained was more thermally stable and did not lose its crystallinity, shifting the values of the interlayer (*d*) from 7,6 to 15,5.

Introdução

Fosfatos de titânio são geralmente obtidos na forma amorfa quando preparados por reações de precipitação. Materiais cristalinos com estruturas lamelares são obtidos através de sínteses mais trabalhadas, originando compostos com diferentes estruturas, dependendo do método de preparação. A estrutura lamelar permite processos de intercalação e pilarização, propiciando a preparação de materiais compósitos com alto potencial para diferentes aplicações. A deformação ao longo do eixo *c* possibilita que uma variedade de moléculas hospedeiras e íons com diferentes tamanhos sejam acomodados no espaço interlamelar. Estudos da capacidade de troca iônica^{1,2,3}, de intercalação de espécies neutras^{4,5,6}, da preparação de catalisadores, onde metais de transição são intercalados com o fosfato lamelar^{7,8} são reportados recentemente na literatura. A aplicação como suportes

para catalisadores de Ni-Mo, usados em reações de HDS, mostram um aumento da sua atividade intrínseca^{9,10}.

Os principais métodos usados na preparação de fosfatos lamelares são a decomposição do complexo flúor-titânio em presença de H₃PO₄ e a transformação de fosfatos amorfos via refluxo. Alberti et al.^{11,12} mostram que cristais de fosfato de titânio são formados quando o material amorfo é colocado em refluxo com H₃PO₄. Alberti e Torracca¹³ relatam que o fosfato de titânio é produzido pela decomposição direta do complexo flúor-titânio em presença de H₃PO₄, demonstrando a possibilidade de síntese de materiais com diferentes estruturas: α -Ti(HPO₄)₂·H₂O, γ -Ti(HPO₄)₂·2H₂O, Ti(HPO₄)₂·0,5H₂O e Ti(HPO₄)₂.

A intercalação em fosfatos lamelares é realizada pela adição de moléculas neutras no espaço interlamelar ou pela inclusão de cátions inorgânicos poliméricos. Espina

et al.⁴ reportam um estudo do mecanismo de intercalação de α , ω -alquilaminas no α -Ti(HPO₄)₂·H₂O. Airolti e Roca estudam o mecanismo da intercalação de aminas aromáticas heterocíclicas⁶, correlacionando a distância interlamelar (*d*) com o número de moléculas intercaladas⁵.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a síntese de fosfatos de titânio lamelares, priorizando a formação do α -Ti(HPO₄)₂·H₂O, composto de maior estabilidade térmica. A intercalação com etilamina para a obtenção de um material expandido é investigada, correlacionando-se o espaçamento interlamelar (*d*), a cristalinidade e a estabilidade térmica dos materiais sintetizados.

Experimental

Preparação: Fosfatos de titânio

Método de decomposição do complexo flúor-titânio (D) - o fosfato foi preparado a partir da dissolução de 0,075 mol de TiO₂ (anatásio) em 140 mL de HF 40%, seguido da adição de 82 mL H₃PO₄ 85%. Para a reação, foram avaliados o tempo (1 a 48 horas) e a temperatura de decomposição (298 a 363K). O sal formado foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 363K por 24 horas.

Método de refluxo (R) - o fosfato de titânio (amorfo ou mistura de fases) foi aquecido por tempos variáveis (2 a 20 dias) em H₃PO₄ 12M. O material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 363K por 24 horas.

Intercalação com amina - realizada a partir da adição de etilamina no fosfato de titânio. Para a reação foram avaliados o tempo de contato (24 - 120 horas) e a relação (10-20mL) de amina/g de fosfato. O sal formado foi filtrado a vácuo, lavado com éter e seco em estufa a 363K por 24 horas.

Caracterização:

Análise por Difração de Raios-X. Os ensaios, foram realizados em equipamento Rigaku modelo Miniflex TG, usando-se fonte CuK α (30KV e 15mA), no intervalo de 2° < 2 θ < 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos. A identificação das fases foi realizada, utilizando o padrão do banco de dados ICDD-PDF-2 através do método de Hanawalt.

Análise Térmica (TG/DTG). Os ensaios foram realizados em uma termobalança Rigaku modelo Termofex TG8110, usando-se em torno de 10 mg de amostra, cadinho de platina-ródio, gás de arraste nitrogênio ou ar, vazão de 40 mL/min e velocidade de 10K/min até a temperatura final de 1200°C.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o estudo de avaliação da influência do método e dos parâmetros de preparação na obtenção da fase α -Ti(HPO₄)₂·H₂O pura mostram que todas as variáveis analisadas influenciam o processo de reação. As análises por difração de Raios-X mostram que,

dependendo do método e das condições usadas, diferentes fases são formadas, conforme registrado na Tabela 1.

A obtenção da fase α -Ti(HPO₄)₂·H₂O pura, que possui maior estabilidade térmica, é alcançada pelos dois métodos estudados quando um tempo de 35 horas de decomposição a 363K (experimento 3) ou 5 dias em refluxo a 448K (experimento 7) são usados. É importante registrar que o método de refluxo possibilita a transformação de misturas de fases em uma fase pura, embora necessite de tempos longos de reação. Tempos maiores do que o padronizado (5 dias) originam a decomposição do α -Ti(HPO₄)₂·H₂O em uma fase tetragonal, não catalogada, conforme registrado no experimento 9 da Tabela 1.

Tabela 1 - Preparação de Fosfato de Titânio - Influência do Método e Parâmetros Experimentais.

Exp.	Amostra	Método	Temperatura / tempo de aquecimento	Fases
1	TiP _{D1}	D	423 K / 4h	Ti(HPO ₄) ₂ , α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O Ti(HPO ₄) ₂ ·0.5 H ₂ O
2	TiP _{D2}	D	363 K / 5 h	Ti ₄ H ₁₁ (PO ₄) ₉ ·x H ₂ O Ti(HPO ₄) ₂ , α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
3	TiP _{D3}	D	363 K / 35 h	α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
4	TiP _{D4}	D	363 K / 24 h	Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O TiP ₂ O ₇
5	TiP _{D5}	D	363 K / 24 h 393 K / 4 h 413 K / 6 h	TiP ₂ O ₇ , H ₃ PO ₄ ·0.5 H ₂ O
6	TiP _{D6}	D	363 K / 26 h 413 K / 6 h	α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
7	TiP _{D2R1}	R	448 K / 120 h	α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
8	TiP _{D2R2}	R	503 K / 20 dias	α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O fase tetragonal com a=4.343 Å e c=6.6411 Å
9	TiP _{D2R3}	R	503 K / 48 h	α -Ti(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O TiP ₂ O ₇

As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas de Raio-X das amostras TiP_{D3} e TiP_{D2} onde foram obtidas,

respectivamente, a fase α -Ti(HPO₄)₂·H₂O pura e uma mistura de fases.

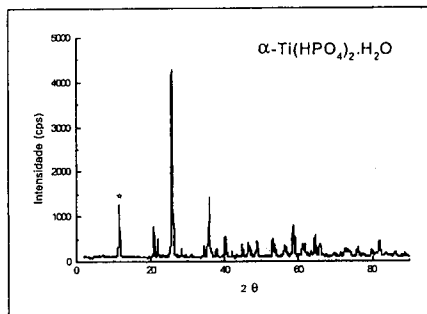


Figura 1 - Difratograma da amostra TiPD₃.

A Figura 4 mostra as transformações mais representativas do α -Ti(HPO₄)₂·H₂O. O pico 1 corresponde à liberação de H₂O de hidratação (180°C) e os picos 2 e 3, à transformação em pirofosfato (320°C) e (490°C).

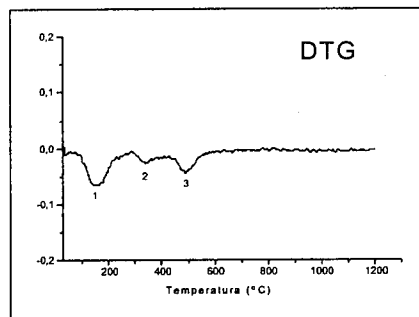


Figura 4 - Análise térmica (DTG) de TiPD₃.

O processo de intercalação com etilamina, usando como material inicial a amostra TiPD₃, mostrou-se dependente do tempo e da relação mL de amina / g de fosfato como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Estudo da Intercalação

Amostra	Relação etilamina / fosfato (mL / g)	Temperatura e tempo de intercalação	Espaçamento interlamelar d (Å)
TiPD ₃ /24	10	298 K / 24 h	15,2
TiPD ₃ /72	15	298 K / 72 h	15,5
TiPD ₃ /120	20	298 K / 120 h	13,0

As análises de DRX das amostras intercaladas com etilamina (Figura 5) mostram que o material obtido não perdeu sua cristalinidade, tendo deslocado os valores de d de 7,6 (TiPD₃) para 15,5 TiPD₃/72, dependendo das condições aplicadas. A influência do tempo de contato no espaçamento interlamelar mostra que com 120 horas e 20mL de etilamina/g fosfato obteve-se uma melhor definição da estrutura.

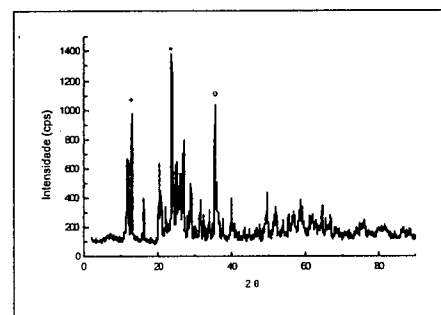


Figura 2 - Difratograma da amostra TiPD₂
(o)-Ti(HPO₄)₂·H₂O, (+)-Ti(HPO₄)₂, (*)-TiH₁₁(PO₄)₉·xH₂O

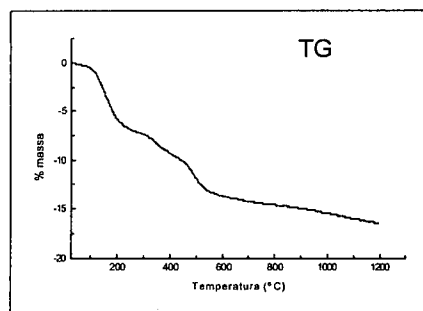


Figura 3 - Análise térmica (TG) de TiPD₃.

O comportamento térmico do α -Ti(HPO₄)₂·H₂O é apresentado na Figura 3 mostrando que há uma perda de cerca de 16% em massa no intervalo de temperatura analisado.

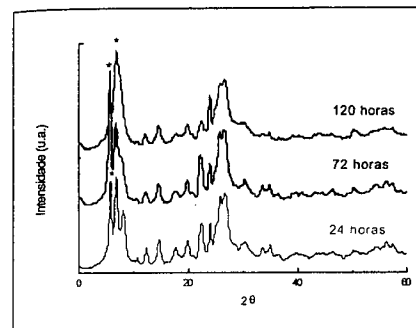


Figura 5 - DRX das amostras de fosfato de titânio intercaladas com etilamina - 2θ (002)* = 6,8, 2θ (002)* = 5,7 e 2θ (002)* = 5,8.

As Figuras 6 e 7 apresentam a análise térmica (TG e DTG) das amostras de fosfato de titânio intercaladas com etilamina. A maior perda de massa, cerca de 37% observada na Fig.6, está associada à decomposição da etilamina.

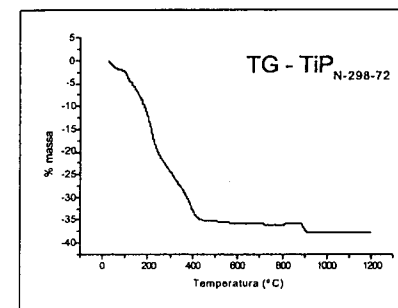


Figura 6 - Análise térmica (TG) de TiPD₃ intercalado com etilamina

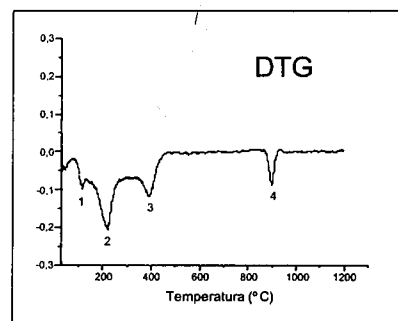


Figura 7 - Análise térmica (DTG) de TiPD₃ intercalado com etilamina

As transformações, com exceção da decomposição da amina, são semelhantes às da amostra não intercalada. Observa-se no pico 1 - perda da H₂O de hidratação (80 - 120°C), no pico 2 a decomposição da amina (160 - 270 °C) e nos picos 3 e 4 a transformação em pirofosfato (350 - 450 °C) e (860 - 940°C), demonstrando que a intercalação de fosfato de titânio com amina (120 horas) aumenta o espaçamento interlamelar, sem uma modificação significativa da estabilidade térmica.

Conclusões

Os resultados obtidos para o sistema analisado permitem observar que a decomposição do complexo flúor-titânio em presença de H₃PO₄ produz o fosfato de titânio puro (α -Ti(HPO₄)₂·H₂O) nas condições de 90 °C por 35 horas. O refluxo com o ácido fosfórico transforma mistura de fases em um fosfato puro (α -TiP); 85% por 120 horas. A intercalação de fosfato de titânio com amina aumenta o espaçamento interlamelar, sem perda da cristalinidade e modificação significativa da estabilidade térmica.

Referências Bibliográficas

- 1 C. Ferragina, R. Di Rocco. *Materials Research Bulletin*. 1999, 34, 1981-1989.
- 2 K. Takaguchi, I. Tomita. *Journal of Chromatography*. 1976, 118, 263-267.
- 3 C. Ferragina, P. Cafarelli, R. Di Rocco. *Thermochemica Acta*. 2000, 363, 81-91.
- 4 A. Espina, F. Menéndez, E. Jaimez, S. * Khainakov, C. Trobajo, J. R. Garcia, J. Rodríguez. *Materials Research Bulletin*. 1998, 33(5), 763-771.
- 5 C. Airoidi, S. Roca. *Journal of Materials Chemistry*. 1996, 6(12), 1963-1966.
- 6 L. M. Nunes, C. Airoidi. *Materials Research Bulletin*. 1999, 34(14/15), 2121-2130.
- 7 C. Ferragina, P. Cafarelli, P. Giannoccaro. *Materials Research Bulletin*. 1998, 33(11), 1635-1652.
- 8 P. Giannoccaro, E. De Giglio, M. Gargano, M. Aresta, C. Ferragina. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000, 157, 131-141.
- 9 J. Mérida - Robles, E. Rodríguez - Castellón, A. Jiménez-López. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, 145, 169-181.
- 10 M. Ziyad, M. Rouimi, J.L. Portefaix, *Applied Catalysis A: General*. 1999, 183, 93-105.
- 11 G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Constantino, E. Torraca. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1967, 29, 571.
- 12 G. Alberti, U. Constantino, M. L. L. Giovagnotti. *Gazz. Chim. Ital*. 1980, 110, 61.
- 13 G. Alberti, E. Torraca. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1968, 30, 317.



Deshidrogenación Oxidativa del Propano sobre Ortofosfatos de Tierras Raras.

María Fernanda García, Marianela Sequeira, Jorge R. Castiglioni*

e-mail: jcastig@bilbo.edu.uy
LAFIDESU, Facultad de Química (Universidad de la República)
Gral. Flores 2124. C.C. 1157. 11800 Montevideo, URUGUAY

Resumo - Abstract

Se estudió el comportamiento de varios ortofosfatos de tierras raras LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ y Sm) en la deshidrogenación oxidativa del propano. Los catalizadores fueron preparados a partir de los respectivos nitratos de tierras raras y de dihidrogenofosfato de amonio, por coprecipitación y posterior calcinación. Los mismos fueron caracterizados por TGA, DTA, DRX y medida de superficie específica BET. La actividad catalítica se estudió en flujo continuo, entre 400°C y 600°C, usando como gas de reacción 50 mL/min de una mezcla $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar} = 10/10/80$. La formación de propeno está siempre en competición con la oxidación total de reactivo y productos. Los principales productos de reacción son: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 y C_3H_6 . No se detectó formación de compuestos oxigenados. Los catalizadores más activos son PrPO_4 y NdPO_4 , obteniéndose a 600°C rendimientos en C_3H_6 de 7.4% y 7.2% respectivamente.

The behavior of several rare earths orthophosphates LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) was studied in the oxidative dehydrogenation of propane. The catalysts were prepared from their respective rare earths nitrates and ammonium dihydrogenophosphate by coprecipitation and later calcination. The catalysts were characterized by TGA, DTA, XRD and measurement of the specific surface area BET. The catalytic activity was studied in continuous flow, between 400°C and 600°C, using as reaction gas 50 mL/min of a mixture $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar} = 10/10/80$. The formation of propene is always in competition with the total oxidation of the reactive and products. The major products of the reaction are: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 and C_3H_6 . The formation of oxygenated compounds was not detected. The most active catalysts are PrPO_4 and NdPO_4 , having achieved at 600°C yields in C_3H_6 of 7.4% and 7.2% respectively.

Introducción

La utilización de alcanos livianos para obtener productos químicos de mayor valor agregado, ha adquirido mucha importancia en los últimos años. Esto se debe a la gran disponibilidad de dichos hidrocarburos y a su bajo costo.

Hoy en día, sólo la deshidrogenación oxidativa del butano para obtener anhídrido maleico cuenta con procesos a nivel industrial, usando principalmente catalizadores a base de $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$, llamados genéricamente catalizadores VPO (1)(2)(3).

En el caso de la deshidrogenación oxidativa del propano para obtener propeno, el sistema catalítico tal vez más estudiado y que además ha llevado a los mejores resultados son los catalizadores V-Mg-O (4). En nuestro

caso en particular, trabajando con catalizadores a base de ortovanadatos de tierras raras se han obtenido buenos rendimientos en propeno (5)(6).

Se observa en la literatura que muchos sistemas catalíticos conteniendo fósforo principalmente como fosfato, han sido utilizados en la deshidrogenación oxidativa del propano. Dentro de los ensayos catalíticos realizados con dichos catalizadores se distinguen dos grandes grupos: a) aquellos en los que se utiliza sólo O_2 como oxidante siendo el producto de interés principal el propeno y b) aquellos en los que se usa O_2 en presencia de vapor de agua obteniéndose como producto más importante ácido acrílico. En ambos casos, en competencia con la reacción de interés se da siempre la oxidación total (formación de CO y CO_2), ya sea del

reactivo (propano en este caso), así como de los productos de oxidación parcial (propeno, acroleína, ácido acrílico, etc.).

Dentro del primer grupo los catalizadores utilizados han sido entre otros: catalizadores VPO (7)(8)(9), TeO_2/VPO (7)(8)(10), ácido molibdofosfórico (9)(11), FePO_4 (9), fosfatos metálicos ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, LaPO_4 , CePO_4 , etc.) (12), etc.

En el segundo grupo tenemos: aluminofosfatos de vanadio (VAPO-5 , V/ALPO-5 , etc.) (13)(14)(15)(16), α -zirconiofosfatos pilareados con óxido de cromo ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Zr-P}$) (17), TiO_2/VPO (10), etc.

En el presente trabajo, se estudia el comportamiento de una serie de ortofosfatos de tierras raras LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ y Sm) en la deshidrogenación oxidativa del propano, usando como mezcla de reacción un gas conteniendo $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$.

Parte Experimental

Preparación y caracterización de los Catalizadores

Los ortofosfatos de tierras raras (LnPO_4) fueron preparados a partir de los respectivos nitratos de tierras raras ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y de dihidrogenofosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$), por coprecipitación-calcinación. Una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ es agregada sobre la solución de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, luego de evaporar el agua el precipitado obtenido es secado en estufa a 110°C durante 24 horas. Posteriormente el sólido obtenido es calcinado al aire durante 3 horas a 400°C y 3 horas a 600°C.

Los compuestos preparados fueron caracterizados por Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico entre 25°C y 1000°C en corriente de aire, usando equipos marca SHIMADZU modelos DTA-50 y TGA-50 respectivamente.

Las estructuras de los compuestos fueron verificadas por DRX usando un equipo SEIFERT-SCINTAG PAD II, con goniómetro MZ IV.

Las superficies específicas se midieron por el método BET con N_2 como adsorbato a -196°C utilizando un equipo automático marca QUANTACHROME modelo AUTOSORB 1.

Determinación de la actividad catalítica

Todos los ensayos catalíticos fueron realizados utilizando un reactor en "U", en cuarzo natural de $d_{\text{ext}} = 8$ mm. Los volúmenes precatalítico y postcatalítico del reactor fueron llenados con "chips" de cuarzo, como forma de minimizar la actividad catalítica del propio reactor y las reacciones en fase homogénea, frente a la reacción en estudio. En tales condiciones, la actividad del reactor es prácticamente despreciable.

En todos los casos se trabajó a presión atmosférica entre 400°C y 600°C, utilizando como gas de reacción una mezcla conteniendo 10% C_3H_8 , 10% O_2 y 80% Ar (porcentajes molares), con un flujo total de 50 mL/min medido a temperatura ambiente y una masa de catalizador de 0.5 g.

Los análisis de los productos de reacción se realizaron con un cromatógrafo marca SHIMADZU modelo GC 14B, equipado con detectores TCD y FID conectados en serie y con columnas Porapak Q y Carbosieve SII.

Resultados y Discusión

Los espectros de DRX de los catalizadores antes y después de realizar los ensayos en deshidrogenación oxidativa de propano, son prácticamente similares. Esto nos indica que no habría habido ningún cambio importante en la estructura de los catalizadores luego del ensayo. De todas formas no podemos descartar que se hayan dado modificaciones superficiales de los mismos.

Los difractogramas obtenidos para los ortofosfatos de tierras raras preparados, concuerdan con datos de la literatura, siendo ellos de estructura tipo Huttonita (18).

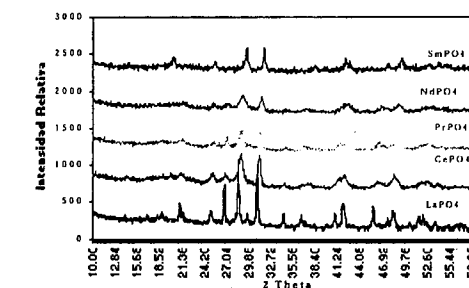


Figura 1. Espectros de DRX de los catalizadores antes de reacción.

A manera de ejemplo en la Figura 2 mostramos el TGA de CePO_4 . Se observan claramente dos escalones: un primero a baja temperatura correspondiente a la pérdida de agua y luego otro entre 150°C y 320°C correspondiente a la descomposición de las sales con que se preparó dicho catalizador (nitrato y amonio). A temperaturas superiores a los 320°C no hay cambio de peso. Para los otros ortofosfatos se obtuvieron curvas similares y en general la descomposición de los precursores se dio por debajo de 370°C.

Los DTA no revelan la existencia de cambios de fase o de estructura cristalina, para ninguno de los ortofosfatos, por debajo de 1000°C

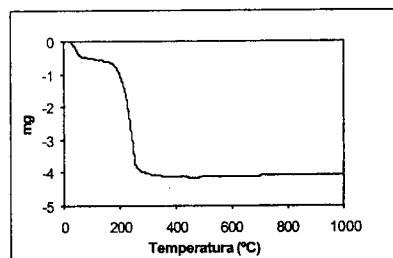


Figura 2. TGA de CePO₄ realizado entre 25°C y 1000°C a 5°C/min., en flujo de aire (50 mL/min).

En la Tabla 1 se dan los valores de las superficies específicas BET de los catalizadores, antes y después del ensayo catalítico con propano.

Tabla 1. Superficies específicas BET (m²/g cat.) de los catalizadores preparados, antes (fresco) y después del ensayo catalítico (Post-reac.).

Catalizador	LaPO ₄	CePO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄
Fresco	33.5	43.9	62.3	73.7	35.9
Post-reac.	32.1	42.2	55.7	67.0	37.6

Las áreas de los catalizadores antes y después de reacción prácticamente no varían, salvo en el caso del PrPO₄ y NdPO₄ donde hubo una disminución de aproximadamente un 10% en el área después del ensayo catalítico.

Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos muestran que para LaPO₄ y SmPO₄ hay actividad catalítica a partir de 400°C, PrPO₄ y NdPO₄ comienzan a ser activos a 450°C y CePO₄ por encima de 500°C.

En todos los casos los productos de reacción son H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ y C₃H₆, y no se ha detectado la formación de compuestos oxigenados.

Como es de esperar, para todos los catalizadores, la conversión de C₃H₈ aumenta al aumentar la temperatura, sin embargo para la mayoría de ellos la selectividad en C₃H₆ varía poco al subir la temperatura (Figura 3). Como consecuencia de lo anterior el rendimiento en C₃H₆ también aumenta con la temperatura, salvo para CePO₄.

Los catalizadores con los cuales se obtienen mayores selectividades en C₃H₆ son PrPO₄ y NdPO₄. Para estos dos catalizadores también se obtienen los mejores rendimientos en C₃H₆, a 600°C (7.4% y 7.2% respectivamente). En estas condiciones de trabajo el

SmPO₄ es el catalizador menos reactivo de la serie ensayada.

Después del ensayo catalítico se observó un cambio de color (ennegrecimiento) para LaPO₄, CePO₄, PrPO₄ y

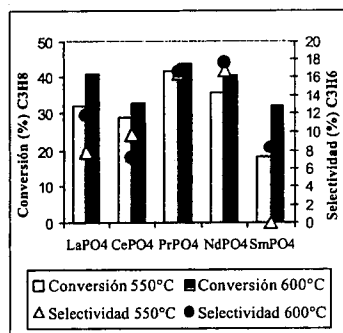


Figura 3. Conversión total de C₃H₈ y selectividad en C₃H₆ (a 550°C y 600°C) en función del catalizador.

NdPO₄, siendo dicho cambio más notorio en los dos últimos casos.

Con PrPO₄ utilizado en el ensayo catalítico en deshidrogenación oxidativa de propano se realizó un TGA entre 25°C y 1000°C en corriente de aire, no observándose cambios de peso importante por encima de los 360°C, sin embargo el catalizador después del ensayo recuperó el color original. Esto podría deberse a la reoxidación del catalizador o a la descomposición de carbono que hubiera quedado en la superficie del mismo.

Conclusiones

En función de los resultados obtenidos podemos decir que los ortofosfatos de tierras raras (LnPO₄) por nosotros preparados y ensayados presentan actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa del propano. Los más activos son PrPO₄ y NdPO₄.

No se observan cambios importantes de estructura másica en los catalizadores durante los ensayos catalíticos.

Estos resultados preliminares son un buen punto de partida para el estudio de la deshidrogenación oxidativa de propano con ortofosfatos de tierras raras promovidos. También, se estudiaría el comportamiento de estos catalizadores usando O₂/vapor de agua en el gas de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la C.S.I.C. (Comisión Sectorial de Investigación Científica) y al PEDECIBA (Programa

para el Desarrollo de las Ciencias Básicas), de la Universidad de la República Oriental del Uruguay por el apoyo financiero otorgado.

Referencias Bibliográficas

- C. Centi, F. Trifiró, J.R. Ebner and V.H. Franchetti *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 55.
- B.K. Hodnett *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 373.
- G. Emig and F. Martin *Catal. Today* **1987**, *1*, 477.
- E.A. Mamedov and V. Cortés Corberán *Appl. Catal. A* **1995**, *127*, 1.
- J. Castiglioni, P. Poix and R. Kieffer *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 2309.
- B. Zhaorigetu, R. Kieffer and J. Castiglioni en *Proc. XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Córdoba (Argentina), **1996**, Vol. 2, 879.
- M. Ai *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1986**, 786.
- M. Ai *J. Catal.* **1986**, *101*, 389.

- M. Ai *Catal. Today* **1999**, *52*, 65.
- L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley and M. Gubelmann-Bonneau. *Catal. Letters* **1996**, *38*, 197.
- M. Ai *J. Catal.* **1984**, *85*, 324.
- Y. Takita, H. Yamashita and K. Moritaka *Chem. Letters* **1989**, 1733.
- P. Concepción, J.M. Lopez-Nieto and J. Pérez-Pariente *Catal. Letters* **1993**, *19*, 333.
- T. Blasco, P. Concepción, J.M. Lopez-Nieto and J. Pérez-Pariente *J. Catal.* **1995**, *152*, 1.
- P. Concepción, J.M. Lopez-Nieto and J. Pérez-Pariente *J. Molec. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 173.
- M. Okamoto, L. Luo, J.A. Labinger and M.E. Davis *J. Catal.* **2000**, *192*, 128.
- F.J. Pérez-Reina, E. Rodríguez-Castellón and A. Jimenez-Lopez *Langmuir* **1999**, *15*, 8421.
- H. Schwarz *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *323*, 44.



Estudo das Propriedades Ácidas da Fase Precursora VOHPO₄.0,5 H₂O Modificada por Nb, por FTIR e Oxidação Seletiva do Etanol

Andréa Maria Duarte Farias^{1,2}, Wilma de Araújo Gonzalez¹, Paulo Gustavo Pries de Oliveira².

¹IME – Instituto Militar de Engenharia; Pça General Tibúrcio, 80, Rio de Janeiro – Brasil.

²LACAT-INT – Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia – Av Venezuela 82, Rio de Janeiro Brasil.

e-mail: pgpries@int.gov.br

Resumo - Abstract

Catalisadores VPO modificado por nióbio foram preparados e comparados com o precursor puro VOHPO₄.0,5 H₂O. As propriedades desses sólido foram estudadas por espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, através da adsorção de CO e piridina como moléculas sonda, com o objetivo de investigar a presença de cátions expostos na superfícies e sítios ácidos. A reação de oxidação seletiva do etanol foi usada como estudo complementar. Os resultados mostraram um aumento das propriedades ácidas e de óxi-redução.

A VPO catalyst modified by niobium was prepared and compared to the precursor VOHPO₄.0,5 H₂O. The acid properties of these solids were studied by FTIR spectroscopy, submitted to CO and pyridine probe molecule adsorption in order to investigate surface exposed cation and acid sites. The selective oxidation of ethanol was used as additional study. The results show an improvement of the redox and acidic properties.

Introdução

Os catalisadores VPO mássicos são industrialmente usados no processo de obtenção do anidrido maleico a partir do butano. O sucesso industrial decorrido do uso desses catalisadores, incentivou vários estudos na busca de um maior conhecimento dos sólidos VPO^{1,2,3}.

Em estudos recentes^{4,5}, foi mostrado pelos autores, que a presença de outros compostos como o niobato de alumínio e o fosfato de niobila, introduzidos durante a metodologia de preparação dos sólidos VPO, conduzem à modificações expressivas na atividade e seletividade frente a oxidação seletiva do butano. No primeiro caso, foi observado baixos rendimentos para a reação, o que foi atribuído a má formação da fase precursora VOHPO₄.0,5H₂O na superfície. No caso do fosfato de niobila, foi observado uma diminuição considerável do tempo de ativação em relação aos catalisadores VPO não modificados, além de uma melhora no desempenho catalítico.

Com o objetivo de melhor compreender a influência do fosfato de niobila nas propriedades físico-químicas dos sólidos VPO, foram preparados sólidos precursores VOHPO₄.0,5H₂O, puro e modificado com fosfato de niobila. Esses sólidos foram estudados quanto a acidez, pela adsorção de piridina e CO, monitorados por FTIR. A oxidação seletiva do etanol foi usada como estudo complementar.

Experimental

Preparação dos precursores VOHPO₄.0,5H₂O puro e modificados.

O precursor VOHPO₄.0,5H₂O foi obtido através de metodologia clássica, que consiste no refluxo de V₂O₅ em isobutanol na presença de H₃PO₄.⁴ O sólido VOHPO₄.0,5H₂O modificado, foi preparado pela introdução, após a interrupção do refluxo, da fase NbOPO₄ (bem definida e obtida a partir do pentóxido de nióbio procedente da CBMM -Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia - segundo metodologia descrita

por Pries de Oliveira e colaboradores⁵). A reação foi então retomada por 16 horas.

A fase fosfato de niobila pura também foi objeto desse estudo totalizando três sólidos:

VOHPO₄.0,5H₂O puro, denominado VPO.

VOHPO₄.0,5H₂O modificado, denominado VPO-NbPO

NbOPO₄ puro, denominado NbPO.

As seguintes técnicas foram usadas na caracterização físico-química:

Análise Química por fluorescência de Raios X

Foi usado o equipamento Philips modelo PW 2400. As amostras foram preparadas por fusão com tetraborato de lítio.

As áreas específicas foram obtidas através de um equipamento ASAP 2000, usando-se o método BET sendo a amostra submetida a um pre-tratamento sob vácuo a 100°C.

Os dados de difração de Raios X foram obtidos por um equipamento Siemens e radiação Cu K α .

Testes de adsorção de CO e piridina foram realizados em equipamento Nicolet Magna 500 em condições estáticas.

Os resultados da reação de oxidação do etanol foram obtidos a temperatura de 523 K, usando-se um microreator em Pyrex e massa de catalisador de 150mg.

Resultados e Discussão

Os resultados de análise química são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados de Análise Química, por Fluorescência de Raios X, dos sólidos preparados

%p/p	VPO	VPO-NbPO
Nb	-	4,24
V	27,00	24,26
P	24,00	22,11

Tabela 2. Razões Molares P/V, Nb/V e P/Nb dos sólidos preparados.

Razã Molar	VPO	VPO-NbPO
P/V	1,46	1,50
Nb/V	-	0,096
Nb/P	-	0,064

Os resultados apresentados na Tabelas 1 e 2 confirmam que adição do fosfato de niobila durante a preparação do precursor modificado, não alterou de forma significativa os teores de vanádio e fósforo, em comparação com o precursor puro.

A figura 1, mostra um típico difratograma de raios X da fase precursora VOHPO₄.0,5 H₂O pura. Na figura 2 é mostrado um difratograma de raios X do precursor modificado, contendo a fase fosfato de niobila em sua composição. Através da comparação entre esses dois difratogramas é possível observar no sólido VPO-NbPO, a presença de uma banda em $2\theta = 12^\circ$, que segundo a literatura³ é característico da presença da fase fosfato de niobila hidratada, NbOPO₄.xH₂O.

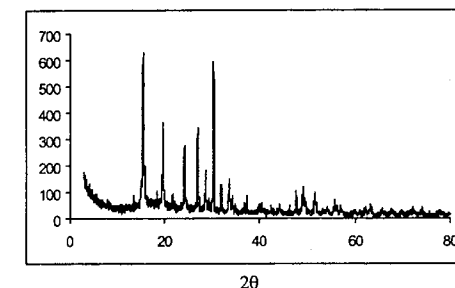


Figura 1. Difração de Raios-X da fase VOHPO₄.0,5H₂O pura

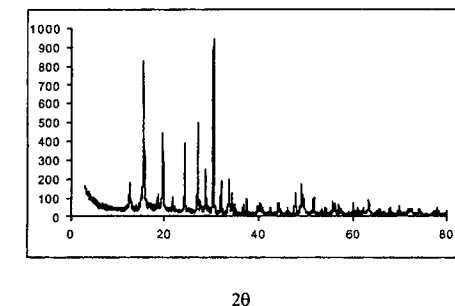


Figura 2. Difração de raios-X do sólido VPO-NbPO

A Tabela 3, mostra a área específica dos sólidos preparados. É possível observar que após a adição do fosfato de niobila, o sólido VPO-NbPO apresenta uma área específica ligeiramente maior do que a fase VPO pura. Este fato traduz uma influência do fosfato de niobila na textura final do VPO modificado.

Tabela 3. Área específica (B.E.T.)

Sólidos	S _{BET} (m ² /g)
VOHPO ₄ .1/2H ₂ O	7,30
NbOPO ₄	10,60
VPO-NbPO	8,80

A figura 3, mostra os resultados da análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), relativo à adsorção de CO. A figura 4 mostra os resultados de adsorção de piridina. Estes sólidos foram testados na forma de pastilhas puras, após tratamento em uma célula de quartzo sob vácuo a 623 K por 3 horas. Durante este processo a superfície das amostras foi desidroxilada, especialmente no caso dos fosfatos de nióbil. Os espectros foram normalizados em função da massa de cada pastilha. Os resultados relativos à adsorção de CO (figura 3) mostram uma banda em 2189 cm⁻¹ detectada sobre o sólido NbOPO₄, indicando acidez de Lewis. No caso da fase VOHPO₄.0,5 H₂O, esta banda não é observada. Este fato estaria de acordo com a literatura⁶, onde foi constatado que o CO não se adsorve sobre cátions vanádio. Para o precursor VPO-NbPO é observado uma banda em 2204 cm⁻¹ mostrando que a acidez de Lewis torna-se evidente, em função da presença do cátion nióbio, indicando uma certa dispersão do Nb na superfície.

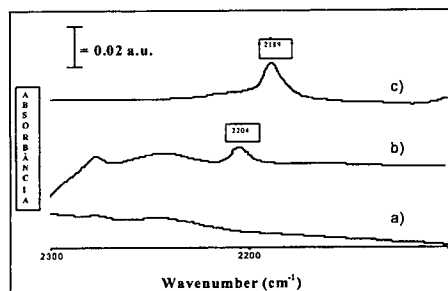


Figura 3. Espectros FTIR de CO (1773 Pa) adsorvido à temperatura ambiente sobre VOHPO₄.1/2 H₂O(a), VPO-NbPO (b) e NbOPO₄ (c)

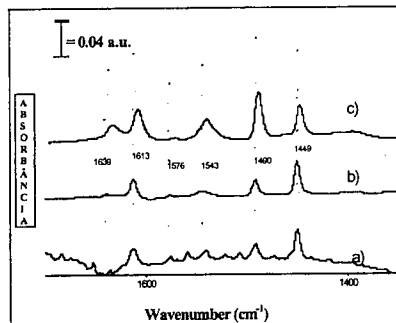


Figura 4. Espectros de adsorção de piridina sobre VOHPO₄.1/2 H₂O (a), VPO-NbPO (b) e NbOPO₄ (c)

Os espectros obtidos a partir da adsorção de piridina (figura 4) confirmam, a acidez de Lewis, conforme reportado na literatura⁷ (1450 e 1623 cm⁻¹), que no caso do sólido VPO-NbPO é acentuada provavelmente pela presença de nióbio.

Os resultados de atividade catalítica são mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Desempenho catalítico frente a reação de oxidação do etanol, a conversões próximas e após 10 horas de reação a temperatura de 523K.

Conv. %	S. acet %	S.éter %	S. eteno %	Bal. %	Precursor
22,60	40,70	8,80	22,80	92,80	VOHPO ₄ .1/2 H ₂ O
21,30	26,70	20,80	27,30	92,60	NbOPO ₄
21,60	51,20	12,00	20,62	95,23	VPO-NbPO

Os dados da tabela 4 mostram o comportamento dos sólidos preparados frente a reação de oxidação do etanol. O uso de álcoois na caracterização das propriedades ácido-básicas e de oxidação em óxidos, tem sido bem estudado pela literatura⁷.

No caso do etanol como reagente, a formação de acetaldeído pode ser associada, às propriedades de oxidação, enquanto a formação de eteno, é associado à desidratação do etanol em sítios ácidos.

Através da Tabela 4, é possível observar que todos os sólidos estudados apresentaram propriedades oxidação e ácidas. Em taxas de atividade próximas a isoconversão, é possível observar que o precursor VOHPO₄.0,5H₂O é mais seletivo para a formação de acetaldeído do que o fosfato de nióbil, NbOPO₄. No caso da formação de eteno, as seletividades são próximas. Estes resultados indicam que para o precursor VPO, as propriedades oxidação são mais acentuadas do que do que o fosfato de nióbil. No entanto, as propriedades de desidratação, que levam à formação de eteno, são semelhantes.

Para o precursor VPO-NbPO, é possível observar que a seletividade em acetaldeído é mais elevada, quando comparada com os sólidos puros. Já no caso da seletividade em eteno, é observado uma diminuição. Pode-se concluir que a adição do fosfato de nióbil, durante o processo de preparação do VOHPO₄.0,5H₂O, contribuiu para a formação de precursores mistos, com um aumento das propriedades oxidação e uma pequena diminuição das propriedades de desidratação. Estas constatações associadas àquela proveniente da adsorção seletiva de CO sobre os cátions Nb, permitem concluir que a presença do fosfato de nióbil modificou substancialmente as propriedades oxidação na superfície do sólido. Por outro lado os autores observaram em publicação recente⁸, que a presença de nióbio na estrutura de catalisadores VPO, induziam a um menor tempo de ativação, em comparação com os sólidos não modificados. Este fato pode estar relacionado com o aumento das propriedades de oxidação.

Conclusões

É possível concluir que a adição de fosfato de nióbil durante a preparação do precursor VOHPO₄.0,5H₂O introduz modificações importantes nas propriedades físico-químicas desse sólido. Os principais pontos observados foram:

- Um aumento na área específica do precursor modificado, levando à modificações texturais;
- A constatação através da adsorção de CO, da presença de nióbio disperso na superfície do precursor VPO-NbPO;
- A intensificação das propriedades de oxidação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Marco Daturi e ao Dr. P. Bazin do Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie da Universidade de Caen - França pela discussão e estudo de adsorção por FTIR e ao programa de cooperação internacional CNPq x CNRS (PICS)

Referências Bibliográficas

1. E. Bordes; P. Courtine; *J. Catal.* **1979**, *57*, 236
2. E. Bordes; P. Coutine; J.W. Johnson, *J. Solid State Chem.*, **1984**, *55*, 270.
3. M.T. Sananes; J. Hutchings; J.C. Volta *J. Catal.* **1995**, *154*, 253.
4. P.R.S. Medeiros; M. Roulet; J.G. Eon; P.G. Pries de Oliveira, J.C. Volta, *Anais XVI Simpósio Iberoamericano de Catalise - Colômbia* **1988**.
5. P.G. Pries de Oliveira; J.G. Eon; M. Chavant; A.S. Rechê; V. Martin; S. Caldarelli; J.C. Volta, *Catal. Today*, **2000**, *57*, 177-186.
6. J.W. Johnson; D.C. Johnson; A.J. Jacobson; J.F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 8123
7. Brusque et al, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 847.
8. G. Busca, *Catal. Today*, **1998**, *41*, 191
9. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono e H. Hattori in "News Solids Acids and Bases", *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, Elsevier, Amsterdam **1989** Vol 2.



Avaliação Catalítica de α -Fosfatos de Zircônio (IV) Trocados com Platina (II) na Reação de HTS

Alexilda Oliveira de Souza^{1,3*}, Maria do Carmo Rangel² e Oswaldo Luiz Alves¹

¹Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, caixa postal 6154, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil. E-mail: alexilda@iqm.unicamp.br e oalves@iqm.unicamp.br.

²GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina-Federação, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil.

³DEB I-Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, Praça Primavera 40, Primavera, 45700-000, Itapetinga, Bahia, Brasil.

Resumo - Abstract

A versatilidade do α -fosfato de zircônio (IV), α -ZrP, como resultado das suas propriedades de troca-iônica, intercalação, catálise e condutividade iônica, tem despertado grande interesse científico nos últimos anos. Do ponto de vista catalítico, o α -ZrP é particularmente atrativo devido à sua estabilidade térmica e química. Nesse trabalho, foram sintetizados α -ZrP trocados com $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, com diferentes cristalinidades, visando à aplicação desses materiais como catalisadores na oxidação do monóxido de carbono a altas temperaturas desenvolvida na faixa de 350-420°C (reação de HTS). Tal reação é uma importante etapa nos processos de síntese da amônia e produção de hidrogênio de alta pureza. Observou-se que os materiais apresentaram diferentes atividades catalíticas, que aumentaram com a cristalinidade. Isto foi atribuído ao maior acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador, gerado pela organização das lamelas durante a cristalização.

The versatility of α -zirconium (IV) hydrogenphosphate, α -ZrP as a result of their ionic exchange, intercalation, ionic conductivity and catalytic properties has attracted great scientific interest in the last years. From the catalytic point of view, the α -ZrP is particularly attractive due to its thermal and chemical stability. This work reports the study of the ionic exchange of samples of α -ZrP exchanged with $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ in order to use that material as catalyst in the water gas shift reaction developed in the range of 350-420°C, known as HTS (High Temperature Shift). This reaction is an important step in several industrial processes like ammonia synthesis and high purity hydrogen production. It was noted that the materials show different catalytic activity that increased with crystallinity. This was assigned to an increase of the access of the reagents to the active sites, generated by the organization of the layers during crystallization.

Introdução

Os fosfatos de zircônio (IV) têm sido tema de pesquisas extensas nos últimos anos, devido ao desempenho desses materiais como catalisadores ou suporte catalítico, trocadores iônicos ou condutores iônicos [1].

Esses materiais podem ser obtidos pela adição de um sal solúvel de Zr(IV) ao ácido fosfórico, resultando na precipitação de um gel amorfo de composição e propriedades variadas [1]. O refluxo desses géis em ácido fosfórico promove a cristalização dos sólidos, devido a um mecanismo de dissolução e reprecipitação. Pela variação da concentração do ácido e do tempo de refluxo, esses materiais podem ser preparados com diferentes graus de cristalinidade. Assim, é possível preparar fosfatos de zircônio(IV) como géis, em estágios intermediários de cristalinidade e como sólidos altamente cristalinos [2].

Todos eles apresentam propriedades de troca iônica, que variam em função da cristalinidade. Os compostos cristalinos podem ser obtidos como sólidos lamelares de dois tipos: O $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com espaço interlamelar de 7,6 Å e o $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com espaço interlamelar de 12 Å, usualmente denominados α -ZrP e γ -ZrP respectivamente [1-3].

Dos materiais citados, o α -ZrP é o mais estudado e sua estrutura cristalina foi primeiramente proposta por Clearfield e Smith [4] a partir de experimentos de difração de raios-X. Cada lamela do α -ZrP é formada por átomos de zircônio num plano e ligados aos grupos fosfatos. Três oxigênios de cada fosfato tetraédrico estão ligados a três átomos de zircônio, de modo que cada átomo de zircônio está octaetricamente coordenado a seis oxigênios de seis grupos fosfatos distintos. O quarto oxigênio de cada

grupo fosfato liga-se a um próton, que pode ser trocado por uma variedade de cátions, principalmente os metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição divalentes. Após a troca iônica, geralmente ocorre uma expansão do espaço interlamelar para acomodar os íons e as moléculas de água [5].

As principais aplicações do α -ZrP se devem à sua elevada resistência térmica, à radiação e às soluções oxidantes e ácidas, sendo por isso mais eficientes que as resinas e as zeólitas que apresentam baixa resistência térmica e são susceptíveis ao ataque químico [5]. Do ponto de vista catalítico tais compostos têm despertado grande interesse devido à sua estabilidade térmica e química, além da possibilidade de se poder estabelecer relações entre as propriedades texturais e estrutura cristalina [6]. O α -ZrP atua como catalisador [7-9] em uma grande variedade de reações relatadas na literatura, dentre as principais destacam-se a desidrogenação, isomerização, desidratação, hidrogenação e oxidação.

A partir de vários estudos [7-9] verificou-se que as propriedades catalíticas desses compostos dependem das condições de preparação, do tipo de tratamento térmico utilizado e da presença de outras espécies na estrutura. A presença de compostos pilaredados ou intercalados, como os metais de transição, modifica as propriedades catalíticas promovendo um melhor desempenho desses compostos em muitos processos [10].

Neste trabalho, usou-se as propriedades de troca-iônica do α -ZrP para introduzir a espécie Pt^{2+} na estrutura. Trata-se de uma rota alternativa aos clássicos processos de impregnação, visando ao desenvolvimento de uma metodologia adequada para a obtenção de catalisadores ativos na conversão de monóxido de carbono, a altas temperaturas (reação de HTS, "High Temperature Shift"). Essa reação é uma importante etapa na síntese da amônia e na produção de hidrogênio de alta pureza [11-13].

A reação de HTS é usualmente conduzida sobre um leito catalítico de óxido de ferro enriquecido com óxido de cromo e óxido de cobre. O catalisador é comercializado na forma de hematita (α - Fe_2O_3) e é reduzido *in situ* para formar magnetita (Fe_3O_4), que é a fase ativa. Nessa redução, e durante o processo industrial, deve-se evitar a formação de ferro metálico que, além de causar uma diminuição dos sítios ativos, pode catalisar a produção indesejável de hidrocarbonetos. Em plantas comerciais, esse processo é controlado pela injeção de grandes quantidades de vapor d'água ao sistema o que, entretanto, leva a um aumento considerável dos custos operacionais [11-13]. Isto justifica o interesse pelo desenvolvimento de novos catalisadores que possam operar em presença de menores quantidades de vapor. Dessa forma, os fosfatos obtidos foram avaliados na reação de baixo conteúdo de vapor d'água, num valor muito inferior àquele utilizado nos processos industriais.

Experimental

Preparação das amostras

As amostras foram obtidas via processo sol-gel não-hidrolítico, reagindo-se uma solução 0,5 M de oxicleto de zircônio(IV) com ácido fosfórico concentrado. O gel formado permaneceu no meio reacional por 24 h, depois foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até à eliminação dos íons cloretos (pH em torno de 4). O material obtido foi refluxado durante 48 h em soluções 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 7,5 M de ácido fosfórico. Após o refluxo, o sólido foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até se obter pH em torno de 4. Em seguida, o material foi seco a 35°C até à obtenção de massa constante [14-16].

Com os produtos da etapa anterior foram realizados experimentos de troca iônica, em que os fosfatos obtidos foram intercalados com Pt^{2+} . Considerou-se uma taxa de troca iônica que levasse a 0,5% de platina. Nesse processo, as amostras permaneceram sob agitação magnética durante 48 h numa solução 0,1M do complexo amoniacal $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Os materiais foram secos em estufa a 35°C e, em seguida, ativados através de tratamento térmico durante 2h, a 500°C, sob fluxo de hidrogênio, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de alimentação de 100 mL/min.

Caracterização dos Catalisadores

A quantidade de zircônio nos sólidos foi determinada por gravimetria, utilizando o método do cupferron [17] e amostras previamente dissolvidas em ácido sulfúrico a 20%. O teor de fósforo foi determinado por espectrofotometria, usando o método do fosfomolibdato [18]. Um equipamento Hitachi modelo U-2000 foi usado nas análises de fósforo. A platina foi quantificada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se um aparelho Tracor mod. Spectrace 5000.

As mudanças estruturais, causadas pelos diferentes tratamentos aos quais os fosfatos foram submetidos, foram detectados por difração de raios X, utilizando-se um aparelho Shimadzu, modelo XD3A, composto de um goniômetro modelo VG-108 R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40. Usou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$ Å) e filtro de níquel. Os espectros no infravermelho foram obtidos num espectrômetro com transformadas de Fourier marca Bomem MB-series, na região de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , com 16 acumulações. As amostras foram suspensas em nujol e dispostas entre janelas de KBr. Na obtenção dos espectros Raman, utilizou-se o equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope, System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução de 1,5 μm e laser de He-Ne ($\lambda = 633$ nm).

As áreas específicas foram medidas em um equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser. Os experimentos foram conduzidos usando-se uma massa de aproximadamente 0,5g acondicionada numa cela de

quartzo e aquecida sob fluxo de nitrogênio (10°C/min) até 160°C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 1:15h. Após o período de ativação, executou-se a análise utilizando uma mistura N₂/He 30%.

As medidas de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas num equipamento Shimadzu DSC50. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio (100 mL/min) e taxas de aquecimento de 5°C/min numa faixa de temperatura de 25 a 600°C.

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um equipamento MEV Jeol JSM T-300. As amostras foram previamente cobertas com carbono, utilizando um metalizador Bal-Tec MED 020.

A dispersão da platina foi determinada por quimissorção de pulsos de hidrogênio, empregando-se uma mistura gasosa 5% H₂/N₂, em um equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser.

Nos experimentos de avaliação catalítica, utilizou-se um teste microcatalítico, com reator de leito fixo operando a 370°C, 1 atm e vazão de alimentação de 40 mL/min. Usou-se uma massa de catalisador igual a 0,15 gramas e razão molar vapor/gás igual a 0,2 que é um valor muito menor que aquele usado em processos industriais (0,6) [11-13]. O gás de processo utilizado constituiu-se de uma mistura de 10% CO, 10% CO₂, 40% N₂ e 60% de H₂, que possui uma composição próxima àquela usada em plantas comerciais.

Resultados e Discussão

A partir dos difratogramas de raios-X, apresentados na Figura 1, foi possível observar que o refluxo do gel com soluções de ácido fosfórico com diferentes concentrações, deu origem a materiais com cristalinidades distintas, em concordância com trabalhos anteriores [1-3]. A distância interplanar (*d*), referente à reflexão dos planos (001) foi 7,79 Å, em concordância com o valor obtido por Clearfield e Stynes [5] que estudou amostras em estágios intermediários de cristalinidade, nas quais o valor de *d* variou entre 7,6 a 7,8 Å. Essa reflexão está associada com a distância interlamelar, indicativo da organização das lamelas na direção C.A medida que aumentou-se a concentração da solução de ácido fosfórico, houve uma evolução da organização da estrutura lamelar dos fosfatos. Tal efeito é devido a um mecanismo de dissolução e reprecipitação conhecido como "Ostwald Ripening".

A troca com platina (0,1meq/g) não levou a modificações no padrão de difração das amostras cristalinas. Entretanto nos fosfatos amorfos, notou-se algumas reflexões, indicando um início de organização da estrutura lamelar após a intercalação do íon tetraamín platina (Figura 2). Após o tratamento térmico, não se observou modificações nos padrões de difração dos fosfatos trocados.

Os resultados de análise química elementar estão apresentados na Tabela 1. Observou-se que os fosfatos de zircônio amorfos apresentaram uma relação P/Zr inferior

a 2 (relação estequiométrica) enquanto nas amostras semicristalinas a razão foi próxima a esse valor.

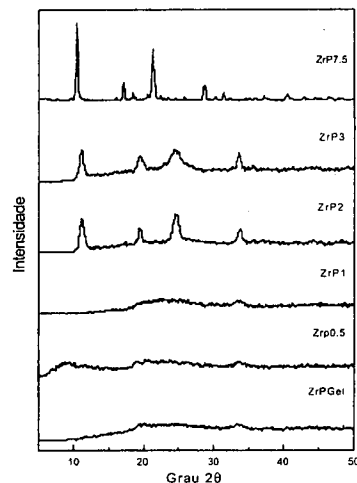


Figura 1. Difratogramas de Raios-X dos fosfatos de zircônio originais: ZrP Gel, ZrP0,5, ZrP1, ZrP2, ZrP3 e ZrP7,5.

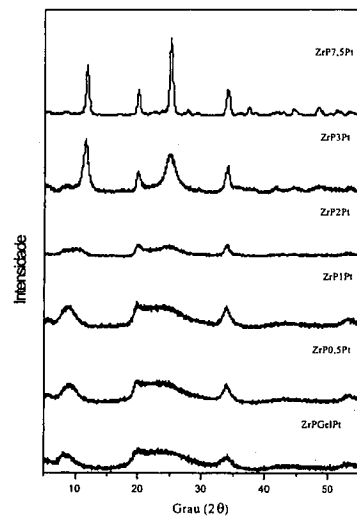


Figura 2. Difratogramas de Raios-X dos fosfatos de zircônio trocados com platina: ZrP GelPt, ZrP0,5Pt, ZrP1Pt, ZrP2Pt, ZrP3Pt e ZrP7,5Pt.

Esses resultados indicam que foram obtidos materiais com estequiometrias distintas:

- Materiais com relação P/Zr ≅ 2 correspondente à fórmula Zr(HPO₄)₂ · H₂O.
- Materiais com relação P/Zr desviando da relação estequiométrica (variando entre 1,53 e 1,58). Essa fase pode ser descrita como um hidroxifosfato do tipo Zr(OH)_{2x}(HPO₄)_{2-x} · nH₂O, em que n está compreendido entre 0 e 1,5 [19].

No processo de troca com a platina, observou-se que a taxa de troca foi próxima à esperada (0,5% de Pt), notando-se que ela foi menor nas amostras mais cristalinas. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores [20], em que observou-se que a troca iônica em materiais com baixa cristalinidade ocorre mais facilmente que naqueles mais cristalinos. Isso ocorre porque a variação da energia livre geralmente torna-se mais positiva quando o material apresenta uma estrutura mais organizada. Esse efeito é melhor visualizado pelo gráfico ilustrado na Figura 3.

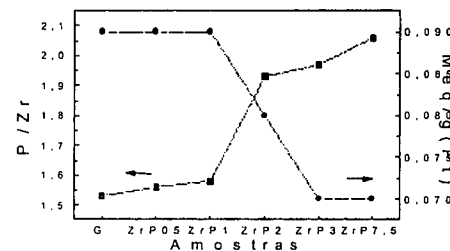


Figura 3. Resultados de análise química dos fosfatos de zircônio trocados com platina: ZrP GelPt, ZrP0,5Pt, ZrP1Pt, ZrP2Pt, ZrP3Pt e ZrP7,5Pt.

Tabela 1. Teores de fósforo, zircônio, platina e relação fósforo zircônio do ZrP GelPt, ZrP0,5Pt, ZrP1Pt, ZrP2Pt, ZrP3Pt e ZrP7,5Pt.

AMOSTRA	% P	% Zr	P/Zr	Meq/g Pt
ZrPGelPt	16,00	30,96	1,53	0,09
ZrP 0,5Pt	16,48	30,94	1,56	0,09
ZrP 1Pt	16,70	31,12	1,58	0,09
ZrP 2Pt	18,78	28,63	1,93	0,08
ZrP 3Pt	18,90	28,45	1,97	0,07
ZrP 7,5Pt	19,15	28,18	2,06	0,07

De acordo com os espectros FTIR dos fosfatos originais, notou-se uma banda larga na região de estiramentos OH, devido às moléculas de água desordenadas, associadas por fortes ligações de

hidrogênio. Os espectros dos sólidos semicristalinos evidenciaram três bandas em 3590, 3510 e 3150 cm⁻¹. A definição dessas bandas indica que as moléculas de água estão situadas em sítios cristalográficos organizados, sendo pouco perturbadas por ligações de hidrogênio [21]. A entrada do íon [Pt(NH₃)₄]²⁺, na estrutura dos fosfatos, promoveu o desaparecimento das bandas em 3590, 3510 e 3150 cm⁻¹ e o alargamento da banda em 1640 cm⁻¹. É conhecido [22] que as vibrações do grupo NH₃ ocorrem como bandas de estiramentos N-H na região de 3180 a 3380, os estiramentos simétricos aparecem entre 1305 e 1380 cm⁻¹ enquanto os estiramentos assimétricos no intervalo de 1560 e 1640 cm⁻¹. Isto sugere que o desaparecimento das bandas na região de estiramentos O-H e o alargamento da banda relacionada à deformação OH₂, podem ser atribuídos à combinação das vibrações do grupo funcional NH₃.

As Figuras 4 e 5 ilustram os espectros Raman das amostras originais e trocadas com platina, respectivamente. Notou-se, nos espectros de todos os sólidos originais, uma banda na região de estiramento P-O (1150-1000cm⁻¹) centrada em 1080 cm⁻¹. Essa banda foi tornando-se mais fina e intensa, nas amostras submetidas ao refluxo com soluções mais concentradas de ácido fosfórico.

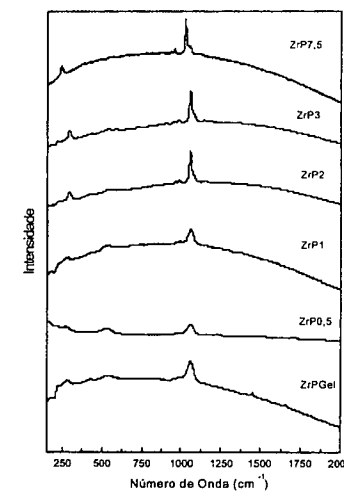


Figura 4. Espectros Raman dos fosfatos de zircônio originais: ZrP Gel, ZrP0,5, ZrP1, ZrP2, ZrP3 e ZrP7,5.

Pôde-se observar, ainda, que os materiais semicristalinos apresentaram uma banda na região de 100 a 300 cm⁻¹ (modos externos de vibração) centrada em 283 cm⁻¹, indicando o ordenamento estrutural do retículo cristalino

desses materiais. A linha base curva observada em algumas amostras, é devido a elevada fluorescência que apresentaram na região. Após a troca iônica com a platina, os espectros Raman dos materiais amorfos mostraram o estreitamento das bandas em 1080 cm^{-1} e o surgimento de uma banda em 280 cm^{-1} sugerindo que a entrada do ion $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ promoveu a organização da estrutura dos fosfatos. Nos espectros, referentes aos materiais trocados e tratados termicamente, pôde-se perceber a formação de ombros na banda situada em 1080 cm^{-1} , em todas as amostras.

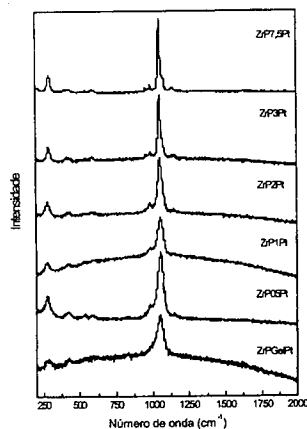


Figura 5. Espectros Raman dos fosfatos de zircônio trocados com platina: ZrPGelPt, ZrP0,5Pt, ZrP1Pt, ZrP2Pt, ZrP3Pt e ZrP7,5Pt.

As curvas de DSC dos fosfatos originais indicaram diferenças no comportamento térmico entre os materiais amorfos e os semicristalinos. Os espectros dos sólidos amorfos exibiram um pico endotérmico largo, em torno de 165°C, devido à perda de água. A intensidade deste pico depende da quantidade de água do gel [1]. No caso dos sólidos semicristalinos, foram observados três picos endotérmicos numa faixa de 100 a 250°C [1]. O primeiro, com um máximo em torno de 150°C, está associado a transição de fase:



O segundo pico endotérmico tem um máximo em aproximadamente 190°C e é devido à perda de água e, finalmente, o terceiro pico endotérmico com um máximo em torno de 230°C corresponde à conversão da fase δ na fase η :



Nas amostras semicristalinas com platina, não se observou a definição de três picos endotérmicos, na

região de 100 a 250°C, indicando que a presença do complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ facilitou a saída da água. Os ligantes NH_3 são removidos do complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ em temperaturas inferiores a 300°C, levando à formação de espécies do tipo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ até a completa decomposição do complexo, que ocorre em torno de 350°C [23].

Os sólidos sintetizados apresentaram valores de área relativamente baixos, que variaram na faixa de 0,5 a 17 m^2/g (Figura 6) que são típicos dos α -fosfatos de zircônio [7]. Apesar dos baixos valores de área específica, tais materiais são catalisadores eficientes em diversas reações, pois apresentam a vantagem de possuir ampla superfície interna, devido à estrutura lamelar, favorecendo o contato reagente-catalisador.

Os resultados de avaliação da atividade catalítica dos fosfatos trocados com platina são mostrados na Figura 6. Observou-se que todos os sólidos foram ativos em relação à reação de HTS, entretanto, mostraram diferentes desempenhos, em função da cristalinidade. Notou-se um aumento na atividade catalítica à medida que o retículo cristalino dos fosfatos foi tornando-se mais organizado, indicando que a cristalinidade influenciou o desempenho catalítico desses materiais.

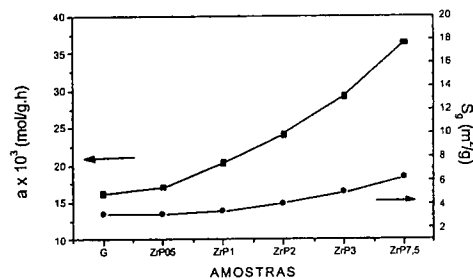


Figura 6. Resultados de área superficial específica e atividade catalítica dos fosfatos de zircônio trocados com platina: ZrPGelPt, ZrP0,5Pt, ZrP1Pt, ZrP2Pt, ZrP3Pt e ZrP7,5Pt.

Tabela 2. Resultados de composição e dispersão da platina das amostras: ZrPGelPt, ZrP0,5Pt, ZrP1Pt, ZrP2Pt, ZrP3Pt e ZrP7,5Pt.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (%)	DISPERSÃO (%)
ZrPGelPt	0,43	20
ZrP 0,5Pt	0,41	25
ZrP 1Pt	0,41	31
ZrP 2Pt	0,37	35
ZrP 3Pt	0,36	41
ZrP 7,5Pt	0,34	55

Isto pode ser atribuído ao aumento da superfície interna, devido à organização das lamelas na direção C, aumentando o contato entre os reagentes e os sítios ativos.

Considerando-se os resultados de dispersão metálica das amostras (Tabela 2), por quimissorção de pulsos de

hidrogênio, observou-se que o aumento da cristalinidade contribuiu para o aumento da dispersão da platina (embora em teores mais baixos). Esse efeito pode ser atribuído à organização das lamelas, que promoveu uma difusão mais lenta do precursor da platina pela estrutura do fosfato, conduzindo a uma melhor dispersão do metal.

Comparando-se os resultados de atividade catalítica e dispersão metálica, nota-se que o desempenho catalítico foi favorecido pelo aumento da dispersão metálica da platina. Este metal é um eficiente catalisador de oxidação e pode ser considerado como a fase ativa dos catalisadores obtidos neste trabalho. De fato, a Amostra ZrP7,5 mostrou uma atividade de 2,6. $10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, o que mostra que a atividade se deve principalmente à platina. Estes resultados mostram que, quando o material está desorganizado, uma parte da platina se torna inacessível aos reagentes, conduzindo a uma atividade catalítica mais baixa.

Os materiais obtidos apresentaram atividades catalíticas superiores aos catalisadores de HTS de última geração ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), que são sólidos à base de óxidos de ferro contendo óxidos de cobre e de cromo.

Esses resultados mostraram que α -ZrP contendo platina são catalisadores promissores para a reação de HTS. Eles possuem dupla vantagem: são cerca de dez vezes mais ativos que o catalisador comercial e podem ser empregados na reação sob condições de baixo conteúdo de vapor. Este último aspecto é particularmente atrativo, do ponto de vista comercial, pois deve levar a reduções significativas nos custos de energia.

Conclusões

α -ZrP contendo diferentes teores de platina, e com diferentes graus de cristalinidade, podem ser obtidos pela adição de um sal solúvel de Zr(IV) ao ácido fosfórico, seguido de refluxo com ácido fosfórico e troca iônica com a espécie $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. O aumento da cristalinidade e do teor de platina promovem modificações nos espectros vibracionais (infravermelho e Raman), associadas à variação da ordem das estruturas hospedeiras. Os eventos térmicos mostram uma dependência entre a variação da cristalinidade e a intercalação da platina.

Esses materiais são ativos na reação de HTS e a atividade aumenta com a cristalinidade dos sólidos. O aumento da cristalinidade, por sua vez, conduziu a uma melhor dispersão da platina (embora em teores mais baixos) e o aumento na área específica. A fase ativa do catalisador é identificada como sendo a platina e o α -ZrP, mas a maior parte da atividade se deve à platina.

O aumento da atividade com a cristalinidade é atribuído à organização das lamelas, que aumenta a superfície interna e a dispersão metálica, promovendo o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Dessa forma, a amostra menos cristalina, com menor área específica e teor mais elevado de platina é a menos ativa cataliticamente. Neste caso, parte da platina permanece inacessível aos reagentes. Por outro lado, o catalisador mais cristalino é o mais ativo, com área mais alta e mais baixo teor de platina que, nestas

amostras, está mais acessível aos reagentes. Pode-se, portanto, concluir que existe uma relação direta entre a organização das estruturas hospedeiras e a atividade catalítica.

Os catalisadores obtidos são mais ativos que o comercial e podem operar sob um menor conteúdo de vapor d'água o que o torna duplamente vantajoso, devido à redução dos custos de energia.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP, CNPq e a FAPESP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. A. Clearfield, Inorganic Ion Exchange Materials, Editora CRC Press, Boca Raton, Flórida, 1982, 2.
2. F.M.S. Garrido, and O. L. Alves. J. Non-Cryst. Solids, 1990, 98, 121.
3. D. M. Poojary and A. Clearfield. Inorg. Chem. 1994, 33, 3685.
4. G. Alberti and U. Constantino. Layered Solids and Their Intercalation Chemistry in Comprehensive Supramolecular Chemistry. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry 1987, Vol. 7, 1-22.
5. G. Alberti, M. Casciola, U. Constantino and R. Viviani. Adv. Mater. 1996, 8, 291.
6. G. Alberti and U. Costantino. J. Mol. Catal., 1984, 27, 235.
7. A. Clearfield and D.S. Thakur. Appl. Catal., 1986, 26, 1.
8. A. Ginestra, P. Patrono, M.L. Berardelli, P. Galli, C. Ferragina and M.A. Massucci. J. Catal. 1987, 103, 346.
9. A. Clearfield. J. Mol. Catal., 1984, 27, 251.
10. R. B. Borade, B. Zhang and A. Clearfield. Catal. Lett., 1997, 45, 233.
11. D.S. Newsome. Catal. Rev. Sci. Eng. 1980, 21(2), 275.
12. J.S. Campbell, P. Craven and P. W. Young. Catalysis Handbook, Wolfe Scientific Books, London, 1970, 97.
13. G.C. Chichen, R.H. Logan and M.S. Spencer. Appl. Catal., 1984, 12, 89.
14. A. Clearfield and J.M. Kalnins. J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 849.
15. A. Clearfield and J.A. Stynes. J. Inorg. Nucl. Chem. 1964, 26, 117.
16. S. Ahrlund, J. Albertsson, A. Oskarsson, and A. Niklasson. J. Inorg. Nucl. Chem. 1970, 32, 2069.
17. P.J. Elving and E.C. Olson. Anal. Chem. 1955, 27, 1817.
18. D.N. Bernhardt and A. R. Wreath. Anal. Chem. 1955, 27, 440.
19. J. M. Siqueira, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1990.
20. V. Vesely and V. Pekarek. Talanta, 1972, 19, 219.
21. K. Segawa, Y. Kuruu, Y. Nakajima and M. Kinoshita. J. Catal. 1985, 94, 491.
22. J. Nováková, L. Kubelková, L. Brabec, Z. Bastl, N. Jaeger, and G. Schulz-Ekloff. Zeolites, 1996, 16, 173.
23. Z. Bastl, L. Kubelková and J. Nováková. Zeolites, 1997, 19, 279.



Desarrollo de un Catalizador Bifuncional para la Síntesis de MIBK a partir de 2-Propanol.

Gerardo Torres, Lucas Dos Santos, Carlos Apesteigua e Isabel Di Cosimo*.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)(UNL-CONICET).
Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe, Argentina
*dicosimo@fiquis.unl.edu.ar

Resumo - Abstract

Se desarrolló un catalizador de cobre disperso en una matriz de óxidos mixtos de propiedades básicas para la síntesis en una etapa de MIBK a partir de 2propanol a temperaturas moderadas y presión atmosférica. Se investigó la función desempeñada tanto por el sitio metálico como por el sitio básico en la reacción. Se encontró que la presencia de Cu^0 es indispensable para garantizar un buen nivel de actividad y la formación del producto primario de deshidrogenación, la acetona. Además, y atendiendo a las características bifuncionales de la reacción, se determinó que materiales catalíticos de propiedades básicas moderadas, tales como los óxidos mixtos de Mg-Al son los más selectivos para la síntesis de MIBK mediante etapas de condensación aldólica. Finalmente se investigó el efecto de la atmósfera reaccionante (H_2 o N_2) sobre la actividad y selectividad, encontrándose que en N_2 la actividad es mayor, pero la selectividad se ve afectada por la formación de productos secundarios pesados. Por otra parte, a un mismo nivel de conversión, el rendimiento a MIBK es prácticamente igual en H_2 que en N_2 . Sin embargo, cuando se alimenta H_2 , la hidrogenación del C=O de la molécula de MIBK con formación del metil isobutil carbinol, no puede ser evitado.

Copper dispersed on a mixed oxide matrix was used as a catalyst for the one-step synthesis of MIBK from 2-propanol at mild temperatures and atmospheric pressure. The role played in the reaction by both the metallic and the basic sites were investigated. It was found that Cu^0 is required to obtain an acceptable activity level and to form the primary dehydrogenation product, acetone. Furthermore, and taking into account the bifunctional features of this synthesis, it was determined that catalytic materials of moderate basic properties, such as Mg-Al mixed oxides are the most suitable catalysts for the selective production of MIBK through aldol condensation steps. Finally, the effect of the reacting atmosphere (N_2 or H_2) on the activity and selectivity was investigated. It was found that in N_2 the activity is higher, but the selectivity drops because of formation of heavy condensation products. On the other hand, at similar conversion levels, the MIBK yield in H_2 is similar to that in N_2 . However, when there is H_2 in the feed, hydrogenation of the C=O of the MIBK molecule cannot be prevented.

Introducción

MIBK (metil isobutil cetona) es un valioso producto dentro del grupo de las "commodities" con amplias aplicaciones como solvente en la industria de las resinas. Los procesos industriales tradicionales de síntesis de MIBK emplean como materia prima acetona e involucran varias etapas catalíticas tales como la condensación aldólica de acetona y la hidrogenación de los productos de condensación primarios, tales como el óxido de mesitilo. Actualmente también existen procesos de obtención de MIBK en una sola etapa a partir de acetona a baja temperatura (353-433 K) sobre catalizadores de Pd/resina sulfónicas, pero a altas presiones (1-10 MPa) [1]. En estos procesos, la acetona debe obtenerse

previamente a partir de otras fuentes como por ejemplo, 2-propanol.

Utilizando 2propanol como reactivo, las principales etapas de reacción del proceso son: i) deshidrogenación de 2-propanol; ii) autocondensación aldólica de la acetona formada para dar la cetona α,β -insaturada (óxido de mesitilo); iii) hidrogenación del C=C del óxido de mesitilo para dar MIBK.

El objetivo planteado en este trabajo es desarrollar un nuevo material catalítico para llevar a cabo este proceso en un único reactor y en una sola etapa, a temperaturas aceptablemente bajas y a presión atmosférica, partiendo de 2-propanol como reactivo. Se propone entonces, y teniendo en cuenta el carácter bifuncional del proceso, la

utilización de un catalizador en el que se combinan la función metálica (necesaria para las etapas de hidrodeshidrogenación), con el sitio básico requerido para la condensación aldólica. A efectos de promover eficientemente las distintas etapas de reacción involucradas, se propone el empleo de cobre metálico por sus reconocidas propiedades hidrodeshidrogenantes a bajas temperaturas y de bases sólidas, tales como los óxidos simples o mixtos que contienen Mg, Ce o Al, los cuales poseen propiedades básicas moderadas.

Sección Experimental

1. Síntesis de Catalizadores

Los precursores catalíticos de óxidos simples M_iO_x o binarios $\text{M}_i\text{M}_{ii}\text{O}_x$ y de óxidos mixtos que contienen cobre $\text{CuM}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$, en los que M_i y M_{ii} son cationes metálicos tales como Mg^{2+} , Ce^{3+} y Al^{3+} (Tabla 1), se prepararon por co-precipitación siguiendo procedimientos similares en todos los casos. Por ejemplo, para los catalizadores ternarios $\text{CuM}_i\text{M}_{ii}\text{O}_x$, se contactó una solución acuosa de nitratos metálicos conteniendo una concentración total de cationes $[\text{Cu}^{2+} + \text{M}_i + \text{M}_{ii}] = 1.5 \text{ M}$ con una solución acuosa de KOH y K_2CO_3 a pH constante e igual a 10. Ambas soluciones fueron agregadas gota a gota a un reactor semicontinuo agitado conteniendo 300 ml de agua destilada a 338 K. Los precipitados resultantes fueron envejecidos en sus aguas madres a 338 K por 2 h y luego filtrados y cuidadosamente lavados con 900 ml de agua deionizada a 373 K y finalmente secados en estufa a 393 K durante 8 h. Los precipitados secos se descompusieron en aire a 723-773 K durante 8 h para obtener los óxidos mixtos correspondientes.

También, se preparó una muestra de Cu/SiO_2 por impregnación a humedad incipiente de SiO_2 (Grace 62, 99.7%) con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por el mismo procedimiento se preparó una muestra de Cu/HY .

2. Métodos de Caracterización de Catalizadores

El contenido elemental de potasio y cobre de los óxidos mixtos se determinó por espectroscopia de absorción atómica (AAS). Las fases cristalinas presentes tanto en los precursores precipitados como en los óxidos mixtos se identificaron por difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y radiación $\text{CuK}\alpha$ con filtro de Ni. Las superficies específicas (S_g) se midieron por el método de BET mediante adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición usando un sortómetro Quantachrome Nova-1000. La densidad de sitios básicos (n_b) fue determinada por quimisorción de CO_2 a temperatura ambiente según detalles dados en [2].

3. Ensayos Catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron a 473 K y presión atmosférica en un reactor de lecho fijo. Los catalizadores fueron pretratados en N_2 a 723-773 K por 1 h antes de los ensayos catalíticos a efectos de eliminar agua o CO_2

adsorbidos. Luego, las muestras que contienen Cu, fueron reducidas in situ en un flujo de H_2 a 573 K por 1 h.

El reactivo, 2-propanol (Merck, ACS, 99.5 %) se vaporizó en una corriente de N_2 o H_2 para dar una presión parcial de 2-propanol de 7.7 kPa. Se utilizó un tiempo de contacto (W/F^0) variable entre 0.5-120 g catal. h/ mol 2-propanol. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía gaseosa en una columna 0.2 % Carbowax 1500/80-100 Carbopack C. Los principales productos de la reacción fueron identificados como propano (C_3), acetona (DMK), metil isobutil cetona (MIBK), y metil isobutil carbinol (MIBC). A altas conversiones se detectaron compuestos pesados no identificados. Todos los resultados catalíticos fueron obtenidos por extrapolación de las curvas de conversión y concentración de productos a tiempo cero.

Resultados y Discusión

Diversos catalizadores con y sin Cu en su formulación fueron ensayados en la síntesis de MIBK a partir de 2-propanol. Se buscó obtener catalizadores con diferentes propiedades básicas a efectos de investigar el rol desempeñado por la basicidad en este proceso. Del mismo modo, se preparó también una muestra de Cu/SiO_2 que no presenta propiedades básicas con el objeto de analizar el rol del Cu metálico. Además, se preparó una muestra de Cu/HY con el propósito de investigar la ruta de la condensación aldólica catalizada por un sólido ácido protónico.

Caracterización de Catalizadores

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores en estudio se muestran en la Tabla 1.

Todos los catalizadores $\text{CuM}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$ contienen alrededor del 6-10 % en peso de cobre. El contenido de K en todos los óxidos estuvo por debajo del 0.1 % en peso. Tanto los catalizadores $\text{CuM}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$ como los $\text{M}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$ presentan propiedades básicas cuantificadas aquí como densidad de sitios básicos (n_b), las cuales varían para los materiales en estudio, en un amplio rango entre 0.5-4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Los catalizadores preparados por impregnación (Cu/SiO_2 y Cu/HY) presentaron una densidad de sitios básicos despreciable.

En términos generales, tanto las densidades de sitios básicos como las superficies específicas (Tabla 1) de los catalizadores $\text{CuM}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$ resultaron similares a las de sus homólogos sin cobre, $\text{M}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$, lo que sugiere que las propiedades básicas de estos últimos no se ven alteradas sensiblemente por el agregado de Cu en la formulación.

El análisis por XRD de los óxidos $\text{CuM}_i(\text{M}_{ii})\text{O}_x$ mostró en todos los casos, fases pobremente cristalinas de difícil asignación. En algunos casos, se detectó CuO (tenorita) de baja cristalinidad, lo que sugiere un alto grado de dispersión del cobre en la matriz del óxido mixto.

Tabla 1. Propiedades Físicoquímicas de Catalizadores Óxidos Mixtos de Formulación $M_1(M_{II})O_x$ y $CuM_1(M_{II})O_x$

Catalizadores $M_1(M_{II})O_x$ $CuM_1(M_{II})O_x$	Contenido de Cu ^a (% peso)	Sg ^b (m ² /g)	n _b ^c (μmol/m ²)
CeO ₂	-	75	1.9
Mg ₁₀ Ce ₂ O _x	-	59	2.9
MgO	-	125	3.3
Cu/HY	6.7	340	<0.1
Cu/SiO ₂	6.1	233	0.0
CuAl ₁₆ O _x	6.4	211	0.6
CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	6.4	211	1.6
CuCe ₄ O _x	7.4	74	2.4
CuMg ₁₀ O _x	10.1	150	3.0
CuMg ₁₀ Ce ₂ O _x	6.9	102	3.1

^a por AAS; ^b superficie específica; ^c densidad de sitios básicos

Efecto del sitio metálico en la síntesis de MIBK

Los resultados catalíticos obtenidos al alimentar el reactor con una mezcla reaccionante de composición molar H₂/2-propanol = 12, se presentan en la Tabla 2. Se aprecia que en ausencia de cobre metálico, los catalizadores $M_1(M_{II})O_x$ son muy poco activos en esta reacción aún a los altos tiempos de contacto utilizados (W/F⁰ = 120 g h/mol). Sin embargo, y a pesar de las bajas conversiones, el producto de condensación que se obtiene en mayor proporción sobre estos catalizadores es MIBC, lo que resulta sorprendente teniendo en cuenta que éste se forma por hidrogenación consecutiva del C=O del MIBK. Estos resultados pueden interpretarse considerando que en catalizadores que no contienen cobre, el producto intermediario α,β-insaturado, el MO, es retenido fuertemente por los sitios básicos, favoreciendo entonces su hidrogenación total a MIBC. No obstante el bajo nivel de conversión logrado, en ningún caso se detectó el intermediario MO entre los productos de reacción, la selectividad total a productos de condensación resultó entre 10-12 % y la relación de selectividades MIBK/MIBC fue siempre menor que uno.

Se ensayaron también en esta reacción catalizadores que contienen Cu en su formulación tales como Cu/SiO₂,

Cu/HY y los óxidos mixtos $CuM_1(M_{II})O_x$.

Los catalizadores que contienen Cu resultaron mucho más activos que los óxidos mixtos sin cobre. Cuantitativamente, la velocidad de conversión de 2-propanol sobre los $CuM_1(M_{II})O_x$ es más de tres órdenes de magnitud mayor que sobre sus homólogos $M_1(M_{II})O_x$. Este incremento en actividad es debido a que los átomos de Cu⁰ dispersos en la matriz del óxido mixto incrementan sensiblemente la velocidad de abstracción de H de la molécula de 2-propanol, con el consecuente aumento en la velocidad de formación de DMK.

En la Tabla 2 también se presenta la distribución de productos al 40 % de conversión de 2-propanol para catalizadores $CuM_1(M_{II})O_x$, Cu/SiO₂ y Cu/HY de diferentes propiedades básicas. Los resultados muestran que en ausencia de propiedades ácidas o básicas, como es el caso del catalizador Cu/SiO₂, los átomos de Cu⁰ solamente son capaces de deshidrogenar el 2-propanol para dar DMK, no detectándose actividad condensante (productos de C₆) en cantidades apreciables.

En todos los catalizadores $CuM_1(M_{II})O_x$ se midió la relación MIBK/MIBC que no resultó apreciablemente afectada por las propiedades básicas de los óxidos mixtos mostradas en la Tabla 1 y por lo tanto podría ser atribuida al cobre. Contrariamente a lo determinado para los catalizadores $M_1(M_{II})O_x$, aquí el Cu⁰ en la superficie del catalizador facilita la recombinación de los fragmentos de H superficiales y su liberación como H₂ hacia la fase gas, lo que en definitiva, reduce la presión parcial efectiva de hidrógeno sobre la superficie. De este modo, el MIBK es liberado hacia la fase gas antes de ser totalmente hidrogenado a MIBC, justificando así la relación MIBK/MIBC > 1 e independiente de la basicidad, sobre los catalizadores $CuM_1(M_{II})O_x$.

Efecto de las propiedades ácidas o básicas en la síntesis de MIBK

El ensayo sobre Cu/HY (Tabla 2) mostró que cuando los átomos de Cu⁰ se encuentran dispersos en una matriz ácida, el camino de reacción se orienta hacia la formación excluyente del producto de deshidratación, propeno (C₃=), el que en presencia del sitio metálico e H₂ gaseoso se convierte en propano (C₃). Cabe destacar que aunque C₃ es el producto mayoritario sobre este catalizador, con una selectividad del 71 %, la suma de selectividades de los productos detectados no alcanza el 100 % debido a que la olefina intermediaria y el mismo C₃ generan compuestos poliméricos no detectables, que permanecen adheridos a la superficie del catalizador dando lugar a la formación de coque.

Si bien se ha reportado en la literatura el empleo de catalizadores sólidos ácidos de Brønsted para la condensación aldólica de acetona en presencia [3,4] o no [5,6] de metal, los resultados obtenidos aquí con el catalizador Cu/HY indican que esta vía de obtención de productos de C₆ está vedada cuando el reactivo es 2-

propanol.

Tabla 2. Resultados Catalíticos para la Síntesis de MIBK a partir de 2-propanol en atmósfera de H₂.

Catalizadores $M_1(M_{II})O_x$ $CuM_1(M_{II})O_x$	W/F ⁰ (gh/mol)	Conversión inicial de 2-propanol (%)	Selectividad inicial (átomo carbono %)					
			C ₃	DMK	MIBK	MIBC	MIBK/MIBC	Suma C ₆
CeO ₂	120	2.4	3.0	77.8	1.2	9.1	0.1	10.3
Mg ₁₀ Ce ₂ O _x	120	6.1	0.6	81.8	1.6	8.7	0.2	10.4
MgO	120	7.2	0.2	80.7	1.8	10.6	0.2	12.3
Cu/HY	0.2	43.3	71.0	0.1	0.0	0.0	-	0.0
Cu/SiO ₂	10.2	41.7	0.4	99.1	0.3	0.1	1.8	0.4
CuAl ₁₆ O _x	3.6	41.0	1.9	92.8	1.8	1.1	1.6	2.9
CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	1.2	41.3	<0.1	73.4	11.3	8.1	1.4	19.4
CuCe ₄ O _x	3.6	41.2	0.0	81.3	10.6	8.0	1.3	18.5
CuMg ₁₀ O _x	3.6	42.2	0.1	88.3	6.1	4.0	1.5	10.2
CuMg ₁₀ Ce ₂ O _x	3.6	43.4	<0.1	85.9	7.6	5.1	1.5	12.7

T = 473 K P = 101 kPa P_{H2}/P_{2-propanol} = 93.2/7.7

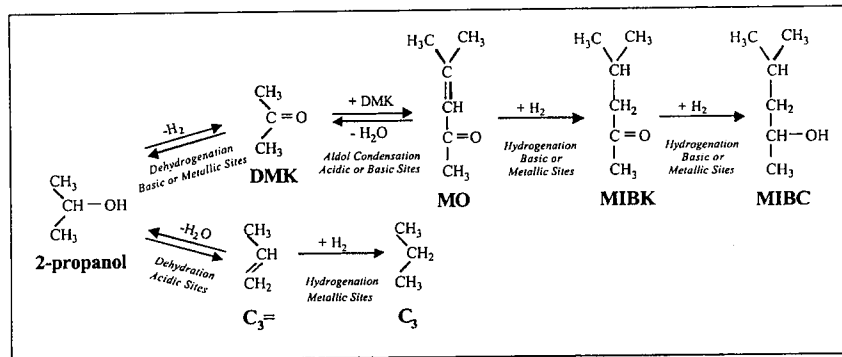
Los catalizadores $CuM_1(M_{II})O_x$ de la Tabla 2 presentan diferentes propiedades básicas tal como se muestra en la Tabla 1. La muestra de CuAl₁₆O_x, que posee la menor densidad de sitios básicos de la serie, presenta una cierta actividad deshidratante y pobre actividad condensante, de acuerdo respectivamente, con la presencia de cationes Al³⁺ ácidos de Lewis y con su baja basicidad. En los catalizadores con mayor densidad de sitios básicos tales como el CuMg₁₀O_x y el CuMg₁₀Ce₂O_x, la reacción de deshidratación no tiene lugar y en cambio se observa una buena selectividad hacia los productos de C₆. Sin embargo, desde el punto de vista de la selectividad hacia productos de condensación, se determinó que los catalizadores más promisorios son aquellos con una basicidad intermedia, tales como el CuCe₄O_x y CuMg₁₀Al₇O_x. Esto sugiere que la etapa de condensación aldólica requiere un adecuado balance entre los sitios básicos aportados por los aniones O²⁻ superficiales y los cationes metálicos ácidos tales como Mg²⁺, Ce⁴⁺ o Al³⁺, como se discutiera previamente [7].

Los resultados catalíticos discutidos hasta aquí permiten postular el Esquema 1 donde se muestran los posibles caminos de reacción involucrados en la síntesis de MIBK a partir de 2-propanol sobre catalizadores bifuncionales Cu-óxidos mixtos con diferentes

propiedades ácido-base.

Efecto del H₂ en la síntesis de MIBK

Teniendo en cuenta que los caminos de reacción delineados en el Esquema 1 indican que el hidrógeno generado por deshidrogenación de 2-propanol sería estequiométricamente suficiente para hidrogenar el MO en las etapas posteriores dando lugar al MIBK y que por lo tanto, podría no ser necesario el suministro de H₂ gaseoso en la alimentación, se investigó también el efecto de la atmósfera reaccionante a efectos de dilucidar si la presencia de H₂ favorece o no la formación de MIBK. Se realizaron para ello experiencias con el catalizador CuMg₁₀Al₇O_x variando el tiempo de contacto (W/F⁰) en un rango entre 0.4-4 g cat h/mol y alimentando N₂ o H₂ junto con el 2-propanol. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 1 a 4. Las experiencias en H₂ (Fig. 1), en términos del rendimiento molar de los principales productos de reacción, muestran que en el rango de tiempo de contacto empleado, el producto principal y primario es DMK, el que a mayores tiempos se convierte en los productos de C₆ resultantes de la condensación aldólica, MIBK y MIBC. La mayor conversión alcanzada fue de alrededor del 60 %, mientras que la selectividad a C₆ (Fig. 2) supera el 30 % y la



Esquema 1: Secuencia de reacciones involucradas en la síntesis de MIBK a partir de 2-propanol sobre catalizadores bifuncionales

(Fig. 3), pero es siempre menor que 2. Por otra parte, los resultados obtenidos al efectuar los ensayos catalíticos en atmósfera de N₂, expresados como rendimiento molar, se presentan en la Figura 4. Allí se aprecia que simultáneamente a las reacciones efectuadas en atmósfera de H₂, DMK es el producto primario y principal y MIBK y MIBC son productos secundarios formados a partir de DMK por reacciones consecutivas de acuerdo con el Esquema 1. Comparando las Fig. 1 y 4 se observa que el nivel de conversión alcanzado por el catalizador CuMg₁₀Al₇O_x en N₂ (Fig. 4) es superior al medido en H₂ (Fig. 1), lográndose conversiones cercanas a la de equilibrio (90 %). Sin embargo y a pesar de la mayor conversión en atmósfera de N₂, la selectividad a productos de

condensación aldólica es menor (Fig. 2) debido a la transformación de estos últimos en productos pesados a través de reacciones secundarias de aldolización y que explican la aparición del máximo en la curva de la Fig. 2.

Los resultados de las Fig. 1, 2 y 4 sugieren que a un mismo nivel de conversión, en presencia de H₂ en la fase gas, los productos de C₆ se desprenden más rápidamente de la superficie, liberándose hacia la fase gas sin participar de reacciones posteriores que los degradan, presentando de ese modo una alta selectividad total a C₆ (Fig. 2). En N₂ por el contrario, el tiempo que permanecen adsorbidos los C₆ en la superficie es mayor, favoreciendo entonces su conversión en compuestos

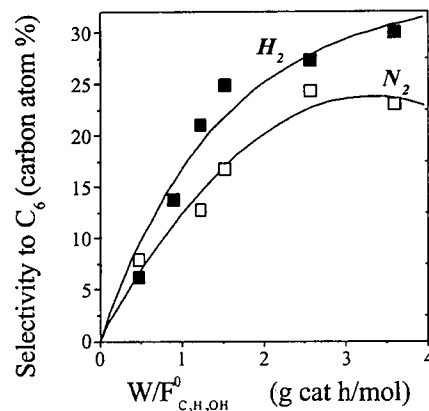


Figura 2: Experiencias en H₂ o N₂. Selectividad a productos de condensación aldólica sobre CuMg₁₀Al₇O_x en función del tiempo de contacto (T = 473 K, H₂(N₂)/2-propanol = 12).

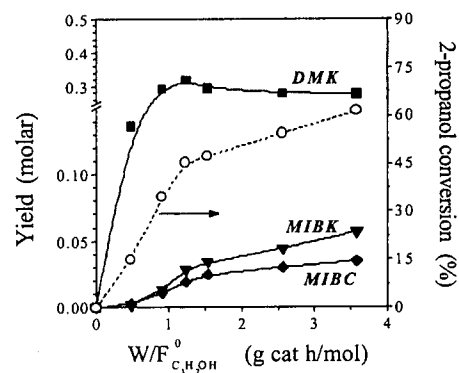


Figura 1: Experiencias en H₂. Conversión de 2-propanol y distribución de productos sobre CuMg₁₀Al₇O_x en función del tiempo de contacto (T = 473 K, H₂/2-propanol = 12).

pesados con la consecuente pérdida de selectividad.

Sin embargo y desde el punto de vista de la producción de MIBK, los resultados anteriores prueban que cuando no se provee H₂ desde la fase gas, a un mismo nivel de conversión de 2-propanol, el valor absoluto del rendimiento a MIBK no varía apreciablemente (Fig. 1 y 4), pero en cambio se mejora notablemente la relación de selectividades entre los productos de condensación (Fig. 3), la cual es casi un orden de magnitud mayor que la determinada en H₂, debido a que la insuficiente presión superficial de H₂ previene la hidrogenación total del MIBK.

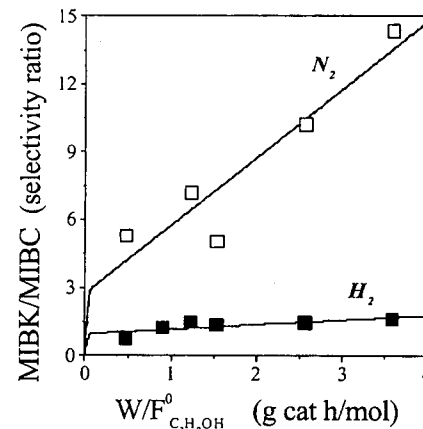


Figura 3: Experiencias en H₂ o N₂. Relación de selectividades entre productos de C₆ sobre CuMg₁₀Al₇O_x en función del tiempo de contacto. (T = 473 K, H₂(N₂)/2-propanol = 12).

Conclusiones

Se investigó la síntesis en una etapa de MIBK a partir de 2-propanol a temperaturas moderadas y presión atmosférica. La reacción puede llevarse a cabo satisfactoriamente si el catalizador reúne las funciones metálica y básica. Se propone entonces el empleo de un catalizador de cobre disperso en una matriz de óxidos mixtos de propiedades básicas moderadas, el cual debe ser activado por reducción in situ previo a la reacción.

El estudio del rol catalítico desempeñado por el sitio metálico mostró que cuando se incorpora Cu⁰ en la formulación, se obtienen catalizadores muy activos capaces de deshidrogenar el 2-propanol a baja temperatura. Además, materiales ácidos tales como zeolitas HY catalizan la formación de hidrocarburos, principalmente propeno, el que es rápidamente polimerizado formando coque. Los materiales fuertemente básicos (óxidos de Mg o Mg-Ce) resultaron

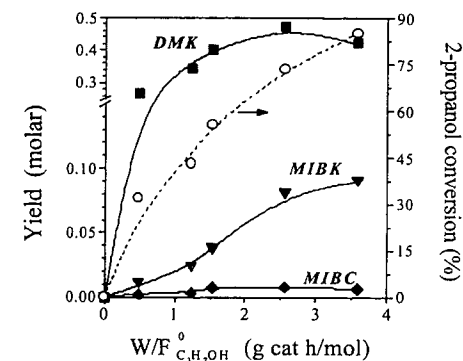


Figura 4: Experiencias en N₂. Conversión de 2-propanol y distribución de productos sobre CuMg₁₀Al₇O_x en función del tiempo de contacto (T = 473 K, N₂/2-propanol = 12).

menos selectivos para la síntesis de MIBK que los moderadamente básicos (óxidos mixtos de Mg-Al), debido probablemente a que la etapa de condensación aldólica requiere una adecuada combinación de sitios ácidos de Lewis-bases de Brönsted.

Finalmente, el rendimiento en MIBK es similar tanto en N₂ como en H₂. Sin embargo, en H₂ se obtiene MIBK con buena selectividad además de MIBK. Cuando la reacción se conduce en atmósfera de N₂ la actividad es mayor que en H₂, pero también aumenta la formación de productos secundarios pesados.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y al CONICET.

Referencias

- W. Reith, M. Dettmer, H. Widdecke and B. Fleischer, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Guisnet et al, Elsevier, Amsterdam, 1991, 487.
- J.I. Di Cosimo, V.K. Diez and C.R. Apesteguía, *Appl. Catal.* **1996**, *137*, 149.
- L.Melo, G. Giannetto, A. Llanos, L. García, P. Magnoux, M. Guisnet and F. Alvarez, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 217.
- Y. Watanabe, Y. Matsumura, Y. Izumi and Y. Mizutani, *J. Catal.* **1975**, *40*, 76.
- A.I. Biaglow, J. Sepa, R.J. Gorte and D. White, *J. Catal.* **1995**, *151*, 371.
- C.D. Chang, W.H. Lang and W.K. Bell, *Catalysis of Organic Reactions 5*, W. R. Moser, Marcel Dekker Inc, New York, 1981, p. 73.
- J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguía, M.L. Ginés and E. Iglesia, *J. Catal.* **2000**, *190*, 261.



Catalisadores Alternativos para a Reação de Desidrogenação do Etilbenzeno

Mauro Freitas Salatiel da Silva, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre e Maria do Carmo Rangel

GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina-Federação, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil. E-mail: mcarrov@ufba.br

Resumo - Abstract

O monômero estireno é comercialmente produzido pela desidrogenação do etilbenzeno sobre catalisadores à base de óxidos de ferro promovidos com óxidos de potássio e de cromo, em presença de vapor d'água. As operações comerciais produzem milhões de quilos de produtos por ano e, então, um aumento de apenas 1 a 2% na atividade e seletividade pode reduzir substancialmente os custos de produção e o consumo de energia. Isto motiva o interesse pelo estudo de catalisadores mais eficientes. Com este objetivo em mente, este trabalho trata da avaliação de novos catalisadores para a desidrogenação do etilbenzeno, baseados em compostos de ferro, cobre e potássio. Foram produzidos catalisadores constituídos por diversas fases (CuFe₂O₄, KFeO₂, K₂Fe₂₂O₃₄, CuO, α-Fe₂O₃ e α-FeO.OH) que sofreram transições, durante a reação, para produzir Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, CuFe₂O₄, CuFeO₂, KFeO₂ e K₂Fe₂₂O₃₄. Todas as amostras foram ativas na reação e o aumento do teor de cobre aumentou a atividade catalítica. A fase ativa foi atribuída a uma mistura metaestável dos compostos KFeO₂, K₂Fe₂₂O₃₄ e Fe₃O₄, assim como a compostos de cobre (CuO, CuFe₂O₄).

Styrene monomer has been commercially produced by the ethylbenzene dehydrogenation over potassium and chromium oxide-promoted iron oxides catalysts in the presence of steam. Most commercial operations produce millions of pounds of products per year and then an increase of only 1 or 2% in activity or selectivity can substantially reduce production expenditure and energy consumption. This motivates the interest for studying more efficient catalysts. With this goal in mind, this work deals with the evaluation of new catalysts to ethylbenzene dehydrogenation, based on iron, copper and potassium compounds. Catalysts made off several phases (CuFe₂O₄, KFeO₂, K₂Fe₂₂O₃₄, CuO, α-Fe₂O₃ and α-FeO.OH) were produced and they went on phase transition during the reaction to produce Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, CuFe₂O₄, CuFeO₂, KFeO₂ and K₂Fe₂₂O₃₄. All samples were active to the reaction and the increase in the amount of copper increased the catalytic activity. The active phase was assigned to a metastable mixture of the compounds KFeO₂, K₂Fe₂₂O₃₄ and Fe₃O₄, as well as to the copper compounds (CuO, CuFe₂O₄).

Introdução

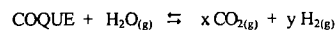
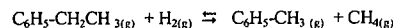
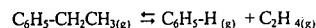
Na obtenção industrial do estireno, o processo mais comumente usado é a desidrogenação catalítica do etilbenzeno com vapor d'água [1]:



$$\Delta H = 121 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

uma reação endotérmica e limitada pelo equilíbrio. Em consequência, a conversão típica é baixa, raramente excedendo 50%, mesmo em processos conduzidos a temperaturas elevadas [1,2].

Além da principal, também podem ocorrer as seguintes reações [1]:



que prejudicam o rendimento do processo e podem levar à desativação do catalisador [3-5].

Em processos industriais, a reação é conduzida em reator adiabático, operando a 600°C e 1,4 atm, com alimentação combinada de vapor d'água e etilbenzeno (numa razão mássica aproximada de 2 a 2,5) [3].

O calor exigido pela reação é suprido pela injeção de vapor superaquecido, misturado com etilbenzeno pré-

aquecido (150°C). O vapor serve também para deslocar o equilíbrio da reação maximizando a produção, eliminar ou evitar a formação de coque reagindo com ele ou com seus precursores, e oxidar o catalisador mantendo-o num estado de oxidação altamente seletivo ao estireno [3,4].

Os catalisadores mais usados na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, são óxidos inorgânicos contendo promotores [1, 3]. Diversos estudos mostraram que os óxidos de ferro contendo potássio e diferentes dopantes (metais do grupo 1A, 2A, 4A, 5B e 6) são ativos e seletivos na reação [6-8]. Outros catalisadores também foram testados: óxido de paládio, de platina e de paládio suportados, óxidos mistos de molibdênio e bismuto, sólidos contendo cobre, zinco, arsênio, antimônio, cromo, ferro e/ou cobalto e sistemas constituídos por estanho, antimônio e oxigênio [9-14]. Estudos anteriores mostraram que óxido de ferro com berílio também é um catalisador eficiente [15].

Entretanto, os catalisadores à base de óxido de ferro, potássio e óxido de cromo são superiores a qualquer outro sistema conhecido. Este sólido vem sendo usado em plantas comerciais, desde a comercialização do processo, há cerca de 40 anos [9, 16, 17]. O óxido de potássio aumenta a atividade intrínseca do óxido de ferro e o óxido de cromo atua como estabilizador estrutural [1, 2]. Apesar disso, os catalisadores comerciais apresentam um baixo desempenho atribuído principalmente a uma baixa área superficial e à perda de potássio, durante a operação industrial [1].

Desde a implementação do primeiro processo comercial, tanto o catalisador como o processo sofreram diversas melhorias, como a introdução de leitos com fluxo radial e a adoção de inibidores de venenos [1,3]. Apesar disso, o processo ainda apresenta vários problemas, que incluem a necessidade do reciclo do reagente, o uso de baixas razões vapor/etilbenzeno, a alta endotermicidade da reação e a desativação irreversível do catalisador, que limita sua vida útil a 1-2 anos [1].

Dessa forma, diversas tentativas ainda continuam sendo feitas para aumentar a atividade e seletividade dos catalisadores de desidrogenação à base de óxidos de ferro. Como as unidades comerciais produzem milhões de quilos por ano de estireno, operando a altas velocidades de fluxo, um aumento de apenas 1 a 2% na atividade ou seletividade pode reduzir substancialmente os custos de operação.

Considerando esses problemas, a proposta deste trabalho é investigar a atividade de novos catalisadores, na desidrogenação do etilbenzeno. Foram preparados sólidos à base de compostos de ferro, cobre e potássio, que foram caracterizados por análise química (ICP/AES), medidas de área específica, difração de raios X, análise térmica (DSC, TG) e redução à temperatura programada (TPR). A atividade catalítica foi avaliada na desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno.

Experimental

As amostras foram preparadas por hidrólise simultânea de sulfato férrico e sulfato cúprico com hidróxido de potássio 6 M, sob agitação e à temperatura ambiente. Após a mistura dos reagentes, o pH final foi corrigido para 11 e o sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos adicionais. A solução coloidal foi, então, centrifugada e o gel obtido foi lavado com água aquecida a 60°C, para a remoção dos íons provenientes do material de partida (sulfato e potássio) e, em seguida, centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até completar um total de seis lavagens. Após a sétima centrifugação, o gel foi seco a 120°C, moído, peneirado em 100 mesh e calcinado a 600°C, sob fluxo de nitrogênio (60ml/min), por 2h. Foram obtidas as amostras identificadas como FC2 e FC4, em que F e C representam o ferro e o cobre e 2 e 4 representam as razões molares ferro/cobre utilizadas, respectivamente.

As medidas de área específica bem como os experimentos de redução à temperatura programada, foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Nas medidas de área específica, usou-se uma massa de cerca de 0,15g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (60ml/min), até 160°C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 30min e, em seguida, foi analisada utilizando uma mistura N₂/He 30% (60ml/min). Nos experimentos de TPR, uma massa de cerca de 35mg foi submetida a um aquecimento programado (10°C/min), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5%H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C.

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG) foram conduzidos em um aparelho Shimadzu modelo DSC50 e TG50, respectivamente, sob fluxo de nitrogênio, até 600°C (no caso do DSC) e até 1000°C (no caso do TG). As análises foram conduzidas com amostras dos precursores, de modo a acompanhar as transformações térmicas envolvidas na formação do catalisador.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do instrumento Shimadzu, modelo XD3A, usando-se radiação CuKα, gerada a 30 kV e 20 mA e filtro de níquel. As amostras foram moídas num almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas no porta-amostra.

Os catalisadores foram avaliados em teste microcatalítico a 530°C e 1 atm de pressão. Utilizou-se uma razão molar vapor d'água/etilbenzeno= 10 e uma massa da amostra de 0,2 g. O reator, contendo a amostra, foi aquecido, sob fluxo de nitrogênio (60ml/min), até à temperatura da reação. Em seguida, interrompeu-se a alimentação de nitrogênio e introduziu-se a mistura gasosa reacional. Esta mistura foi obtida passando-se uma corrente de nitrogênio por um saturador contendo etilbenzeno e, em seguida, por uma câmara de mistura onde também foi alimentado vapor d'água. A mistura,

assim formada, foi introduzida no reator, iniciando-se a reação. O efluente do reator foi recolhido em um condensador e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, num aparelho CG-37, monitorado de uma coluna carbowax 5% em cromosorb e um detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X, dos catalisadores novos apresentaram o mesmo padrão, independentemente da razão Fe/Cu nos sólidos. A Figura 1 ilustra os resultados obtidos. Os valores das distâncias interplanares (Tabelas 1 e 2) mostraram que os catalisadores novos eram constituídos por compostos de ferro e cobre (CuFe_2O_4), de ferro e potássio (KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$) e de óxido de cobre (CuO), além de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$). Durante o teste catalítico, os sólidos sofreram transformações de fase, produzindo a magnetita e um composto de ferro e cobre (CuFeO_2) em detrimento do óxido de cobre. Dessa forma, nas condições de reação, as fases presentes eram a magnetita (Fe_3O_4), goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$), compostos de ferro e cobre (CuFe_2O_4 , CuFeO_2) e compostos de ferro e potássio (KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$).

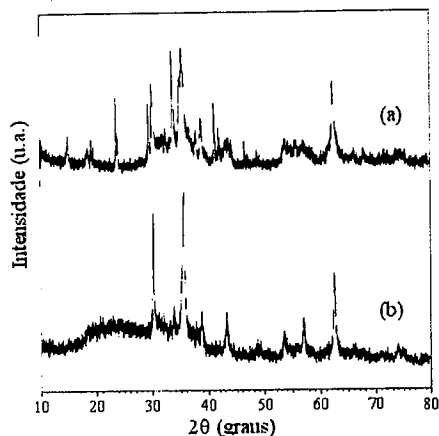


Figura 1. Difratogramas de raios X do catalisador (a) novo e (b) usado. Amostra FC2: com Fe/Cu= 2

Os termogramas de DSC e TG dos precursores dos catalisadores são mostrados na Figura 2. Na curva de DSC da Amostra FC4, nota-se um pico a temperaturas inferiores a 100°C, atribuído à perda de materiais adsorvidos no sólido [18]. A temperaturas mais elevadas, apareceu um outro efeito endotérmico a cerca de 130°C, devido à saída de água [19, 20]. As curvas de TG mostraram uma perda de massa nessa região, em concordância com essas atribuições. O pico endotérmico, observado a 340°C, se

deve à desidratação da goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) para formar hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [21, 22]. De acordo com diversos autores [19, 21-23], a desidratação

Tabela 1. Ângulos de difração (2θ), distancias interplanares (d) e fases presentes na Amostra FC2 (Fe/Cu= 2) antes do teste catalítico

2θ (graus)	d (Å)	Fases presentes
16,0	5,53	$\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
18,0	4,92	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-FeO.OH}$
19,0	4,67	$\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{KFeO}_2$
20,0	4,44	$\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
21,0	4,23	$\alpha\text{-FeO.OH}$
24,0	3,71	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
29,5	3,02	KFeO_2
30,0	2,98	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
33,5	2,67	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
34,5	2,60	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
35,0	2,56	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
36,0	2,49	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
38,5	2,34	CuO
39,0	2,31	$\alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
41,0	2,20	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
42,0	2,15	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
44,0	2,06	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
46,8	1,94	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
49,0	1,86	$\text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
54,0	1,70	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-FeO.OH} + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
57,0	1,61	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
62,8	1,48	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
66,0	1,41	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
68,0	1,38	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{CuO} + \alpha\text{-FeO.OH} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

de goetita ocorre na faixa de 190 a 400°C, sendo a posição do pico, no termograma, dependente do tamanho de partículas, cristalinidade das amostras e velocidade de aquecimento. No presente trabalho, as curvas indicam esses picos nas mesmas posições. Esses resultados mostram que os materiais sofreram as mesmas transformações térmicas, produzindo as mesmas fases; isto está em concordância com os difratogramas de raios X, que apresentaram o mesmo padrão para as

duas amostras. A presença da hematita nos catalisadores novos, detectada pelos experimentos de difração de raios X, também está de acordo com os termogramas

Apesar das semelhanças entre as amostras, detectadas por análise térmica e por difração de raios X, as áreas superficiais específicas diferiram, como mostram os valores da Tabela 3. Como pode-se observar, as áreas dos catalisadores novos foram baixas, o que pode ser atribuído à presença dos compostos de potássio [1, 17].

Tabela 2. Ângulos de difração (2θ), distancias interplanares (d) e fases presentes na Amostra FC2 (Fe/Cu= 2) após o teste catalítico

2θ (graus)	d (Å)	Fases presentes
30,0	2,98	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$
34,0	2,63	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$
35,5	2,53	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4$
39,0	2,31	$\text{KFeO}_2 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
43,5	2,08	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$
49,0	1,86	$\text{KFeO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$
53,0	1,73	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$
57,0	1,61	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{KFeO}_2 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$
62,8	1,48	$\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2$

Tabela 3. Áreas superficiais específicas dos catalisadores novos (Sg) e usados (Sg^*). Amostras FC2 e FC4: com Fe/Cu= 2 e 4 respectivamente

Amostras	$\text{Sg} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\text{Sg}^* (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
FC2	0,86	9,59
FC4	1,22	6,16

Durante o teste catalítico, no entanto, as áreas aumentaram, o que o pode ser atribuído às mudanças de fases que ocorreram no meio reacional. Esses resultados indicam que essas transformações foram acompanhadas de formação de poros.

As curvas de redução dos catalisadores, obtidas por TPR, são apresentadas na Figura 3. Observou-se diferentes perfis, em função das quantidades relativas de ferro e cobre nos sólidos.

A Amostra FC4 mostrou um pico a 400°C atribuído à redução dos compostos de ferro para formar magnetita e à redução dos compostos de cobre, enquanto o pico centrado a 600°C, se deve provavelmente à formação do ferro metálico [24]. O pico observado a temperaturas mais elevadas (800°C) pode ser atribuído à redução dos compostos de ferro, situados no interior das partículas, para formar ferro metálico.

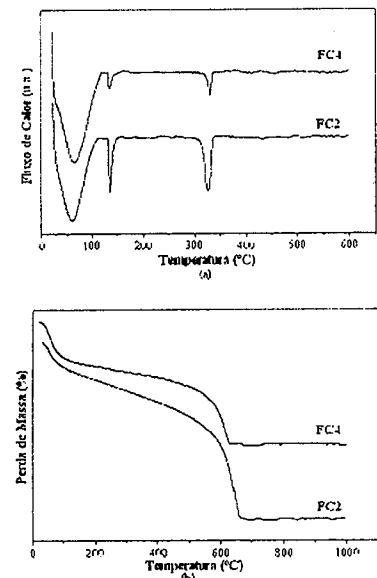


Figura 2. Termogramas de (a) DSC e (b) TG dos precursores dos catalisadores obtidos. Amostras FC2 e FC4: com Fe/Cu= 2 e 4 respectivamente.

A Amostra FC2 apresentou um pico estreito centrado a 470°C, atribuído à redução dos compostos de ferro e/ou cobre, enquanto aquele a 550°C se deve à formação de ferro metálico.

Comparando-se as duas curvas, nota-se que o primeiro pico está deslocado para temperaturas mais altas, no caso da Amostra FC2, indicando que esse sólido é mais resistente à redução. Este fato pode explicar a área específica mais elevada, apresentada por esse material. É conhecido [25] que a redução de compostos de cobre e/ou

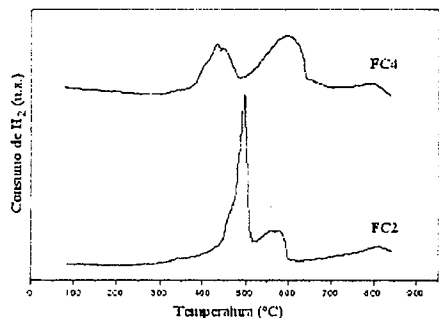


Figura 3. Curvas de TPR dos catalisadores obtidos. Amostras FC2 e FC4: com Fe/Cu= 2 e 4 respectivamente

ferro é acompanhada de coalescência de poros e partículas, levando a uma redução no valor da área específica.

As duas amostras foram cataliticamente ativas em relação à reação de desidrogenação do etilbenzeno, como mostram os resultados da Tabela 4. Nota-se que o material com o teor mais baixo de cobre possui o maior valor de atividade por área, mas esse aumento não é significativo. Como esses catalisadores são mássicos, a atividade por área representa adequadamente a atividade intrínseca e, dessa forma, pode-se concluir que o cobre não altera a natureza dos sítios catalíticos, ou não atua cataliticamente, de modo significativo, na reação.

Tabela 4. Conversão (C), atividade catalítica (a), atividade por área (a/Sg) e seletividade (S) dos catalisadores. Amostras FC2 e FC4: com Fe/Cu= 2 e 4 respectivamente

Amostras	C (%)	$a \times 10^3$ ($\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	$a/Sg \times 10^3$ ($\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	S (%)
FC2	18,2	20,5	2,14	96
FC4	12,3	15,1	2,45	94

Por outro lado, o sólido com o teor mais elevado de cobre é o mais ativo; comparando os valores de área, observa-se que esse efeito é textural. Dessa forma, pode-se concluir que o aumento no teor de cobre não altera praticamente a atividade intrínseca e aumenta a área, resultando num aumento da atividade.

O catalisador com o mais baixo conteúdo de cobre (Amostra FC4) apresentou uma queda no início do teste catalítico, atingindo valores estacionários, ao final de 200 min. Por outro lado, o outro sólido apresentou valores estáveis após os primeiros 100 min de reação. Este comportamento está ilustrado na Figura 4.

As seletividades dos dois catalisadores foram similares, não se observando efeito do teor de cobre sobre esse parâmetro.

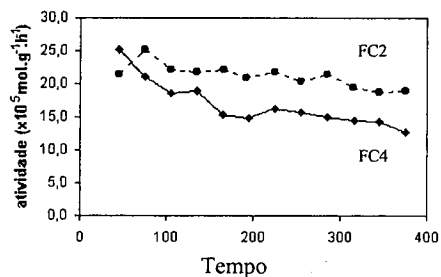


Figura 4. Curvas de atividade catalítica em função do tempo apresentadas pelos catalisadores obtidos. Amostras FC2 e FC4: com Fe/Cu= 2 e 4 respectivamente

Os materiais estudados neste trabalho apresentaram elevadas atividades catalíticas superiores a um catalisador comercial à base de óxido de ferro (hematita) e contendo óxido de cromo e potássio ($8,8 \times 10^{-3} \text{ mol. h}^{-1}.\text{g}^{-1}$). Devido às baixas áreas específicas desses materiais, pode-se atribuir esse desempenho à atividade intrínseca que, por sua vez, está relacionada à natureza das fases presentes no sistema. É conhecido [17, 26] que o catalisador comercial de desidrogenação do etilbenzeno (hematita contendo óxido de cromo e de potássio), em sua forma ativa, é constituído por uma mistura metaestável de três fases: KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ e Fe_3O_4 . Os óxidos de ferro e potássio, nas condições reacionais são convertidos a Fe_3O_4 e $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$. A mobilidade dos íons K^+ permite que essa espécie reaja com o óxido de ferro trivalente remanescente para formar a fase ativa KFeO_2 . O composto $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$, portanto, atua como meio de estocagem dos íons ferro trivalente e de potássio. O esquema, mostrado na Figura 5, ilustra este processo.

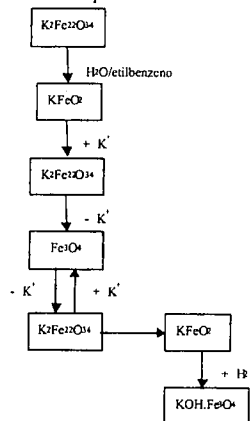


Figura 5. Esquema mostrando as transições de fase que ocorrem durante a desidrogenação do etilbenzeno, em

presença de vapor, sobre catalisadores à base de Fe e de K [17, 26].

Por outro lado, os compostos de cobre também são ativos para essa reação, como mostrado em trabalhos anteriores [27, 28]. As ferritas de cobre, cromitas de cobre e óxidos de cobre, por exemplo, são catalisadores efetivos para essa reação. Nesses sistemas, a fase ativa foi atribuída às espécies Cr^{3+} ou Cu^{2+} , juntas ou isoladas [27].

Os resultados obtidos, no presente trabalho, indicam que as fases ativas dos catalisadores estudados são compostos de ferro e de potássio e compostos de ferro e de cobre. Considerando que a quantidade de potássio é a mesma, e a de cobre é diferente, nos dois materiais e que os valores de atividade intrínseca são similares, pode-se concluir que os compostos de potássio são os principais responsáveis pela atividade catalítica dos sólidos.

Conclusões

A precipitação simultânea de compostos de ferro e de cobre, com hidróxido de potássio, leva à formação de sólidos com baixas áreas específicas e constituídos pelas fases: CuFe_2O_4 , KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$, CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeO.OH}$. Durante a reação de desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, esses materiais sofrem transformações de fases, acompanhadas de aumento da área, de modo que, nas condições de reação, as fases presentes são a magnetita (Fe_3O_4), goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$), compostos de ferro e cobre (CuFe_2O_4 , CuFeO_2) e compostos de ferro e potássio (KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$). A fase ativa desses catalisadores foi considerada como sendo uma mistura metaestável dos compostos KFeO_2 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ e Fe_3O_4 e de compostos de cobre (CuFe_2O_4), com base em trabalhos anteriores.

O aumento da quantidade de cobre, nos materiais, não alterou a natureza das fases presentes e nem o grau de cristalinidade dos sólidos, mas alterou a área específica dos catalisadores.

O material com maior quantidade de cobre apresentou o mais elevado valor de atividade catalítica, atribuído à sua maior área específica. Este sólido também apresentou maior resistência à desativação.

Os catalisadores obtidos apresentaram atividade e seletividade superiores a uma amostra comercial, mostrando que são sistemas promissores para a reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e FINEP. MFSS agradece ao PIBIC/CNPq pela bolsa de iniciação científica. AV e PSSN agradecem ao programa RHA/CNPq pelas bolsas concedidas. Os autores também agradecem às Profas. S. T. Brandão e M. L. Corrêa pelos difratogramas de raios X.

Referências Bibliográficas

1. E. H. Lee; *Catal. Rev.* 1973, 8,285.

2. M. R. Shreve; A. J. Bink, *Indústrias de Processos Químicos*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1977.
3. B. D. Herzog; H. F. Raso; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984, 23,187.
4. A. B. Styles in *Applied Industrial Catalysis*, B. E. Leach, Ed.; Academic Press, New York, 137-153.
5. W. E. Kaeding *Catal. Rev.* 1973, 8, 307.
6. P. E. Dejaive; J. J. J. Dufour; J. Darnaville; R. A. C. Garin, European Patent Office No. 0 297 6657, 1988.
7. C. C. Chu, U.S Patent 4,720,930, 1988.
8. W. Hoelderich; W. Biffar; M. I. Heidelberg; W. D. M. Frakenthal; M. K. Mannhiem; E. A. Limburgerhof. U.S Patent 4, 711, 930, 1987.
9. T. Imai; J. C. Bricker; T. Chao; M. L. Bricker, U.S Patent 4,717,781, 1988.
10. H. H. Sardina, United States Patent No. 4,628,136, 1986.
11. L. C. Satek, United States Patent 4,590,3254, 1986.
12. J. C. Bricker, United Patent 4,691,071, 1987.
13. T. Imai; J. C. Bricker, United States Patent 4,812,597, 1989.
14. G. Germaine; J. Darnaville, Institut National de la Propriété Industrielle 2 506 294, 1981.
15. M. N. M. Barbosa; M. F. A. Carvalho; M. C. Rangel; *Química Nova* 1997, 90, 463.
16. G. Gárdos; I. Mező; *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 1987, 15, 497.
17. M. Muhler; R. Schlögl; G. Ertl *Catal. Lett.*, 1989, 2, 201.
18. M.C. Rangel, F.Galembeck, *J. Catal.* 1994, 145, 364.
19. A. M. Gadalla; T. W. Levingston; *Thermochim. Acta* 1989, 145, 1.
20. R. Furuichi, M. Hachia.T. Ishii; *Thermochim. Acta*, 1988, 133, 101.
21. R. C. Mackenzie; *Differential Thermal Analysis. Fundamental Aspects*, Academic Press, London, 1970.
22. R. G. Villacieros; L. Herman; J. Morales; J. Tirado; *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, 101, 393.
23. P. Pascal; *Nouveau Traité de Chimie Minerale*, Masson et Cie.1967.
24. D. Wang; X. Chemg; Z. Huang; X. Wang; S. Peng *Appl. Catal.* 1991, 77, 109.
25. G. C. Araújo; M. C. Rangel *Catalysis Today* 2000, 62, 201.
26. M. Muhler; I. Shutztes; M. Wesemann; T. Rayment; A. dent; R. Schlögl; G. Ertl; *J. Catal.* 1990, 2, 201.
27. M. F. A. Carvalho, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2001.
28. N. J. Jebarathinam; M. Eswaramoorthy; V. Krishnasamy; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 3334.

Estudio Comparativo de la Reducción de NO con C₃H₈ y C₃H₆ sobre Pt/γ-Al₂O₃

Ana María Sica y Carlos Gigola[®],

PLANTA PILOTO DE INGENIERIA QUIMICA - Camino La Carrindanga, Km 7 - C.C. 717- 8000 Bahia Blanca - Argentina.

e-mail : cgigola@plapiqui.edu.ar

Resumo - Abstract

Se ha realizado un estudio comparativo de la actividad y selectividad de un catalizador Pt/γ-Al₂O₃ para la reacción NO + HCs (C₃H₈ o C₃H₆) en mezcla estequiométrica. La dependencia de la conversión de los HCs con la temperatura se ha comparado con la obtenida en la reacción HCs + O₂. En presencia de O₂ la combustión de C₃H₆ es más rápida que la de C₃H₈. Cuando el catalizador Pt/γ-Al₂O₃ se utiliza para la reacción NO + HCs el comportamiento se invierte ya que el proceso es más eficiente con C₃H₈; se logra la total eliminación del NO y del HC a una temperatura de aproximadamente 300 °C. Con C₃H₆ se alcanza el mismo resultado a 400 °C. También se observan importantes diferencias en selectividad; el C₃H₆ da lugar a la formación de N₂O (< 100 ppm), como así también a la aparición de CO en un amplio rango de temperatura, mientras que el C₃H₈ forma N₂O en alta concentración (> 200 ppm) pero no se detecta CO. A 320 °C el C₃H₈ permite obtener alta actividad y selectividad a N₂, mientras que el C₃H₆ presenta igual nivel de actividad con menor selectividad a mayor temperatura. Este resultado es opuesto al reportado para la reacción NO + HC + O₂.

The activity and selectivity of a Pt/γ-Al₂O₃ catalyst for the NO + HCs reaction (C₃H₈ or C₃H₆) under stoichiometric conditions have been studied. The HCs conversion dependence on temperature have been compared with that of the HCs + O₂ reaction. In the presence of oxygen the C₃H₆ combustion is faster than that of C₃H₈. For the NO + HCs reaction, the use of C₃H₈ is more efficient; total conversion of NO and C₃H₈ is obtained at 300 °C. With C₃H₆ similar results are obtained at 400 °C. There are also important differences in selectivities; N₂O (< 100 ppm) and CO are formed in a wide temperature range with C₃H₆. For C₃H₈, a higher concentration of N₂O is detected (> 200 ppm), but no CO is formed. At 320 °C with C₃H₈, a high activity and selectivity to N₂ is obtained, whereas C₃H₆ gives the same activity but a lower selectivity to N₂ at higher temperature. These results are opposed to those those reported for the NO + HCs reaction in the presence of oxygen where C₃H₆ was found to be more active and selective.

Introducción:

La eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en gases de escape de motores que operan con exceso de aire es motivo de numerosas investigaciones basadas en el empleo del proceso conocido como reducción catalítica selectiva (SCR). En particular la reducción con CH₄, C₃H₈ y C₃H₆, utilizando metales nobles soportados como catalizadores ha recibido considerable atención. De acuerdo a trabajos publicados los catalizadores de Pt presentan un razonable nivel de actividad en exceso de oxígeno, utilizando C₃H₈ como reductor (1), pero la selectividad a N₂ es baja. La influencia del agente reductor también ha sido estudiada principalmente desde el punto de vista de la actividad. Según Burch y Watling

(2) el C₃H₆ es mejor reductor que el C₃H₈, ya que permite mayor conversión de NO a menor temperatura. Una conclusión similar se obtuvo en un estudio de reducción de NO en exceso de oxígeno, empleando un catalizador Pt/ZSM-5 (3). Sin embargo los trabajos citados difieren en cuanto al comportamiento de los hidrocarburos en ausencia de oxígeno. Según Burch y Watling (2) la reducción de NO con C₃H₆ no es posible en esta condición. El problema de la formación de N₂O, producto no deseable del proceso SCR, se ha considerado en un estudio donde la alimentación contiene C₃H₆ y C₃H₈ conjuntamente con H₂O, H₂ y CO (4). Se encontró que la formación de N₂O sobre Pt/γ-Al₂O₃ es mínima y ocurre aproximadamente a 300 K, pero también se detectó NH₃ como producto de la reacción. La complejidad de la mezcla reaccionante impide precisar el efecto del reductor sobre la

selectividad a N₂O. Esto sugiere la realización de estudios con mezclas más básicas.

En este trabajo se investiga el efecto del hidrocarburo reductor, C₃H₆ o C₃H₈, en la actividad y la selectividad de la reacción de reducción de NO en ausencia de oxígeno. Este estudio servirá de base para posteriores investigaciones del proceso SCR, es decir en presencia de oxígeno. Con dicha finalidad también se ha analizado el comportamiento del catalizador para las reacciones de combustión de C₃H₆ y C₃H₈ en mezcla oxidante.

Experimental

El catalizador Pt/γ-Al₂O₃ fue preparado por impregnación de γ-Al₂O₃ (CONOCO; área BET= 250 m²/g) usando una solución acuosa de ácido hexacloroplatinico. Después del secado, la preparación fue reducida en flujo de hidrógeno a 450 °C. El contenido de Pt determinado por Absorción Atómica fue de 1,6%. La dispersión metálica fue determinada por quimisorción de hidrógeno, obteniéndose una relación H/Pt = 0.82.

Las experiencias de actividad y selectividad se llevaron a cabo en un reactor en flujo, construido en cuarzo de 5 mm de diámetro interno, colocado en un horno eléctrico en posición vertical. La masa de catalizador y el caudal de alimentación fijaron la velocidad espacial en 15500 hr⁻¹. Las mezclas NO-HC/He fueron aproximadamente estequiométricas. Esta condición se logró con una concentración de aproximadamente 900-1000 ppm de NO y 90-100 ppm de HC. Los ensayos de reducción de NO con C₃H₆ y C₃H₈ se efectuaron elevando la temperatura en forma continua (TP reacción) desde la ambiente hasta 550 °C, siguiendo la conversión de reactivos y la formación de productos por GC y FTIR.

En las experiencias de combustión de hidrocarburos la técnica fue distinta ya que la temperatura se aumentó en incrementos de 50 °C determinándose a cada temperatura el grado de conversión. Se utilizaron mezclas oxidantes (S=1.4-2.0) en balance He con concentraciones de HC de aproximadamente 500 ppm. El análisis de reactivos y productos se efectuó por cromatografía gaseosa utilizando dos columnas de Porapak Q; una operada a -5 °C sirvió para separar N₂, O₂, CO y NO. La restante, a 120 °C, permitió separar CO₂, N₂O y el hidrocarburo.

La evolución de NO, N₂O, CO₂, CO y los hidrocarburos también se siguió por espectroscopia FTIR, utilizando una celda para gases con un camino óptico de 2.5 metros y un volumen de 100 cc. Cabe destacar que en las experiencias de reducción de NO con hidrocarburos no se observó formación de NO₂.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra el comportamiento del catalizador durante la oxidación de C₃H₆ y C₃H₈. Los únicos productos detectados fueron CO₂ y H₂O. La oxidación del

hidrocarburo no saturado se inicia a baja temperatura y alcanza una conversión del 100% a 225 °C aproximadamente. Por otra parte el C₃H₈ comienza a reaccionar a baja temperatura pero la conversión aumenta más lentamente y se llega al 100% a 400 °C. Este resultado demuestra que el C₃H₆ es más fácil de oxidar que el C₃H₈ en presencia de O₂.

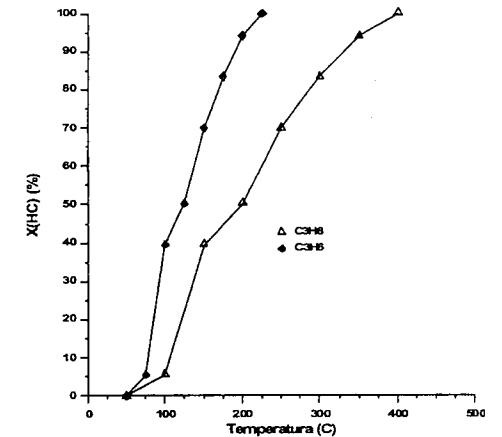


Figura 1. Combustión de C₃H₆ y C₃H₈ sobre Pt/γ-Al₂O₃ V.E. 15500 hr⁻¹. S = 1.4

En la Figura 2 se presenta la conversión de NO y de los hidrocarburos en función de la temperatura donde la concentración de los hidrocarburos fue medida por FTIR. Si la conversión se calcula en base a los productos de reacción, CO₂ y CO, se observa un exceso entre 400°C y 500°C, para C₃H₆, que puede atribuirse a la formación de residuos carbonosos que son combustionados a mayor temperatura. Precisamente para el C₃H₆ el aumento de la conversión es muy lento, lográndose conversión total a 400 °C. Además la curva de conversión de NO aparece desplazada respecto a la del hidrocarburo ubicándose a mayores temperaturas.

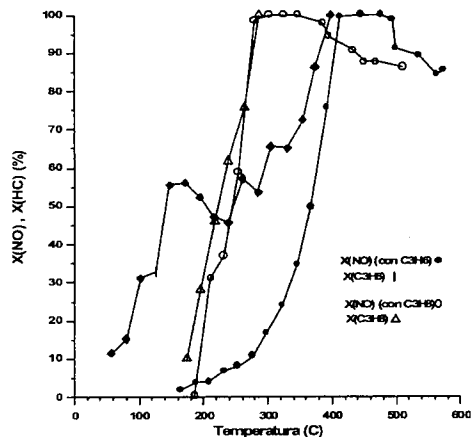


Figura 2. Reducción de NO con C_3H_6 y C_3H_8 sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Efecto de la temperatura sobre la conversión. V.E. 15500 hr^{-1} . S = 1

Este comportamiento se asigna a la fuerte adsorción del hidrocarburo sobre el Pt, desplazando al NO, como así también a la formación de CO, como se verá más adelante (Fig. 3). Solo a alta temperatura las curvas son casi coincidentes. Por otra parte en la reducción de NO con C_3H_8 las curvas de conversión de los reactivos son coincidentes en todo el rango de temperatura, el cual por otra parte es muy estrecho. La reacción comienza a aproximadamente 200 °C y se completa a 225 °C aproximadamente.

Comparando la oxidación de los hidrocarburos con O_2 y NO podemos decir que el O_2 es más efectivo con el C_3H_6 mientras que el NO es el mejor oxidante para el C_3H_8 en el rango de altas conversiones.

En la Figura 2 se observa que la conversión total del NO se mantiene en un intervalo de temperatura de aproximadamente 60 °C., para disminuir posteriormente. Este comportamiento es independiente del agente reductor utilizado. Como la conversión total de los hidrocarburos se mantiene, la aparición de NO en fase gas indicaría que al menos parcialmente la oxidación de los hidrocarburos se lleva a cabo con aporte de oxígeno del H_2O producida en la reacción.

Las Figuras 3 y 4 muestran la evolución de los productos de la reacción de reducción cuando se trabaja con C_3H_6 . Lo más notorio (Fig. 3) es la formación de CO a bajas temperaturas alcanzando el máximo cuando la conversión de NO es del 30% (a 300°C). Esto se puede atribuir a la fuerte adsorción del C_3H_6 que impide la adsorción-disociación del NO.

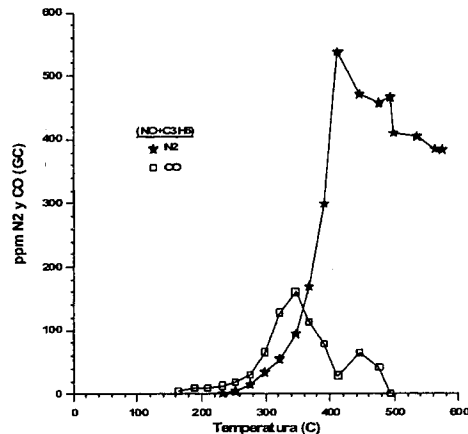


Figura 3. Reducción de NO con C_3H_6 sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Efecto de la temperatura sobre la producción de N_2 y CO. V.E. 15500 hr^{-1} . S = 1

La máxima concentración de N_2 es coincidente con la eliminación total del NO. La disminución de la concentración de N_2 a alta temperatura, > 400 °C, está asociada a la caída de la conversión de NO observada en la Figura 2, posiblemente relacionada con la intervención del H_2O formada en la reacción.

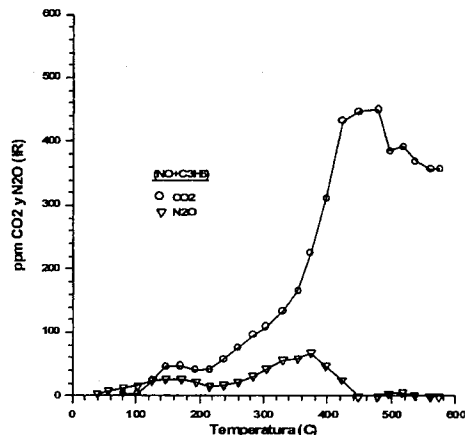


Figura 4. Reducción de NO con C_3H_6 sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Efecto de la temperatura sobre la producción de N_2O y CO_2 . V.E. 15500 hr^{-1} . S = 1

En la Fig.4 se muestra la evolución de N_2O , que es correlativa en temperatura con el CO. La formación de CO_2 muestra un marcado exceso a 400 °C que se relacionaría con el fenómeno ya citado de oxidación de residuos carbonosos formados a menor temperatura, con participación del NO. Se observa que el máximo de formación de CO_2 coincide con la desaparición de N_2O .

La Figura 5 corresponde a la reacción de reducción con C_3H_8 . En cuanto a la evolución de N_2 se observa el mismo fenómeno de disminución a altas temperaturas correspondiente a la menor conversión de NO asignada a la posible intervención del H_2O . Pero en este caso la caída en la concentración de N_2 se presenta a < 400 °C y coincide con un crecimiento en la producción de N_2O .

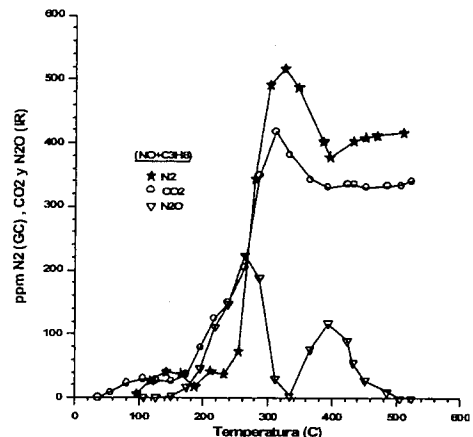


Figura 5. Reducción de NO con C_3H_8 sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Efecto de la temperatura sobre la producción de N_2 , CO_2 y N_2O . V.E. 15500 hr^{-1} . S = 1

La concentración de CO_2 también presenta un máximo pero de menor magnitud y duración que en el caso del C_3H_6 , debido quizás a una menor formación de residuos de difícil oxidación lo que se corresponde con la ausencia de CO entre los productos de reacción. En cuanto al N_2O su producción es mayor que en el caso del C_3H_6 , presentando además una singular dependencia con la temperatura. La concentración de N_2O alcanza un máximo de aproximadamente 220 ppm a 250 °C, luego disminuye hasta un valor muy bajo y vuelve a aumentar para dar otro máximo a 400°C. A mayor temperatura la concentración de N_2O disminuye gradualmente hasta anularse. La alta concentración de N_2O a 250 °C, facilita su reacción con residuos carbonosos y/o el hidrocarburo remanente, lo que disminuye su concentración generando un máximo la producción de CO_2 .

Conclusiones:

La combustión de C_3H_6 es más rápida que la de C_3H_8 sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Cuando este catalizador se utiliza para reducir NO con los hidrocarburos presentes en condiciones estequiométricas, el comportamiento se invierte ya que el proceso es más eficiente con C_3H_8 .

Si bien ambos reductores permiten la eliminación total de los reactivos, esto ocurre a distintas temperaturas y con diferencias en selectividad. Empleando C_3H_6 se logra conversión total a 400-420 °C, con alta selectividad a N_2 , pero con producción residual de NO y CO. A mayor temperatura estos productos no deseados desaparecen, pero también disminuye la conversión de NO.

Por otra parte cuando el agente reductor es C_3H_8 , se observa conversión total de los reactivos a ≈ 320 °C, con selectividad muy alta a N_2 . Pero como desventaja se aprecia que a temperaturas mayores o menores la conversión de NO disminuye y la producción de N_2O es elevada (> 100 ppm).

En base a estos resultados puede decirse que en condiciones estequiométricas el hidrocarburo saturado permitiría operar con mayor actividad y selectividad en la reacción de reducción de NO. Esta conclusión contrasta con el comportamiento de los hidrocarburos en presencia de oxígeno donde los estudios (2,3) demuestran que el proceso SCR sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$ es claramente más efectivo con C_3H_6 . La formación de CO, que ha sido observada solo con C_3H_6 , podría explicar el aumento de la actividad cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno, teniendo en cuenta que la reacción de oxidación de CO es muy rápida sobre el Pt.

Referencias Bibliográficas

1. G. R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, J. Skrypek *Applied Catalysis B*, **1995**, *6*, 311.
2. R. Burch, T. C. Watling, *Catalysis Letters*, **1997**, *43*, 19.
3. C. Rottlander, R. Andorf, C. Plog, B. Krutzsch, M. Baerns, *Applied catalysis B*, **1996**, *11*, 49.
4. N. W. Cant, D.E. Angove, D. C. Chambers, *Applied catalysis B*, **1998**, *17*, 73.



Descomposición de NO sobre Catalizadores PdMo/ γ -Al₂O₃

Andrea M. Eberhardt, Gabriela M. Tonetto, Daniel E. Damiani*, Carlos E. Gigola

PLAPIQUI-(UNS-CONICET)

Camino La Carrindanga Km 7 - cc 717

8000 - Bahía Blanca - R. Argentina

e-mail del autor a quien la correspondencia debe ser dirigida:

*ddamiani@plapiqui.edu.ar

Resumen - Abstract

Se realizaron estudios de descomposición de NO sobre catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃ y PdMo/ γ -Al₂O₃. Los ensayos revelaron que el catalizador bimetalico tiene un comportamiento diferente para la reacción de descomposición de NO, siendo las principales diferencias una alta actividad durante mayor tiempo de reacción y un aumento en la cantidad de oxígeno que evoluciona a temperaturas elevadas. Los resultados de la caracterización por RTP (reducción a temperatura programada) y quimisorción de hidrógeno indican que las características fisicoquímicas del paladio son alteradas por una efectiva interacción con el molibdeno. Este contacto parece ser responsable de la modificaciones observadas en la actividad y selectividad para la descomposición de NO.

Studies of the NO decomposition on Pd/ γ -Al₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃ and PdMo/ γ -Al₂O₃ catalysts were made. The catalytic tests revealed that the binary catalyst has a better performance for the NO decomposition reaction, being the main differences a high activity for longer reaction time and an increase of oxygen evolution at elevated temperatures. Results of characterization by TPR (temperature programmed reduction) and hydrogen chemisorption indicate that palladium physicochemical characteristics are altered by an effective interaction with molybdenum. This contact appears to be responsible for the observed modification of NO decomposition activity and selectivity.

Introducción

En la actualidad, uno de los problemas más importantes en contaminación ambiental es la eliminación de los óxidos de nitrógeno (NO_x). Los óxidos de nitrógeno contribuyen al smog y la lluvia ácida, por lo tanto afectan la salud humana y son dañinos para las plantas y los animales. Además, los NO_x reaccionan con ciertos VOCs (compuestos orgánicos volátiles) en presencia de la luz del sol para formar oxidantes fotoquímicos, incluyendo el ozono.

El término "NO_x" puede referirse a todos los óxidos del nitrógeno, pero en contaminación ambiental se refieren solo a NO y NO₂. Hay dos fuentes de óxidos de nitrógeno en la combustión de combustibles típicos. La primera es la oxidación de N₂ atmosférico a la elevada temperatura de la combustión. La otra es la oxidación de los compuestos nitrogenados presentes en los combustibles.

La descomposición directa de óxido nítrico a nitrógeno molecular y oxígeno sobre catalizadores ha sido

considerado el más simple y atractivo método para la eliminación de NO de corrientes gaseosas, considerando que el monóxido de nitrógeno es termodinámicamente inestable a temperaturas relativamente bajas (entre 20 y 700°C). Sin embargo, no ha sido encontrado un catalizador con alta actividad, ya que el oxígeno proveniente de la descomposición o contenido en la alimentación permanece sobre la superficie del catalizador fuertemente enlazado y compite con el NO por los sitios de adsorción (1).

Los catalizadores de tres vías han sido usados para el control de las emisiones de NO_x, CO e hidrocarburos. Su formulación básica consiste en metales nobles, como rodio, platino o paladio dispersos sobre un soporte. Rodio es comúnmente usado como el componente activo para la reducción selectiva de óxido nítrico. Sin embargo, su alto costo y escasas reservas hacen deseable encontrar caminos alternativos para minimizar su empleo.

Ghandi et al. (2) fueron de los primeros en utilizar

molibdeno en catalizadores de tres vías. Ellos encontraron que la incorporación de óxido de molibdeno en catalizadores Pt y Pt-Rh aumentaba la actividad para NO con mínima formación de NH₃. Halasz et al. estudiaron la reducción de óxido nítrico con CO, H₂ y CO+H₂ sobre catalizadores PdMo/alúmina (3, 4 y 5). Ellos reportaron que a más altas temperaturas, el molibdeno puede aumentar la performance del catalizador, especialmente en condiciones levemente oxidantes. Schmal et al. (6) confirmaron la alta selectividad a N₂ en la reacción CO+NO sobre PdMo/Al₂O₃. Fue propuesto un mecanismo redox para la reducción de NO a N₂ involucrando el óxido de molibdeno parcialmente reducido. El mismo grupo (7) estudió el efecto del agregado de MoO₃ en el catalizador Pd/Al₂O₃ para la reducción de NO con metano, y reportó que la selectividad hacia N₂ aumentaba debido al efecto promotor de la descomposición de NO sobre la superficie reducida MoO_x.

La reacción catalítica para la eliminación de NO se describe en términos de la descomposición de NO seguida por la eliminación de oxígeno de la superficie del catalizador por reacción con una agente reductor (8). Por esta razón, el objetivo de este trabajo es examinar los efectos del Mo en la actividad del catalizador de paladio soportado sobre alúmina para la descomposición de NO. Resultados experimentales referentes a la descomposición de NO son presentados y discutidos.

Experimental

Preparación de los catalizadores.

El catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ fue preparado por impregnación del soporte con una solución de Pd(C₂H₃O₂)₂ (Alfa) en tolueno. Después de la impregnación, el catalizador fue secado en Ar a 150°C durante dos horas y luego calcinado en aire cromatográfico a 500°C por igual tiempo. La muestra Mo fue preparada en la misma forma usando MoO₂(C₂H₃O₂)₂ (Alfa).

El catalizador PdMo fue preparado por impregnación de Mo/ γ -Al₂O₃ con una solución de Pd(C₂H₃O₂)₂ en tolueno. Después de la impregnación, la muestra fue secada y calcinada como los catalizadores monometalicos.

En todos los casos, previo a la impregnación, el soporte (γ -Al₂O₃ Condea, Puralox, 148 m²g⁻¹) fue secado en corriente de N₂ a 150°C por dos horas. La carga de metal fue determinada por espectroscopía de absorción atómica. Pd, Mo y PdMo identifican a los catalizadores Pd/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ y PdMo/Al₂O₃ respectivamente.

Quimisorción de H₂.

Los ensayos de quimisorción de hidrógeno se llevaron a cabo en un aparato volumétrico convencional de vidrio a 25°C. Los catalizadores fueron reducidos en flujo de H₂ a 500°C por 1 hora y evacuados durante 20 a 24 horas. Se midieron dos isothermas, siguiendo el método descrito por

Benson et al. (9), la segunda fue censada luego de 30 minutos de evacuación a 25°C. La fracción de paladio expuesta fue calculada a partir de la diferencia entre las dos isothermas, extrapoladas a presión nula y considerando una estequiometría de adsorción unitaria.

Ensayos RTP.

Los ensayos de RTP se realizaron en un aparato similar al descrito por Robertson et al. (10) en el cual se introdujeron algunos cambios (11). El gas reductor fue una mezcla 5%H₂-95%Ar. La muestra y la referencia fueron ubicadas en un horno que podía ser calentado con una velocidad lineal de 10°C min⁻¹ entre 0 y 500°C. La velocidad de flujo del gas reductor fue 20 cm³ min⁻¹.

Las muestras frescas de catalizador (40 mg) fueron oxidadas en corriente de aire cromatográfico a 500°C por 1 hora, purgadas y enfriadas en Ar a -50°C y examinadas en RTP.

Mediciones de la actividad catalítica.

Los ensayos se realizaron en un reactor tubular de vidrio de 0.5 cm de diámetro interno ubicado en el interior de un horno horizontal. La temperatura fue programada a través de un controlador de temperatura Omega CN3800, y censada por medio de una termocupla Omega tipo J ubicada en el interior del cuerpo del horno, en forma paralela al reactor y a la altura del lecho catalítico.

Se empleó una mezcla reactiva compuesta por 1000 ppm de monóxido de nitrógeno en helio. Los efluentes del reactor se analizaron por cromatografía gaseosa (Varian 3700). Se utilizaron dos columnas Porapak Q operando isotérmicamente a 40 y -20°C, conectadas a un detector de conductividad térmica y utilizando He como carrier. Las señales del detector fueron cuantificadas mediante un integrador Hewlett Packard 3390 A.

Los ensayos catalíticos se realizaron sobre muestras que fueron expuestas a un pretratamiento de reducción (a 300°C durante 30 minutos). Se realizaron dos tipos de experiencia: (i) el catalizador se calienta en corriente de helio a 400°C. A esta temperatura se hace circular mezcla reactiva durante dos horas mientras se toman muestras de los gases efluentes del reactor, (ii) el catalizador es calentado en mezcla reactiva desde 20 a 500°C, a 10°C/min. Se toman muestra de los productos de reacción a diferentes temperaturas.

La masa de catalizador usada fue ajustada con el objetivo de mantener constante el contenido de paladio en los diferentes ensayos. El caudal de mezcla reactiva fue 35 cm³ min⁻¹.

Resultados y discusión

Preparación de los catalizadores y quimisorción de H₂

La Tabla 1 presenta los contenidos metálicos y los resultados de quimisorción de hidrógeno. Se muestra una disminución en la capacidad de paladio para quimisorber

hidrógeno cuando Mo está presente. Resultados similares fueron reportados por Konopny et al. (12) para catalizadores PdMo/alúmina preparados con otros precursores. Este efecto también fue observado en muestras RuMo (13, 14) y RhMo (15, 16 y 17). La oxidación a alta temperatura favorece la formación de MoO₃, el cual después de exposición a H₂ a elevada temperatura se reduce a subóxidos que migran hacia la superficie del paladio impidiendo su contacto con H₂. Es bien conocido que bajos contenido de molibdeno sobre alúmina conducen a especies estables de molibdeno. Sin embargo, hay evidencia de formación de MoO₃ en catalizadores RuMo a pesar de su bajo contenido de molibdeno (18).

Noronha et al. (19) encontraron que la adición de molibdeno induce modificaciones en la fase metálica del paladio. En catalizadores PdMoO₃/Al₂O₃ se observó: (i) una disminución en la cantidad de H₂ adsorbido (ii) un aumento en la relación CO lineal/CO bridge y (iii) la desaparición de la banda de adsorción de NO sobre paladio. Esos resultados sugieren un bloqueo de la superficie del paladio por las especies de molibdeno.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores: contenido metálico y resultados de quimisorción de hidrógeno (como porcentaje de metal expuesto).

Catalizador	Pd (wt.-%)	Mo (wt.-%)	H/Pd
Pd	0.82	-	55
PdMo	1.00	0.87	45
Mo	-	0.71	-

Ensayos de RTP

Los perfiles de RTP para los catalizadores Pd, Mo y PdMo se dan en la Figura 1, donde el consumo de hidrógeno se grafica como una función de la temperatura. Los perfiles muestran un pico positivo signado a la reducción del óxido de paladio. La muestra Pd mostró un pico a 23°C y PdMo a 16°C. Por otro lado, el perfil TPR del catalizador Mo evidencia un bajo consumo de H₂ justo antes de 500°C. Es importante notar que no se observó cambios en el color de esta muestra (el catalizador Mo es blanco después de la calcinación y este color permanece luego de la RTP).

Para la muestra PdMo se observa el pico negativo característico atribuido a la descomposición del hidruro de paladio. El pequeño tamaño del pico se correlaciona bien con el tamaño de partícula promedio que presenta la muestra (3 nm), ya que la formación de hidruro en un fenómeno volumétrico.

También se observó consumo de hidrógeno en el rango de temperatura 80-200°C. Este ancho pico podría ser relacionado con óxido de paladio altamente disperso, el

cual se reduce a temperaturas más altas que 100°C (20) o con especies paladio-molibdeno más fuertemente enlazadas al soporte que PdO, lo que explicaría las temperaturas de reducción más altas. Este pico no se presenta en la muestra Pd y mostraría una interacción entre los dos metales.

El pico de evolución de hidrógeno se insinúa levemente en la muestra Pd, dado que se sobrepone al pico de consumo.

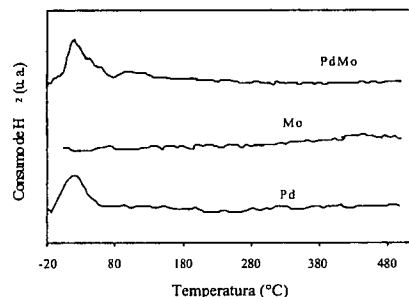


Figura 1. Perfiles TPR para los catalizadores Pd, Mo y PdMo (Temperatura de oxidación = 500°C).

Mediciones de la actividad catalítica

La Figura 2 muestra la conversión de NO como una función del tiempo de reacción a 400°C y después de un tratamiento de reducción a 300°C. Dado que la misma masa de paladio fue usada durante la reacción, pueden discutirse el comportamiento de los catalizadores en forma relativa. Las muestras Pd y PdMo presentaron un comportamiento cualitativo semejante: la descomposición de NO sobre la superficie reducida fue total en un principio y luego disminuyó gradualmente. El catalizador bimetalico mostró un mejor comportamiento que la muestra monometálica.

La información que se muestra en la Figura 2 puede ser analizada en función de la actividad presentada por el catalizador después de 2 horas en reacción (y que denominamos "conversión residual"). El molibdeno ejerce un efecto promocional en la conversión residual del catalizador de paladio soportado. En nuestro laboratorio, se verificó esta tendencia en numerosos catalizadores PdMo/alúmina preparados con diversos precursores y contenidos de molibdeno (entre 1 y 8%). El tiempo durante el cual el catalizador bimetalico exhibió conversión igual a 100% (parámetro que llamamos $t_{x=100\%}$) fue mayor en la muestra PdMo. Es necesario aclarar que este último resultado no fue siempre observado en los catalizadores bimetalicos estudiados. Se observó que, en general, la adición de molibdeno disminuye el valor del parámetro $t_{x=100\%}$.

El catalizador Mo, reducido a 300°C, no fue especialmente activo para la descomposición de NO. Ha sido reportado que alúmina presenta cierta actividad para la descomposición catalítica de NO (21). La Figura 3 superpone la conversión de NO obtenida sobre la muestra Mo y la obtenida para γ -alúmina (después de un tratamiento de reducción a 300°C). La actividad observada en Mo podría ser atribuida al soporte. Esto indicaría que el efecto de promoción que ejerce el molibdeno es consecuencia de su interacción con paladio. La misma figura revela un incremento en la actividad de la muestra Mo cuando se aumenta la temperatura del tratamiento de reducción. Un tratamiento de reducción más intenso originaría un mayor número de vacancias de oxígeno, postuladas en la bibliografía (22, 23 y 24) como el sitio activo para la descomposición de NO sobre óxidos metálicos.

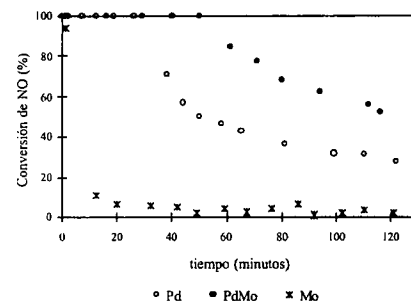


Figura 2. Conversión de NO como función del tiempo de reacción sobre los catalizadores Pd, Mo y PdMo (Temperatura = 400°C).

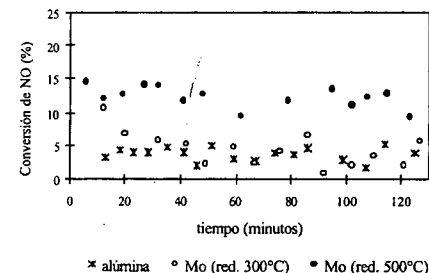


Figura 3. Conversión de NO como función del tiempo de reacción sobre el catalizador Mo y γ -alúmina (Temperatura = 400°C).

Las Figuras 4 y 5 presentan la distribución de productos en el tiempo cuando la reacción se lleva a cabo sobre las muestras Pd y PdMo. Los productos

observados sólo fueron N₂ y N₂O, lo que indicaría que la disminución de la actividad con el tiempo se origina por la retención de oxígeno sobre la superficie metálica. Los catalizadores presentaron la mayor productividad de N₂O cuando la producción de N₂ comenzaba a disminuir y la conversión de NO disminuía. La formación de N₂O comienza cuando el catalizador empieza a desactivarse. La producción de N₂O requiere la presencia simultánea de NO y N atómico adsorbido sobre la superficie del catalizador (25, 26). La formación de N₂O fue mayor sobre el catalizador bimetalico cuando se estudió la evolución de la reacción con el tiempo.

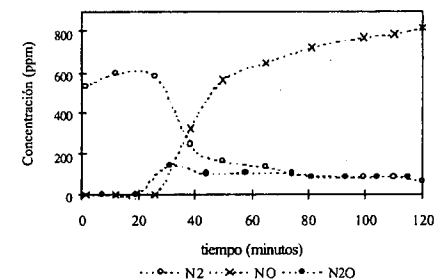


Figura 4. Descomposición de NO sobre el catalizador Pd (Temperatura = 400°C).

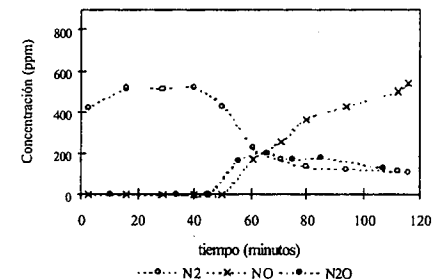


Figura 5. Descomposición de NO sobre el catalizador PdMo (Temperatura = 400°C).

La Figura 6 recopila los resultados de la descomposición de NO sobre los catalizadores Pd y PdMo con el cambio de la temperatura de reacción (modo transiente). Las curvas de conversión de NO muestran que la actividad aumenta significativamente con el incremento de la temperatura. El 100% de conversión de NO fue alcanzado a una temperatura de 400°C. La muestra bimetalica presentó un mejor comportamiento en el rango de temperatura 200-350°C.

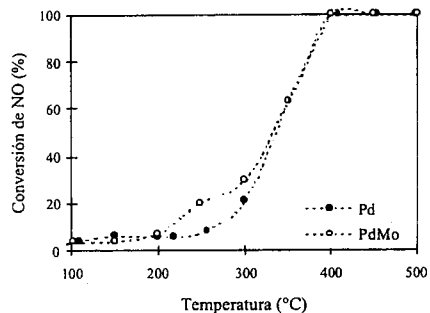


Figura 6. Conversión de NO como función de la temperatura de reacción, sobre los catalizadores Pd y PdMo.

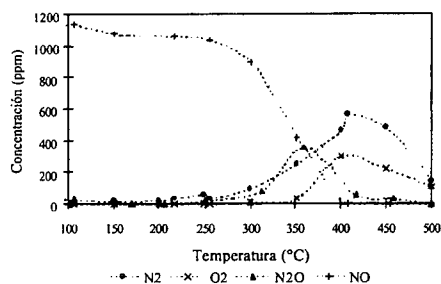


Figura 7. Descomposición de NO sobre el catalizador Pd

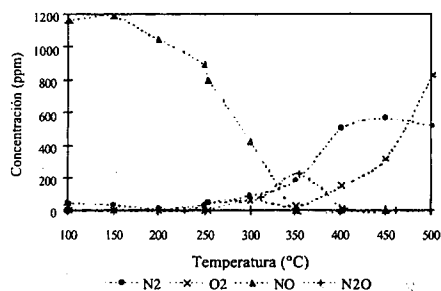


Figura 8. Descomposición de NO sobre el catalizador PdMo

Las Figuras 7 y 8 muestran la distribución de productos como una función de la temperatura de reacción, y se refieren a los datos de conversión de la Figura 6. En ambos catalizadores, la máxima formación de N_2O ocurre a

350°C y concluye a 400°C, pero hay una mayor formación de N_2O en la muestra monometálica. Nuestros resultados manifiestan una mayor selectividad a N_2 cuando molibdeno está presente. Esto concuerda con lo reportado por Schmal et al. (27). Ellos publicaron valores de selectividad calculados desde los perfiles de desorción a temperatura programada (DTP) de NO en catalizadores Pt-yMo/ γ - Al_2O_3 , donde se encontraba que la selectividad a N_2 aumentaba con el incremento del contenido de Mo en el catalizador.

La evolución de oxígeno difiere en las muestras estudiadas. En el catalizador Pd, la producción de oxígeno comienza a los 350°C y presenta un máximo valor a 400°C. En la muestra PdMo, la formación de oxígeno comienza cuando la temperatura de reacción alcanza los 300°C y continúa aumentando con el incremento de la temperatura. Este resultado indicaría que el agregado de molibdeno en el catalizador Pd-alúmina favorece la liberación de oxígeno de la superficie.

La formación de N_2 a 500°C sobre la muestra Pd no es suficiente para cerrar el balance de nitrógeno. Iwamoto et al. (28) consideran que la falta de nitrógeno y oxígeno en el balance puede ser atribuido a la formación de NO_2 .

Conclusiones

Los ensayos catalíticos revelaron que el catalizador PdMo/ Al_2O_3 tiene un comportamiento diferente al monometálico de paladio para la reacción de descomposición de NO, siendo las principales diferencias alta actividad durante mayor tiempo de reacción y un aumento en la cantidad de oxígeno que evoluciona a temperaturas elevadas. Los resultados de la caracterización por TPR y quimisorción de hidrógeno indican que las características fisicoquímicas del paladio son alteradas por una efectiva interacción con el molibdeno. Este contacto parece ser responsable de las modificaciones observadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero.

Referencias Bibliográficas

1. A. Amirmazmi, J. Benson, M. Boudart, *J. Catal.* **1975**, *30*, 55.
2. H.S. Gandhi, H.C. Yao, H.K. Stepien, *Catalysis Under Transient Conditions*, ACS Symp. Ser., No. 178, eds. A.T. Bell y L. Hedegies (Am. Chem. Soc. Washington, 1982) p. 143.

3. I. Halaz, A. Bremmer, M. Shelef, *Appl. Catal. B* **1993**, *2*, 131.
4. I. Halaz, A. Bremmer, M. Shelef, *Catal. Letters* **1992**, *16*, 311.
5. I. Halaz, A. Bremmer, M. Shelef, *Catal. Letters* **1993**, *18*, 289.
6. M. Schmal, M. Baldanza, M. Vannice, *J. Catal.* **1999**, *185*, 138.
7. L. de Mello, M. Baldanza, F. Noronha, M. Schmal, 12th International Congress on Catalysis, Granada, 2000, p. 647.
8. B. Cho, B. Shanks, J. Bailey, *J. Catal.* **1989**, *115*, 486.
9. J. Benson, H. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.* **1973**, *30*, 146.
10. S. Robertson, B. Mc Nicol, J. de Baas, S. Kloet, J. Jenkins, *J. Catal.* **1975**, *37*, 424.
11. D. Damiani, E. Pérez Millán A. Rouco, *J. Catal.* **1986**, *101*, 162.
12. L. Konopny, A. Juan, D. Damiani, *Appl. Catal. B* **1998**, *15*, 115.
13. A. Juan, D. Damiani, *J. Catal.* **1992**, *137*, 77.
14. A. Juan, D. Damiani, *Catal. Today* **1992**, *15*, 169.
15. N. Takahashi, T. Mori, A. Miyamoto, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal.* **1988**, *38*, 301.
16. N. Bhore, K. Bischoff, W. Manogue, G. Mills, *New catalytic materials in fuels processing*, American Chemical Division, Symposium Series, ACS, Washington, DC, 1990.
17. B. Kip, E. Hermans, J. van Wolput, N. Hermans, J. van Grondelle, R. Prins, *Appl. Catal.* **1987**, *35*, 109.
18. A. Juan, D. Damiani, *Catal. Today* **1992**, *15*, 169.
19. F. Noronha, M. Baldanza, M. Schmal, *J. Catal.* **1999**, *188*, 270.
20. H. Lieske, J. Volter, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1842.
21. A. Amirmazmi, J. Benson, M. Boudart, *J. Catal.* **1973**, *30*, 55.
22. E. Winter, *J. Catal.* **1971**, *22*, 158.
23. T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.* **1996**, *163*, 158.
24. J. Hightower, D. van leirsburg, in "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides" (R. Klimisch and J. Larson Eds.) p. 63. Plenum, New York, 1975.
25. B. Cho, *J. Catal.* **1992**, *138*, 255.
26. M. Valden, R. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimaki, A. Lahti, M. Harkonen, *J. Catal.* **1996**, *161*, 614.
27. M. da Silva, B. Machado, M. Schmal *Actas Simp. Iberoam. Catal.*, R. Janeiro, 2000, p. 641.
28. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, S. Kagawa, *Chem. Lett.* **1989**, 213.



Catalisadores para a Oxidação Total do Metano Preparados pela Técnica de Combustão

Marco André Fraga, Maria Conceição Greca e Lucia Gorenstin Appel¹

Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela 82 / sala 503, CEP 20081-310, Centro, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.
e-mail: appel@uol.com.br

Resumo - Abstract

Catalisadores empregados na combustão do metano devem apresentar como principais características alta atividade a baixas temperaturas e estabilidade térmica a temperaturas elevadas. Nesse contexto, estudou-se as características de catalisadores à base de paládio sobre suportes contendo terras raras e alumina obtidos pela técnica de combustão. Os suportes foram sintetizados empregando-se La e Ce em dois níveis de concentração. Além disso, diferentes sais precursores de Ce foram utilizados, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. A concentração de paládio foi mantida constante e igual a 1%. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, termodecomposição programada, espectroscopia na região do UV-vis e medida de área específica. Os resultados obtidos indicam que a presença dos lantanídeos em baixos teores altera significativamente a textura da alumina bem como o comportamento referente a decomposição do PdO. O catalisador preparado sobre o suporte contendo lantânio propicia uma alta estabilidade da espécie PdO.

Catalysts used on the methane combustion should present high activity at low temperatures as well as thermal stability at high temperatures. In this way, the characteristics of Pd catalysts on supports with rare earths and alumina obtained via combustion synthesis were investigated. The supports were prepared with La and Ce at two distinct loadings. Furthermore, different Ce precursor salt were also studied, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. The noble metal content was kept constant at 1%wt. All supports were characterised by X-ray diffraction, temperature-programmed decomposition, UV-vis spectroscopy and surface area measurement. The results reveal that the presence of low contents of lanthanides change the alumina texture and the PdO decomposition behaviour. The catalyst prepared on the lanthanum based support leads to a high stability of the PdO species.

Introdução

A matriz energética brasileira nos próximos anos terá uma participação expressiva de termoelétricas que utilizarão o gás natural como matéria prima. Essa tecnologia se distingue das demais devido aos seus baixos custos e curto período de implantação. No entanto, ela apresenta como desvantagem a emissão de óxidos de nitrogênio, que são substâncias de alto poder poluente. A formação desses compostos ocorre devido as altas temperaturas empregadas na combustão através da reação entre os principais componentes do ar, ou seja, entre o nitrogênio e o oxigênio. O uso de catalisadores permite abaixar as temperaturas de operação minimizando, dessa forma, essa reação e conseqüentemente, limitando as emissões.

Os combustores catalíticos operam de modo geral em condições adiabáticas com misturas pobres, ou seja, com excesso de O_2 . O suprimento de ar é realizado por compressores onde se emprega altas vazões ($>100\text{kg/m}^3\text{s}$). De modo geral, a mistura reagente é admitida no sistema em temperaturas relativamente baixas, em torno de 300°C . No entanto, como a reação em questão é adiabática, ela pode atingir temperaturas de até 1400°C . Essas características indicam que os catalisadores devem ser bastante ativos para garantir a ignição a baixas temperaturas e resistentes do ponto de vista térmico para operar a altas temperaturas¹.

Nesse contexto destacam-se os catalisadores à base de Pd suportado, considerados como os mais ativos para a reação em pauta². Diversos trabalhos² evidenciaram que a fase ativa desses sistemas é o PdO, que é a fase

termodinamicamente estável até temperaturas próximas a 800°C . Acima desta temperatura ocorre a redução espontânea do citado óxido gerando Pd⁰, espécie considerada muito pouco ativa na reação em questão. Essa redução, quando ocorre em temperaturas elevadas, é considerada uma propriedade até certo modo positiva para os sistemas adiabáticos empregados na combustão do metano, pois propicia o autocontrole da temperatura no catalisador. Em outras palavras, a presença do Pd⁰ diminui a velocidade de reação, abaixando desta forma a temperatura do catalisador, diminuindo a possibilidade de superaquecimentos.

Alguns trabalhos³⁻⁵ indicam que a presença de lantanídeos, mais especificamente do La e Ce junto ao PdO interferem diretamente na velocidade da redução do PdO a Pd⁰. Segundo Kennelly e col.^{3,4} o cério suportado estabiliza a fase PdO, aumentando a temperatura de decomposição do óxido em cerca de $50 - 60^\circ\text{C}$, ao mesmo tempo que a reoxidação é promovida. Por outro lado, Y. Deng e T. G. Nevell⁵ citam que na presença de Ce ocorre uma diminuição da atividade catalítica do PdO.

Recentemente Greca e col.^{6,7} desenvolveram estudos relativos a aplicação do método de combustão à síntese de aluminas utilizadas como suportes de catalisadores. Esse método é baseado na reação de decomposição de nitratos precursores, a qual é exotérmica, geralmente muito rápida e auto-sustentada. Sua característica fundamental é que o calor necessário para promover a reação é fornecido pelo próprio sistema e não por uma fonte externa. A temperatura que a chama atinge é de aproximadamente $1200 \pm 100^\circ\text{C}$ a qual é mantida por um período suficiente para formar o pó seco, com macroestrutura esponjosa e friável, produzindo aglomerados de partículas submicrométricas com considerável grau de cristalinidade. Esta preparação garante, sem dúvida, sistemas estáveis do ponto de vista térmico, mas que apresentam área específica muito baixa. A adição de cátions a essa preparação pode vir a contribuir para gerar alterações texturais a esses materiais.

Considerando as questões apresentadas acima o objetivo desse trabalho é avaliar o emprego da síntese de combustão na obtenção de suportes de catalisadores para a oxidação do metano, tendo em vista a influência da presença de lantanídeos sobre a morfologia e a estabilidade térmica do sistema PdO/Al₂O₃.

Experimental

Preparação

A metodologia utilizada para a obtenção dos suportes por reação de combustão encontra-se descrita detalhadamente na literatura^{6,7}.

Resumidamente, para a síntese por reação de combustão preparou-se misturas contendo $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $CO(NH_2)_2$ (uréia) e ainda um dos seguintes sais

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ou $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, sendo as proporções vinculadas às concentrações previamente estabelecidas. As misturas foram colocadas em cápsula de sílica vítrea a qual foi aquecida sobre uma placa de aquecimento até a ebulição e o estabelecimento da auto-ignição. Posteriormente, a cápsula foi transferida para uma mufla pré-aquecida a 600°C , tendo em vista obter-se a homogeneidade do material. Foram sintetizados suportes nas concentrações de 4 e 12% peso de La_2O_3 e de CeO_2 em alumina. Sendo que no caso do Ce empregou-se dois diferentes precursores, conforme citado acima. Para fins de caracterização foram preparadas também amostras puras de CeO_2 , La_2O_3 e $LaAlO_3$ segundo a mesma metodologia. A preparação do $LaAlO_3$ foi feita de acordo com procedimentos já descritos na literatura⁸.

A admissão de Pd aos suportes foi realizada por impregnação úmida, utilizando-se soluções aquosas de $Pd(NO_3)_2$. Após a impregnação por 8 h sob agitação, o material foi levado à secura a 80°C em rotavapor, sendo posteriormente colocado em estufa a 110°C por 16 h.

A simbologia utilizada terá a seguinte forma Pd4Ce3. As letras significam os elementos químicos presentes na formulação, enquanto que o primeiro número se refere a concentração em % peso teórica referente ao lantanídeo empregado e o segundo ao grau de oxidação do precursor de cério. No caso do La, como foi empregado somente um precursor, esse último número não aparece.

Caracterização

Os suportes obtidos foram caracterizados por análise química, espectroscopia na região do UV-vis, difração de raios-X e medida da área específica.

A análise química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X. As amostras, na forma de pastilhas, foram analisadas em equipamento Phillips PW2400 a 50 kV e 50 mA.

A identificação das espécies de lantânio e cério foi efetuada por espectroscopia na região do UV-vis operando por refletância difusa em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 500 Scan. Empregou-se como material de referência a alumina obtida por reação de combustão.

As análises por difração de raios-X foram realizadas em difratômetro Rigaku modelo Miniflex pelo método do pó. As condições de operação foram as seguintes: radiação do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 30 kV, 40 mA, e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ entre 15 e 60° . Os suportes foram analisados sem nenhum tratamento prévio.

As medidas da área específica foram realizadas nas amostras tratadas a 150°C por 30min em equipamento Micromeritics ASAP 2000.

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por medida de área específica, análise química e ensaios relativos à decomposição do PdO.

Os dois primeiros procedimentos foram idênticos aos descritos acima.

No caso da termodecomposição do PdO, os catalisadores foram previamente tratados a 600°C sob fluxo de hélio por 4h. Em seguida, a temperatura foi elevada a uma taxa de 10°C/min até 1000°C. As faixas de temperatura relativas à decomposição foram avaliadas através da evolução de sinais relativos ao oxigênio ($m/z=32$) monitorados por um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers QMS 200.

Resultados e Discussão

A Tabela I apresenta os resultados da análise química onde é possível verificar que os teores de lantânio e cério coincidem, aproximadamente, com os valores teóricos.

Tabela I. Resultado da análise química relativa aos suportes

Amostras	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃
4Ce3	94,6	5,2	-
12Ce3	84,4	15,4	-
4Ce4	94,6	5,3	-
12Ce4	86,1	13,8	-
4La	94,2	-	5,6
12La	83,3	-	16,6

Na figura I são apresentados os difratogramas das amostras sintetizadas. Verifica-se que esses apresentam somente reflexões basais relativas a fase α -alumina.

De fato, os difratogramas obtidos são todos bastante semelhantes. No entanto, nas amostras com elevados teores de lantanídeos as raíes referentes a α -alumina apresentam baixa intensidade. No caso do suporte 12La as alterações são ainda mais evidentes uma vez que as principais raíes não são detectadas. Em nenhum dos difratogramas analisados foi possível verificar fases cristalinas relativas a compostos de Ce ou La.

A identificação das espécies de Ce e La nesses suportes foi realizada pela análise dos espectros obtidos na região do UV-vis mostrados nas Figuras II e III respectivamente.

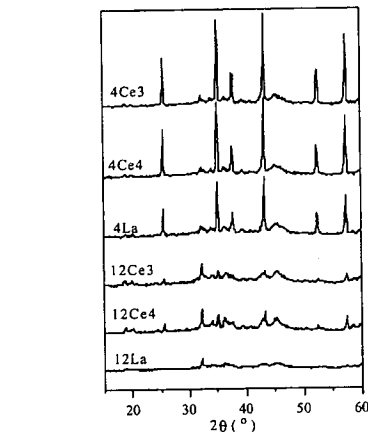


Figura I. Difratogramas dos suportes.

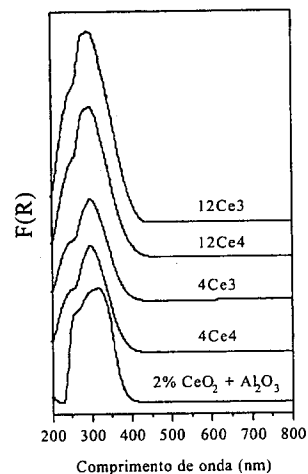


Figura II. Espectros obtidos na região do UV-vis dos suportes contendo Ce e da amostra de referência 2%CeO₂+Al₂O₃ (mistura física de 2% peso CeO₂ em alumina).

Pode-se observar que todas as amostras contendo Ce (Figura II), independentemente do teor e do precursor utilizado, apresentam basicamente dois picos situados em cerca de 240 e 300 nm. Estes picos, quando comparados aos obtidos pela amostra de referência (uma mistura física de 2%CeO₂ em alumina), apresentam-se no mesmo comprimento de onda e podem, portanto, ser relacionados

à presença de Ce⁴⁺ na forma de CeO₂. O pico em maior comprimento de onda tem sido associado à existência de redes tridimensionais de átomos de cério e oxigênio⁹. Por outro lado, o pico em menor comprimento de onda seria proveniente da presença de pequenos cristallitos do óxido, sendo característicos da transferência de carga Ce⁴⁺-O. Com base nessa identificação, pode-se concluir que os cristais de CeO₂ são bem pequenos uma vez que não foram detectados por difração de raios-X.

Os suportes contendo La (Figura III) apresentam dois picos distintos a 210 e 300 nm. Numa tentativa de identificar as espécies de lantânio, foram coletados também espectros referentes a amostras de óxido de lantânio (La₂O₃) e aluminato de lantânio (LaAlO₃), ambas obtidas por reação de combustão. À semelhança do espectro de CeO₂, os espectros de referência dessas espécies foram obtidos com misturas contendo 2% peso da amostra em alumina (Figura III).

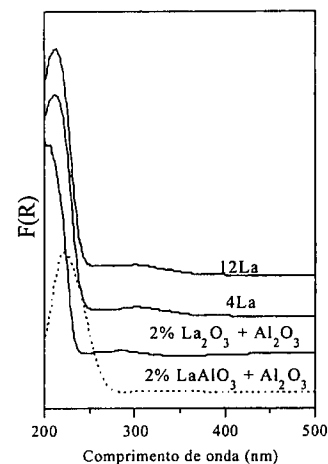


Figura III. Espectros obtidos na região do UV-vis dos suportes contendo La e das amostras de referência 2%La₂O₃+Al₂O₃ e 2%LaAlO₃+Al₂O₃ (misturas físicas de 2% peso em alumina).

Observa-se que os picos dos suportes em estudo apresentam-se deslocados tanto em relação ao óxido quanto ao aluminato de lantânio. Tendo em vista esta questão, não é possível com base nesses resultados optar por somente uma dessas espécies.

A Tabela II apresenta os dados relativos a área específica dos suportes e dos catalisadores, bem como o tamanho dos cristais obtido a partir das análises de DRX. Ao comparar os valores obtidos para a α -alumina de referência com as amostras com baixos teores de Ce e La, pode-se notar um aumento da área específica e uma

diminuição do tamanho do cristal de alumina. Esse efeito parece mais significativo no sistema que emprega como precursor o (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, no qual verifica-se uma alteração de, aproximadamente, 90% na área específica em relação a α -alumina. De fato, pode-se sugerir que em teores baixos de cério e de lantânio ocorre uma perturbação no processo de cristalização resultando na diminuição do tamanho do cristal de α -alumina e contribuindo, desta forma, para o aumento da área específica.

A maior eficiência do precursor (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ no aumento da área específica do sistema deve estar ligada a evolução de um volume maior de gases por unidade de massa de Ce durante a preparação. Essa propriedade é inerente à fórmula do precursor e foi observada experimentalmente durante o preparo da amostra.

Tabela II. Valores relativos a área específica e tamanho do cristal de α -alumina.

Amostra	Área específica dos suportes (m ² /g)	Área específica dos catalisadores (m ² /g)	Tamanho dos cristais (nm)*
Pd4Ce3	14	12	28
Pd12Ce3	5	5	37
Pd4Ce4	28	24	27
Pd12Ce4	7	6	42
Pd4La	23	22	25
Pd12La	20	18	-
Pd α Al ₂ O ₃	3	3	36

* Valores obtidos através da equação de Scherrer empregando a raia 2 θ igual a 43,4°.

No caso de altos teores de cério, vale notar, que esse lantanídeo parece não interferir na textura do material em questão. Seguramente, a influência desse elemento sobre a textura dos suportes deve estar associada à morfologia das espécies presentes. Amostras à base de cério, conforme verificado anteriormente nos espectros de UV-vis, contém pequenos cristais de CeO₂ os quais, em teores baixos, devem se depositar na superfície das partículas da α -alumina limitando o seu crescimento e contribuindo para o aumento da área específica. Em teores mais elevados pode ocorrer a formação de aglomerados de pequenos cristais de CeO₂, conforme já descrito na literatura¹⁰, permitindo a segregação das fases óxidas. Consequentemente, o processo de cristalização da alumina não é afetado, o que conduz a um material com

praticamente as mesmas características texturais que a α -alumina sem Ce.

No caso da amostra com elevado teor de lantânio (12La) observa-se um comportamento distinto. Ocorre um aumento de área em relação a α -alumina ao mesmo tempo que as principais raías de difração desse óxido não são mais detectadas nas análises de DRX (Figura I), o que inclusive impossibilitou a medida do tamanho do cristal. Essa alteração nos difratogramas pode estar associada ao desaparecimento dessa fase em função de sua reação com o lantânio levando à formação preferencial de espécies do tipo aluminato de lantânio. Segundo a literatura⁸, a formação desse composto é favorável nas condições de preparação empregadas neste trabalho.

O desaparecimento da fase α - Al_2O_3 , observado por DRX, associado às informações da literatura sugerem a formação do LaAlO_3 no caso da amostra 12La. Assim, o espectro na região UV-vis, mostrado na Figura III, é referentes a essa espécie. Por outro lado, como os espectros das amostras 4La e 12La são idênticos, sugere-se a predominância de LaAlO_3 em ambas as amostras.

A inclusão do PdO, por outro lado, não altera de forma significativa a área específica desses materiais como mostra a Tabela II.

Na Figura IV observa-se os perfis relativos à decomposição do PdO em Pd⁰, para os diversos catalisadores estudados. Pode-se observar que o suporte influencia diretamente no processo de decomposição do PdO. É interessante notar que as regiões de redução do PdO estão abaixo de 800°C para todas as amostras. Os resultados apresentados na literatura^{1,3,4}, geralmente, registram temperaturas entre 800 – 900°C. Essa diferença deve ser creditada à especificidade das amostras e também às condições de operação.

De modo geral, os resultados relatados a respeito da decomposição do PdO estão ligados a sistemas de alta concentração de PdO (5%), nos quais se emprega equipamentos do tipo termobalança, sendo a decomposição realizada na presença de ar. Neste trabalho, os teores de PdO são muito mais baixos (1%) e próximos dos utilizados na oxidação total do metano. Além disso, as análises foram realizadas na ausência de O_2 , o que promove o deslocamento do equilíbrio ($\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + 1/2\text{O}_2$) no sentido da redução do PdO propiciando, desta forma, o aparecimento do Pd⁰ em temperaturas mais baixas.

Como mostra a Figura IV, neste trabalho a decomposição do PdO é registrada a 745°C para o catalisador Pd/ α - Al_2O_3 . No caso da amostra de alto teor de La observa-se um único pico próximo as temperaturas relativas a do catalisador suportado em α -alumina. No entanto, o comportamento da amostra de baixo teor é completamente diverso. Verifica-se somente um pequeno pico de redução a temperatura bastante elevada, acima de 900°C, sugerindo uma forte inibição da redução do PdO pelo La.

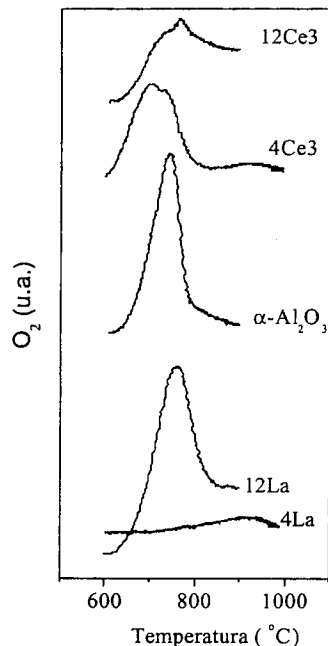


Figura IV. Perfis da decomposição do PdO obtidos a partir do monitoramento da razão $m/z = 32$.

Numa primeira avaliação o comportamento das amostras contendo La parece anômalo. No entanto, os resultados referentes a amostra 4La é semelhante ao já relatado na literatura para o sistema PdO/ La_2O_3 ¹¹. Nesse trabalho, Chou e col.¹¹, através de medidas de oxidação à temperatura programada em catalisadores de 2%Pd/ Al_2O_3 , mostraram que a presença de La postergava a decomposição do PdO, sendo esse efeito mais relevante à medida que o teor de La aumentava. Em amostras suportadas em La_2O_3 não foi observada a redução do PdO. Vale salientar, entretanto, que esses estudos não identificaram claramente as espécies de La presentes nos catalisadores. Contudo, resultados contraditórios são também encontrados. Groppi e col.¹ observaram que o sistema 5%Pd/La/ Al_2O_3 se comportava da mesma forma que o 5%Pd/ Al_2O_3 indicando que o La não afeta a redução do PdO.

No caso da amostra 12La, cujo teor de terra rara é mais elevado, o efeito do La parece atenuado. Considerando a faixa de temperatura onde se situa o perfil em questão, talvez se possa sugerir que a espécie PdO suportada em 12La teria uma baixa interação com o suporte à semelhança

da amostra suportada em α -alumina ou mesmo apresentar partículas de PdO segregadas do suporte.

As diferenças observadas no comportamento quanto a decomposição do PdO nas duas amostras contendo La, mostrado na Figura IV, devem estar associadas a diferenças relativas a composição superficial desses materiais.

Os perfis relativos às amostras contendo Ce são mais complexos e indicam a presença de mais de um tipo de sítio de PdO. A amostra Pd4Ce3 apresenta, basicamente, um pico e um ombro localizados em 702 e 736 °C respectivamente. A amostra Pd12Ce3 apresenta também decomposição do PdO na faixa de temperatura citada acima, além de um pico em temperatura mais elevada, a 767 °C. Nesses perfis pode-se verificar reduções significativas em temperaturas mais baixas do que as observadas para o catalisador suportado em α -alumina. Esse efeito parece mais importante em suportes de teor mais baixo de cério.

Considerando a presença nesses suportes de cristais de CeO_2 , pode-se sugerir a existência de sítios do tipo PdO/ CeO_2 . Tais sítios apresentariam uma decomposição do PdO antecipada devido à natureza do óxido de cério. Por outro lado, outros sítios devem estar presentes, os quais se decompõem em temperaturas mais altas. Esses sítios podem ser semelhantes ao sistema PdO/ α -alumina que apresenta baixa interação com o suporte.

De fato, Kennely e col.^{3,4} indicam que sistemas suportados em CeO_2 antecipam a redução do PdO em comparação com sistemas suportados em alumina, obtendo para Pd/ CeO_2 e Pd/ Al_2O_3 valores de 775 e 810°C respectivamente. Esses mesmos autores, no entanto, indicam que para sistemas suportados com baixa concentração superficial de cério a temperatura de redução do PdO é deslocada para valores mais elevados. Essa mesma observação foi relatada por Groppi e col.¹ ao trabalharem com sistemas de PdO sobre 4%Ce/ Al_2O_3 .

Conclusões

A adição de baixos teores de lantanídeos à alumina através da técnica de combustão resulta em alterações

texturais significativas. As informações obtidas com o catalisador de baixo teor de lantânio o destaca dos demais por propiciar uma alta estabilidade da espécie PdO.

Agradecimentos

Os membros da equipe gostariam de agradecer ao Capitão Fábio Bicalho Cano e ao Instituto Militar de Engenharia pelas medidas de área específica, ao NUCAT pelas análises de difração de raios-X e ao Químico Moacyr Freitas do LACAT/INT pela obtenção dos espectros de UV-vis. Os autores agradecem ainda o apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo/CTPETRO1.

Referências Bibliográficas

1. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* **1999**, *50*, 99.
2. Y.H. Chin e D.E. Resasco in *Catalysis*, J.J. Spivey, Ed., The Royal Society of Chemistry, **1999**, Vol. 14, 3.
3. T. Kennelly, R.J. Farrauto, US Patent 5 216 875, Jun 1993.
4. T. Kennelly, R.J. Farrauto, US Patent 5 214 912, Jun 1993.
5. Y. Deng, T. G. Nevell, *Catal. Today* **1999**, *47*, 279.
6. M.C. Greca, C. Moraes, M.R. Morelli, A.M. Segadães, *Appl. Catal. A* **1999**, *179*, 87.
7. M.C. Greca, M.C. Durão, M.A. Carvalho, C. Morais, A.M. Segadães in *Anais do 17º Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Porto, Portugal, 2000.
8. J.J. Kingsley, K.C. Patil, *Mater. Lett.* **1988**, *6*, 427.
9. A. Bensalem, J.C. Muller, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 153.
10. L.G. Appel, A. Frydman, C.A.C. Perez, J.G. Eon, D.G. Castner, C.T. Campbell, M. Schmal, *Physica Status Solidi B*, **1995**, *192*, 477.
11. T.Y. Chou, C.H. Leu, C.T. Yeh, *Catal. Today* **1995**, *26*, 53.



Influência da Natureza do Suporte na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al₂O₃.

Maria de Fátima C. Pinto¹, Carlos A. Perez², Fábio B. Noronha³ e Luiz E.P. Borges^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia. email: d5pizar@epq.ime.br

²NUCAT/COPPE / UFRJ

³Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia. email: bellor@int.gov.br

Resumo - Abstract

Diferentes óxidos (Al₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂) foram utilizados como suportes em catalisadores de paládio para a oxidação total de benzeno. Análises de quimissorção de H₂ mostraram que os catalisadores apresentaram dispersões semelhantes (6-8%). Análises de DRS e de TPR revelaram a presença de apenas uma espécie de óxido de paládio: PdO mássico. A atividade observada apresentou a seguinte ordem: Pd/Al₂O₃ > Pd/Nb₂O₅ > Pd/TiO₂. Análises de XPS após reação possibilitaram a identificação da fase ativa na oxidação total de benzeno. O sítio ativo seria constituído pelo par Pd⁰/PdO nos catalisadores mais ativos: Pd/Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅, visto que o catalisador Pd/TiO₂ apresentou apenas o PdO mássico.

Different oxides (Al₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂) had been used as supports in palladium catalysts for the total oxidation of benzene. The catalysts presented similar dispersions (6-8%). DRS and TPR analyses had indicated the presence of only one palladium oxide species: bulk PdO. The observed activity presented the following order: Pd/Al₂O₃ > Pd/Nb₂O₅ > Pd/TiO₂. Post reaction XPS analyses make possible the identification of the active phase for the total oxidation of benzene. The active site would be formed by the Pd⁰/PdO pair in the most active catalysts: Pd/Al₂O₃ and Pd/Nb₂O₅, as the Pd/TiO₂ catalyst presented only the peak related to the bulk PdO.

Introdução

A combustão catalítica de hidrocarbonetos tem despertado muito interesse na literatura¹. Particularmente, muitos trabalhos têm sido realizados sobre a oxidação total do metano devido a sua utilização para produção de energia em termoeletrônicas a partir do gás natural. Recentemente, devido a legislações ambientais cada vez mais rigorosas, a oxidação de outros hidrocarbonetos presentes em correntes efluentes de diferentes processos industriais tem atraído bastante a atenção². Estes hidrocarbonetos constituem os chamados compostos orgânicos voláteis (VOCs) que contribuem para a poluição atmosférica³. Os catalisadores têm sido cada vez mais utilizados no controle das emissões dos VOCs⁴.

Na literatura existe uma grande controvérsia em torno da natureza da fase ativa no mecanismo da oxidação total dos hidrocarbonetos, principalmente, metano^{1,5,6}. Fujimoto et al.⁵ propuseram um mecanismo para a oxidação total do

metano em catalisadores de paládio baseado no mecanismo de Mars van Krevelen. Neste caso, os sítios ativos seriam constituídos pelo óxido de paládio mássico e por um óxido de paládio com menor coordenação. Já outros autores⁶ sugeriram que o sítio ativo na oxidação do metano seria constituído pelo par Pd⁰/Pd²⁺. Recentemente, o mesmo mecanismo foi proposto para a oxidação do propano^{7,8}. Estes autores também observaram que o suporte apresentava papel importante na determinação da fase ativa^{7,8}. Paulis⁹ et al. estudaram a adsorção de tolueno sobre paládio suportado em diferentes óxidos, relacionando-a com a atividade destes catalisadores para a oxidação total do tolueno. Entretanto, praticamente, não existem trabalhos enfocando o efeito do suporte na natureza da fase ativa da oxidação total do benzeno, um VOC que está presente nos efluentes de várias indústrias químicas e petroquímicas¹⁰. Existem, apenas, alguns modelos cinéticos propostos na literatura^{11,12}.

O objetivo deste trabalho é estudar a natureza da fase ativa e o efeito do suporte na oxidação total do benzeno em catalisadores de Pd sobre Al₂O₃, Nb₂O₅ e TiO₂.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

A alumina não porosa (Degussa tipo "c") foi previamente calcinada a 1173K, por 4h. O óxido de nióbio foi obtido a partir da calcinação do ácido nióbico (CBMM: HY-340, AD 1002) sob fluxo de ar a 773K, por 2h. O óxido de titânio (Degussa P25) não sofreu nenhum tratamento adicional. Os catalisadores foram preparados através da impregnação seca dos suportes nióbia e titânia e da impregnação úmida da alumina, com soluções ácidas de nitrato de paládio [Pd(NO₃)₂.2H₂O - Aldrich]. Após a secagem a 373K, por 16h, foi realizada a calcinação sob fluxo de ar a 773K, por 2h.

Caracterização de Catalisadores

As medidas de área BET dos suportes foram realizadas a partir da adsorção de nitrogênio a 77K em um aparelho CG 2000 da CG Instruments.

As análises de espectroscopia por reflectância difusa (DRS) foram realizadas na faixa de 200-900 nm, em um aparelho Cary 5E, equipado com um acessório de reflectância difusa (Harrick). Os suportes foram utilizados como referências nas análises dos respectivos precursores.

As análises de TPR foram realizadas em uma unidade convencional, acoplada a um detector de condutividade térmica. Após a secagem sob nitrogênio, a 423K, por 30 min., os catalisadores foram reduzidos pela passagem de uma mistura contendo 4,65% de H₂ em N₂, a uma taxa de 10 K/min., até 773K.

As medidas de quimissorção de H₂ foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). Antes da redução, os catalisadores eram secos a 423K, por 30 min. e, em seguida, foram reduzidos a 573K (5K/min), sob fluxo de hidrogênio puro (30 l cm³/min). Após a redução, era realizado vácuo na temperatura de redução, por 1h, e resfriamento até a temperatura de adsorção. A adsorção irreversível era determinada através do método da dupla isoterma para hidrogênio (a 423K) de acordo com o método de Benson et al.¹³.

A oxidação do benzeno foi realizada em um micro reator de vidro, a pressão atmosférica. Foi utilizada uma mistura contendo 482 ppm de benzeno em ar (AGA) e uma velocidade espacial de 30000h⁻¹. Após redução com H₂ puro a 573 K (10 K/min), por 1h, a mistura reacional era, então, introduzida no reator a partir de 300 K, obtendo-se pontos até conversão completa.

A análise da mistura efluente foi feita, em linha, em um cromatógrafo de ionização de chama equipado com uma coluna Carbowax 20M sobre Chromosorb W.

A análise de XPS foi realizada visando a determinação do estado de oxidação do paládio após a reação. Antes das medidas, as amostras foram pré-tratadas na unidade do teste catalítico. Os catalisadores foram reduzidos sob hidrogênio puro a uma taxa de 10K/min., a 573K, por 1h. Em seguida, os catalisadores foram resfriados a temperatura ambiente sob N₂ a uma vazão de 30 ml/min. Depois, os catalisadores foram aquecidos sob a mistura reacional benzeno/ar a uma taxa de 5K/min. até 673K e, então, foram resfriados a temperatura ambiente e expostos ao ar. Foi utilizado um equipamento PERKIN ELMER modelo 1257, operando a 12 kV e 260 W com radiação Al K_α. Os valores empregados de energia de passagem e o número de passos foram de 46,95 eV/passos e 0,2 passos nas regiões. Foram analisadas as regiões correspondentes aos níveis Pd 3d, O 1s, C 1s, Al 2p, Nb 3d, Ti 2p. A linha C 1s foi utilizada como referência (energia de ligação (E.L.) = 284,6 eV) para os catalisadores. A precisão dos valores de E.L. está em torno de ± 0,2 eV.

Resultados e Discussão

Os valores de área BET dos suportes e os teores metálicos dos catalisadores preparados determinados por absorção atômica, são apresentados na Tabela 1.

Os espectros de DRS dos catalisadores de paládio suportados em diferentes óxidos são mostrados na Figura 1. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou duas bandas em torno de 340 e 440nm. A primeira banda tem sido atribuída ao complexo Pd(H₂O)₄²⁺, já a segunda corresponderia a transição d-d do Pd²⁺ (spin permitido)^{14,15}. Já os espectros de DRS das amostras Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ exibiram uma única e larga banda em 423 e 438nm, respectivamente.

Tabela 1. Área BET dos suportes e teores metálicos dos catalisadores preparados.

Catalisadores	Área BET (m ² /g)	Teor Pd (% em peso)
Pd/Al ₂ O ₃	40	1,13
Pd/Nb ₂ O ₅	37	1,03
Pd/TiO ₂	53	1,06

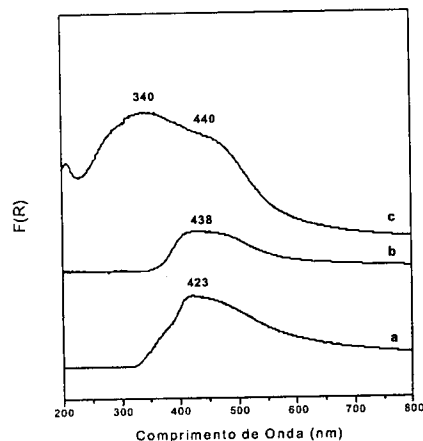


Figura 1. Espectros de DRS dos precursores (a) Pd/TiO₂; (b) Pd/Nb₂O₅; (c) Pd/Al₂O₃.

Na Figura 2 são apresentados os perfis de TPR dos catalisadores. Os perfis de redução dos três catalisadores foram bastante semelhantes, exibindo um grande consumo de hidrogênio a temperatura ambiente e um pico negativo, em torno de 364K. Entretanto, os catalisadores Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ apresentaram, também, um consumo de hidrogênio a altas temperaturas de redução, que se inicia em torno de 528K e 592K, respectivamente. Este consumo não foi observado para Pd/Al₂O₃.

Os resultados de dispersão calculados a partir da quimissorção de H₂ são apresentados na Tabela 2. Independente do suporte, os valores de dispersão obtidos foram semelhantes, entre 6-8%.

Tabela 2. Taxa da reação e TOF da oxidação total do benzeno a 449K

Catalisadores	Dispersão (%)	Taxa x 10 ³ (gmol/g _p /min)	TOF x 10 ² (s ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃	8	2,45	6,2
Pd/Nb ₂ O ₅	6	1,64	4,7
Pd/TiO ₂	8	1,57	3,5

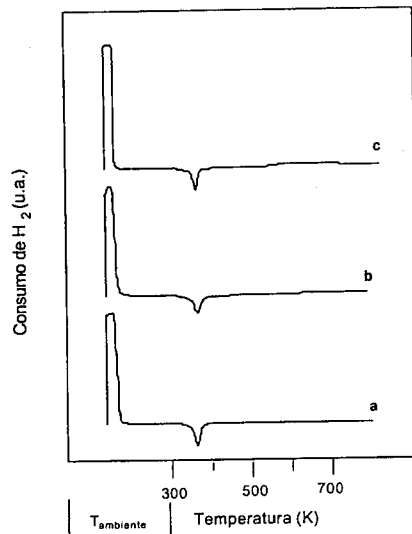


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores (a) Pd/Al₂O₃; (b) Pd/TiO₂; (c) Pd/Nb₂O₅.

A Figura 3 apresenta as curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação. Os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅ se mostraram mais ativos do que o catalisador Pd/TiO₂. As taxas de reação e as atividades intrínsecas (TOF) calculadas a baixas conversões (X < 10%, T = 450K) são apresentadas na Tabela 2. Os catalisadores apresentaram a seguinte ordem de atividade: Pd/TiO₂ < Pd/Nb₂O₅ < Pd/Al₂O₃.

As energias de ligação (E.L.) dos níveis O 1s, Al 2p_{1/2}, Nb 3d_{5/2}, Ti 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2} dos catalisadores após a reação são apresentadas na Tabela 3. A E.L. do nível O 1s foi semelhante em todos os catalisadores (em torno de 531,1 ± 0,5 eV) com exceção do catalisador Pd/TiO₂ que mostrou um valor menor (529,8 eV). As E.L. dos átomos dos suportes (Al 2p, Ti 2p e Nb 3d) estão de acordo com a literatura¹⁶. Entretanto, a E.L. do nível Pd 3d_{5/2} variou em função do suporte do catalisador (Figura 4). Os espectros de XPS dos catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅ exibiram um pico em torno de 336,3 eV e um ombro a 334,5 eV. Porém, o espectro do catalisador Pd/TiO₂ apresentou apenas um pico a 336,3 eV.

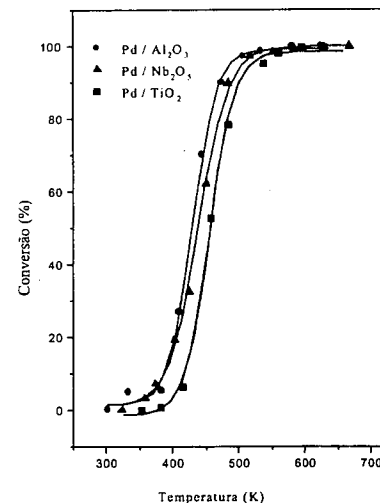


Figura 3. Curvas de conversão do benzeno versus temperatura de reação nos catalisadores (■)Pd/TiO₂; (▲)Pd/Nb₂O₅; (●)Pd/Al₂O₃.

Natureza da espécie de Pd presente nas amostras calcinadas

Os resultados de DRS demonstraram a presença apenas de óxido de paládio mássico (PdO), correspondente a banda em torno de 400nm. Esta espécie é típica de catalisadores com baixa dispersão¹. Rakai et al.¹⁴ também atribuíram a banda em torno de 380 nm a estas espécies, em catalisadores de Pd/Al₂O₃, preparados a partir de precursor nitrato. Aranda et al.¹⁵ observaram estas bandas de PdO para os catalisadores Pd/Nb₂O₅ (407 nm) e Pd/Al₂O₃ (458nm). Neste último também foi observada uma banda a 325 nm, atribuída ao complexo Pd(H₂O)²⁺.

Tabela 3. Energias de ligação dos níveis O 1s, Al 2p_{1/2}, Nb 3d_{5/2}, Ti 2p_{3/2} e Pd 3d_{5/2}, após reação a 673K. ^aÁtomo do suporte em questão

Catalisadores	Energias de Ligação (eV)		
	O 1s	Suporte ^a	Pd 3d _{5/2}
Pd/Al ₂ O ₃	531,6	74,3(Al)	334,5; 336,4
Pd/Nb ₂ O ₅	530,6	207,3(Nb)	334,6; 336,3
Pd/TiO ₂	529,8	458,5(Ti)	336,3

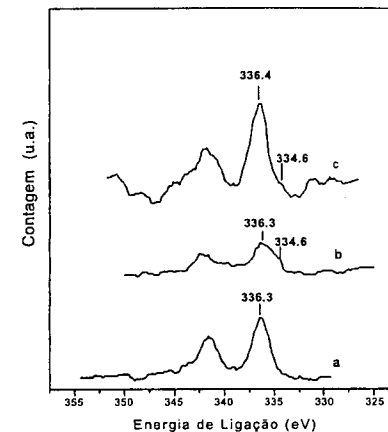


Figura 4. Espectros de XPS do nível Pd 3d dos catalisadores (a) Pd/TiO₂; (b) Pd/Al₂O₃; (c) Pd/Nb₂O₅.

Os resultados de TPR confirmaram as análises de DRS. O consumo de H₂ a temperatura ambiente corresponderia à redução das partículas de óxido de paládio mássico, o que está de acordo com a literatura^{15,17,18,19}. Já o pico negativo, em torno de 373K, é geralmente atribuído à dessorção de hidrogênio fracamente adsorvido na superfície do paládio e a decomposição do hidreto de paládio formado na temperatura ambiente^{15,17,18,19}.

Na literatura, o consumo de hidrogênio a temperatura de redução alta tem sido atribuído a redução parcial de suportes como Nb₂O₅^{15,17,20} e TiO₂²¹. Análises de TPR e de TPO em catalisadores Rh/Nb₂O₅ e Rh-Nb₂O₅/Al₂O₃ identificaram a presença de espécies parcialmente reduzidas (NbO₂) que estariam cobrindo as partículas de Rh, após a redução²⁰.

Efeito do suporte na natureza da fase ativa

A literatura tem citado a presença de um efeito do tamanho de partícula metálica na oxidação do benzeno. Papafthimiou et al.²² observaram um forte aumento da atividade intrínseca (TOF) da oxidação do benzeno com o crescimento do tamanho de partícula de catalisadores Pt/Al₂O₃. Já o TOF da oxidação do benzeno foi praticamente independente da dispersão nos catalisadores Pd/Al₂O₃. Nosso grupo também constatou uma forte dependência da atividade intrínseca da oxidação do

benzeno com a dispersão de catalisadores Pd/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas²³.

Desta forma, para se avaliar apenas a influência do suporte na natureza da fase ativa, foram preparados catalisadores com dispersões semelhantes. Como pode ser visto na Tabela 2, todos os catalisadores apresentaram dispersões entre 6 e 8%. Além disto, análises de TPR e de DRS demonstraram que estes catalisadores possuem apenas um tipo de óxido de paládio (PdO), espécie característica de catalisadores de baixa dispersão¹.

Os valores de TOF sofreram uma variação com o suporte, sendo observada a seguinte ordem: Pd/TiO₂ < Pd/Nb₂O₅ < Pd/Al₂O₃.

A natureza da fase ativa na oxidação de hidrocarbonetos em catalisadores a base de paládio tem sido muito discutida na literatura¹. Muitos trabalhos têm proposto que o paládio metálico é inativo na oxidação do metano ou apresenta uma menor atividade do que a forma oxidada. Fujimoto et al.⁵ propuseram um mecanismo redox semelhante ao de Mars-van Krevelen, no qual o metano adsorvido sobre sítios constituídos por vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de paládio, reagiria com o oxigênio de espécies PdO. Através deste mecanismo, a atividade catalítica estaria diretamente relacionada a capacidade de criação das vacâncias de oxigênio. Lyubovskiy e Pfefferle⁶ sugeriram um mecanismo no qual a forma mais ativa corresponderia ao par PdO/Pd. Yazawa et al.⁸ estudaram o efeito do suporte na combustão catalítica de propano sobre catalisadores de paládio suportados em diversos óxidos metálicos: ZrO₂, Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃. Após a reação, medidas de XPS revelaram a presença das linhas correspondentes a E.L. do paládio metálico (335,0 eV) e do PdO (336,5 eV). De acordo com os autores, a reação de oxidação possui um mecanismo que envolve o par Pd⁰/PdO. Além disto, a atividade catalítica foi função do suporte. Eles propuseram que a acidez do suporte estaria protegendo a oxidação do paládio metálico durante a reação e, assim, mantendo o par Pd⁰/PdO. Aranda et al.¹⁵ também observaram um efeito do suporte na combustão do propano em catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅/Al₂O₃. Os catalisadores com maior teor de nióbia favoreceram a oxidação total do propano em temperaturas mais baixas o que foi atribuído a presença do par Pd⁰/PdO, identificada através de análises de IV do CO adsorvido.

Apesar da existência de trabalhos na literatura sobre a natureza da fase ativa na oxidação do metano e do propano, pouco se conhece sobre a oxidação do benzeno.

No presente trabalho, as análises de XPS após a reação permitiram, igualmente, explicar o comportamento

catalítico. O catalisador Pd/Al₂O₃ apresentou um pico a 336,3 eV e um ombro a 334,6 eV. O primeiro pico corresponderia a presença de grandes partículas de PdO enquanto que o segundo sugere a presença de Pd metálico¹⁶. No catalisador Pd/Nb₂O₅ também se observou um pico a 336,4 eV e um pequeno ombro em 334,5 eV. Já no catalisador Pd/TiO₂, não foi constatada a presença de Pd metálico verificando-se apenas um pico em 336,3 eV. Estes resultados estariam correlacionados ao comportamento dos catalisadores na reação de oxidação do benzeno. O catalisador mais ativo na oxidação do benzeno seria aquele que apresentou uma maior fração de Pd metálico. Logo, o mecanismo de oxidação total do benzeno em catalisadores de paládio envolveria o par Pd⁰/Pd²⁺. Estes resultados estão de acordo com medidas de XPS realizadas por Yazawa et al.⁸ relatadas anteriormente.

É interessante ressaltar que apesar da variação do TOF com o suporte, ela foi menos importante do que com o tamanho de partícula²³. Novamente, a natureza da fase ativa desempenha um papel fundamental na atividade de oxidação do benzeno. Nos catalisadores menos dispersos, a presença do par Pd⁰/PdO leva a uma atividade muito maior do que nos catalisadores Pd/Al₂O₃ contendo espécies Pd²⁺ em interação com o suporte.

Conclusões

As análises de DRS e TPR revelaram a presença de apenas uma espécie de óxido de paládio: PdO mássico, presente em catalisadores de baixa dispersão. As medidas de XPS após reação possibilitaram a identificação da fase ativa na oxidação total do benzeno. Neste caso, o sítio ativo seria constituído pelo par Pd⁰/PdO nos catalisadores mais ativos: Pd/Al₂O₃ e Pd/Nb₂O₅ enquanto que o catalisador Pd/TiO₂ apresentou apenas o PdO mássico.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Ricardo Aderne (NUCAT) pelas análises de DRS e Leila Meirat (NUCAT) pelas medidas de quimissorção de hidrogênio. M.F.C. Pinto agradece a CAPES pela bolsa concedida.

³ J.J. Spivey, *Ind.Eng.Chem.Res.* 1987, 26, 2165.

⁴ R.M. Heck e R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995, p147.

⁵ K. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M.A. Borja e E. Iglesia, *J.Catal.* 1998, 179, 438.

⁶ M. Lyubovskiy e L. Pfefferle, *Appl. Catal.* 1998, 173, 107.

⁷ F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, e M. Schmal, *Catal.Today* 2000, 57, 169.

⁸ Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi e S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, *J.Catal.* 1999, 187, 15.

⁹ M. Paulis, N. Burgos, L.M. Gandía, A. Diaz e J. Sambeth, Anais do XVI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Cartagena de Índias, 1998, 3, 1763.

¹⁰ J.N. Armor, *Appl.Catal.* 1991, 78, 141.

¹¹ A. A. Barresi e G. Baldi, *Ind.Eng.Chem.Res.* 1994, 33, 2964.

¹² K.T. Chuang, S. Cheng e S. Tong, *Ind.Eng.Chem.Res.* 1992, 31, 2466.

¹³ J.E. Benson, H.S. Hwang e M. Boudart, *J.Catal.* 1973, 30, 46.

¹⁴ A. Rakai, D. Tessier e F. Bozon-Verduraz, *New J.Chem.* 1992, 16, 869.

¹⁵ D. A.G. Aranda, F. B. Noronha, A. P. Ordine e M. Schmal, Anais do XVI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Cartagena de Índias, 1998, 3, 1745.

¹⁶ G.E. Mulenberg, J.E. Mouder, W.M. Riggs e C.D. Wagner, in *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. Perkin-Elmer Corporation, Eden Praire, 1979, 110.

¹⁷ F.B. Noronha, M. Primet, R. Frety e M. Schmal, *Appl. Catal.* 1991, 78, 125.

¹⁸ G. Chen, W.T. Chou e C.T. Yeh, *Appl. Catal.* 1983, 8, 389.

¹⁹ T.C. Chang, J.J. Chen e C.T. Yeh, *J. Catal.* 1985, 96, 51.

²⁰ Z.Hu, K.Kunimori e T.Uchijima, *Appl. Catal.* 1991, 69, 253.

²¹ S. Ozkan, M.W. Kumthekar e G. Karakas, *Catal. Today*, 1998, 40, 3.

²² P. Papaefthimiou, T. Ioannides e X.E. Verykios, *Appl.Catal. B: Environmental* 1997, 13, 175.

²³ M.F.C. Pinto, Tese Mestrado, IME, 2000.

Referências Bibliográficas

¹ Y.H. Chin e D.E. Resasco, in *Catalysis* (Ed. Spivey, J.J.) The Royal Society of Chemistry, 1999, Vol. 14, 3.

² G. Parkinson, *Chemical Eng.*, 1991, julho, 37.



Efeito da Presença de Oxigênio na Redução do NO com Etanol em Catalisadores Pd-Mo/Al₂O₃.

Leonardo F. de Mello¹, Pierre Delichere³, Michele Brun³, Fábio B. Noronha², Martin Schmal^{1*}.

1- NUCAT/PEQ/COPPE – UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil. Caixa Postal 68502 – CEP 21945-970. e-mail: schmal@peq.coppe.ufrj.br

2- Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia. email: bellot@int.gov.br.

3- IRC, Lyon, França

Resumo - Abstract

A influência da presença de oxigênio na carga da reação de redução do NO por etanol em catalisadores de Pd e Pd-Mo suportados em alumina foi estudada. Em baixas concentrações de O₂ (0,2%), houve um aumento na conversão de NO_x, principalmente para as amostras contendo Mo em relação à reação na ausência de O₂. Isto foi explicado pelo fato do oxigênio favorecer a formação de NO₂, que possivelmente reage com maior facilidade. Para o catalisador Pd/alumina, este efeito não foi significativo, possivelmente devido ao fato do Pd ser muito ativo para a reação de oxidação direta do etanol, o que foi confirmado através de análises de TPO de etanol. Ao aumentar a concentração de O₂ na carga, a conversão de NO_x diminuiu. Duas possibilidades foram sugeridas para explicar este fato. A primeira seria devido ao fato da reação de oxidação do etanol estar sendo favorecida pela maior concentração de oxigênio. A segunda seria pela possível oxidação do Pd à PdO, o que foi confirmado por análises de XPS após a reação na presença de O₂.

The influence of oxygen in the reaction feed for the reduction of NO with ethanol on alumina-supported Pd and Pd-Mo catalysts was studied. With low O₂ concentrations (0,2%), there was an increase in NO_x conversion, when compared with the feed without oxygen. This was more evident for the samples containing Mo and was explained by the fact that oxygen favors the formation of NO₂, which reacts more easily. For the Pd/alumina catalyst, this effect was not significant, possibly due to the fact that Pd is very active for the direct oxidation of ethanol, as confirmed by TPO analysis of adsorbed ethanol. When the oxygen concentration in the feed was elevated, the NO_x conversion decreased and two possibilities were suggested. The first is related to the fact that the direct oxidation of ethanol would be favored with higher O₂ amounts. The second is related to the fact that part of Pd particles may be oxidized to PdO, which was confirmed by XPS analysis after reaction in presence of O₂.

Introdução

Os conversores catalíticos de automóveis utilizados atualmente são constituídos, normalmente, de metais nobres como Pd ou Pt e Rh que visam a oxidação de CO e hidrocarbonetos assim como a redução de NO_x. Devido ao alto custo do Rh (responsável principalmente pela redução do NO_x), vários trabalhos buscaram identificar catalisadores alternativos. A incorporação de óxidos metálicos a catalisadores de Pt ou Pd foi bastante estudada e catalisadores a base de paládio e óxido de molibdênio mostraram bons resultados para a redução do NO por CO^{1,2}. Os primeiros estudos destes catalisadores mostraram que o contato íntimo entre o Pd e o MoO₃ era

necessário para a alta seletividade na formação de N₂^{1,2}. Em um estudo mais recente, Schmal e colaboradores³ sugeriram um mecanismo redox em que o NO se adsorve nas espécies MoO_x (óxido de molibdênio parcialmente reduzido), onde se dissocia formando principalmente N₂, enquanto que o oxigênio proveniente do NO é disponibilizado para a oxidação do CO a CO₂ nos sítios do Pd.

No Brasil, há adição de 22% v/v de etanol à gasolina e, portanto, é importante verificar a influência do etanol na eliminação de espécies NO_x. Em um trabalho recente⁴, o sistema Pd-Mo/Al₂O₃ foi testado para as reações de redução do NO por etanol. Para este caso, não foi evidenciado o efeito promotor da presença de óxido de

molibdênio e isto foi explicado pela ausência do mecanismo redox. Através de análises de dessorção a temperatura programada (TPD) e Infravermelho (IV) de NO e etanol, assim como reação superficial a temperatura programada (TPSR) de NO+etanol, foi sugerido um novo mecanismo onde o NO adsorve preferencialmente nos sítios de Pd, enquanto que o etanol compete com o NO por sítios de adsorção no óxido de molibdênio parcialmente reduzido (espécies MoO_x). Neste caso, verificou-se que as espécies MoO_x favorecem a formação de acetaldeído, que é precursor na formação de espécies acetato adsorvidas. A reação do NO adsorvido nos sítios de Pd ocorre, então, com as espécies acetato adsorvidas no óxido de molibdênio parcialmente reduzido. Este mecanismo foi independente da presença de MoO₃ e por isso a seletividade para formação de N₂ foi a mesma nos catalisadores apenas de Pd ou de Pd-Mo.

Sabe-se, porém, que os motores automotivos operam em ciclos de deficiência e excesso de oxigênio e, ainda, que a presença de O₂ pode alterar significativamente os níveis de atividade e seletividade das reações de redução do NO. Por isso, torna-se necessário estudar a influência da presença de oxigênio nas reações de redução do NO. Este trabalho tem como principal objetivo verificar o efeito do O₂ na reação de redução do NO por etanol em catalisadores de Pd-Mo/Al₂O₃. Para isso foram realizadas análises de oxidação a temperatura programada (TPO) do etanol adsorvido e testes catalíticos de NO+etanol+O₂. Além disto, análises de XPS (espectroscopia fotoeletrônica por raios-X) foram feitas no catalisador Pd-Mo antes e após as reações de NO+etanol e NO+etanol+O₂ para se determinar o estado superficial da amostra.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

A alumina (Engelhard AL-3916P) foi pré-calcinada a 823 K, por 16h. O catalisador de Mo suportado em alumina foi preparado pela impregnação da alumina com uma solução de heptamolíbdatado de amônio e posterior calcinação a 773K, por 2h. Em seguida, foi feita a impregnação da alumina ou do precursor de Mo/Al₂O₃ com uma solução (10%v/v de ácido nítrico) contendo nitrato de paládio e uma nova calcinação, a 773K, por 2h. Foram preparados os seguintes catalisadores: 1%Pd/Al₂O₃, 1%Pd-8%Mo/Al₂O₃ e 8%Mo/Al₂O₃.

Caracterização dos Catalisadores

As medidas de TPO foram realizadas em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). Previamente às análises, todas as amostras foram pré-tratadas em hélio, a 823K, por 30 min. e posteriormente reduzidas sob hidrogênio puro, a 773K, por 1h. A adsorção de etanol foi realizada na temperatura ambiente através de pulsos de misturas contendo aproximadamente 7% etanol em He até atingir a saturação

da superfície do catalisador. A mistura de etanol/He foi conseguida passando-se hélio por um saturador contendo etanol à temperatura ambiente. Após a adsorção, as análises de TPO foram realizadas através do aquecimento do catalisador a uma taxa de 20K/min até 823K, utilizando como gás de arraste uma mistura de 2,09% O₂ em He, com vazão de 50 cm³/min. Os produtos foram monitorados continuamente através do programa Quadstar (Balzers) em função da temperatura.

As análises de XPS foram feitas para o catalisador Pd8Mo/Al₂O₃ nas seguintes condições: (a) após redução com H₂ puro a 773 K por 1 h; (b) catalisador reduzido segundo "a" testado para reação de NO + etanol (carga: 0,3% NO + 0,2% etanol) e (c) catalisador reduzido segundo "a" testado para reação de NO + etanol + O₂ (carga: 0,3% NO + 0,2% etanol + 0,6% O₂). Após os testes descritos anteriormente, as amostras foram transferidas para um porta-amostras em ambiente inerte (sem contato com ar), sendo feitas então as análises de XPS (fonte: MgKα 1253,6 eV/12KV-20mA; energia de análise: 50 eV). A calibração para a determinação das energias de ligação foram feitas em relação a linha do carbono.

Para poder avaliar a influência da presença de oxigênio durante a redução de NO por etanol, os catalisadores foram testados em condições onde a concentração de oxigênio foi variada. As misturas reacionais utilizadas foram: 0,3% NO + 0,2% etanol e concentrações de O₂ de 0,2, 0,3 e 0,4 %, além de He como diluente. Estas condições foram testadas apenas a 593 K. A vazão total utilizada foi de 250 cm³/min e a massa de catalisador de 140 mg, fornecendo uma velocidade espacial de cerca de 82.500 h⁻¹. Novamente, os catalisadores sofreram um pré-tratamento redução em hélio, a 823K, por 30 min. com posterior redução sob hidrogênio puro, a 773K, por 1h.

Resultados e Discussão

As análises de TPO para o etanol adsorvido na alumina e no 8Mo/Al₂O₃ podem ser vistos nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Para a alumina foi observada a dessorção de etanol em dois picos (385 e 505 K) e uma grande formação de etileno a 555 K. A formação de etileno pode ser atribuída à desidratação do etanol nos sítios ácidos da alumina^{4,5}. Como o suporte não é um bom catalisador para reações de oxidação, não foi verificada a formação de produtos de oxidação do etanol. Este comportamento também foi verificado por Cordi e Falconer⁶ ao estudarem as propriedades de adsorção de compostos orgânicos voláteis em catalisadores de Pd/Al₂O₃. Já para a amostra 8Mo/Al₂O₃, houve dessorção de etanol a 395 K e um pequeno ombro a 470 K. Além disto, houve uma pequena formação de acetaldeído, entre 380 e 540 K, e de etileno a 510 K. A formação de acetaldeído pode ser atribuída à desidrogenação oxidativa do etanol adsorvido nas espécies de óxido de molibdênio parcialmente reduzidas (MoO_x)⁴. Acima de 570 K houve grande formação de CO₂ (máxima formação a 790 K). Ou

seja, a baixas temperaturas o óxido de molibdênio parcialmente reduzido não é um bom catalisador para oxidação do etanol e, portanto, a maior parte do etanol sofre decomposição.

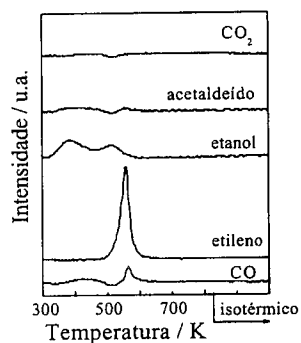


Figura 1: TPO de etanol em Al_2O_3 .

As Figuras 3 e 4 mostram os resultados obtidos para o TPO após adsorção de etanol nos catalisadores Pd/Al_2O_3 e Pd_8Mo/Al_2O_3 , respectivamente. O principal produto observado foi o CO_2 , formado em 376 e 627 K. Houve, ainda, uma pequena formação de acetaldeído e CO a 380 K, que são produtos de oxidação parcial do etanol. Em um trabalho anterior⁶ foram feitas análises de desorção a temperatura programada de etanol adsorvido nestes catalisadores. Na ocasião verificou-se, para o catalisador Pd/Al_2O_3 , que houve formação de acetaldeído e CO apenas devido à decomposição do etanol nos sítios de Pd. Porém, a formação de CO ou CO_2 no TPO (Figura 3) ocorreu a temperaturas de cerca de 100 K menores que a formação de CO ou CO_2 no TPD de etanol. Isto indica que a presença de Pd favorece a oxidação direta do etanol adsorvido, ou seja, a oxidação do etanol não depende da decomposição no catalisador de Pd.

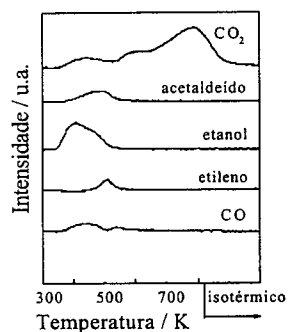


Figura 2: TPO de etanol em $8Mo/Al_2O_3$.

Para o catalisador Pd_8Mo/Al_2O_3 , verificou-se uma pequena desorção de etanol a 400 K e pouca formação de acetaldeído (também em torno de 400 K). O principal produto foi o CO_2 , formado em dois picos: 425 e 590 K. Pode-se fazer uma análise análoga à que foi feita para o catalisador de Pd, já que a formação de CO_2 ou CO durante o TPO no catalisador Pd_8Mo foi cerca de 50 a 100 K menores do que durante o TPD de etanol⁴. Ou seja, a decomposição do etanol adsorvido não é limitante para a oxidação.

De forma geral, os resultados apresentados anteriormente mostraram que a presença de Pd favorece a oxidação total direta do etanol adsorvido, não dependendo, portanto, da decomposição do mesmo.

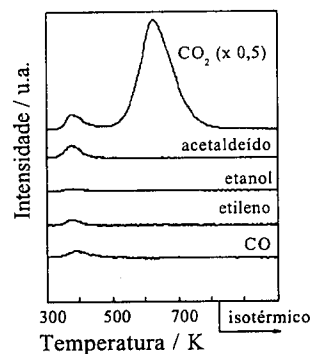


Figura 3: TPO de etanol em Pd/Al_2O_3 .

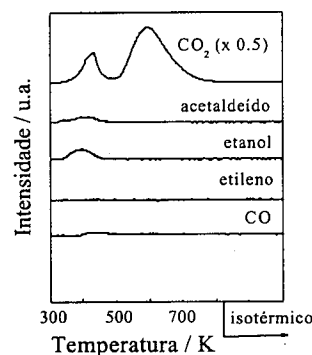


Figura 4: TPO de etanol em Pd_8Mo/Al_2O_3 .

Os espectros de XPS obtidos antes e depois das reações $NO+etanol$ e $NO+etanol+O_2$ podem ser vistos nas

figuras 5 e 6. Após deconvolução (não mostrado) dos espectros, foi possível determinar os diferentes estados de oxidação do Pd e Mo. Para a amostra (a), reduzida com H_2 puro, verificou-se que todo o paládio se encontrava na forma metálica (Pd^0 ; $Pd\ 3d_{5/2}=335,1\ eV$), enquanto que 30% do molibdênio se encontrava como Mo^{+5} ($Mo\ 3d_{5/2}=230,9\ eV$) e 70% como Mo^{+6} ($Mo\ 3d_{5/2}=232,6\ eV$). Para a amostra (b), após reação $NO+etanol$, observou-se que 33% do paládio se encontrava como Pd^0 ($Pd\ 3d_{5/2}=335,1\ eV$) e 67% como PdO ($Pd\ 3d_{5/2}=336,9\ eV$), enquanto que o todo o molibdênio se encontrava como Mo^{+6} ($Mo\ 3d_{5/2}=232,8\ eV$). Ao analisar a amostra (c), após reação $NO+etanol+O_2$, verificou-se que 24% do paládio estava como Pd^0 ($Pd\ 3d_{5/2}=335,1\ eV$) e 76% como PdO ($Pd\ 3d_{5/2}=336,9\ eV$), sendo que todo o molibdênio estava como Mo^{+6} ($Mo\ 3d_{5/2}=232,8\ eV$).

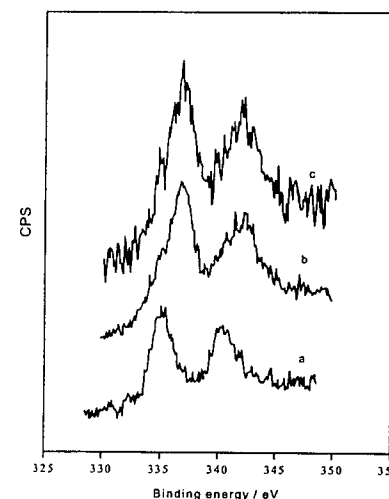


Figura 5: Espectro de XPS para catalisador Pd_8Mo/Al_2O_3 (a) reduzido com H_2 , (b) após reação $NO+etanol$ e (c) após reação $NO+etanol+O_2$.

Os resultados de conversão e seletividade para a reação $NO + etanol$ na presença de oxigênio podem ser vistos nas Tabelas 1 e 2. A conversão de NO foi estimada levando-se em conta a formação de N_2 e N_2O , já que na presença de

oxigênio, o NO reage parcialmente, levando à presença de NO_2 na carga, o que dificulta o cálculo direto da conversão. De forma geral, observa-se que a conversão de NO cai enquanto que a conversão de etanol aumenta a medida que se eleva a concentração de oxigênio na carga. Entretanto, em um estudo anterior, foram feitos testes de redução do NO por etanol sem oxigênio na carga. Para esta reação, os valores de conversão de NO a 593 K foram de 49% para o catalisador Pd/Al_2O_3 e 46% para o Pd_8Mo/Al_2O_3 (o catalisador $8Mo/Al_2O_3$ não mostrou atividade para esta reação). Portanto, na presença de 0,2% de oxigênio na carga, observa-se que para o catalisador de Pd, não houve diferenças significativas quando comparado à reação realizada na ausência de oxigênio. Já para o catalisador Pd_8Mo , observou-se um aumento na conversão de NO_x . Um efeito semelhante a este foi observado por Masters e Chadwick⁷, ao estudarem a redução de NO por metanol na presença de oxigênio em catalisadores a base de alumina. Os autores investigaram esta reação em diferentes aluminas e, também, em catalisadores de 5% MoO_3/Al_2O_3 e 14% MoO_3/Al_2O_3 . De forma geral, eles observaram que a presença de oxigênio aumentou a conversão de NO, quando comparado à redução do NO na ausência de O_2 . Além disso, os autores verificaram que ao aumentarem a concentração de MoO_3 (de 5 à 14%), a conversão de NO diminuiu. Apesar de Masters e Chadwick⁷ não estudarem a presença de Pd e também não realizarem uma pré-redução das amostras, a tendência observada por eles é exatamente a mesma que observada aqui. Inclusive, na presença de oxigênio (0,2% de O_2), o catalisador contendo apenas Mo (8Mo) também mostrou maior atividade para a conversão de NO, quando comparado à reação na ausência de O_2 . Segundo Masters e Chadwick⁷, a reação entre metanol e NO é ativada pela formação de espécies superficiais de formiatos, que são intermediários da formação de formaldeído a partir de desidrogenação oxidativa do metanol. Estas espécies formiato reagiriam, então, com o NO_x presente. Além disso, os autores sugerem que a presença de NO_2 favorece a reação com as espécies formiato através da formação de um complexo $[NO_2-CH_2O]_{ads}$. De fato, outros trabalhos da literatura vêm mostrando o mecanismo bifuncional neste tipo de reação (redução de NO por hidrocarbonetos), onde é necessária a ativação do redutor e a oxidação do NO a NO_2 ^{8,9}.

Tabela 1: Resultados de Conversão e Seletividade para a Reação $NO + Etanol + O_2$ a 593 K

Catalisadores	Conversão de NO (%)			Seletividade a N_2 (%)		
	0.2% O_2	0.3% O_2	0.4% O_2	0.2% O_2	0.3% O_2	0.4% O_2
Pd	52	59	17	53	60	72.5
Pd_8Mo	90	75	25	36	35	55
8Mo	17	24	22	84	48.5	42.5

Tabela 2 : Resultados de Conversão e Seletividade para a Reação NO + Etanol + O₂ a 593 K

Catalisadores	Conversão de etanol (%)			Seletividade a espécies de carbono (%)								
	0.2% O ₂	0.3% O ₂	0.4% O ₂	0.2% O ₂			0.3% O ₂			0.4% O ₂		
				CO ₂	CO	Acetald.	CO ₂	CO	Acetald.	CO ₂	CO	Acetald.
Pd	89	95	100	90	10	0	96	4	0	100	0	0
Pd8Mo	98	99	100	93	7	0	97	3	0	100	0	0
8Mo	59	89	92	36	5	59	34	6	60	39.5	5	55.5

como verificado na literatura e discutido anteriormente⁷⁻⁹. Para o catalisador de Pd, no entanto, o aumento na conversão de NO_x não foi tão significativo, provavelmente devido ao fato deste catalisador ser extremamente ativo para a oxidação do etanol, favorecendo a reação direta entre O₂ e C₂H₅OH e limitando a redução do NO_x. De fato, as análises de TPO de etanol evidenciaram que a presença de Pd favorece bastante a oxidação do etanol.

A medida que se aumenta a temperatura, observa-se que a conversão de NO_x cai. Existem duas possibilidades para explicar este fato. A primeira seria que para temperaturas mais altas, a oxidação direta do etanol nos sítios de Pd é favorecida e, por isso, a redução do NO_x pelo etanol diminui. Como o óxido de molibdênio não é muito ativo para a reação de oxidação direta do etanol (como visto nas análises de TPO), a conversão do NO_x não caiu como nos catalisadores contendo Pd. A outra possibilidade seria pelo fato de que, ao se aumentar a concentração de oxigênio na carga, há uma oxidação do Pd metálico, formando PdO. Isto foi realmente observado através das análises de XPS, onde a presença de 0,6% de O₂ na carga provocou um aumento de cerca de 10% na oxidação do Pd. É possível que o PdO não seja tão ativo para adsorver e promover a reação do NO_x com etanol quanto o Pd metálico. Entretanto, para verificar isto seria necessário realizar análises de TPD de NO nos catalisadores oxidados (com presença de PdO).

Conclusões

A influência da presença de oxigênio na carga da reação de redução do NO por etanol em catalisadores de Pd e Pd-Mo suportados em alumina foi estudada. Em baixas concentrações de O₂ (0,2%), houve um aumento na conversão de NO_x, principalmente para as amostras contendo Mo em relação à reação na ausência de O₂. A presença de oxigênio favorece a formação de NO₂, que provavelmente reage com maior facilidade. Para o catalisador Pd/alumina, este efeito não foi significativo, possivelmente devido ao fato do Pd ser muito ativo para a reação de oxidação direta do etanol, como observado através de análises de TPO de etanol. Ao aumentar a concentração de O₂ na carga, a conversão de NO_x diminuiu e duas possibilidades foram sugeridas para explicar este fato. A primeira seria pelo fato da reação de oxidação do etanol ser favorecida pela maior concentração de oxigênio. A segunda seria pela possível oxidação do

Pd à PdO (sendo este menos ativo para a redução do NO pelo etanol), o que foi confirmado por análises de XPS após a reação na presença de O₂.

Referências Bibliográficas

- Gandhi, H.S.; Yao, H.C. e Stepien, H.K. "The Use of Molybdenum in Automotive Three-Way Catalysts", em A.T. Bell and L. Hegedus (Editors), CS Symp. Ser. No. 178, Catalysis Under Transient Conditions, Am. Chem. Soc., 1982, 143.
- Halasz, I.; Brenner, A. e Shelef, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, 2, 131.
- Schmal, M., Baldanza, M.A.S. e Vannice, M.A., *Journal of Catalysis*, 1999, 185, 138.
- L.F. de Mello, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
- Cordi, E.M. e Falconer, J.L., *Journal of Catalysis*, 1996, 162, 104.
- Baldanza, M.A.S.; de Mello, L.F., Noronha, F.B. e Schmal, M., *Journal of Catalysis*, 2000, 192, 64.
- Masters, S.G. e Chadwick, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23, 235.
- Sasaki, M., Hamada, H., Kintaichi, Y. e Ito, T., *Catal. Lett.* 1992, 15, 297.
- Yokoyama, C. e Misono, M., *Journal of Catalysis* 1994, 150, 9.

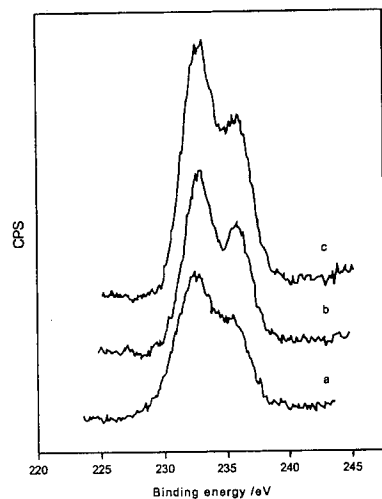


Figura 6 Espectro de XPS para catalisador Pd8Mo/Al₂O₃, (a) reduzido com H₂, (b) após reação NO+etanol e (c) após reação NO+etanol+O₂.

Em um estudo anterior⁴ mostrou-se, realmente, que a reação NO+etanol ocorre apenas após a formação de espécies acetato (originadas a partir da decomposição do etanol). As espécies acetato formadas são adsorvidas, principalmente, na alumina e no óxido de molibdênio parcialmente reduzido, reagindo então com o NO adsorvido nos sítios de Pd e portanto é importante a presença de sítios de Pd livres. A presença de Mo provavelmente favorece a ativação do etanol (formação das espécies acetatos), como observado por Masters e Chadwick⁷ e isso poderia estar explicando o fato do catalisador Pd8Mo apresentar uma maior atividade que o catalisador de Pd na presença de 0,2% de oxigênio (Tabelas 1 e 2). O aumento na conversão de NO_x para o catalisador Pd8Mo na presença de 0,2% de O₂ em relação à conversão na ausência de O₂ pode ser pelo fato da presença de oxigênio na carga favorecer a formação de NO₂, que reage mais facilmente com as espécies acetatos,

Espectroscopia Mössbauer na Identificação e Quantificação de Espécies de Ferro em Catalisadores Fe/ZSM-5

Marcelo S. Batista¹, Fábio B. Noronha², Ernesto A. Urquieta-González^{1*}

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13565-905 – São Carlos – SP

* e-mail: urquieta@power.ufscar.br

²Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82 - Praça Mauá, CEP 22290-180, Rio de Janeiro - RJ.

Resumo - Abstract

Espécies de ferro presentes em catalisadores Fe/ZSM-5 preparados por troca iônica em solução aquosa ou no estado sólido foram investigadas. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES), Análise Química (EAA) e Espectroscopia Mössbauer (MOS-S). Os catalisadores foram avaliados através da reação de oxidação do propano. RPE, XANES e MOS-S mostraram a presença de ferro +3, independente do método usado na preparação do catalisador. Os dados de MOS-S mostraram, também, que a Fe/ZSM-5 preparada por troca iônica no estado sólido apresenta menor concentração de hematita (Fe₂O₃) e uma maior proporção de espécies de ferro em sítios de compensação de carga que as amostras preparadas em solução aquosa. Essas últimas espécies foram as responsáveis pela atividade dos catalisadores na oxidação do propano.

The Fe species formed during the preparation of Fe/ZSM-5 catalysts by ion exchange in aqueous medium or in the solid state were studied. XRD, EPR, chemical analysis (AAS), XANES and Mössbauer spectroscopy (MOS-S) were used to sample characterization. The catalysts were evaluated through the propane oxidation. EPR, XANES and MOS-S showed only the presence of Fe atoms in the Fe⁺³ state, irrespective of the method preparation of the catalyst. The MOS-S data evidenced the presence of Fe species in charge-compensation sites and higher hematite content (Fe₂O₃) in the catalysts prepared in aqueous medium. In the propane oxidation, the activity of the Fe/ZSM-5 can be correlated with the amount of Fe-cationic species in charge-compensation sites, confirming that they are the responsible for the catalytic activity.

Introdução

A redução catalítica seletiva do NO com hidrocarbonetos (RCS-HC) se apresenta como o processo mais atrativo para remover NO de emissões veiculares e industriais. Entre os vários hidrocarbonetos testados, o propano é o mais usado por ser um hidrocarboneto representativo na exaustão de veículos automotivos. Para esta reação, catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 têm mostrado altos níveis de conversão, no entanto, somente o catalisador à base de Fe tem apresentado estabilidade em condições hidrotérmicas [1]. Entretanto, pouco se conhece sobre a natureza das espécies Fe responsáveis pela atividade catalítica.

Na preparação clássica de catalisadores Fe/ZSM-5 por troca iônica em solução aquosa, tem sido proposto o complexo, [HO-Fe-O-Fe-OH]²⁺, como sítio catiônico compensador de carga na zeólita [2]. Já na troca iônica no

estado sólido, tem sido sugeridas as espécies FeCl₂⁺ ou FeO⁺ [3]. No contexto discutido, o objetivo deste trabalho foi à identificação e quantificação das espécies de ferro formadas durante a preparação de catalisadores Fe/ZSM-5 por troca iônica em solução aquosa ou no estado sólido e a avaliação da atividade dessas espécies na reação modelo de oxidação do propano.

Experimental

Na troca iônica em solução aquosa, os catalisadores Fe/ZSM-5 foram preparados a partir de uma zeólita Na/ZSM-5 (Si/Al=11), usando uma solução de FeCl₂ (0,033 mol/L e pH=5,5). Após a preparação, as amostras foram ativadas sob fluxo de ar a 793K por 1 h. No estado sólido, a zeólita H/ZSM-5 (Si/Al=13) foi misturada com FeCl₂ (Fe/Al=0,37) e tratada a 793K sob fluxo de N₂ por 2 h e posteriormente em ar durante 4h. As amostras foram

identificadas como Fe/ZSM-5-X, onde X(%) representa o grau de intercâmbio de Fe (considerando a razão Fe/Al=0,5 equivalente a X=100%). Para a amostra no estado sólido, foram adicionadas as letras TS.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X – DRX, espectrofotometria de absorção atômica - EAA (Intralab 1475), espectroscopia por ressonância paramagnética de elétrons – RPE, espectroscopia de absorção de raios-X – XANES e espectroscopia Mössbauer - MOS-S. Por DRX, as amostras foram analisadas pelo método do pó em um equipamento (Rigaku-Miniflex) operado com radiação CuKα entre 3 e 40°(2θ) com velocidade do goniômetro de 2° (2θ)/min. Para as medidas de RPE (Espectrômetro Bruker ESR-300E) a amostra foi colocada em um tubo de quartzo e a análise realizada à temperatura do nitrogênio líquido. As medidas de MOS-S foram realizadas por transmissão a 300 K e 4,2 K, usando uma fonte de 25 mCi ⁵⁷Co:Rh. A velocidade zero foi definida a partir do espectro do ferro metálico e durante o experimento a fonte e o absorvedor foram mantidos na mesma temperatura. No tratamento de dados foi utilizado o programa Normos 95. Nas análises por XANES as amostras foram medidas por fluorescência à temperatura ambiente, utilizando radiação síncrotron (LNLS/Campinas).

Na reação de oxidação do propano foram usadas uma velocidade espacial de 42.000 h⁻¹ (GHSV) e uma composição de alimentação de 0,5% C₃H₈ e 2,5% O₂ em He (v/v). Antes da reação, o catalisador era ativado sob fluxo de ar a 793K por 1h. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa usando uma coluna capilar (Al₂O₃/KCl, 30m x0,32mm) e duas colunas empacotadas (PM 5 A e Hayese D, ambas de 3m x 1/8”).

Resultados e Discussão

Os difratogramas das amostras Fe/ZSM-5 (Figura 1) são típicos de zeólitas ZSM-5 e mostraram um decréscimo na intensidade dos picos com o aumento do teor de ferro na amostra. Esse decréscimo é atribuído ao maior coeficiente de absorção de raios-X de compostos de ferro em relação ao sódio [4]. Por DRX não foi observada, a presença de hematita (Fe₂O₃), cuja identificação pode estar dificultada mesmo na amostra contendo 6,7 % de Fe (Tabela 1).

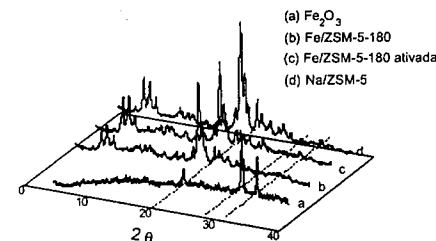


Figura 1. Difratogramas das amostras Na/ZSM-5, Fe/ZSM-5 e Fe₂O₃

Como verificadas por RPE (Figura 2), as amostras, independente do método de preparação usado, apresentaram valores do parâmetro g entre 4,23 e 4,29, que é característico de ferro no estado de oxidação +3 [3]. A diferença nos valores de g é atribuída à presença de diferentes ambientes químicos em torno do íon Fe.

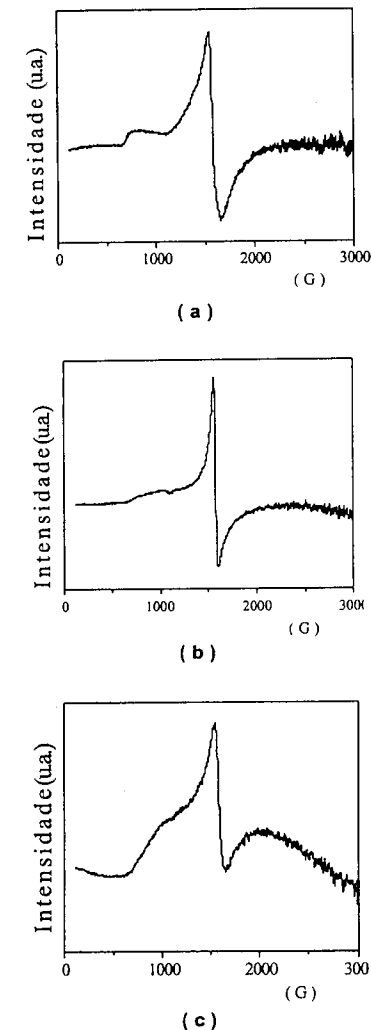


Figura 2. Espectros de RPE da (a) Fe/ZSM-5-30 após a troca iônica (g = 4,279); (b) Fe/ZSM-5-30 após ativação a 793 K (g = 4,291) e (c) Fe/ZSM-5-74-TS (g = 4,234)

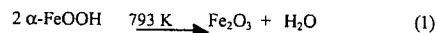
Tabela 1. Teor de Fe e razão Fe/Al nas amostras Fe/ZSM-5.

Amostras	Troca x tempo (h)	Fe/Al	Fe
Na/ZSM-5	---	---	---
H/ZSM-5	3/8	---	---
Fe/ZSM-5-30	2/6	0,15	1,1
Fe/ZSM-5-180	3/24	0,90	6,7
Fe/ZSM-5-74-TS	1/4	0,37	2,8

* % p/p

Os espectros de XANES dos compostos de referência de ferro (Figura 3a) apresentam um pré-pico (7120 eV) que é atribuído a transição 1s - 3d [5]. Nota-se que a intensidade deste pré-pico é maior nos compostos contendo Fe²⁺. Embora o pico em 7150 eV se destaque no composto Fe²⁺ em relação aos compostos de Fe³⁺, esse pico não pode ser atribuído como uma característica do Fe²⁺, visto que nessa região o pico corresponde a oscilações envolvendo informações sobre o estado de coordenação do átomo de ferro. Independente do catalisador, os espectros de Fe/ZSM-5 (Figura 3b) são bastante semelhantes aos espectros dos compostos de referência contendo Fe³⁺, observando-se, também, a presença de um pré-pico pronunciado.

De acordo com os resultados de RPE e XANES, na troca em solução aquosa os cátions Fe²⁺ foram oxidados a Fe³⁺ e, em pH= 5,5, eles podem precipitar como goetita, α-FeOOH [6]. Em pH 5,5 os cátions Fe³⁺ podem, também, formar espécies [HO-Fe-O-Fe-OH]²⁺ [2], que, junto com cátions Fe(OH)₂⁺, podem estar balanceando a carga negativa da estrutura zeolítica. Assim, as amostras podem apresentar porcentagens nominais de troca maiores que 100%, como ocorreu com a amostra Fe/ZSM-5-180 (Tabela 1), que deve apresentar uma parte dos átomos de ferro, em sítios de intercâmbio, e os restantes como goetita depositada sobre a zeólita. A goetita, durante a ativação a 793 K, se transforma em hematita (Fe₂O₃).



Na troca iônica no estado sólido, a oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ ocorre principalmente durante o tratamento térmico, e nesse caso, as espécies de ferro mais prováveis presentes em sítios de compensação de carga são cátions FeCl₂⁺ e FeO⁺ [3].

Na Figura 4 são apresentados os espectros das análises de espectroscopia Mössbauer obtidos a 300 K e 4,2 K, de um catalisador preparado em solução aquosa, o Fe/ZSM-5-180, antes e após ativação térmica a 793 K e um outro

preparado no estado sólido, o Fe/ZSM-5-74-TS. Os dados obtidos destes espectros mostram que os parâmetros de hiperfinas de todos os catalisadores (Tabela 2 e 3), correspondem a espécies de ferro contendo somente Fe³⁺, confirmando, então, os resultados obtidos por RPE e XANES. A análise das amostras em menor temperatura (Tabela 3) foi necessária devida que a 300 K (Figura 3a) o óxido de ferro paramagnético (hematita nas amostras Fe/ZSM-5-74-TS e Fe/ZSM-5-180 ativada) e o hidróxido de ferro (goetita na amostra Fe/ZSM-5-180), apresentam nesta temperatura somente dubletos, ocorrendo uma superposição com os dubletos paramagnéticos das espécies de ferro em sítios de compensação de carga.

A 4,2 K (Figura 3b) o espectro da amostra Fe/ZSM-5-180 foi analisado com três dubletos, enquanto que para a análise dos espectros da Fe/ZSM-5-74-TS e da Fe/ZSM-5-180 ativada foram necessários três dubletos e um sexteto magnético; devido à presença de hematita.

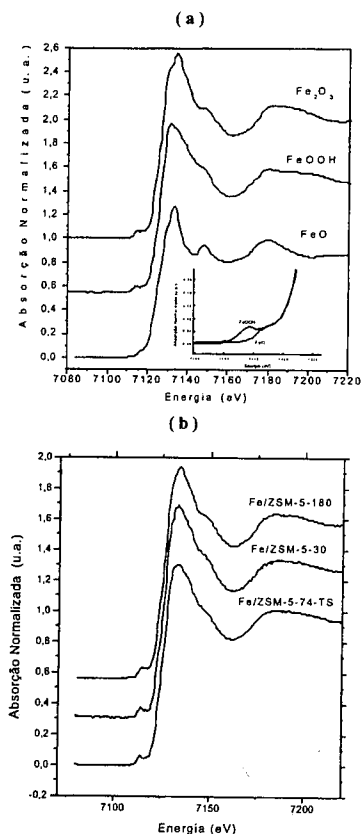


Figura 3 Espectros de XANES (a) dos compostos de referência de ferro e (b) dos catalisadores Fe/ZSM-5.

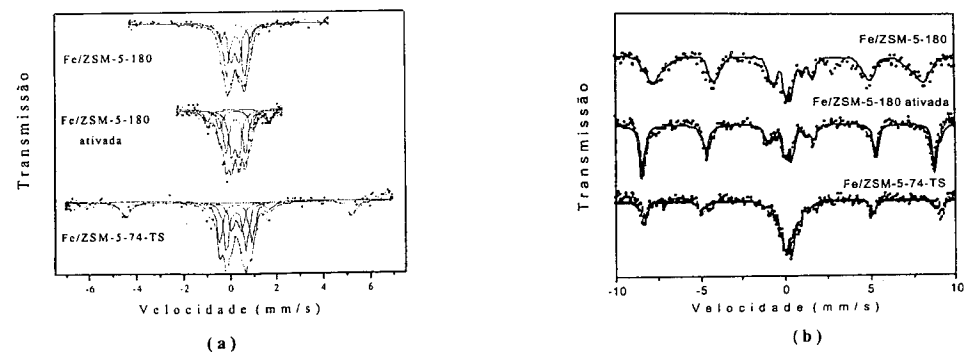


Figura 4. Espectros Mössbauer das amostras Fe/ZSM-5 realizados a: (a) 300 K e (b) 4,2 K.

Nos dados das Tabelas 2 e 3 é possível observar que para a amostra Fe/ZSM-5-180 ativada, a componente paramagnética com IS=0,35 mm/s e QS=0,83 (300 K), atribuída à hematita, se transforma a 4,2 K em uma componente magnética. Nessas tabelas, as diferenças observadas nos valores dos deslocamentos isoméricos (IS) e quadrupolar (QS), podem ser atribuídas a diferentes espécies de Fe³⁺. Nos catalisadores Fe/ZSM-5 foi observado que coexistem espécies catiônicas de ferro em sítios de compensação de carga e espécies de ferro precipitadas, como a goetita (no Fe/ZSM-5-180 após a

troca iônica em solução aquosa) ou como hematita (no Fe/ZSM-5-180 após ativação e também, no Fe/ZSM-5-74-TS, preparado no estado sólido).

As áreas relativas aos subspectros Mössbauer (Figura 4b), mostram que no catalisador Fe/ZSM-5-180, aproximadamente 74% do Fe está precipitado como α-FeOOH (goetita) após a troca iônica ou como Fe₂O₃ (hematita) após o tratamento térmico. Por outro lado, a amostra Fe/ZSM-5-74-TS apresenta somente 41% de hematita e uma maior porcentagem de espécies Fe em sítios de troca.

Tabela 2. Dados obtidos dos espectros de Mössbauer a 300 K das amostras Fe/ZSM-5.

Amostras	IS (mm/s)	QS (mm/s)	BHF (T)	AREA (%)	SÍTIO
Fe/ZSM-5-180	0,32	0,33	---	32,1	Fe ³⁺
	0,36	1,27	---	17,7	Fe ³⁺
	<0,35>	0,78	---	50,2	p-GOETITA
Fe/ZSM-5-180 Ativada	0,31	0,31	---	23,5	Fe ³⁺
	0,34	1,36	---	11,0	Fe ³⁺
	0,36	-0,2	51,75	40,2	HEMATITA
Fe/ZSM-5-74-TS	0,35	0,83	---	25,3	p-HEMATITA
	0,34	0,35	---	12,5	Fe ³⁺
	0,33	1,4	---	21,1	Fe ³⁺
	0,36	-0,2	51,75	39,4	HEMATITA
	0,34	0,83	---	27,0	p-HEMATITA

IS: deslocamento isomérico relativo a α-Fe; QS: deslocamento quadrupolar; BHF: campo magnético; AREA: área relativa; p-goetita = goetita paramagnética; p-hematita = hematita paramagnética.

Tabela 3. Dados obtidos dos espectros de Mössbauer a 4,2 K das amostras Fe/ZSM-5.

Amostras	IS (mm/s)	QS (mm/s)	BHF (T)	AREA(%)	SÍTIO
Fe/ZSM-5-180	0,31	0,35	---	17,4	Fe ⁺³
	0,33	1,54	---	8,6	Fe ⁺³
	<0,36>	-0,25	<49,6>	74,0	GOETITA
Fe/ZSM-5-180	0,31	0,38	---	20,1	Fe ⁺³
	0,34	1,42	---	5,4	Fe ⁺³
	0,37	-0,2	53,5	60,1	HEMATITA
Ativada	0,37	0,4	54,2	14,4	HEMATITA
	0,31	0,40	---	40,2	Fe ⁺³
	0,34	1,4	---	18,7	Fe ⁺³
Fe/ZSM-5-74-TS	0,37	-0,2	53,5	10,1	HEMATITA
	0,37	0,4	54,2	31,0	HEMATITA

IS: deslocamento isomérico relativo a α -Fe; QS: deslocamento quadrupolar; BHF: campo magnético; AREA: área relativa; p-getita = goetita paramagnética; p-hematita = hematita paramagnética.

Apesar do menor conteúdo de ferro, a amostra Fe/ZSM-5-74-TS, preparada no estado sólido, apresentou uma conversão de propano próxima à da amostra Fe/ZSM-5-180 (Figura 5). Esse comportamento pode ser explicado através dos dados de distribuição das espécies de ferro (Tabela 4), onde se pode verificar que estas amostras apresentam, praticamente, a mesma quantidade de espécies Fe⁺³ em sítios de intercâmbio, os quais são responsáveis pela atividade catalítica [7]. Na Figura 5, a menor conversão da Fe/ZSM-5-30 em relação à Fe/ZSM-5-180, ambas preparadas em solução aquosa, pode ser atribuída ao seu menor conteúdo de espécies Fe⁺³ em sítios de compensação de carga.

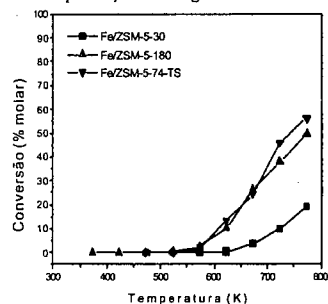


Figura 5. Conversão de Propano sobre as amostras Fe/ZSM-5

Tabela 4. Distribuição do Fe em catalisadores Fe/ZSM-5

Amostras	^a Fe ⁺³	^b Fe ⁺³
Fe/ZSM-5-180	1.7	5.0
Fe/ZSM-5-74-TS	1.6	1.2

% p/p de Fe⁺³ em: (a) espécies Fe em sítios de compensação de carga; (b) hematita

Conclusões

Na preparação dos catalisadores Fe/ZSM-5 em solução aquosa ou no estado sólido ocorreu a oxidação do Fe⁺² a Fe⁺³, cuja presença foi evidenciada através das análises realizadas por RPE, XANES e MOS-S. A análise por espectroscopia Mössbauer, evidenciou que uma parte das espécies de Fe⁺³ encontra-se em posições de intercâmbio e uma outra precipitada na superfície da zeólita. Essas espécies precipitadas, na forma de goetita (após a troca iônica em solução aquosa) ou hematita (após a ativação térmica a 793 K), não foram observadas por DRX, onde a intensidade dos picos diminuiu com o aumento do teor de ferro.

A espectroscopia Mössbauer possibilitou a quantificação das espécies de ferro presentes nas amostras Fe/ZSM-5 com maiores teores de ferro, mostrando uma maior formação de espécies precipitadas

nos catalisadores preparados em solução aquosa. Na reação de oxidação do propano, a atividade dos catalisadores Fe/ZSM-5 foi dependente do teor de espécies Fe compensando a carga da zeólita.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro na realização da pesquisa (processo 461444/2000-3) e Marcelo S. Batista agradece à FAPESP (processo 1998/02495-5) pela concessão de bolsa de estudos (nível doutorado). Agradecimentos, também, ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS/Campinas) pela realização das análises de espectroscopia de absorção raios-X (XANES; projeto XAS 655/2000) e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela realização das análises de espectroscopia Mössbauer.

Referências Bibliográficas

- G. Centi; F. Vazzana, *Catalysis Today*, **1999**, *53*, 683.
- H. Y. Chen; W. M. H. Sachtler, *Catal. Today*, **1998**, *42*, 73.
- H. G. Karge; H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **1991**, *69*, 43
- B. D. Cullity in *Elements of X-Ray Diffraction*, 3th Ed., Addison-Wesley, USA, **1967**.
- X. Feng; W. K. Hall, *Journal of Catalysis*, **1997**, *166*, 368
- J.-Y. Chen; El-M. El-Malki; X. Wang; R. A. Van Santen, W. M. H. Sachtler, *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, *162*, 159.
- M. Kögel; R. Mönning; W. Schwieger; A. Tissler; T. Turek, *Journal of Catalysis*, **1999**, *182*, 470.



Catalisadores para Tratamento de Gases Tóxicos Provenientes de Incineração de Lixo.

Gabrielle Dias Nova¹, Bárbara Bahia Barreiras Martins¹, André Luís Dantas Ramos², Donato Alexandre Gomes Aranda¹

¹Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945970;

*¹Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP:21945970 e-mail: donato@eq.ufrj.br

² Universidade Tiradentes-UNIT/ITP, Av.Ivo do Prado, 1162 - 13 de julho-Aracaju-SE 49015-070

Resumo - Abstract

Foram estudados catalisadores à base de carvão ativado vegetal tratados termicamente a 500°C sob fluxo de oxigênio (5%) em nitrogênio, ou tratados quimicamente com ácido nítrico ou clorídrico em refluxo. A análise textural mostrou que não houve grandes diferenças nas amostras tratadas. Todavia, o desempenho dos catalisadores obtidos foi bem distinto nas reações de transformação de NOx e cloro-benzeno. Em ambas as reações, catalisadores tratados termicamente foram mais eficientes em termos de conversão após uma hora de reação à temperatura ambiente. Na reação do NO, a conversão final do carvão tratado termicamente foi de 35,3% contra 0,79% do carvão sem tratamento. No tratamento do cloro-benzeno, a eficiência do carvão tratado termicamente foi quase três vezes superior ao carvão sem tratamento. Esses resultados foram associados à geração de grupos oxigenados na superfície do carvão.

Activated carbon based catalysts thermally treated at 500 C under flow of a mixture 5%O₂/N₂ and chemically treated with nitric acid or chloridric acid were studied in this paper. Textural characterization has shown that the treatments did not change the structure of the carbon significantly. However, the performance of the catalysts in the NO_x and chlorobenzene conversion was remarkably different. Thermically treated activated carbon was more efficient in both reactions after one hour of reaction at room temperature. In the NO reaction, thermically treated activated carbon has shown a conversion of 35.3%, while raw activated carbon had shown a 0.79% conversion. In the chlorobenzene reaction, thermically treated activated carbon was three fold more efficient than raw activated carbon. These results were associated with the generation of surface oxygen groups on the carbon sample.

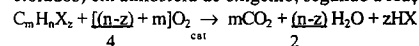
Introdução

Nos últimos anos, com o aumento da quantidade de lixo gerada nas grandes cidades e a pouca opção para deposição segura, em termos ambientais, deste material, plantas de incineração de lixo vêm sendo maciçamente instaladas em países do mundo inteiro. Os principais produtos residuais do processo de incineração são cinzas, escória e gases. Este último constitui um grave problema ambiental, visto que o mesmo não pode ser lançado diretamente no ambiente, pelo fato de muitas substâncias nocivas formadas durante o processo de queima estarem presentes, tais como os aromáticos clorados, (especialmente as dioxinas) e os óxidos de nitrogênio (NOx). Sendo assim, alternativas vêm sendo procuradas

no sentido de transformar estas substâncias em outras não nocivas ao meio ambiente. Existem alguns processos básicos para o tratamento desses efluentes gasosos:

- Redução catalítica seletiva (Redução de NOx), conhecida como SCR ("Selective Catalytic Reduction") ou reação DeNOx, pois aplica-se essencialmente à redução de óxidos de nitrogênio (NOx) em gás nitrogênio (N₂), normalmente empregando catalisadores à base de V₂O₅/TiO₂. Existem referências na literatura de que o processo também é eficiente para remoção de dioxinas e furanos, compostos usualmente formados na incineração de resíduos [1-4].
- Oxidação catalítica, também chamada de combustão catalítica. É definida como a destruição de compostos

orgânicos (usualmente halogenados, principalmente clorados) em atmosfera de oxigênio, segundo a reação:



onde, X é usualmente um átomo de halogênio (cloro, flúor, bromo). Nesse caso utilizam-se catalisadores do tipo Pt/Al₂O₃ [5]. Paralelamente pode ocorrer a oxidação do CO a CO₂

Vale dizer que os processos descritos acima são bastante onerosos tanto a nível de investimento em equipamentos como em termos de custos operacionais, o que chega muitas vezes a inviabilizar o processo de incineração.

Por outro lado, catalisadores à base de carvão ativado, são oportunamente empregados em diversos processos químicos, por tratar-se de um material barato, de altíssima área superficial e com uma grande flexibilidade na geração de grupos funcionais específicos para cada aplicação; desde que se desenvolva também um processo de preparação para a obtenção de um catalisador capaz de adsorver/transformar as substâncias nocivas. Particularmente, transformando os óxidos de nitrogênio (NOx) oriundos do processo de incineração em N₂ e retendo os organoclorados, compostos altamente tóxicos oriundos da queima de materiais plásticos, como o PVC.

No presente trabalho, foram estudados catalisadores à base de carvão ativado à fim de transformar e/ou reter esses gases tóxicos para uma emissão mais limpa para atmosfera.

Experimental

Com a finalidade de testar o uso do carvão ativado para adsorção/transformação das substâncias tóxicas, foram preparados carvões submetidos a tratamentos químicos e térmicos visando a geração de grupos funcionais específicos.

Utilizou-se carvão vegetal fornecido pela INDÚSTRIA QUÍMICA CARBOMAFRA S.A (Paraná, Brasil) (amostras C141 e C119). Especificações físico-químicas:

- No. de iodo (mg I₂/g C. A.) entre 850 e 1000.
- Cinzas (%) Máximo = 10%
- Umidade (%) Máximo = 10%
- Peso Específico Aparente (g/cm³) entre 0,4 e 0,6
- pH = alcalino

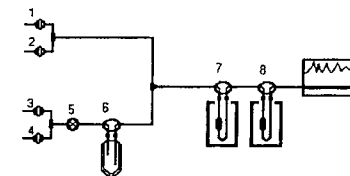
Submeteu-se as amostras de carvão aos seguintes tratamentos:

- Tratamento químico:
Refluxo por 6 horas do carvão vegetal com HC, filtração e lavagem até pH neutro

Refluxo por 6 horas do carvão vegetal com HNO₃, filtração e lavagem até pH neutro

- Tratamento térmico:
Fluxo de mistura 5% O₂ / He à 500 °C por 2 horas
Fluxo de Hélio puro à 500 °C por 2 horas

A Figura 1 ilustra o esquema da unidade para redução de óxido de nitrogênio (NOx), em corrente de ar contendo, portanto O₂. As condições usuais de reação foram massa de catalisador em torno de 2,5 g, temperatura do reator de 25 °C, vazão de 220 mL/min e com concentração de NO na entrada do reator = 120 ppm. Para a adsorção de organoclorados, utilizou-se cloro-benzeno como molécula-modelo. Através de um sistema de saturação, com ar sintético como gás de arraste, introduziu-se uma mistura gasosa contendo 0,017 % (v/v) de cloro-benzeno à mesma vazão e massa de catalisador utilizado para o tratamento de NO.



- Válvula de seleção de gases
- Válvula de bloqueio de gás
- Válvula de bloqueio de gás
- Válvula de seleção de gases
- Válvula controladora de fluxo do saturador
- Válvula de by-pass do saturador
- Válvula de by-pass do reator 1
- Válvula de by-pass do reator 2

Figura 1 – Unidade de Teste Catalítico

Os gases efluentes do reator eram analisados em linha por um sensor de infravermelho KM (KM 9106) na reação do NO; e por um espectrômetro de massa quadrupolar MKS (HPSTM série 423 I-MAG), no caso do cloro-benzeno.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra, a título de exemplo, os dados de caracterização textural da amostra C141 original e tratada termicamente. Foram utilizados os métodos BET para área superficial total [6], Dubinin-Radushkevich para volume e área microporosa [7] e BJH para volume e área mesoporosa [8].

Pode-se notar que o tratamento térmico praticamente não alterou as propriedades texturais do carvão, mantendo as áreas superficiais, os volumes de poros e a proporção de microporos. Tal resultado já era esperado, visto que o tratamento térmico foi realizado com o objetivo de modificar apenas as características químicas superficiais do carvão. A influência dos tratamentos químicos sobre as propriedades texturais já foram apresentados anteriormente e também mostraram-se desprezíveis [10]. O mesmo comportamento é esperado para a amostra de carvão C119.

Tabela 1 – Análise Textural da amostra C141 virgem e tratada com mistura 5%O₂/He

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	S _{D-R} (m ² /g)	S _{BH} (m ² /g)	%micro $\frac{V_{D-R}}{V_{D-R}+V_{BH}}$
C141	845	996	270	58.1
C141/5%O ₂	866	1012	285	57.9

As Figuras abaixo apresentam os resultados das reações:

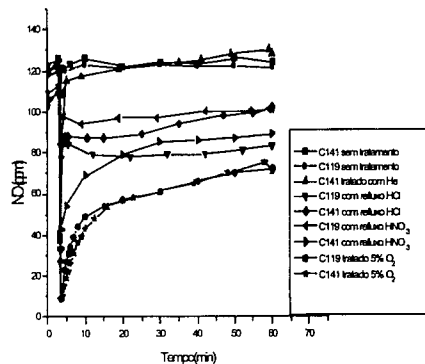


Figura 2. Redução/Sorção de NO em catalisadores de carvão

Com base nas figuras obtidas, foi possível calcular as conversões de NOx e de cloro-benzeno mostradas nas tabelas 2 e 3:

De forma geral, ao introduzir-se a mistura gasosa contendo NO no reator, ocorre uma rápida queda na

concentração de NO efluente, havendo grandes diferenças na concentração de saída, mesmo após vários minutos, de acordo com a amostra utilizada.

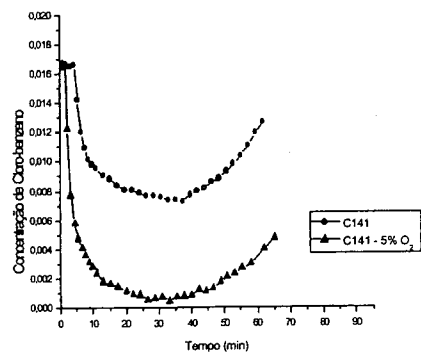


Figura 3. Comparação do tipo de carvão na adsorção de cloro-benzeno.

Tabela 2. Conversão de NOx após uma hora de reação.

Catalisador	Conversão após 60 minutos (%)
C141 sem tratamento	0,79
C119 sem tratamento	0,57
C141 refluxo HCl	19,2
C119 refluxo HCl	30,9
C141 refluxo HNO ₃	25,2
C119 refluxo HNO ₃	10,3
C141 tratado c/5%O ₂	35,3
C119 tratado c/5%O ₂	34,2
C141 tratado c/He	0

Observa-se que os catalisadores tratados termicamente com oxigênio apresentaram melhores resultados, o que está provavelmente associado à geração de grupos superficiais oxigenados (carbonila, quinona) formados no carvão após o tratamento térmico nessas condições [9,10]. Os carvões tais como adquiridos junto à CARBOMAFRA já possuem grupos oxigenados superficiais [10]. O tratamento com hélio puro à 500°C, visa retirar os grupos oxigenados pré-existent, o que resultou em um carvão

sem atividade para reação ou sorção de NO. Esse resultado mostra que o efeito promotor observado não é devido apenas a um tratamento térmico qualquer, mas deve-se ao tratamento especificamente com baixas concentrações de oxigênio.

Por outro lado, estranhamente não observa-se a geração de NO₂, NO ou mesmo N₂ ao longo dos primeiros 60 minutos de reação. Tanto o sensor de infravermelho como o espectrômetro de massa acoplado estariam aptos a detectar as espécies NOx. Apenas o N₂ não é detectado pelo sensor de infravermelho e de difícil análise no quadrupolo, uma vez que há sinais de CO e CO₂ que interferem no valor de m/e = 28. A menos da dúvida produção de N₂, a questão seria para onde estaria indo o NO que desaparece após o contato com o catalisador. Recentemente, um novo conceito de processo de NOx envolve o armazenamento de NOx em catalisadores empregados pela Toyota Motors [11]. Segundo o autor do trabalho, este catalisador é apto para armazenar NOx em presença de O₂ à baixas temperaturas. A sorção reversível de NOx em sólidos tem sido descrita na literatura para Y-Ba-Cu-O [12], Ba-Cu-O [13] e Y-Sr-Co-O [14], porém nada tem sido apresentado em sistema à base de carvão. O próprio perfil observado genericamente na Figura 2 é indicativo de algum processo de saturação, o que é diferenciado para cada amostra. A hipótese de desativação por envenenamento está descartada pela alta pureza dos gases utilizados e pelas condições brandas de reação. Testes prolongados e com temperaturas mais elevadas poderão nos trazer indícios futuros dos fenômenos de sorção reversíveis ou não sobre os sistemas empregados.

Já para o caso dos organoclorados, a literatura é ampla na utilização de carvões como adsorvente/absorvente, mesmo para halogenados de uma forma geral [3,15].

Baseando-se nos resultados dos testes realizados para transformação de NO, tendo o carvão C141 tratado com 5% O₂ como o mais eficiente, fez-se então os experimentos de eliminação de cloro-benzeno com o carvão 141 sem tratamento e, com o mesmo sistema tratado termicamente com O₂, obtendo-se com o último, também um resultado superior ao carvão original.

Mais uma vez, não observaram-se produtos de decomposição, sendo mais provável uma retenção do cloro-benzeno introduzido até um ponto de saturação, o que ocorre numa faixa entre 30 e 40 minutos para ambas as amostras. De fato essa hipótese já era esperada, uma vez que a literatura, reporta a decomposição de cloro-benzeno apenas acima de 200°C e em presença de um metal-nobre como a platina [5]. A novidade aqui apresentada é o efeito promotor do tratamento térmico do carvão com 5% de O₂, o que aumentou sensivelmente a quantidade de cloro-benzeno retirada da fase gasosa. Levando-se em conta que nos processos de incineração de lixo, os organoclorados residuais são da ordem de nanogramas

por metro cúbico [3,4], a utilização do carvão tratado mostra-se uma boa alternativa.

Tabela 3. Conversão de cloro-benzeno após uma hora de reação.

Catalisador	Conversão (%)
C141	28,3
C141 tratado c/5%O ₂	80,5

Conclusões

Mostrou-se que o tratamento térmico do carvão com 5% O₂ à 500 °C, gerou um catalisador com maior eficiência na sorção/reação de NO e na retenção do cloro-benzeno.

Esse resultado está possivelmente associado à formação de grupos carbonila e quinona gerados durante o tratamento térmico do carvão em presença de oxigênio.

O material produzido mostra-se extremamente promissor como uma alternativa economicamente viável para o tratamento de gases oriundos de incineração, comumente ricos em NOx e organoclorados.

Referências Bibliográficas

1. US Patent 6,027,697.
2. US Patent 5,783,515.
3. Maziuk, J., International Conference on Incineration & Thermal Treatment Technologies, Orlando, Flórida, USA, May 10-14, 1999.
4. Stöhr, J. Bechtler, R. Furrer, J. Seifert, H. International Conference on Incineration & Thermal Treatment Technologies, Salt Lake City, Utah, USA, May 11-15, 1998.
5. R. W. Van Der Brink, P. Mulder, R. Louw Catal. Today **1999**, 54, 101.
6. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller., Journal of the American Chemical Society **1938**, 60, 309.
7. M. M. Dubinin, Journal of Colloid and Interface Science **1967**, 23, 487.
8. E. P. Barret, L. S. Jayner, P. P. Halenda, Journal of the American Chemical Society **1951**, 73, 373.
9. Figueiredo J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. et al., Carbon **1999**, 37, n° 8, 1379.
10. A. L. D. Ramos, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000
11. S. Matsumoto, Catal. Today **1996**, 29, 43.
12. M. Yamato, M. Misono, J. Chem. Soc. Chem Commun. **1998**, 887.
13. M. Machida, K. Yasuoka, K. Eguchi, H. Harai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1990**, 1165.
14. M. Saitou, T. Tachi, H. Yamashita, H. Miyadera, Nippon Kagaku Kaishi (1993) 703.
15. US Patent 5964921



Redução do NO em Presença de Etanol Catalisada por Pd Suportado em MoO₃/Al₂O₃ e em CeO₂-ZrO₂.

Leonardo F. de Mello¹, Maria Auxiliadora S. Baldanza¹, Fábio B. Noronha², M. Schmal^{1*}.

¹NUCAT/PEQ/COPPE – UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil. Caixa Postal 68502 – CEP 21945-970.

²Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia
e-mail: schmal@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

A redução do NO por etanol foi estudada em catalisadores de Pd suportados em MoO₃/Al₂O₃ e CeO₂-ZrO₂. O catalisador Pd/CeO₂-ZrO₂ se mostrou mais ativo para a conversão de NO, sendo que, de forma geral, a seletividade para a formação de N₂ foi maior do que para o catalisador Pd-MoO₃/Al₂O₃. Análises de quimissorção de CO mostraram que o óxido misto de CeO₂-ZrO₂ quimissorveu maior quantidade de CO, o que estaria relacionado a uma maior redutibilidade deste composto em relação ao MoO₃. Além disso, análises de TPD de NO e etanol mostraram que o Pd/CeO₂-ZrO₂ tem maior capacidade de dissociar o NO a N₂, além de decompor o etanol com formação de CO₂. Estas características estão, provavelmente, relacionadas ao melhor desempenho deste catalisador em relação ao Pd-MoO₃/Al₂O₃ para a reação NO + etanol.

The reduction of NO with ethanol on MoO₃/Al₂O₃-supported and CeO₂-ZrO₂-supported Pd catalysts was studied. The Pd/CeO₂-ZrO₂ sample showed higher activity for the conversion of NO and higher selectivity for N₂ formation when compared to the Pd-MoO₃/Al₂O₃ sample. The CO chemisorption results showed that the CeZr mixed oxide chemisorbed a higher amount of CO, and this is related to a higher reducibility capacity of this compound when compared to MoO₃. Furthermore, TPD analysis of adsorbed NO and ethanol showed that the Pd/CeO₂-ZrO₂ catalyst has a better ability of dissociating NO to N₂ and of decomposition of ethanol with the formation of CO₂. These facts are probably related to the better performance of this catalyst in relation to the Pd-MoO₃/Al₂O₃ catalyst for the NO + ethanol reaction.

Introdução

A primeira geração de conversores catalíticos para automóveis visava apenas a oxidação de CO e de hidrocarbonetos (HC). Os catalisadores eram uma combinação de Pt e de Pd suportados em γ-Al₂O₃ de alta área superficial, estabilizada com La₂O₃¹

Posteriormente, a necessidade de controlar as emissões de NO, levou a adição de Rh a Pt ou Pd. Esta tecnologia, conhecida como catálise de três vias (TWC), envolvia, simultaneamente, a oxidação do CO e do HC e a redução do NO, em uma estreita faixa de razão ar/combustível, próxima da estequiometria¹. Isto significava que o catalisador trabalhava alternadamente em condições ligeiramente redutoras e oxidantes. De forma a manter a razão ar/combustível o mais próximo possível do valor estequiométrico, o óxido de cério foi adicionado a estes catalisadores. Devido as suas propriedades redox, o CeO₂ funciona como um armazenador de oxigênio, que é liberado em condições redutoras e absorvido em

condições oxidantes². Portanto, os catalisadores de três vias eram compostos pelos metais nobres Pt e Rh (razão 5:1), óxido de cério de alta área superficial (10-20% em peso) e o restante γ-Al₂O₃.

A principal desvantagem do CeO₂ é a perda da sua capacidade de armazenamento de O₂ (OSC) devido a sinterização das partículas nas altas temperaturas de operação dos veículos, levando a desativação do catalisador. A incorporação de ZrO₂ dentro da rede do CeO₂, com a formação de uma solução sólida CeO₂-ZrO₂, não somente aumentou a estabilidade térmica mas, também, a capacidade de armazenamento de oxigênio³. Em geral, a adição de quantidades crescentes de ZrO₂ diminui a temperatura de redução do Ce⁴⁺. Entretanto, o valor ótimo do teor de óxido de zircônio em relação a estabilidade térmica e ao valor de OSC é função do método de preparo⁴. Hori et al.⁵ observaram que a concentração ótima de Zr estava em torno de 25% em mol

de Zr para as amostras Ce_xZr_{1-x}O₂ preparadas por coprecipitação dos hidróxidos.

Recentemente, o desenvolvimento de veículos operando em uma faixa mais estreita de razão ar/combustível, juntamente com suportes mais estáveis têm levado a utilização dos catalisadores a base somente de Pd, o que permite trabalhar em mais altas temperaturas.

Apesar da existência de trabalhos mostrando o efeito promotor deste suporte Ce_xZr_{1-x}O₂ na oxidação do CO e na redução do NO por CO^{6,7}, não é encontrada literatura sobre o papel deste suporte na redução do NO pelo etanol. Este problema é importante no Brasil onde o combustível utilizado nos veículos apresenta um elevado teor de etanol (22%) na gasolina.

Catalisadores Pd-Mo foram utilizados no Brasil em conversores catalíticos de veículos movidos à álcool. Trabalhos recentes mostraram que a adição de MoO₃ a catalisadores de Pd/Al₂O₃ promoveu a dissociação de NO à N₂ durante a reação de NO + CO^{8,9}. Este efeito foi explicado através de um mecanismo redox onde o NO adsorve e dissocia no óxido de Mo parcialmente reduzido e o oxigênio proveniente da molécula do NO é disponibilizado para a oxidação do CO nos sítios de paládio. Estes catalisadores também foram testados na reação de redução de NO por etanol. Neste caso, não foi evidenciado um efeito promotor da adição de MoO₃ ao catalisador Pd/Al₂O₃.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ na redução do etanol pelo NO comparando-o com o catalisador Pd-Mo.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

O suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi preparado a partir da coprecipitação dos sais (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Aldrich), em solução aquosa 2 M, e de uma solução de Zr(NO₃)₂ (Aldrich), em presença de excesso de NH₄OH (Merck) a temperatura ambiente. Em seguida, foi feita a lavagem até atingir pH neutro na água de lavagem. O material foi calcinado a 773K, por 1 hora. A adição de molibidênio a alumina foi feita por impregnação úmida de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio de forma a conter 8% em peso de Mo (8Mo/Al₂O₃). Os precursores foram preparados a partir da impregnação seca dos suportes com uma solução de Pd(NO₃)₂ (Merck). Após a secagem a 373K durante 24 horas, foi realizada a calcinação sob fluxo de ar de 50 mL/min a 773K, por 1 hora, a uma taxa de 5K/min. O teor de Pd utilizado em ambos os catalisadores foi de 1% (p/p)

Caracterização dos Catalisadores

As medidas de área específica (método BET) foram realizadas por adsorção de N₂ em um equipamento ASAP – 2000 da Micromeritics. Análises de DRX para verificar a

formação do óxido misto CeZr foram feitas em um equipamento Miniflex da Rigaku, usando radiação Cu K_α.

As medidas de quimissorção de H₂ e CO foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). Antes da redução, os catalisadores eram secos a 423K, por 30 min. e, em seguida, foram reduzidos a 773K (5K/min), sob fluxo de hidrogênio puro (30 cm³/min). Após a redução, era realizado vácuo na temperatura de redução, por 1h, e resfriamento até a temperatura de adsorção. A adsorção irreversível era determinada através do método da dupla isoterma para hidrogênio (a 423K) e monóxido de carbono (a 298K), de acordo com o método de Benson et al.¹⁰

As medidas de TPD foram realizadas em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). Depois da secagem sob hélio, a 823K, por 30 min, os catalisadores foram reduzidos sob hidrogênio puro, a 773K, por 1h. A adsorção de NO ou de etanol foi realizada na temperatura ambiente por fluxo contínuo das misturas NO/He (1%NO em He – AGA) ou etanol/He. A mistura de etanol/hélio foi conseguida passando-se hélio por um saturador contendo etanol à temperatura ambiente. Após a adsorção, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento do catalisador a uma taxa de 20K/min até 823K, utilizando hélio como gás de arraste. Os produtos foram monitorados continuamente através do programa Quadstar (Balzers) em função da temperatura.

Teste Catalítico

Os testes catalíticos de redução de NO por etanol foram realizadas em um reator de vidro acoplado a um cromatógrafo com coluna Chromosorb 102 e criogenia. Antes dos testes, os catalisadores sofreram um pré-tratamento em hélio, a 823K, por 30 min., com posterior redução sob hidrogênio puro, a 773K, por 1h. A mistura reacional utilizada foi: 0,3% NO + 0,2% etanol, além de He como diluente. A temperatura do reator foi variada entre 493 e 593 K. A vazão total utilizada foi de 250 cm³/min e a massa de catalisador de 140 mg.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é mostrado o difratograma de raios-X do suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ utilizado neste trabalho. Para comparação, são apresentados, também, os difratogramas de raios-X de um CeO₂ com estrutura cúbica e de um ZrO₂ com uma mistura de fases tetragonal e monoclinica.

Nota-se que a presença do zircônio provocou um deslocamento das linhas do CeO₂ em $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,2^\circ$ para $2\theta = 29,0^\circ$ e $33,6^\circ$. Este deslocamento tem sido atribuído à formação de uma solução sólida Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ com estrutura cúbica¹.

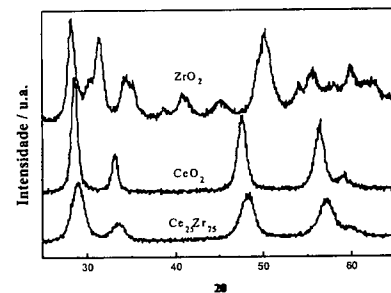


Figura 1. Resultados das medidas de difração de Raios X.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as análises de área específica (BET) e quimissorção de H₂ e de CO. O catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃ apresentou uma área específica maior do que o catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Com relação às medidas de quimissorção, a quantidade de H₂ adsorvida no catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi significativamente maior do que no catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃. Resultados anteriores mostraram que o óxido de molibdênio parcialmente reduzido não quimissorve H₂ e, portanto, o valor observado na Tabela 1, para este catalisador, é relativo a quimissorção de H₂ em sítios metálicos. Em contrapartida, o valor obtido para o catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi superior ao valor teórico necessário para uma amostra com 100% de dispersão do Pd, o que sugere a existência de "spillover" de H₂ neste catalisador. Medidas de TPD de H₂ em um catalisador Pt/CeO₂ revelaram a existência de uma grande quantidade de spillover neste sistema¹¹. Recentemente, de Oliveira et al.¹² também observaram uma presença importante de spillover de H₂ durante o TPD de H₂ em um catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Para a quimissorção de CO, verificou-se, novamente, que o catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ apresentou um valor superior ao Pd-8Mo/Al₂O₃, sendo que em ambos os casos o valor observado foi significativamente superior ao necessário para uma amostra com 100% de dispersão de Pd. Medidas de espectroscopia no IV do CO adsorvido no catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃ mostraram a presença de CO no molibdênio parcialmente reduzido. A literatura também tem mostrado uma grande redutibilidade do suporte CeZrO₂. Isto tem sido atribuído a uma grande mobilidade do oxigênio no suporte devido a adição do ZrO₂ a estrutura do CeO₂^{13,4}. A adição do metal nobre promove a redução deste suporte a mais baixas temperaturas¹⁴. Portanto, a adsorção do CO no CeZrO₂ parcialmente reduzido pode contribuir para a grande quantidade de CO quimissorvido.

Tabela 1. Área Específica e Quimissorção de H₂ e CO

Catalisador	Área Específica (m ² /g)	Quimissorção	
		H ₂ (μmol/g _{cat})	CO (μmol/g _{cat})
Pd-8Mo/Al ₂ O ₃	185	1.4	47
Pd/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	85	27	76

As Figuras 2 e 3 mostram os perfis de TPD após adsorção de NO nos catalisadores Pd-8Mo/Al₂O₃ e Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, respectivamente.

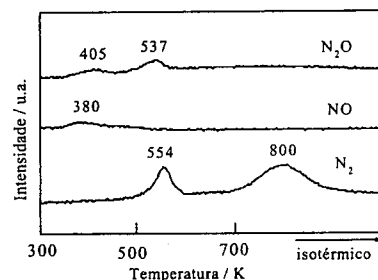


Figura 2. TPD de NO do catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃.

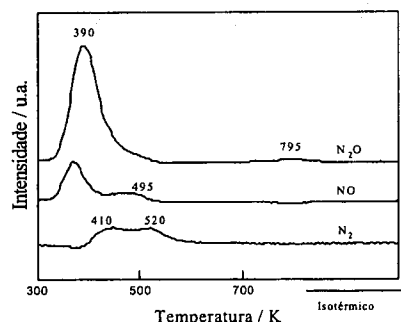


Figura 3. TPD de NO do catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

No perfil de TPD do catalisador Pd8Mo, praticamente não há dessorção de NO, verificando-se uma grande formação de N₂ e N₂O. De acordo com a literatura^{15,16}, a presença de um óxido redutível aumentaria a dissociação do NO a N₂ e N₂O, sugerindo que as espécies reduzidas destes óxidos participariam deste processo.

No caso do catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, foi observada significativa dissociação do NO à N₂ e N₂O durante a adsorção a temperatura ambiente (não mostrada). Este fato não foi observado no catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃, demonstrando que o óxido misto Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ tem maior poder de dissociação do NO do que o óxido de molibdênio parcialmente reduzido. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos de quimissorção de CO (Tabela 1).

Comparando os perfis de TPD de NO para as duas amostras (Figuras 2 e 3) observa-se, de maneira geral, que a formação de N₂ e N₂O no catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ ocorreu em uma faixa de temperatura menor do que a observada para o Pd-8Mo/Al₂O₃.

Veseky et al.¹⁷ observaram, ao estudar a reação CO+NO em catalisadores de Pd/Al₂O₃ e nas superfícies Pd(100) e Pd(111), que, ao decompor o NO, duas espécies de N_x são formadas: espécies termicamente estáveis e espécies menos estáveis. Segundo os autores, estas espécies podem se recombinar para formar N₂ a baixas temperaturas (espécies menos estáveis) e altas temperaturas (espécies mais estáveis). Os autores verificaram, ainda, que a formação de espécies N_x estáveis diminui a posterior adsorção e dissociação de NO, prejudicando a reação. Eles afirmaram que partículas de Pd menores favorecem a dissociação de NO em espécies estáveis de N_x. Já partículas maiores tendem a estabilizar a adsorção de NO molecular.

Logo, o catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ parece favorecer a formação de espécies de nitrogênio ativas (menos estáveis) enquanto que no catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃, tanto espécies ativas pouco estáveis como espécies ativas mais estáveis foram formadas.

Os perfis de TPD após adsorção de etanol nos catalisadores Pd-8Mo/Al₂O₃ e Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ podem ser vistos nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

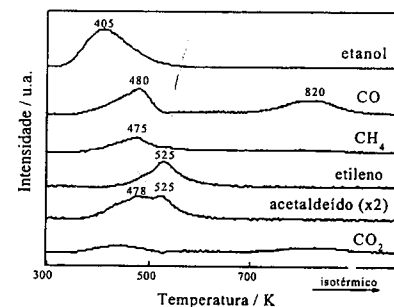


Figura 4. TPD de etanol do catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃.

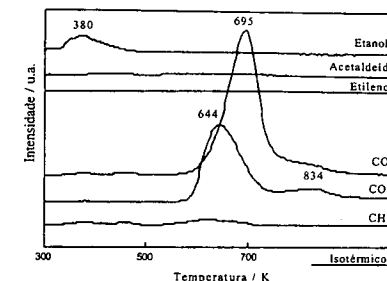


Figura 5. TPD de etanol do catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Tanto para a amostra Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ como para o PdMo, observou-se, inicialmente, a dessorção de etanol em torno de 400 K (etanol adsorvido reversivelmente). A grande diferença entre as duas amostras foi em relação aos produtos de decomposição do etanol. Houve predominância para a formação de CO (695 K) e CO₂ (644K, 834K) no catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ em comparação ao catalisador Pd-8Mo/Al₂O₃, que apresentou uma considerável formação de etileno (525 K) e acetaldeído (478 K, 525 K), além de CO e CH₄ (480 K). Em um estudo anterior⁹, foram feitas análises de TPD de etanol em Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃. Para o caso do suporte, foi observada grande formação de etileno devido à desidratação do etanol em sítios ácidos. Na presença de Pd, houve também a formação simultânea de CO e CH₄ em torno de 480 K (decomposição direta do etanol) e acetaldeído em 480K. Comparando estes resultados com o que foi apresentado aqui para o catalisador Pd8Mo (Figura 4), verifica-se que a formação de CO e CH₄ em torno de 480 K é devido à decomposição direta do etanol no Pd, enquanto que a formação de etileno é devido à desidratação no suporte. A formação de acetaldeído em 478 K corresponde a desidrogenação nos sítios de Pd enquanto que a formação a 525K é relativa à desidrogenação oxidativa do etanol pelo óxido de molibdênio parcialmente reduzido.

Para o caso do Pd suportado no óxido misto CeZrO₂ (Figura 5), não foi observada a formação de acetaldeído. Ao contrário, foi observada grande formação de CO₂ e CO. Aparentemente, este catalisador favorece a decomposição direta e total do etanol. Esta característica pode estar associada ao fato do óxido misto ser mais redutível do que o óxido de molibdênio, permitindo uma maior mobilidade do oxigênio na rede cristalina e favorecendo a oxidação total de etanol. Um fato interessante, porém, foi que a formação de CO₂ e CO não foi simultânea. Existem duas possibilidades para se explicar este fato. A primeira seria através da oxidação dos produtos de decomposição do etanol (CO e/ou CH₄) pelo oxigênio estrutural. A

medida que esta oxidação diminui, a formação, principalmente de CO, aumenta. A outra possibilidade estaria relacionada ao fato do óxido misto ter grande poder de quimissorver o CO (como discutido anteriormente). Ou seja, parte do CO formado a partir da decomposição do etanol estaria sendo reabsorvido pelo suporte e desorvido a temperaturas mais elevadas.

Os resultados de conversão de NO e de etanol, assim como os valores obtidos de seletividade para formação de N₂ e de espécies contendo carbono podem ser vistos na Figura 6 e Tabela 2, respectivamente. Observa-se na Figura 6 que no catalisador Pd8Mo, a conversão de NO foi sempre bem menor do que a conversão de etanol, dentro da faixa de temperatura estudada. Ao analisar a seletividade desta amostra para a formação de N₂ (Tabela 2), percebe-se que foi constante. Em um estudo anterior¹⁸, a reação NO + etanol foi realizada no catalisador Pd/Al₂O₃ e verificou-se que a seletividade para formação de N₂ não só se manteve constante, como foi a mesma que a apresentada aqui para a amostra Pd8Mo. Isto sugere que o mecanismo de formação de N₂ é o mesmo, independente da presença do óxido de molibdênio. Ou seja, para esta reação, a adição de MoO₃ não exerce um efeito promotor como o observado para a reação NO+CO⁸. Aparentemente há um mecanismo diferente do mecanismo redox, onde a presença de espécies MoO_x não modificam o caminho reacional.

Ao analisar a seletividade para espécies contendo carbono, verifica-se que há formação de etileno na amostra Pd8Mo, o que não é observado no catalisador Pd/CeZrO₂. A desidratação do etanol à etileno é uma reação característica do suporte (como discutido anteriormente) e, portanto, há uma reação paralela de consumo de etanol na alumina.

Já para o catalisador Pd/CeZrO₂, a conversão de NO foi praticamente a mesma que de etanol, além de ter sido maior do que para a amostra Pd8Mo (Figura 6). Além disto, a seletividade para formação de N₂ aumentou bastante com o aumento da temperatura (Tabela 2). A

seletividade para espécies de carbono também foi diferente da observada para o catalisador Pd8Mo, sendo que a formação de CO₂ (produto da oxidação total do etanol) foi predominante no caso do Pd suportado em Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Estes resultados sugerem que, apesar das duas amostras conterem óxidos redutíveis, existem mecanismos distintos para a redução do NO por etanol. Os resultados de quimissorção de CO e de TPD de NO mostraram que o óxido misto de CeZr é mais redutível e tem um maior poder de dissociação do NO que o óxido de molibdênio. Além disto, o resultado de TPD de etanol mostrou que no catalisador Pd/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ houve uma maior formação de CO₂ a partir da decomposição do etanol adsorvido. É possível, portanto, que as reações de decomposição e/ou dissociação, tanto do NO como do etanol, no suporte (Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) tenham um papel importante no mecanismo reacional para este catalisador. Aparentemente, o fato do Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ ser mais redutível do que o MoO₃ afeta consideravelmente a reação do NO+etanol.

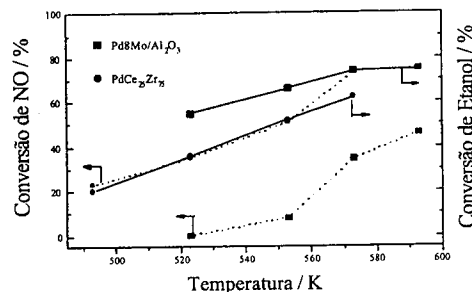


Figura 6. Reação NO + Etanol. Conversão de NO e Etanol versus temperatura.

Tabela 2. Resultados do Teste de Redução de NO pelo etanol

Catalisador	Temperatura (K)	Seletividade N ₂ * (%)	Seletividade para espécies de carbono (%)			
			CO	CO ₂	acetaldéido	etileno
Pd8Mo/Al ₂ O ₃	523	-	30	61	0	9
	553	61	44	50	0	6
	573	67	38	47	0	15
	593	68	34,5	40,5	0	25
Pd/Ce ₂₅ Zr ₇₅	493	35	6	87	7	0
	523	69	6	84	11	0
	553	83	4	91	5	0
	573	86	5	87	8	0

* Seletividade calculada em relação a formação de N₂ e N₂O

Conclusões

O catalisador Pd/CeO₂-ZrO₂ se mostrou mais ativo para a conversão de NO, além de apresentar uma seletividade para a formação de N₂ maior quando comparado ao catalisador Pd-MoO₃/Al₂O₃. Os resultados de quimissorção de CO mostraram que o óxido misto de CeO₂-ZrO₂ quimissorveu maior quantidade de CO, estando isso relacionado a uma maior redutibilidade deste composto em relação ao MoO₃. Além disso, análises de TPD de NO e etanol revelaram que o Pd/CeO₂-ZrO₂ tem maior capacidade de dissociar o NO a N₂, além de decompor o etanol com formação de CO₂. Aparentemente, estas características afetam consideravelmente a reação do NO+etanol e estão relacionadas ao melhor desempenho deste catalisador em relação ao Pd-MoO₃/Al₂O₃.

Referências Bibliográficas

- R.M. Heck e R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control: Comercial Technology, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995, p147.
- K.Taylor, *Catal. Rev.* **1993**, 35, 457.
- P. Fornasiero, J.Kaspar, V.Sergo e M. Graziani, *J.Catal.* **1999**, 182, 56.
- J.Kaspar, P. Fornasiero e M. Graziani, *Catal.Today* **1999**, 50, 285.
- C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller e D. Belton, *Appl.Catal. B: Environmental* **1998**, 16, 105.

- P.Fornasiero, G. Ranga Rao, J.Kaspar, F.L'Erario, M.Graziani, *J.Catal.* **1998**, 175, 269.
- R.Di Monte, P.Fornasiero, J.Kaspar, P.Rumori, G.Gubitosa e M.Graziani, *Appl.Catal. B: Environmental* **2000**, 24, 157.
- M.Schmal, M.A.S.Baldanza e M.A. Vannice, *J.Catal.* **1999**, 185, 138.
- M.A.S.Baldanza, L.F. de Mello, M.A. Vannice, F.B.Noronha, M.Schmal, *J.Catal.* **2000**, 192, 64.
- J.E. Benson, H.S. Hwang e M. Boudart, *J.Catal.* **1973**, 30, 46.
- S.Bernal, J.J.Calvino, M.A.Cauqui, J.M.Gatica, C.Larese, J.A. Perez Omil e J.M.Pintado, *Catal.Today* **1999**, 50, 175.
- E.R. de Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, submetido ao 11o Congresso Brasileiro de Catálise, **2001**.
- P.Fornasiero, J.Kaspar, V.Sergo e M.Graziani, *J.Catal.* **1999**, 182, 56.
- P.Fornasiero, R.Di Monte, G.RaoRao, J.Kaspar, S.Meriani, A.Trovarelli e M.Graziani, *J.Catal.* **1995**, 151, 168.
- M.A.S.Baldanza, F.B.Noronha, M.Schmal, *J.Catal.* **1999**, 188, 270.
- H.Cordatos e R.J.Gorte, *J.Catal.* **1996**, 159, 112.
- Vesceky, S.M., Rainer, D.R. e Goodman, D.W., *J. Vac. Sci. Technol.* **1996**, 14, 1457.
- L.F. de Mello, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

Degradação de Compostos Fenólicos e Congêneres Através de Processos Oxidativos Avançados

Marcio Barreto Rodrigues*, Patrícia Sottoriva, Airton Kunz e Patricio Peralta Zamora

Laboratório de Química Ambiental e de Materiais, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

E-mail: barreto@quimica.ufpr.br

Resumo - Abstract

Os processos oxidativos avançados representam uma tecnologia emergente, onde compostos orgânicos podem ser mineralizados por sistemas que contêm H_2O_2 , TiO_2 e ZnO ou a combinação destes com radiação. No presente trabalho, a degradação fotocatalítica de fenol foi investigada. O mecanismo de degradação e alguns aspectos cinéticos também são discutidos. Os intermediários do primeiro estágio de degradação foram identificados e são representados pela Hidroquinona, Pirocatecol e 1,4 Benzoquinona. Um esquema envolvendo a interação do radical hidroxila com o principal agente oxidante do processo de degradação do Fenol foi proposto. A atividade fotocatalítica dos sistemas TiO_2 -UV, ZnO -UV e H_2O_2 -UV foram comparadas. A correlação entre fotodegradação e toxicidade foi avaliada utilizando-se a bactéria *Escherichia coli*. A toxicidade decresce com a concentração de fenol e H_2O_2 ou do carbono orgânico total.

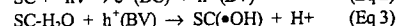
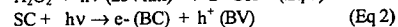
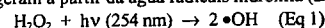
Advanced photooxidation is an emerging, novel technology where aqueous organic waste compounds are mineralized by H_2O_2 , TiO_2 and ZnO or a combination of the three in the presence of radiation. In this present paper, the photocatalytic decomposition of phenol was studied. The mechanistic and kinetic aspects of the data related to the photodegradation of phenol are discussed. The products at the initial stage of the reaction were hiroquinone, pirocatechol and 1,4-benzoquinone. A reaction scheme involving hydroxyl radicals as real reactive species has been proposed. The photooxidative activities of TiO_2 -UV, ZnO -UV and H_2O_2 -UV systems were compared in the process of phenol oxidation in the flow reactor. The correlation between photodegradation and toxicity was studied using a *Escherichia coli* bacter. The toxicity decreased as the concentration of phenol and H_2O_2 or the total organic concentration fell.

Introdução

Existe dentro do contexto do fenômeno ambiental, um consenso universal a respeito da estreita correlação existente entre o fenômeno da poluição e a atividade industrial. Neste contexto, os compostos fenólicos e seus congêneres são exemplos bastante representativos, principalmente por participarem efetivamente de diversos processos industriais intrinsecamente poluentes. A indústria papelreira é um bom exemplo de atividade industrial com alto potencial poluente, uma vez que durante os processos de polpação de madeira e branqueamento de polpas produz elevados volumes de efluentes líquidos, contendo também elevadas concentrações de espécies fenólicas, polifenólicas e as suas respectivas formas cloradas.[1] Por outro lado, efluentes contendo compostos fenólicos são

extremamente nocivos ao meio ambiente aquático, sendo que mesmo em baixos níveis conferem à água, características organolépticas irritantes e tóxicas. Embora muitos esforços tenham sido dedicados ao estudo de alternativas de remediação eficientes, o caráter poluidor da indústria papelreira continua elevado, principalmente em função da ineficiência dos processos biológicos usualmente utilizados na rotinas de tratamento.[2] Ao longo da última década, muitos estudos tem demonstrado a grande eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) para a degradação de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental.[3] Processos de fotocatalise heterogênea e homogênea na presença de semicondutores ou peróxido de hidrogênio tem sido extremamente eficientes para promover a completa degradação, e muitas vezes a mineralização de compostos tóxicos resistentes à degradação via processos biológicos convencionais. [4]

Como POAs, definimos todo processo no qual utiliza-se do poder oxidante de espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila ($\bullet OH$, $E_{ox}:3,06$ V) para promover a mineralização de espécies poluentes. Os POAs mais usuais são aqueles representados pela fotocatalise heterogênea, na qual utilizam-se semicondutores como TiO_2 e ZnO , e pela fotocatalise homogênea que utiliza, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante. Em ambos casos, há necessidade de uma fonte de radiação para inicializar o processo. Na fotocatalise homogênea, uma cisão homolítica do peróxido de hidrogênio ocorre pela absorção de radiação ultravioleta (Equação 1), enquanto que na fotocatalise heterogênea o processo inicia-se pela absorção de radiação de energia maior ou igual ao band gap do semicondutor envolvido (SC). A absorção de energia provoca a promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Equação 2), o que propicia a geração de lacunas (h^+) que, além de atuarem como sítos oxidantes, geram a partir da água radicais hidroxila (Equação 3).



Atualmente, a maior dificuldade que os POAs enfrentam para atingir os níveis de comercialização estão representados pela ampliação de escala, pois sair da escala de bancada, chegar a fase piloto e finalmente industrial, parece ser ainda um grande desafio. Desta forma, muitos estudos de aplicação continuam sendo realizados, principalmente para avaliar a eficiência e o verdadeiro potencial deste tipo de sistemas [5].

O presente trabalho realiza alguns estudos relativo à eficiência destes processos junto à degradação de compostos fenólicos, utilizando-se os processos oxidativos avançados TiO_2 -UV e H_2O_2 -UV. Além da identificação do sistema de melhor eficiência, os trabalhos foram dirigidos no sentido da caracterização dos intermediários de degradação gerados durante o tratamento fotoquímico, bem com a avaliação das toxicidades relativas das espécies.

Parte Experimental

Os reagentes fenol (Reagen), pirogalol (J.T. Baker), hidroquinona (Eastman Kodak), pirocatecol (Fiedel-Haenag), 1,4 benzoquinona (Fluka), isopropanol (Quimex), TiO_2 (Degussa P25) e H_2O_2 30% (Biotec) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Outros reagentes (ácidos, bases, sais e solventes) foram de grau analítico (PA). O tratamento fotoquímico foi conduzido, sob condições previamente otimizadas em reatores fotoquímicos convencionais de 100 e 300 mL de capacidade, equipados com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A otimização correspondente para o sistema

TiO_2 -UV foi 0,25 g.L⁻¹ de seicondutor e pH 4,0 enquanto para o sistema H_2O_2 -UV foi de 1,4 mL de H_2O_2 30% e pH 5,6. A concentração das soluções de fenol foram previamente estabelecidas como 1,0x10⁻³ mol.L⁻¹. Em estudos preliminares utilizou-se um reator irradiado por cima (Figura 1A), utilizando-se uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor de vidro), localizada a uma distância padrão de 10 cm da superfície das amostras. Em estudos mais avançados utilizou-se um reator com irradiação interna (Figura 1B), no qual a lâmpada esta inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo.

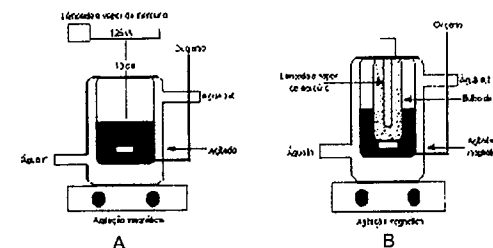


Figura 1. Reatores fotoquímicos utilizados; (A) reator convencional; (B) Reator de irradiação interna

Durante o tratamento fotoquímico, amostras de 10 mL foram coletadas em tempos convenientes, filtradas em membrana (Milipore, 0,45 μm) e submetidas a análise de fenóis totais (realizada segundo método padrão [6], espectroscopia UV-VIS, carbono orgânico total (COT), HPLC, coluna C18 de 5 cm, fase móvel metanol:H₂O 30:70 v/v; vazão 0,6 mL/min), toxicidade aguda (sistema FIA condutimétrico com a bactéria *Escherichia coli*)[8]. A técnica esta fundamentada na inibição do processos respiratório da bactéria, quando a cultura é submetida a um agente estressante. O teor de CO₂ produzido no processo respiratório é determinado condutometricamente, utilizando-se um sistema de análise por injeção em fluxo [8].

Os principais intermediários do processo de degradação fotoquímica de fenol puderam ser identificados cromatograficamente, comparando-se os seus tempos de retenção com os apresentados por compostos padrão, os quais foram selecionados a partir de antecedentes bibliográficos ou em função do conhecimento da natureza química do processo. [7]

Eficiência dos reatores

O níveis de eficiência para a degradação de fenol apresentado para os dois fotoreatores foram comparados em função do rendimento fotônico relativo. Este parâmetro que foi obtido a partir de um sistema actinométrico UO_2^{2+} /oxalato que sugeriu que as quantidades adicionais de fótons geradas pelo fotoreator B em relação ao reator A se traduziram em um aumento de eficiência de degradação como pode ser representado pela tabela 1.

Tabela 1. Comparação de sistemas fotoreatores em função dos rendimentos fotônicos apresentados.

reator	Rendimento fotônico (einstein.L ⁻¹ .min ⁻¹)	Velocidade inicial de degradação de Fenol (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
A	$3,96 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-5}$
B	$3,33 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$

Fotocatálise Heterogênea

O sistema TiO_2/UV (Figura 2) permite uma rápida degradação do substrato em estudo, o que leva a uma completa remoção de fenol em tempos de aproximadamente 150 minutos. Neste sistema puderam ser identificados os intermediários hidroquinona (HQ); pirocatecol (PC) e 1,4 benzoquinona (BQ), sendo que dentre estes a HQ foi gerada em quantidades mais expressivas. É importante salientar que, embora o fenol seja completamente degradado em tempos de reação de aproximadamente 150 min, outros intermediários, como por exemplo HQ e BQ permanecem por bastante mais tempo (Figura 2). Este fato é coerente com os resultados obtidos através dos ensaios de carbono orgânico total e de fenóis totais. As concentrações do Fenol e de seus intermediários fenólicos são apresentadas na forma percentual em relação as concentrações iniciais (no tempo zero), assim como os parâmetros de fenóis totais e carbono orgânico total (TOC).

Interessados em verificar todo o potencial dos processos em estudo e identificar o sistema de melhor eficiência, a avaliação dos aspectos cinéticos da degradação de fenol foi também investigada no reator de irradiação interna (Reator B). As condições experimentais utilizadas nestes estudos foram aquelas otimizadas anteriormente, com exceção de fatores como volume (aumentado para 300 mL) e massa de semicondutores (aumentada para 75 mg), que foram modificadas devido a maior capacidade do reator em questão.

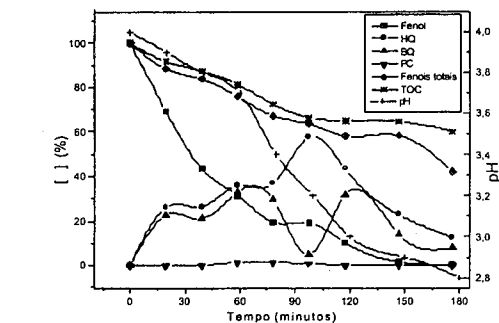


Figura 2. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema TiO_2-UV (Reator A). A concentração percentual é relativa às concentrações das amostras no tempo inicial.

Como neste tipo de reator, o rendimento fotônico (medido em actinômetro UO_2^{2+} /oxalato) corresponde a aproximadamente 10 vezes o valor medido para o reator de irradiação superior (reator A), o que se traduziu numa significativa melhora na eficiência de degradação, visualizada a partir dos índices de mineralização atestados pelas determinações de carbono orgânico total, que resultaram em 80% para o sistema TiO_2-UV em tempos de reação de 120 minutos contra os já avaliados 40% para os ensaios no reator A, figura 3.

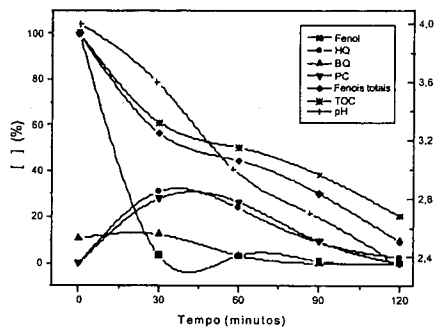


Figura 3. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema TiO_2-UV (Reator B). A concentração percentual é relativa às concentrações das amostras no tempo inicial.

Fotocatálise Homogênea

Um tratamento fotoquímico de Fenol sob condições otimizadas foi também realizado no reator (B) utilizando-se o sistema H_2O_2-UV . As condições do tratamento foram; pH 5,7 e 1,4 mL de H_2O_2 30%.

Os dados cinéticos obtidos para este sistema revelou para o mesmo uma eficiência superior relativa à habilidade na degradação do Fenol chegando a degradá-lo completamente em apenas 15 minutos de fotocatalise e atingindo uma mineralização da ordem de 100% em 2 horas. Neste sistema, somente o intermediário pirocatecol foi observado em quantidades mais expressivas, como descrito na figura 4.

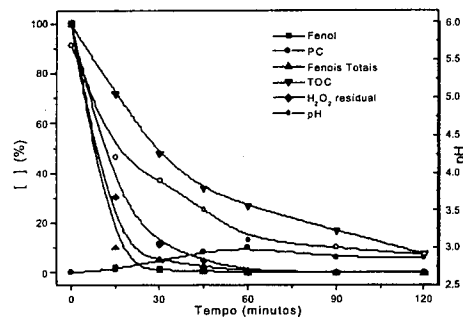


Figura 4. Degradação de fenol e evolução de intermediários no sistema H_2O_2-UV (Reator B). A concentração percentual é relativa às concentrações das amostras no tempo inicial.

A maioria dos intermediários fenólicos é degradada juntamente com o fenol não permitindo nos tempos praticados a identificação de outros intermediários de degradação. Este fato pode ser justificado através de uma análise da tendência da curva de fenóis totais na figura 4, que se aproxima da curva de degradação do fenol. Aqui, como nos testes fundamentados em fotocatalise heterogênea o pH ao longo dos tratamentos tendem a diminuir em função da mineralização de fenol formado CO_2 e pela produção de compostos de caráter ácido, como aldeídos e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular.

Toxicidade Aguda

A toxicidade aguda fundamentada nos ensaios respirométricos da bactéria *Escherichia coli* como microorganismo teste. Os resultados obtidos estão alocados na figura 5., nesta associamos que a toxicidade esta diretamente relacionada ao percentual de inibição.

Observou-se que o H_2O_2 provoca, dependendo dos níveis, relativa toxicidade, muitas vezes superior à da amostra em vias de degradação. Durante o tratamento realizado, o peróxido de hidrogênio é totalmente consumido semente em tempos próximos de 60 minutos (figura 4.), sendo que em períodos anteriores a este, a toxicidade aguda é somente parcialmente relativa aos subprodutos de degradação do fenol e em sua maioria

relativa ao peróxido residual. Na figura 5., estão apresentados os níveis de inibição relativos aos compostos fenólicos, nestes testes foram abstraídos as inibições relativas ao peróxido de hidrogênio residual.

Os ensaios revelaram (figura 5.) que a amostra tratada tem a sua toxicidade aguda reduzida chegando a 7% em 30 minutos de tratamento. Em tempos superiores a estes, quando a concentração dos subprodutos de degradação diminuem e principalmente os níveis de peróxido residual, a toxicidade da amostra seguramente reduz ainda mais.

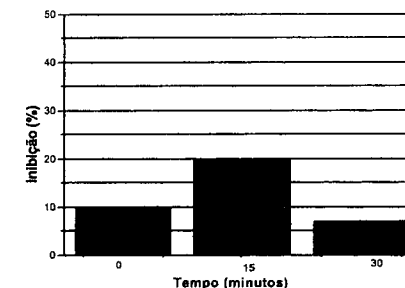


Figura 5. Toxicidade aguda de amostra fenólica no tratamento fotoquímico pelo sistema H_2O_2-UV

Mecanismos de degradação

Os processos oxidativos avançados são, por definição, aqueles em que o radical hidroxila participa como principal agente oxidante. Em função desta característica, torna-se relativamente fácil prever o surgimento de intermediários polihidroxilados durante o decorrer do processo fotoquímico. Complementando os resultados obtidos neste trabalho com antecedentes disponíveis na literatura especializada [7], é possível propor uma rota mecanística como a apresentada na Figura 6. Principalmente baseado nos resultados obtidos junto a fotocatalise heterogênea, que propiciou uma cinética mais lenta e com maiores concentrações de subprodutos de reação, observamos que os intermediários pirocatecol, hidroquinona e benzoquinona (reações 1, 2 e 3) surgem como produto da reação direta entre fenol e radical hidroxila. A formação de benzoquinona a partir da reação entre hidroquinona e lacunas fotogeradas é também possível (reação 6). No entanto, estudos de degradação realizados na presença de sequestrantes de radical hidroxila (álcool isopropílico) evidenciaram uma escassa atividade fotoquímica do sistema, o que permite estimar uma baixa capacidade oxidativa das lacunas. Intermediários como pirogalol (reação 4) 1,2,4-benzenotriol e hidroxibenzoquinona surgem de reações secundárias, derivando finalmente a

outros produtos de degradação, tipicamente ácidos carboxílicos e aldeídos de cadeia curta. O surgimento de ácidos carboxílicos pode ser comprovado pela diminuição progressiva do pH durante o tratamento fotoquímico, antecedente que pode ser confirmado nas Fig. 4, 5 e 6.

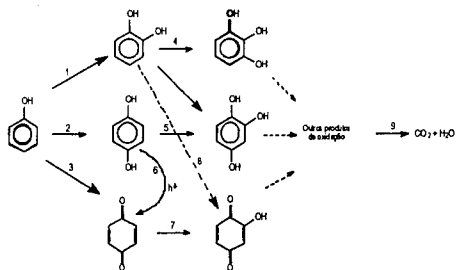


Figura 6. Representação esquemática do mecanismo global de degradação fotoquímica de fenol

Embora diferenças qualitativas e quantitativas tenham sido observadas nos processos fotoquímicos conduzidos na presença de TiO_2 , principalmente em relação ao surgimento de intermediários, é difícil propor alternativas mecanísticas diferenciadas. Em função de todos os antecedentes coletados é possível estimar que os mecanismos de reação são bastante similares, sendo que as diferenças observadas são devidas principalmente a problemas de irreprodutibilidade nas condições experimentais em que o semicondutor foi utilizado.

Conclusões

Os processos oxidativos avançados ou POAs representam uma tecnologia emergente de alto potencial para o tratamento de soluções aquosas de fenol e de seus congêneres.

Dentre os POAs estudados nesse trabalho, o sistema H_2O_2 é considerado como o de melhor eficiência, sendo capaz de mineralizar totalmente o fenol em 30 minutos de tratamento. O conteúdo fenólico na forma dos intermediários característicos do fenol são praticamente mineralizados em paralelo com este, e o peróxido de hidrogênio residual é totalmente eliminado em tempos próximos de 60 minutos.

A amostra tratada, tem sua toxicidade efetivamente reduzida a níveis relativamente baixos justificando a total decomposição das espécies virtualmente tóxicas, inclusive o peróxido de hidrogênio que é decomposto ao longo do tratamento.

Finalmente, a aplicação destes processos a efluentes industriais, como aqueles representados pela indústria papelreira fica subordinado à ampliação de escala, que ainda exigirá muitos estudos.

Agradecimentos

Capes, Departamento de Química-UFPR e LAC-TEC

Referências Bibliográficas

- PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES S. M.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR, M.; REYES, J. e DURÁN N. *Chemosphere*, 1998, 36: 2119-2133.
- HIRVONEN A; TRAPIDO M.; HENTUNEN J; TARHANEN J. *Chemosphere*, 2000, 41: 1211-1218.
- W. Feng; D. Nansheng; H. Helin. *Chemosphere*. 2000, 61,1233-1238.
- MELLÁN H. J. A.; RODRIGUEZ J. M. D.; SUAREZ A; RENDÓN E. T.; CAMPO C. V.; ARANA J.; PEÑA P. *Chemosphere*, 2000, 41, 323-327.
- SERPONE N. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 38, 369-379
- FOLIN, O. & V. CIOCALTEU. *Journal Biol. Chem*, 1972, 73, 627
- KEN-ICHI, O.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA H.; TANAKA M.; ITAYA A. *The Chemical Society of Japan. Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1985, 58, 2015-2022.
- KUNZ, A; *Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico e biológico*, 1999, 1-15



Ozonização Catalítica: Uma Alternativa para a Degradação de Corantes Reativos Utilizados na Indústria Têxtil

Luiz Felipe N. Cavalcanti^{1*}, Rochel M. Lago², Mônica M. D. Leão¹, Willer H. Pos^{1†}

¹ Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) – UFMG, ² Departamento de Química (DQ) – UFMG, *lfn.cavalcanti@c4.com

Resumo - Abstract

Neste trabalho estudou-se o efeito catalítico de metais na degradação de corantes reativos da indústria têxtil através da ozonização. A adição de metais de transição tais como Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} e Mn^{+2} , no processo de ozonização resultou em um grande aumento da remoção de matéria orgânica (Carbono Orgânico Total) e da velocidade de remoção da cor das soluções do corante.

In this work, the catalytic effect of metals on the degradation of textile reactive dyes by ozonation was studied. The addition of transition metals such as Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Cu^{+2} e Mn^{+2} during the ozonation process resulted in a large increase on the organic matter removal (Total Organic Carbon) and on the color removal rate

Introdução

A indústria têxtil do estado de Minas Gerais aparece em 5º lugar como atividade poluidora entre as indústrias mineiras, sendo o principal problema os seus efluentes líquidos, resultantes das etapas de limpeza, tingimento e acabamento.¹

No tingimento são adicionados corantes sob a forma de soluções ou dispersões aquosas, por indução com reativos apropriados ou por controle das condições físicas como temperatura e pressão.¹

Dentre os corantes utilizados destacam-se os da classe dos reativos por serem os mais utilizados no Brasil² e por apresentarem uma baixa fixação nas fibras - tipicamente de 30 a 50 %^{3,4} - sendo assim, responsáveis por aproximadamente 30 % da carga orgânica total das etapas do beneficiamento secundário² e por uma cor bastante acentuada do efluente.

Os processos biológicos, principalmente, o de lodos ativados são os mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis. No entanto, devido à baixa degradabilidade de muitos componentes utilizados no processo têxtil (corantes, detergentes, etc), os tratamentos biológicos têm sido ineficientes na remoção, principalmente, da Demanda

Química de Oxigênio (DQO) e da cor.¹⁻⁴ Nas últimas décadas o ozônio vem sendo investigado para o tratamento de efluentes de difícil degradação por processos biológicos, como é o caso dos efluentes da indústria têxtil. Esse processo apresenta como principais vantagens a geração *in situ* de um oxidante forte e a não produção de resíduos sólidos no seu processo de oxidação.

O ozônio (O_3) é um gás instável, incolor e extremamente tóxico. Seu nome origina-se do grego "ozein" que significa cheirar, devido ao seu odor bastante distintivo.⁵ O ozônio é produzido quando moléculas de oxigênio são dissociadas em átomos de oxigênio e esses, por sua vez, se combinam com outra molécula de O_2 .

Artificialmente o O_3 pode ser produzido por eletrólise, reações fotoquímicas, radioquimicamente e por descarga elétrica. A produção de O_3 por descarga elétrica tem sido o processo mais utilizado na maioria das aplicações comerciais podendo chegar às seguintes concentrações: de 2 a 4 % utilizando-se oxigênio e de 1 a 2 % utilizando-se ar resfriado.⁶

O ozônio é um agente oxidante bastante forte, com potencial de oxidação de 2,07 volts podendo reagir com

[†] Endereço atual: IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas

uma ampla gama de compostos inorgânicos (sulfitos, compostos nitrogenados, ferro, manganês, cianeto e outros) e orgânicos (compostos aromáticos e alifáticos, pesticidas, ácidos húmicos, etc).⁵

Por outro lado, embora o ozônio seja um oxidante forte, ele apresenta algumas limitações tais como: eficiência relativamente baixa da sua oxidação e elevado custo para a sua geração. Portanto, processos que aumentem a eficiência da oxidação por O_3 são de grande importância.

Vários agentes têm sido empregados para melhorar o desempenho das oxidações por ozônio tais como: radiação UV⁶, H_2O_2 ⁷ e catalisadores.⁸ Devido ao custo relativamente alto para a produção de radiação UV e do H_2O_2 , a ozonização catalítica aparece como uma das alternativas mais promissoras, embora tenha sido a menos investigada até o momento.⁸

Recentemente, a ozonização catalisada por metais de transição foi revisada por Legube e Leitner.⁸ A ativação do ozônio vêm sendo analisada para diversos metais (Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ag, Cr) em solução ou através de catalise heterogênea com metais de várias formas (sais ou metais reduzidos, óxidos sólidos, metal suportado ou depositado). Foi demonstrado que esses metais são capazes de aumentar a eficiência do ozônio na remoção de diferentes compostos em meio aquoso. No entanto, as hipóteses dos mecanismos de reação não são, até o momento, conclusivas.

Neste trabalho a ozonização em presença de catalisadores baseados em sais solúveis de metais de transição foi estudada para a degradação de corantes da indústria têxtil.

Experimental

Os estudos foram feitos com o corante Azul Turquesa REM G Extra, da classe dos reativos, na concentração de 25 mg/L.

As medidas de remoção da cor do corante foram feitas no comprimento de onda de 626nm, onde variações do pH na faixa 3-12 não causaram efeito nos valores da absorvância. Essas medidas de UV/Vis foram realizadas em um espectrofotômetro BECKMAN-DU 640.

Foi montado um fotoreator consistindo basicamente de dois sistemas principais: o gerador de ozônio e o tanque de reação, Figura 1.

O sistema gerador de ozônio compreende um cilindro de ar seco (20% O_2 e 80% N_2) e uma unidade geradora de ozônio por descarga elétrica, utilizada em filtros domésticos de purificação de água. A mistura de ar com ozônio, ao entrar no reator, passa por uma placa de vidro sinterizada, permitindo a formação de bolhas que aumentam a superfície de contato gás-líquido. O tanque de reação consiste em um tubo de vidro pirex, revestido externamente por uma tubulação de PVC, com volume interno de 0,45 L.

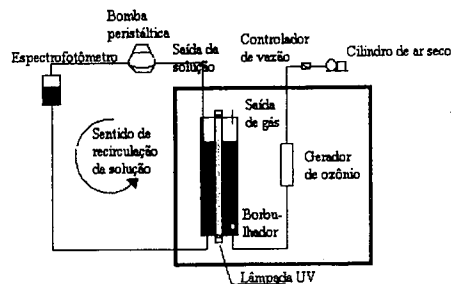


Figura 1. Esquema do fotoreator.

Em um experimento típico, soluções de corantes (250mL) nas concentrações determinadas foram transferidas ao reator para o estudo da eficiência da remoção de cor em processo de batelada. Essa solução foi recirculada de forma ascendente, através de uma bomba peristáltica MASTERFLEX 7518-10, com fluxo constante de 15 mL/min, passando por uma cela UV/Vis que se encontra dentro do espectrofotômetro. Isso permitiu um monitoramento contínuo da remoção de cor e seus respectivos estudos cinéticos. Para o cálculo das constantes de velocidade foi utilizado o método da velocidade inicial. Para o monitoramento da remoção de matéria orgânica, mediu-se o Carbono Orgânico Total (COT) em um aparelho SHIMADZU TOC 5000 A.

Os metais de transição utilizados foram: Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2} e Cu^{+2} na forma dos seus nitratos, e em concentração de 0,32 mmol/L. Para o Fe^{+2} e o Co^{+2} foi verificado o efeito da variação da concentração desses metais na remoção da cor e do COT, tendo sido analisados nas concentrações de: 0,16; 0,32 e 0,60 mmol/L.

Resultados

Nos experimentos realizados no fotoreator foram obtidos tipicamente gráficos de absorvância em 626nm que é função direta da concentração do corante em solução versus tempo de reação (Figura 2).

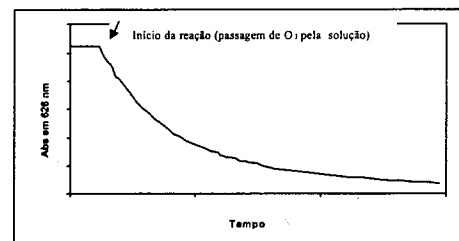


Figura 2. Gráfico típico de absorvância (626nm) da solução do corante em função do tempo de reação.

Observa-se absorvância constante no início do processo e ao iniciar-se a reação (gerador de O_3 é ligado) a absorvância em 626nm diminui acentuadamente indicando a oxidação do corante.

O estudo cinético das reações de remoção da cor do corante mostrou uma dependência de primeira ordem com relação à concentração do corante. As constantes de velocidade k foram obtidas a partir da Figura 2 através de gráficos de $\ln(I/I_0)$ em função do tempo (t), onde I é a concentração do corante no tempo t , I_0 é a concentração do corante no tempo zero. Um gráfico típico está representado na Figura 3.

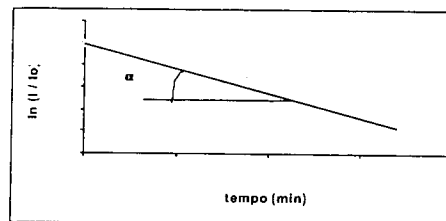


Figura 3. Gráfico típico de cinética de reação de primeira ordem.

Ozonizações realizadas na presença dos metais de transição Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} e Cu^{+2} (concentração de 0,32 mmol/L) mostraram um aumento na constante de velocidade de degradação da cor de 0,1454 (somente O_3) para 0,1607 (com Co^{+2}), 0,1623 (com Cu^{+2}) e 0,1946 min^{-1} (com Fe^{+2}), Figura 4.

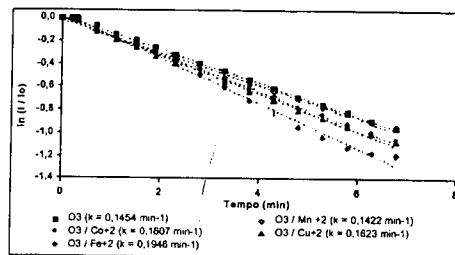


Figura 4. Estudo cinético da ozonização do Corante Azul Turquesa REM G Extra em presença de metais ($C = 0,32$ mmol/L).

Analisando-se a remoção da matéria orgânica (COT) da solução pelo processo de ozonização catalisada por esses metais, observou-se que todos os metais estudados aumentaram significativamente a eficiência do processo. O aumento da remoção do COT foi de 22% (com O_3 puro) para 37, 38, 38, 46 e 59 % respectivamente aos metais Fe^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} e Co^{+2} , Figura 5.

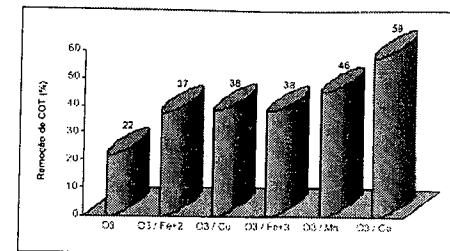


Figura 5. Remoção de COT para o Corante Azul Turquesa REM G Extra, ozônio em presença de metais ($C = 0,32$ mmol/L).

Estudou-se, também, o efeito da concentração de Fe^{+2} e Co^{+2} na eficiência da ozonização. Observa-se através das Figuras 6 e 7 que a velocidade de remoção da cor mostrou um máximo de eficiência em valores de concentração intermediárias, i.e. $[Fe^{+2}] = 0,32$ mmol/L e $[Co^{+2}] = 0,32$ mmol/L. Para valores inferiores ou superiores observa-se uma diminuição na velocidade da reação.

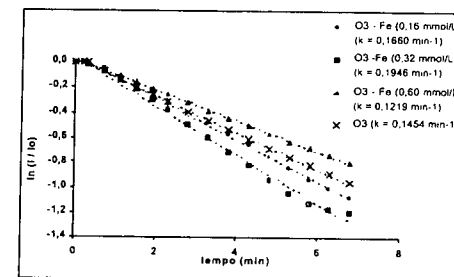


Figura 6. Estudo da cinética de reação para o Corante Azul Turquesa REM G Extra, em função da variação da concentração de Fe^{+2} .

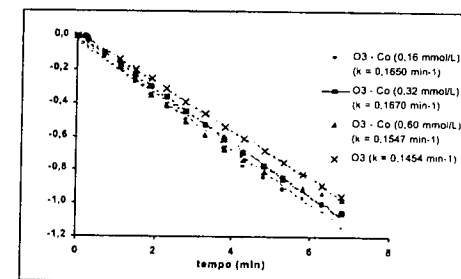


Figura 7. Estudo da cinética de reação, para o Corante Azul Turquesa REM G Extra, em função da variação da concentração de Co^{+2} .

O efeito da concentração de Fe^{+2} e Co^{+2} na remoção de COT está representado na Figura 8. Observou-se uma

maior eficiência para o sistema em presença de Fe^{+2} (43% de remoção de COT) para a concentração de 0,16 mmol/L. Com o cobalto, o melhor resultado (59% de remoção de COT) se deu com a concentração de 0,32 mmol/L.

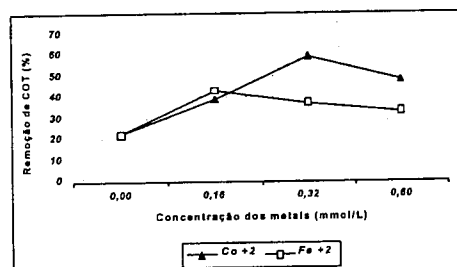
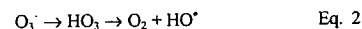
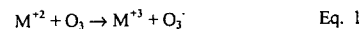


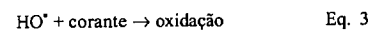
Figura 8. Remoção de COT, para o Corante Azul Turquesa REM G Extra, em função da variação da concentração de Fe^{+2} e Co^{+2} .

Discussão

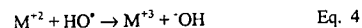
Os resultados obtidos mostram que a adição de sais de metais de transição durante o processo de ozonização aumenta a velocidade de remoção de cor e a remoção de matéria orgânica do meio. Embora o mecanismo de ação catalítica destes metais não esteja claro ainda⁸ algumas possibilidades de ativação de ozônio por estes metais podem ser discutidas. O ozônio em presença de metal pode gerar através dos processos descritos nas Equações 1 e 2, radicais hidroxilas (HO^\bullet).



Estes radicais são agentes oxidantes muito fortes e podem reagir com a molécula do corante levando à sua degradação (Equação 3).



No entanto, se a concentração do metal for muito alta, ocorre a reação do metal com o radical hidroxila, onde o metal é oxidado e o radical hidroxila é consumido (Equação 4), diminuindo, assim, a eficiência do sistema.



Isso explica os dados mostrados na Figura 8, onde a eficiência da remoção de matéria orgânica é máxima em concentrações intermediárias do metal.

Conclusões

A presença de metais de transição aumenta a eficiência do processo de ozonização, levando a um aumento na velocidade de remoção da cor e remoção da matéria orgânica total da solução de corante Azul Turquesa. Os metais Fe^{+2} e Co^{+2} em concentrações intermediárias apresentaram os melhores resultados.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPEMIG, CAPES, CNPq e ao Professor Francisco Barbosa do Laboratório de Limnologia do ICB-UFMG pelas medidas de COT.

Referências Bibliográficas

1. M. M. D. Leão, *O Desenvolvimento tecnológico para controle ambiental na indústria têxtil - malhas do estado de Minas Gerais: relatório final*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.
2. L. I. F. Andrade, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.
3. P. C. Vandevivere; R. Bianchi; W. Verstraete *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1998, 72, 289.
4. W. S. Perkins; W. K. Walsh; I. E. Reed; C. G. Nambodri *Textile Chemist and Colorist* 1995, 28, 31.
5. United States Environmental Protection Agency. *Design Manual - Municipal Wastewater Disinfection*, Washington D.C., 1986.
6. M. Matsui in *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, Ed.; Wiley-Interscience, New York, 1996, 43-60.
7. S. J. Masten; S. H. R. Davies *Environmental Science Technology* 1994, 28, 180.
8. B. Legube; N. K. V. Leitner *Applied Catalysis* 1999, 53, 61.



Estudio del Catalizador $\text{Pd-VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la Reacción de Reducción de NO con CO.

Claudia Neyertz, María A. Volpe* y Carlos Gigola.

Planta Piloto de Ingeniería Química - Camino Carrindanga Km 7, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
* email: mvolpe@criba.edu.ar

Resumo - Abstract

Se estudia el efecto del óxido de transición en la actividad y selectividad del catalizador binario $\text{Pd-VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reacción de reducción de NO con CO. Los resultados obtenidos a distintas velocidades espaciales, como así también a distintas temperaturas, permiten determinar el efecto negativo del vanadio cuando este se encuentra en alto porcentaje. Este comportamiento se adjudica al tipo de especie de vanadio presente que afecta la interacción paladio - óxido de transición.

In this work we study the transition oxide's effect in the $\text{Pd-VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for the activity and selectivity of NO reduction by CO. The results at different space velocities and temperatures let us point the vanadium negative effect at high concentrations of it. This effect was adjudicated to the vanadium specie type present in the catalyst, which affects the paladium-vanadium interaction.

Introducción

La eliminación del NO se lleva a cabo a través de procesos de reducción con agentes como CO, NH_3 , hidrocarburos, etc. En consecuencia, la reacción entre NO y CO es un proceso importante en el control catalítico de los gases de emisión. Por otro lado, la necesidad de abaratar los costos de los catalizadores en uso y mejorar sus propiedades han llevado en los últimos años a estudiar nuevos sistemas. Entre estos estudios surgen los catalizadores de metal noble - óxido de transición soportados.

Existen referencias del estudio de esta reacción en sistemas de Pd-Mo [1,2] y Pd-CeO_x [3,4], donde se observa un efecto promotor de óxido de molibdeno y de cerio. Estos autores adjudican dicho efecto a distintas causas. Schmal y col. postulan en los catalizadores de Pd-Mo un ciclo redox entre las especies soportadas, que aumenta la actividad y la selectividad a N₂ respecto al catalizador de paladio. Por otro lado, Davis y col. adjudican el aumento de la disociación de NO en las muestras de Pd-CeO_x a la interfase metal - óxido de transición.

En este trabajo se estudia la actividad y selectividad del sistema conformado por paladio y óxido de vanadio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en mezcla aproximadamente estequiométrica de NO-CO. Se comparan los resultados obtenidos para los catalizadores binarios con los correspondientes a una muestra monometálica de paladio, con el fin de determinar los efectos de la interacción entre las especies de metal noble y óxido de transición soportadas.

Experimental

Preparación

Los distintos catalizadores binarios (PV) se obtuvieron a partir de la reacción de $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ en tolueno sobre muestras con distintos porcentajes de vanadio soportado.

La fijación del óxido de transición se realizó sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 77 m²/g a partir de soluciones acuosas de NH_4VO_3 (pH = 4) y en tolueno de $\text{V}(\text{AcAc})_3$. El precursor inorgánico permitió obtener una superficie totalmente cubierta de vanadio (PV1), mientras que el compuesto orgánico permite un cubrimiento parcial (PV2). Sólo la

preparación con recarga de V(AcAc)₃ logra aumentar el cubrimiento, obteniéndose así el soporte para PV3. Por otro lado, se preparó en forma semejante un catalizador monometálico de paladio (P). En todos los casos, una vez finalizada la reacción de fijación, se eliminó la solución sobrenadante de precursor, se lavó el sólido con el solvente correspondiente y se calcinó a 400°C.

Por último, se obtuvo el catalizador binario PV1L por medio del contacto de la muestra PV1 oxidada (de alto tenor de vanadio) con una solución de NH₄OH. Este lavado produce sólo la disolución de cristales de vanadio o de especies de este óxido débilmente ligadas al soporte, no así del paladio. En consecuencia, permite estudiar el efecto de dichas especies en la reacción.

Los contenidos de Pd y V fueron determinados por absorción atómica.

Caracterización

Quimisorción de H₂: La cantidad de paladio expuesto se determinó por quimisorción de H₂, empleando el método de doble isotermia. Las experiencias se llevaron a cabo en un equipo volumétrico. Los catalizadores fueron pretratados en H₂ a 300°C y evacuados durante 4 h a igual temperatura y a continuación se midieron las isothermas a 25°C para determinar la cantidad (H/Pd)_{irr}. El paladio expuesto se calculó asumiendo una relación estequiométrica de 1:1.

Test catalítico

El estudio catalítico de las muestras se realizó por medio de la reducción de NO con CO en mezcla aprox. estequiométrica de alrededor de 220ppm NO, 220ppm CO, balance He en muestras reducidas a 300°C por 1/2h. Los catalizadores pretratados fueron purgados en He antes de ser contactados con la mezcla a la temperatura de reacción seleccionada. Los productos de reacción fueron analizados por GC empleando dos columnas Porapak Q, a 40° y -10°C, utilizando He como gas carrier. Las determinaciones de conversión y producción se obtuvieron por medio de la calibración con gases patrones.

Los caudales y las masas de los catalizadores estudiados fueron modificándose con el fin de obtener distintas velocidades espaciales (GHSV: caudal/volumen de muestra). La masa varía entre 180 y 25 mg, mientras que los caudales corresponden a valores entre 60 y 150 cm³/min.

Se realizaron estudios de reacción a temperatura constante de 300°C a distintas GHSV y a altas velocidades espaciales en función de la temperatura. En todos los casos se llegó al estado estacionario. Por último se determinó la actividad específica a bajas conversiones a 200°C.

Resultados y Discusión

Los catalizadores preparados, junto a sus resultados de caracterización se presentan en la Tabla I. Según los porcentajes de vanadio fijado y las referencias bibliográficas [5,6], los catalizadores PV1 (preparado con NH₂VO₄) y PV3 (recarga de V(AcAc)₃) presentan monocapa de vanadio; mientras que PV2 (V(AcAc)₃), submonocapa. Por otro lado, el lavado con solución amoniacal de la muestra PV1 permite la disminución del porcentaje de óxido de transición soportado en PV1L, no afectando al metal noble.

Los altos cubrimientos de vanadio obtenidos permiten asegurar una buena interacción entre las especies de paladio y vanadio, como se determinó en trabajos anteriores [7,8]. En PV1 y PV3, el paladio se encuentra soportado sobre una superficie de especies de vanadio. A cubrimientos menores, PV2, las partículas de paladio se encuentran soportadas tanto sobre especies vanadato (VO_x) como sobre γ-Al₂O₃, presentando así especies de metal noble semejantes a P.

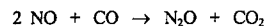
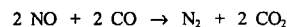
Los resultados de quimisorción de H₂ (Tabla I) determinan la presencia de un porcentaje de paladio expuesto, %Pd_{exp}, semejante en todas muestras.

Tabla I. Porcentajes metálicos y fracción de paladio expuesto de los distintos catalizadores estudiados.

Muestra	%Pd ^a	%V ^a	(H/Pd) _{irr}	%Pd _{exp} ^a
P	0.68	--	0.47	0.32
PV1	0.87	3.1	0.28	0.24
PV1L	0.87	2.2	0.30	0.26
PV2	0.70	0.74	0.31	0.22
PV3	0.93	2.5	0.27	0.25

^a expresado como g en 100g de catalizador

La conversión de NO (X NO) y la selectividad a N₂ (S N₂) a distintas GHSV a 300°C se presentan en la Figura I y II respectivamente. Cabe considerar que las reacciones globales involucradas son



Los resultados obtenidos para el catalizador P muestran una disminución de la X NO con el aumento de la GHSV, mientras que la S N₂ se mantiene aproximadamente

constante. En cuanto a las muestras binarias, PV, la variación de la X NO y S N₂ de la GHSV demuestran un comportamiento distinto a P debido al efecto de la interacción paladio - vanadio. Se descarta que el efecto en la reacción se deba solamente a la cantidad de paladio superficial, debido a que los %Pd_{exp} son semejantes. Dentro de los catalizadores PV, la muestra PV2 presenta una menor disminución de la X NO que PV1, indicando una situación más favorable a tenores menores a monocapa.

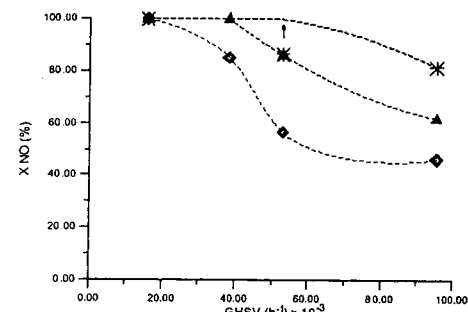


Figura I. Conversión de NO a 300°C en función del GHSV para los catalizadores reducidos P1 (*), PV1 (◊) y PV2(Δ).

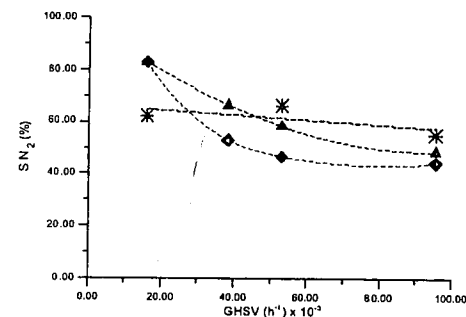


Figura II. Selectividad a N₂ a 300°C en función del GHSV para los catalizadores reducidos P1 (*), PV1 (◊) y PV2(Δ).

Los resultados de selectividad (Figura II) muestran la presencia de un efecto promotor del vanadio que aumenta la S N₂ a bajas GHSV, semejante al observado por Schmal [1,2] y Davis [3,4]. Se puede suponer que la interacción paladio - óxido de transición facilita la reacción de N₂O con CO a bajas GHSV. Este efecto promotor disminuye a altas GHSV, donde las S N₂ a pasan a ser similares al paladio.

En la Figura III, se presenta la variación de la conversión de NO con la temperatura de reacción a altas GHSV (95500 h⁻¹) para catalizadores reducidos. A bajas temperaturas, se determina una gran diferencia de X NO de las muestras PV respecto al catalizador monometálico P, que se incrementa de acuerdo al tenor de vanadio presente. Esta diferencia disminuye a medida que la temperatura aumenta, llegando a ser la X NO de P ≈ PV1L ≈ PV2 a 450°C. La muestra PV1, de alto tenor de vanadio, es el catalizador de menor actividad mientras que PV1L produce valores de X NO semejantes a P. Esto indica que a altos cubrimientos se presentan especies que ejercen un efecto negativo en la reacción de reducción del NO. Por otro lado, la mayor X NO en PV1L respecto a PV2 (de menor %V) indica que el tipo de especie presente es un factor importante en la actividad del catalizador. En resumen, el porcentaje de óxido de transición y el tipo de especie presente (determinado por el precursor utilizado para su fijación o el lavado con NH₄OH) modifica la interacción paladio - vanadio influyendo en la actividad del catalizador en la reacción de reducción de NO con CO.

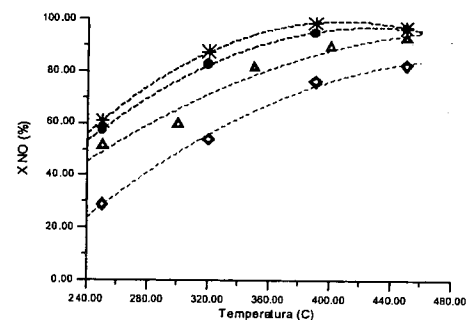


Figura III. Conversión de NO en función de la temperatura para los catalizadores reducidos P1 (*), PV1 (◊), PV1L (●) y PV2(Δ) a GHSV de 95500 h⁻¹.

Si bien las X NO se ven ampliamente modificadas con la temperatura y el tenor de vanadio, esto no ocurre en las S N₂ (Figura IV). Existe un leve aumento de la misma para P, PV1L y PV2, manteniéndose constante para PV1. Esto corrobora el efecto negativo de ciertas especies de vanadio presentes a altos tenores, como por ejemplo V₂O₅. Cabe destacar, que a esta GHSV (95500 h⁻¹) todos los catalizadores podrían tener un mismo aumento de la reacción entre N₂O y CO, tal que influye de igual forma en la S N₂.

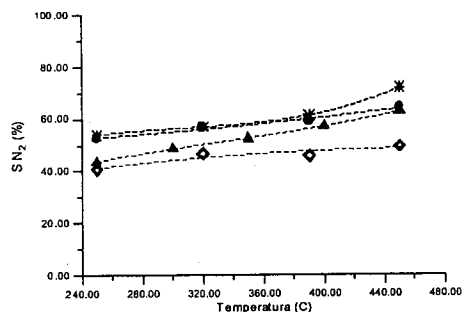


Figura IV. Selectividad a N₂ en función de la temperatura a GHSV de 95500 h⁻¹ para P1 (*), PV1 (◇), PV1L (●) y PV2(▲) reducidos.

La actividad específica de los distintos catalizadores se compara en la Tabla II donde los valores de TOF de las distintas muestras corresponden a conversiones menores al 20%. Para lograr esta condición se debió aumentar la velocidad espacial a 136400 h⁻¹ y disminuir la temperatura de reacción a 200°C.

Tabla II. Valores de TOF* de NO a 200°C y GHSV de 136400 h⁻¹ para las distintas muestras reducidas.

Catalizador	TOF NO x10 ³
P	6.09
PV1	0.58
PV1L	4.38
PV2	6.68
PV3	5.05

* moles de reactivo consumido por mol de Pd superficial por segundo.

Los valores de TOF se expresan como moles de reactivo consumido por mol de paladio superficial por unidad de tiempo. Si bien es difícil discernir cual es el sitio activo en la reacción de reducción de NO, estos valores se calculan asumiendo que el paladio expuesto es el mejor indicador de los mismos para la reacción NO - CO y que el óxido de transición sólo cumple un papel promotor [1]. Este cálculo implica aceptar que el paladio expuesto en condiciones de reacción es igual al determinado en quimisorción de H₂.

La relación de los TOF de NO obtenidos en función del porcentaje de vanadio soportado (Figura V) presenta una tendencia tipo volcán, con un máximo en PV2. A medida que el porcentaje de vanadio aumenta el TOF disminuye, indicando la existencia de un tenor máximo (aprox. 1.5%) a partir del cual el efecto del óxido de transición pasa a ser negativo. El efecto negativo se adjudica a la presencia de una especie de vanadio a altos tenores, semejante a V₂O₅ u oligómero, cuya interacción con el paladio afecta la actividad.

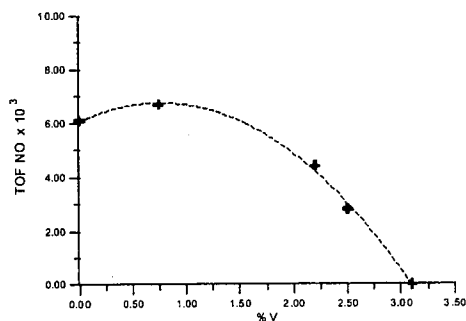


Figura V. TOF de NO a 200°C y GHSV de 136400 h⁻¹ para catalizadores reducidos con distinto tenor de vanadio.

Estos resultados indican efectos positivos del vanadio en términos de X NO o S N₂ que dependen de las condiciones de reacción, pero siempre a tenores de vanadio menores a monocapa.

Conclusiones

Es importante remarcar que en los catalizadores Pd-VO_x/γ-Al₂O₃ existe un efecto promotor del vanadio en la reacción de reducción de NO con CO pero sólo en determinadas concentraciones, influyendo también el precursor empleado. Dichos factores afectan el tipo de

especie de óxido de transición soportado y en consecuencia, la interacción paladio - vanadio.

La presencia de vanadio produce un marcado efecto positivo en la reacción a bajas velocidades espaciales. En estas condiciones, se observa mayor conversión de NO y selectividad a N₂. Sin embargo, a medida que aumenta la velocidad espacial este efecto promotor disminuye. Debido a la complejidad del sistema (en cuanto a estados de agregación de las especies de vanadio y los estados de oxidación de las distintas especies) resulta difícil explicar el mecanismo involucrado que genera los resultados obtenidos. Sin embargo, se adjudica este efecto a la interacción entre las especies de paladio y vanadio.

Los resultados de TOF a altas GHSV y bajas conversiones, corroboran que a altos porcentajes de vanadio las especies presentes del mismo ejercen un efecto negativo sobre la reducción de NO.

Referencias Bibliográficas

1. M. Schmal; M.A.S. Baldanza; M.A. Vannice; *J. Catal.* **1999**, *185*, 138.
2. M.A.S. Baldanza; L.F. de Mello; A. Vannice; F.B. Noronha; M. Schmal; *J. Catal.* **2000**, *192*, 64.
3. J.H. Holles; M.A. Switzer; R. Davis; *J. Catal.* **2000**, *190*, 247.
4. J.H. Holles; R.J. Davis; T.M. Murray; J.M. Howe; *J. Catal.* **2000**, *195*, 193.
5. G. Meunier; B. Mocaer; S. Kasztelan; L.R. Le Coustumer; J. Grimblot; J.P. Bonnelle; *App. Catal.* **1986**, *21*, 329.
6. A.W. Stobbe-Kreemers; G.C. van Leerdam; J.P. Jacobs; H.H. Brongersma; J. Scholten; *J. Catal.* **1995**, *152*, 130.
7. Claudia Neyertz; María A. Volpe; Carlos Gigola; en X Jornadas Argentinas de Catálisis, Buenos Aires, Argentina, 1997, 277.
8. Claudia Neyertz; María A. Volpe; Carlos Gigola; *Catal. Today* **2000**, *57*, 255.

Reação NO + CO empregando catalisadores Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃

Mônica Antunes Pereira da Silva¹ e Martin Schmal^{1,2}

¹ Escola de Química/UFRJ, Ilha do Fundão, C.P. 68542, 21949-900, Rio de Janeiro, Brasil,
² NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro,
 e-mail: schmal@peq.coppe.ufrj

Resumo - Abstract

Este trabalho apresenta um estudo sobre a interação entre platina e óxido de molibdênio nos catalisadores Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃. Duas técnicas de caracterização foram utilizadas: análise termogravimétrica e dessorção de H₂ e NO a temperatura programada. Os resultados das análises termogravimétricas bem como os de dessorção de hidrogênio indicam a formação de bronze para catalisadores com teor de Mo ≥ 14%. Os dados de dessorção de NO indicam que o Mo é o principal responsável pela seletividade em N₂. A atividade dos catalisadores foi avaliada através da redução de NO com CO. Observou-se a existência de uma sinergia entre a Pt e Mo. Foi sugerido que a Pt exerce a função de manter as partículas de Mo em sua forma mais ativa.

This work presents a study about the interaction between platinum and molybdenum oxide for Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃ catalysts. Two characterization techniques were used: thermal analysis and NO and H₂ desorption at programmed temperature. The results of thermal analysis as well as those of hydrogen desorption suggest bronze formation for catalysts with Mo ≥ 14% wt. The NO desorption data show that Mo is the main responsible for the N₂ selectivity. The activity of the catalysts was evaluated through reduction of nitric oxide by carbon monoxide. A synergic behavior was observed between Pt and Mo. It was suggested that Pt was responsible for maintaining Mo in its more active form.

Introdução

Os catalisadores automotivos apresentam em sua composição metais nobres, como Rh, Pt e Pd, suportados em material cerâmico. Os metais nobres são responsáveis pela eliminação de CO, de hidrocarbonetos e na redução de NO_x. Vários estudos tem sido feitos visando a diminuição e até mesmo a substituição do Rh, que é caro e escasso, por outros metais de transição. Uma das alternativas propostas na literatura seria a associação de óxido de molibdênio a metais nobres (Pt-Pd) [1-3]. Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do teor de molibdênio no catalisador de Pt/γ-Al₂O₃ sobre as interações entre platina e óxido de molibdênio em catalisadores suportados em γ-alumina. Para isto foram utilizadas como técnicas de caracterização a análise termogravimétrica e termodesorção de H₂ e NO com programação de temperatura. A atividade catalítica foi avaliada frente a redução de NO com CO.

Experimental

Os catalisadores Pt-yMo/γ-Al₂O₃ foram preparados através de impregnações úmidas sucessivas como

descrito em trabalhos anteriores [4-6]. Os catalisadores preparados foram designados por, xPt/yMo, onde x (1%) e y (2-20 %), representam as concentrações p/p de Pt e Mo, respectivamente.

Os experimentos foram realizados em uma termo-balança Rigaku modelo TG 8110. O gás de purga utilizado foi uma mistura de 30 mL/min de N₂ e 10 mL/min de H₂ e a taxa de aquecimento de 10K/min até o patamar de 1473K. O material de referência foi a α-alumina.

As análises de dessorção a temperatura programada foram realizadas em um equipamento TPD/TPR 2900 da MICROMERITICS acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo (Balzers, modelo PRISMA-QMS 200). Antes das análises, era realizada a secagem das amostras através da passagem de uma corrente de He (30cm³/min) a 423 K, por uma hora. Após resfriamento a temperatura ambiente, os catalisadores eram reduzidos sob fluxo de H₂ (60cm³/min) a 773 K, por 2 h (10K/min), seguido de purga com He para retirada total do H₂. A adsorção de NO foi realizada a temperatura ambiente sob fluxo de 1% NO/He durante 30 minutos, respectivamente. O reator foi aquecido até 823K, a uma taxa de 20K/min, e mantido nesta temperatura por 1 h. No caso da TPD de H₂,

a quimissorção de hidrogênio foi realizada pelo método frontal. O reator foi aquecido até 773 K e as demais condições foram idênticas as da TPD de NO.

A redução de NO por CO (razão CO/NO=1,67) foi realizada sob fluxo contínuo utilizando uma velocidade espacial de aproximadamente 70000 h⁻¹. As amostras foram previamente secas e reduzidas sob fluxo de H₂ puro (30mL/min) a 773 K por 2 h, seguindo-se purga sob fluxo de He na temperatura de redução, durante 30 min. Os testes foram realizados a 573 K tendo-se quantificado os efeitos da presença de vapor d'água (10% molar) na performance dos catalisadores.

Resultados e Discussão

Análises de TG/ATD

Na Figura I estão ilustrados os perfis obtidos nas análises termogravimétricas dos catalisadores.

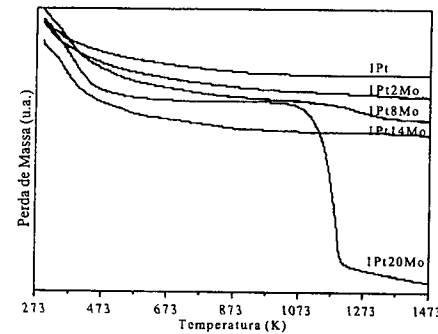


Figura I. Análise termogravimétrica dos catalisadores.

Os resultados apresentados na Figura I indicam uma contínua perda de massa para os catalisadores, que está relacionada com a redução da platina e do molibdênio. Pode-se observar um decréscimo de massa para todos os sólidos até 373 K que foi associado a perda de umidade. Observou-se que para os catalisadores 1Pt14Mo e 1Pt20Mo, a partir de 853K e 573 K respectivamente, não houve perda de massa aparente. Nestes catalisadores com alto teor de molibdênio, a redução do Mo ocorre mais facilmente. Sugere-se que para tais catalisadores a perda de massa provocada pela redução seja compensada pela formação de espécies de H₂MoO₃ de acordo com a literatura [6,7]. Pode-se ainda constatar para o catalisador 1Pt20Mo uma enorme perda de massa que está relacionada à volatilização do molibdênio [3].

Na Figura II estão apresentados os perfis de análise térmica diferencial dos catalisadores. Com exceção do catalisador 1Pt20Mo, os demais apresentaram um pico endotérmico que pode estar relacionado com a perda de

umidade e com a redução de Mo e Pt. Para o catalisador 1Pt20Mo observou-se um pico exotérmico, que supõe-se estar relacionado com a formação da espécie H₂MoO₃.

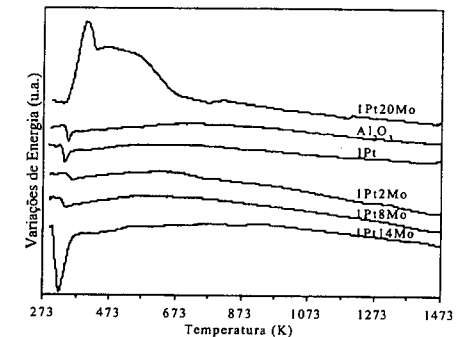


Figura II. Análise termodiferencial dos catalisadores.

TPD de H₂

Os perfis de dessorção de H₂ obtidos nas análises de TPD estão apresentados na Figura III.

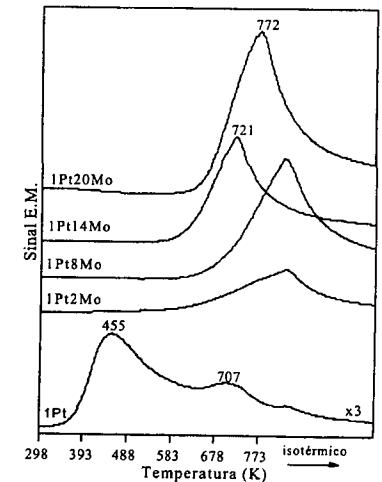


Figura III. Perfis de dessorção de H₂ dos catalisadores.

Para o catalisador 1Pt observa-se a existência de três regiões de dessorção de H₂. A primeira região com um máximo em torno de 455 K, a segunda com um máximo em torno de 707K e a terceira com um máximo em 773K, na região isotérmica.

Dados publicados de TPD de H₂ com Pt/zeólita e Pt/alumina indicam a existência de três picos de dessorção de hidrogênio [8-10]. Um ou mais picos de dessorção de H₂ a baixa temperatura (423K) são atribuídos a hidrogênio adsorvido na superfície de partículas metálicas, enquanto que picos em temperaturas mais elevadas (473-773K) são interpretados por vários autores como "spillover" de hidrogênio, hidrogênio fortemente quimissorvido, hidrogênio em sub-camadas de platina, ou pela oxidação de metais reduzidos por prótons do suporte.

Kramer e Andre [11] investigando esta espécie de H₂ em catalisadores a base de Pt ou Ni, provaram a existência do fenômeno de "spillover" de H₂. A existência de hidrogênio fortemente retido em catalisadores de Pt/Al₂O₃ após redução a temperatura elevada foi novamente destacada por Rochefort et al. [12]. Os autores atribuíram a existência de um pico de dessorção em torno de 773 K a hidrogênio fortemente ligado com partículas de platina bem pequenas, presente apenas em catalisadores bem dispersos. Nem mesmo a purga com argônio na temperatura final seria capaz de romper esta ligação, apenas destruída por alguma titulação com oxigênio realizada antes da TPD, logo após a etapa de redução.

Os catalisadores bimetalicos apresentaram apenas um pico de dessorção de H₂ em alta temperatura, o que indica uma forte interação entre o H₂ e os sítios ativos. A presença de apenas um pico de dessorção nos catalisadores bimetalicos pode ser explicada pela diminuição do número sítios de ligação, ocasionada pela diminuição da dispersão.

Segundo Hoang-Van e Zegaoui [7] catalisadores Pt/MoO₃, quando em presença de H₂, podem formar bronzes H_xMoO₃ devido ao "spillover" de hidrogênio. Para quantificar a composição do bronze formado (H_xMoO₃), os autores realizaram medidas de volumétricas de consumo de H₂, admitindo que estes bronzes são as únicas espécies formadas. Através dos resultados os autores verificaram que a composição do bronze está relacionada com a temperatura de redução empregada.

Na Tabela I está ilustrada a quantidade de hidrogênio dessorvido para os catalisadores testados.

Verifica-se através da Tabela I que a quantidade de H₂ dessorvido aumenta com o aumento do teor de Mo para catalisadores com Mo ≤ 14%. Para o catalisador 1Pt20Mo observou-se uma quantidade de H₂ dessorvido menor que no 1Pt14Mo. Este resultado pode ser explicado pela formação de bronze (H_xMoO₃), o que tornaria mais difícil a dessorção de H₂. Para verificarmos a origem desse hidrogênio dessorvido realizou-se um novo experimento com o catalisador 1Pt20Mo (branco). O procedimento empregado foi similar ao da TPD, no entanto não realizou-se a quimissorção de H₂.

Tabela I: Quantidade de hidrogênio dessorvido na TPD.

Catalisador	H ₂ dessorvido (μmol/gcat)
1Pt	2,1
1Pt2Mo	19,6
1Pt8Mo	32,4
1Pt14Mo	44,8
1Pt20Mo	12,8

Na Tabela II encontram-se a quantidade de H₂ dessorvida neste teste em branco e o valor obtido durante a TPD de H₂.

Tabela II: Quantidade de hidrogênio dessorvido para o catalisador 1Pt20Mo.

Catalisador	H ₂ dessorvido(μmol/gcat)
1Pt20Mo branco	12,1
1Pt20Mo	12,4

Pode-se observar que as quantidades de H₂ dessorvidas nos dois experimentos são similares. Esses resultados comprovam que a formação de bronze ocorre durante a etapa de redução.

TPD de NO

Os perfis de TPD de NO para o catalisador 1Pt estão ilustrados na Figura IV.

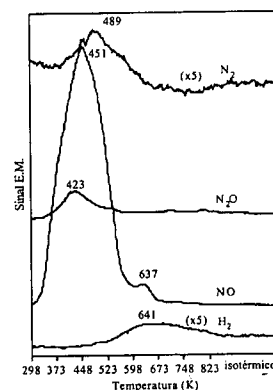
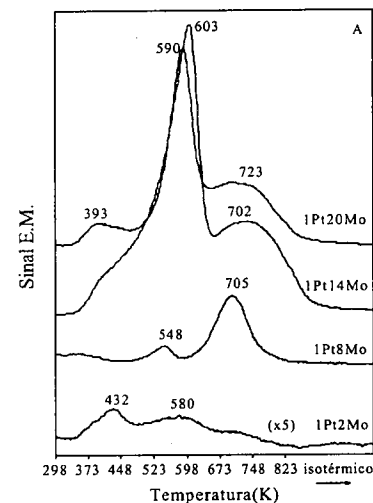


Figura IV. Perfis de TPD de NO do catalisador 1Pt. Analisando a Figura IV, observa-se que o catalisador 1Pt apresenta picos significativos de dessorção de NO a

451 e 637 K, um pico de dessorção de N₂O a 423K e um pequeno pico de dessorção de N₂. Na Figura VA estão ilustrados os perfis de dessorção de N₂ para os catalisadores bimetalicos. Pode-se observar que um aumento do teor de Mo aumenta a quantidade de N₂ dessorvida. Estes resultados sugerem que o molibdênio é



o responsável pelo aumento da dissociação de NO em N₂. Schmal et al. [11] realizando TPD de NO com catalisador 20% p/p de Mo/Al₂O₃ observaram apenas os picos de formação de N₂ e N₂O, confirmando a capacidade do Mo de favorecer a dissociação do NO.

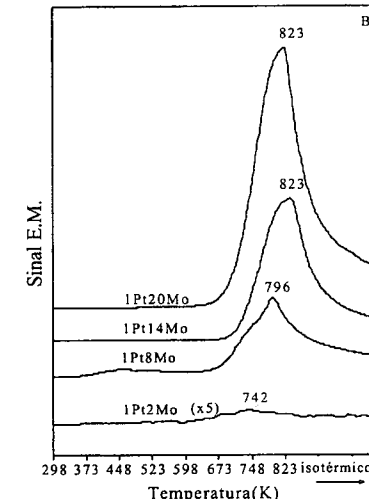


Figura V. Perfis de dessorção N₂ (A) e H₂ (B) dos catalisadores Pt-MoO₃/γ-Al₂O₃.

Os perfis de dessorção de H₂ estão apresentados na Figura VB. Todos os catalisadores apresentam picos a temperatura elevada, sendo que a quantidade de hidrogênio dessorvido aumenta em função do teor de Mo. Estes resultados corroboram a hipótese de formação de bronze para os catalisadores com teor de Mo ≥ 14%, já verificada através de TG/ATD, TPD de H₂ e de CO [6].

Na Tabela III são apresentados os valores relativos a distribuição dos compostos nitrogenados calculados a partir dos perfis de TPD de NO dos catalisadores testados. Pode-se verificar que a seletividade em N₂ aumenta com o aumento do teor de Mo nos catalisadores.

Para os catalisadores 1Pt8Mo, 1Pt14Mo e 1Pt20Mo verifica-se a dessorção significativa de H₂. Segundo alguns pesquisadores [6, 7] em catalisadores Pt-MoO₃ ocorre a formação de bronze (H_xMoO₃) durante a etapa de redução. Estes resultados corroboram os perfis das análises TG/ATD, de TPD de H₂ que indicam a formação de bronze nos catalisadores testados com alto teor de molibdênio.

Tabela III: Distribuição (%) dos compostos nitrogenados.

Catalisador	NO (%)	N ₂ O (%)	N ₂ (%)
1Pt	95,3	2,5	2,2
1Pt2Mo	95,8	1,0	3,2
1Pt8Mo	27,5	4,6	67,9
1Pt14Mo	12,2	2,9	84,9
1Pt20Mo	19,3	7,5	73,2

Vários trabalhos na literatura [13-15] utilizando catalisadores de Pd suportados em óxidos (MoO₃, CeO₂, La₂O₃) sugerem que o NO ao se adsorver nestes óxidos reduzidos reoxidaria-os, formando N₂. Este mesmo modelo pode ser utilizado para explicar o comportamento dos catalisadores empregados neste trabalho. Durante a etapa de redução, a platina favorecerá a redução do óxido de molibdênio, aumentando assim a disponibilidade de sítios de molibdênio para a adsorção de NO.

Os resultados obtidos para conversão de NO e seletividade em N₂ a 573 K estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV: Conversão de NO e Seletividade em N₂ dos catalisadores a 573 K.

Catalisador	sem H ₂ O		com H ₂ O		após H ₂ O	
	X _{NO}	Sel. N ₂ (%)	X _{NO}	Sel. N ₂ (%)	X _{NO}	Sel. N ₂ (%)
1Pt	2,7	28	52,9	64	19	48
1Pt8Mo	6,2	31	47,5	90	12,4	61
1Pt20Mo	5,5	12	44,6	100	12,1	0

Os produtos detectados por cromatografia gasosa foram N₂, N₂O e CO₂. O efeito catalítico da Pt sobre a reação entre CO e NO tem sido explicado em termos de mecanismo onde o NO adsorvido se dissocia formando nitrogênio e oxigênio [16]. No caso do catalisador 1Pt observa-se uma seletividade em N₂ igual a 28 %. Na presença de vapor d'água haveria provavelmente formação de sítios Pt⁺(OH) que produziriam mais N₂ e N₂O [17]. Além disso, a presença da água favoreceria a eliminação de cloro residual proveniente do sal precursor de platina, modificando a superfície catalítica e provocando um aumento da atividade e da seletividade em N₂ do catalisador. Após a supressão da água a quantidade de sítios Pt⁺(OH) diminuiria provocando uma queda na atividade e na seletividade em N₂.

No caso dos catalisadores bimetalicos observa-se que as conversões são praticamente idênticas e independem do teor de Mo. No entanto, o catalisador 1Pt8Mo é mais seletivo para a formação de N₂ e esta seletividade se mantém elevada mesmo após a supressão de vapor d'água.

Resultados similares foram obtidos por Gandhi et al. [3]. Os autores verificaram que a adição de Mo em catalisadores aumentava a conversão de NO bem como a seletividade em N₂.

No caso dos catalisadores bimetalicos, os resultados sugerem a existência de pelo menos três tipos de sítios: Pt⁰, Mo⁺⁶ e sítios PtMo⁺⁶ formados na interface platina-molibdênio parcialmente reduzido. O efeito promotor do Mo pode estar relacionado a um mecanismo em que o NO se adsorveria preferencialmente sobre sítios de Mo parcialmente reduzidos formando N₂. O CO se adsorveria predominantemente na platina formando CO₂. Esses catalisadores apresentam valores de dispersão bem menores que o catalisador 1Pt [6]. Isto foi explicado através do recobrimento da Pt por óxidos de Mo parcialmente reduzidos [6,18,19]. A adição de vapor d'água diminuiria o recobrimento dos sítios de platina aumentando assim o número de sítios de Pt e Pt-Mo⁺⁶ que

seriam seletivos para a formação de N₂. Para o catalisador 1Pt8Mo, após a supressão do vapor restariam mais sítios Pt-Mo⁶ e Pt responsáveis pelo comportamento do catalisador. Já para o catalisador 1Pt20Mo, a supressão da água tornou o catalisador não seletivo em N₂. Vale a pena ressaltar que para esse teor de Mo 20% foi constatada a presença de espécies de MoO₃ [6] e, conforme verificado por outras técnicas, de H₂MoO₄, também. Pode-se interpretar os resultados de desempenho catalítico em termos das condições reacionais que teriam modificado sensivelmente as características superficiais dos catalisadores testados alterando as espécies de sítios ativos bem como sua acessibilidade.

Conclusões

Os perfis das análises termogravimétricas bem como de dessorção de hidrogênio indicam a formação de bronze para os catalisadores com teor de Mo ≥ 14%.

As medidas de TPD de NO indicam que o Mo é o principal responsável pela seletividade em N₂ dos catalisadores bimetalicos (Mo ≥ 8%). A partir dos perfis de TPD de NO pode-se confirmar ainda a formação de bronze (H₂MoO₄) para catalisadores com elevado teor de Mo, o que já havia sido verificado através de outras técnicas de caracterização. Os resultados obtidos na reação de redução NO + CO sugerem a existência de uma sinergia entre a Pt e Mo, na qual a platina exerce a função de manter as partículas desse elemento, em sua forma mais ativa. A presença de molibdênio é a principal responsável pela seletividade em N₂. Observou-se uma mudança significativa das propriedades superficiais catalíticas na reação de NO + CO em função das condições empregadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. I. Halasz; A. Brenner; M. Shelef; K. Y. Simon Ng, *Applied Catalysis A* **1992**, *82*, 51.
2. I. Halasz; A. Brenner; M. Shelef *Applied Catalysis B* **1993**, *2*, 131.
3. H. S. Gandhi; H. C. Yao; H.K. Stepien, "Catalysis Under Transient Conditions", ACS Symposium Series, 1982, No. 178, 143.
4. M. A. P. Silva; R. A. M. Vieira; M. Schmal in *Actas do XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, Córdoba, Argentina, 1996*, Vol. 2, 1073.
5. M. A. S. Baldanza; G. S. Amorin; M. A. P. Silva; M. Schmal in *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catalise, Nova Friburgo-RJ, 1995*, Vol. 1, 212.
6. M. A. P. Silva; R. A. M. Vieira; M. Schmal *Applied Catalysis A* **2000**, *190*, 170.
7. C. Hoang-Van; O. Zegaoui *Applied Catalysis A* **1995**, *130*, 89.

8. J.T. Miller; B. L. Meyers; F.S. Modica; G. S. Lane; M. Vaarkamp; D. C. Koningsberger *J. Catal.* **1993**, *143*, 395.
9. J.T. Miller; B. L. Meyers; M. K. Barr; F.S. Modica; D. C. Koningsberger *J. Catal.* **1996**, *159*, 41.
10. M. Vaarkamp; J. T. Miller; F.S. Modica; D. C. Koningsberger *J. Catal.* **1996**, *163*, 294.
11. Kramer; M. Andre *J. Catal.* **1979**, *58*, 287.
12. A. Rochefort; F. Le Peltier; J. P. Boitiaux *J. Catal.* **1992**, 138.
13. M. Schmal; M. A. S. Baldanza; M. Albert Vannice *J. Catal.* **1999**, 185 138.
14. H. Cordatos; R.J. Gorte *J. Catal.* **1996**, *159*, 112.
15. M. Valden; R. L. Keiski; N. Xiang; J. Pere; J. Aaltonen; M. Pessa; T. Maunula; A. Savimaki; A. Lahti; M. Harkonen, *J. Catal.* **1996**, *161*, 614.
16. E.W. Scharpf; J. B. Benziger, *J. Catal.* **1991**, *136*, 342.
17. M. Schmal; D. A. G. Aranda; F. B. Noronha; A. L. Guimarães; R. DS. Monteiro *Catalysis Letters* **2000**, *64*, 163.
18. G. Leclercq; A. El. Gharbi; L. Gengembre, T. Romero; L. Leclercq; S. Pietrzyk *J. Catal.* **1994**, *148*, 550.
19. S. H. Choi; J. S Lee *J. Catal.* **1997**, *167*, 364.



Papel do Níquel na Oxidação do Etanol em Catalisadores Modelo e Comerciais.

Fábio B. Noronha*, Marcelo C. Durão, Paulo R.S. Medeiros, Lucia G. Appel

Laboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82 / sala 503, CEP 20081-310, Centro, Rio de Janeiro, Brasil.

e-mail: appel@uol.com.br, bellot@int.gov.br

Resumo - Abstract

Este trabalho estudou o papel do óxido de níquel no comportamento catalítico de diferentes catalisadores modelo e de um catalisador automotivo comercial na reação de oxidação do etanol. Os catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂/Al₂O₃ e a mistura física Pd/Al₂O₃ + NiO/Al₂O₃ exibem a mesma atividade catalítica, enquanto que os catalisadores NiO/Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃ não apresentaram atividade na mesma faixa de temperatura. Por outro lado, os catalisadores à base de níquel: Pd/NiO/Al₂O₃, Pd/NiO/CeO₂/Al₂O₃ e comercial foram menos ativos que o Pd/Al₂O₃. Medidas de espectroscopia na região do infravermelho de etanol adsorvido no catalisador Pd/Al₂O₃ revelaram a presença de bandas em 1413 e 1652 cm⁻¹, atribuídas às vibrações simétricas e antissimétricas de carboxilatos ponteados. Estas bandas características do Pd, apresentam baixa intensidade nos catalisadores à base de níquel. Estes resultados sugerem que a adição do níquel levou a um recobrimento da superfície do paládio, o que provocaria a queda de atividade. Além disto, o catalisador comercial poderia ser melhor representado pelos catalisadores modelo contendo o paládio e o níquel impregnados na mesma alumina e não por uma mistura física.

It was studied the role of the nickel oxide on the ethanol oxidation reaction over different model catalysts and commercial catalyst. The Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ + NiO/Al₂O₃ physical mixture showed the same catalytic activity whereas the NiO/Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃ catalysts were not active at this temperature range. The nickel based catalysts Pd/NiO/Al₂O₃, Pd/NiO/CeO₂/Al₂O₃ and commercial were less active than Pd/Al₂O₃. Infrared spectroscopy measurements after ethanol oxidation on Pd/Al₂O₃ catalyst revealed the presence of bands at 1413 e 1652 cm⁻¹, which were attributed to the asymmetric and symmetric stretching of acetate species. These bands were characteristics of palladium and presented a very low intensity on based nickel catalysts. These results suggest that the addition of nickel led to a palladium surface coverage, which could be responsible by the reduction of the catalyst activity. Furthermore, the commercial catalyst could be better represented by the model catalysts containing palladium and nickel over the same support (alumina).

Introdução

A função dos catalisadores automotivos é diminuir, simultaneamente, as emissões de hidrocarbonetos (HC), CO e NO_x, através do processo chamado catálise "three-way" (três vias, TWC). Nesse processo, reações de oxidação do CO e de HC a CO₂ e H₂O e de redução de NO_x a N₂ devem ser realizadas simultaneamente, no conversor catalítico instalado no sistema de escapamento do automóvel. Os catalisadores três vias têm como fase ativa o Pd ou a Pt e o Rh e, também, óxidos de metais como CeO₂. Essas substâncias são depositadas sobre um suporte, geralmente, γ-alumina. Esse conjunto,

denominado "washcoat", reveste um material cerâmico (cordierita) a qual gera a forma final dos catalisadores automotivos, que é semelhante a de uma colméia¹

No Brasil, a gasolina utilizada apresenta uma composição muito específica, contendo elevados teores de etanol (22%) e de enxofre (até 1000ppm). Essas características podem modificar singularmente a performance e o tempo de vida dos catalisadores três vias normalmente utilizados nos Estados Unidos e nos países europeus. A presença de enxofre pode levar a desativação do catalisador e a liberação, através do escapamento dos automóveis, de poluentes extremamente nocivos, tais como o H₂S. No Brasil, os fabricantes de catalisador

automotivo têm empregado o níquel na formulação dos conversores catalíticos². O níquel atua com um "trap" de enxofre, retendo o H₂S formado em atmosfera redutora, sob a forma de um sulfeto estável de níquel, e convertendo-o a SO₂ em atmosfera oxidante. Entretanto, pouca informação sobre a influência do níquel no comportamento catalítico desses sistemas pode ser encontrada na literatura.

Recentemente, Noronha et al.^{3,4} estudaram a influência do níquel nas propriedades de armazenamento de oxigênio e na atividade de catalisadores automotivos modelo. Os resultados obtidos mostraram que o Ni modifica fortemente a capacidade de armazenamento de oxigênio. A adição do Pd promove a redução do óxido de níquel, sendo observado um aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio do catalisador³. A presença do níquel diminui, também, a atividade do Pd nas reações de oxidação do etanol e do propano⁴. Os autores sugeriram que uma liga Pd-Ni se formaria na etapa de redução desses catalisadores mas que, posteriormente, durante a reação, estes metais seriam oxidados gerando pequenas partículas de óxido de paládio e de níquel em íntimo contato. Assim, a queda de atividade nas reações de oxidação do etanol e do propano, observada na presença do Ni, poderia ser decorrente da formação de partículas pequenas de PdO. Essa hipótese⁵ é baseada no fato da atividade do PdO nas reações de oxidação diminuir com a diminuição do tamanho de partícula. Assim, as partículas formadas após a reoxidação do catalisador contendo Ni seriam menos ativas nas reações de oxidação do que as partículas de PdO presentes no sistema Pd/Al₂O₃. Noronha et al.⁴ não descartaram, também, a possibilidade de ocorrer o recobrimento do PdO pelo NiO. Entretanto, até o momento, não foram obtidas evidências experimentais que corroborassem com as hipóteses levantadas acima.

Nestes estudos foram empregados catalisadores modelo contendo apenas Pd e Ni suportados em alumina^{3,4}. Como citado anteriormente, catalisadores comerciais contêm, também, óxido de cério, o que torna o sistema muito mais complexo. Deve-se salientar, também, que a interação Pd-Ni sugere que talvez esses metais se encontrem em diferentes fases no catalisador automotivo. Assim, a definição de um catalisador modelo que melhor represente o sistema real envolve, portanto, questões como a localização dos metais Pd e Ni, e também, o método de preparo.

O objetivo deste trabalho é determinar o papel do níquel na reação de oxidação do etanol em catalisadores modelo. Será comparado, também, o comportamento de catalisadores modelo e de um catalisador automotivo comercial na reação de oxidação do etanol. Serão testados catalisadores modelo contendo Pd, Ni e Ce suportados em alumina e misturas físicas destes sistemas. Os resultados obtidos permitirão definir o catalisador modelo mais adequado para representar o catalisador comercial.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

A alumina (Engelhard, AL-3916P) foi previamente calcinada sob fluxo de ar (50 ml/min) a temperatura de 823K (taxa de 2K/min), durante 16 h.

Os catalisadores Pd/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ e Ce/Al₂O₃ foram preparados por impregnação a seco da alumina empregando uma solução aquosa dos respectivos sais precursores: cloreto de paládio (ALDRICH), nitrato de níquel (ALDRICH) e nitrato cerroso (ALDRICH). Após a impregnação, os sólidos foram secos em estufa a 343K e calcinados a 773K por 2 h (2K/min), sob fluxo de ar.

Os catalisadores Pd/Ni/Al₂O₃, Pd/Ce/Al₂O₃ e Ni/Ce/Al₂O₃ foram preparados a partir da impregnação a seco dos precursores calcinados Ni/Al₂O₃ e Ce/Al₂O₃ com as mesmas soluções dos sais precursores descritas anteriormente. Após secagem em estufa a 373K por 16 h, os precursores foram calcinados a 773K por 2 h (2K/min), sob fluxo de ar. O catalisador Pd/Ni/Ce/Al₂O₃ foi obtido pela impregnação a seco do precursor calcinado Ni/Ce/Al₂O₃ com uma solução aquosa de PdCl₂. Em seguida, foram realizados os mesmos procedimentos descritos para a calcinação. O catalisador composto pela mistura física Pd/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ foi preparado pela simples mistura em almofariz dos catalisadores monometálicos na proporção de 1:1. Finalmente, o catalisador comercial foi utilizado após processo de trituração em almofariz.

Caracterização dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores modelo preparados e do catalisador comercial foi determinada em um espectrômetro de raios-X Philips PW2400, operando a 50 kW e 20 mA. Na preparação das pastilhas, o material utilizado como fundente foi o KBr (6g) e o desmoldante foi o iodeto de lítio (~50 mg).

As medidas de quimissorção de H₂ foram realizadas em um aparelho ASAP 2000C (Micromeritics). Antes da redução, os catalisadores eram secos a 423K por 30 min. e, em seguida, foram reduzidos a 773K (5K/min), sob fluxo de hidrogênio puro (30 cm³/min). Após a redução, as amostras foram submetidas a vácuo na temperatura de redução, por 1h, e resfriadas até a temperatura de adsorção. A adsorção irreversível foi determinada através do método da dupla isoterma para hidrogênio (a 423K) de acordo com o método de Benson et col.⁶

Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas em um equipamento Magna 750-Nicolet, utilizando uma célula de vidro com janelas de KBr. Foram confeccionadas pastilhas de massa em torno de 45mg contendo 10% em peso de catalisador e 90% em peso de α-alumina. Essas pastilhas foram submetidas a um

tratamento térmico, sob fluxo de nitrogênio, a 423K por 1h. Em seguida, foram reduzidas com H₂ a 773K por 1h e submetidas a alto vácuo durante 1 hora. Após resfriamento a temperatura ambiente, as amostras contidas na células de vidro foram transferidas para unidade de teste catalítico convencional onde foram colocadas em contato com a mistura reacional etanol/ar na mesma proporção empregada no teste catalítico relativo a oxidação do etanol e submetidas a aquecimento até 393K por 5 horas. A seguir, as amostras foram expostas à vácuo primário por 15 min. na temperatura da reação, resfriadas até 298K e observadas por espectroscopia na região do IV. Posteriormente, as pastilhas retornavam ao equipamento de teste catalítico onde eram submetidas novamente ao contato com a mistura reacional em temperaturas mais elevadas, purgadas e observadas por FTIR. Nos testes em questão foram empregados as seguintes temperaturas de reação: 393, 423, 453, 513, 543, 573, 603K.

Oxidação do Etanol

A oxidação do etanol foi realizada em um reator de vidro, a pressão atmosférica. Inicialmente, as amostras foram reduzidas sob hidrogênio puro a 773K por 1h. A mistura reacional (O₂/C₂H₅OH = 6) foi obtida através da passagem de uma corrente de N₂ (78ml/min.) por um sistema saturador/condensador contendo etanol (293 e 283K), a qual era associada uma corrente de ar (40 ml/min.). A reação era realizada em uma determinada temperatura até que a conversão atingisse o estado estacionário. Em seguida, a temperatura era elevada, sendo este procedimento repetido até atingir a conversão total do etanol. A análise dos reagentes e produtos foi realizada por dois cromatógrafos a gás, acoplados em linha, e equipados com detectores de ionização de chama e condutividade térmica. Em todos os sistemas empregou-se 28 mg de catalisador diluído em 120 mg de carvão de silício, com exceção da mistura física Pd/Al₂O₃ + Ni/Al₂O₃ e do catalisador comercial onde utilizou-se 57 e 86 mg de catalisador, respectivamente. Essas alterações visavam manter a quantidade de fase ativa idêntica a dos demais testes. Isto é, considerou-se a presença da cordierita na amostra comercial, responsável por 2/3 da massa do sistema, bem como a diluição proporcionada pela mistura física. Em todos os sistemas utilizados foi mantida a proporção catalisador/carvão citada acima.

Resultados e Discussão

Os teores metálicos dos catalisadores modelo preparados e do catalisador comercial utilizado são apresentados na Tabela I. Pode-se verificar que os catalisadores modelo apresentam concentrações próximas das referentes ao catalisador comercial.

Tabela I. Teores metálicos dos catalisadores modelo preparados e do catalisador comercial (removida a cordierita).

Catalisadores	Teor (% em peso)		
	Pd	NiO	CeO ₂
Pd/Al ₂ O ₃	0,92	--	--
NiO/Al ₂ O ₃	--	12,36	--
Pd/NiO/Al ₂ O ₃	0,94	--	--
Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,85	--	33,25
Pd/NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,88	12,89	28,47
Comercial	0,93	13,07	32,39

Quimissorção de H₂

A quantidade de H₂ adsorvido em cada catalisador é mostrada na Tabela II.

Inicialmente, é importante ressaltar que não foi observada adsorção significativa de hidrogênio nas amostras Ni/Al₂O₃ e Ce/Al₂O₃, nas mesmas condições de medida empregadas para os outros catalisadores. O aumento da quantidade de hidrogênio adsorvido nos catalisadores contendo níquel, em relação ao catalisador Pd/Al₂O₃, deve-se a adsorção de H₂ na superfície do níquel metálico. Estes resultados estão de acordo com medidas de TPR que revelaram a existência de um forte efeito promotor do paládio na redução do óxido de níquel³. A quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador comercial foi ligeiramente superior a observada nos catalisadores modelo contendo níquel.

Tabela II. Quantidade de hidrogênio adsorvido nos catalisadores modelo.

Catalisadores	μmoles H ₂ /g _{cat}
Pd/Al ₂ O ₃	18,8
Pd/NiO/Al ₂ O ₃	27,2
Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	8,0
Pd/NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	25,7
Comercial	33,3

Com relação ao sistema Pd/Ce/Al₂O₃, a presença do óxido de cério levou a uma forte diminuição da quantidade de hidrogênio adsorvido. Este resultado também tem sido observado na literatura. Monteiro et al.⁷ atribuíram a forte queda na capacidade de adsorção de hidrogênio em

presença do óxido de cério ao fenômeno da forte interação metal-suporte (SMSI)⁸. De acordo com estes autores, a redução a 773K levaria a um recobrimento da superfície do paládio por espécies parcialmente reduzidas de óxido de cério, provocando uma diminuição da adsorção. Este fenômeno de recobrimento tem sido evidenciado na literatura em sistemas metal nobre/CeO₂ através de análises de microscopia eletrônica⁹. No catalisador Pd/Ce/Al₂O₃, análises de TPR também constataram uma redução parcial do óxido de cério, o que permitiria explicar o resultado observado³.

Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura I pode-se observar os espectros na região do IV referentes a superfície dos sistemas Pd/Al₂O₃ e Pd/Ni/Al₂O₃ após tratamento com etanol e ar à 393K (a, b), 513K (c, d), 603K (f, g) e a adsorção a 513K no catalisador Ni/Al₂O₃ (e). Foram realizadas, também, adsorções no suporte γ-alumina e na α-alumina, a diferentes temperaturas, não tendo sido observado nenhum sinal significativo nesses casos.

No caso do catalisador Pd/Al₂O₃ após reação a 393K (Figura Ia), verifica-se a presença de bandas em: 1581, 1463, 1405 e 1334 cm⁻¹, além de ombros em 1427 e 1652cm⁻¹. Essas mesmas bandas estão presentes após a reação do etanol e do oxigênio a 513K (Figura Ic). Entretanto, nota-se uma diminuição da intensidade das bandas em 1427, 1652 e 1405 cm⁻¹ e o aumento da banda a 1413cm⁻¹. No caso da Figura If, relativa ao mesmo sistema e obtida a 603K, verifica-se somente a presença de duas bandas a 1581 e a 1463 cm⁻¹.

Medeiros et al.¹⁰, estudaram a adsorção do etanol no sistema Mo-Sn, empregando procedimento experimental semelhante ao utilizado nesse trabalho. Eles observaram a presença de bandas a 298K em 1450, 1390, 1266, 1089, 1042 cm⁻¹, relativas a espécie etóxido adsorvida. Quando a reação era realizada a 473K, os autores verificaram o aparecimento de bandas em 1527, 1435, 1387 e 1320 cm⁻¹ e as associaram a carboxilatos em ponte e monodentados. No entanto, a temperaturas mais elevadas, da ordem de 543K, foram observados somente absorções em 1527 e 1435 cm⁻¹, características de carboxilatos em ponte.

Baldanza et al.¹¹ realizaram análises de IV do etanol adsorvido em Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃ na ausência de oxigênio. Os resultados mostraram a presença de bandas características de espécies etoxi em 1075, 1120, 1168, 1389 e 1447 cm⁻¹. Os mesmos pesquisadores também constataram a presença de bandas em 1585 e 1463 cm⁻¹ que foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico dos modos de vibração das ligações presentes nas espécies acetato. O aumento da temperatura levou a uma diminuição da intensidade das bandas relativas à espécie etóxido e a um aumento da intensidade das absorções correspondentes às espécies acetato.

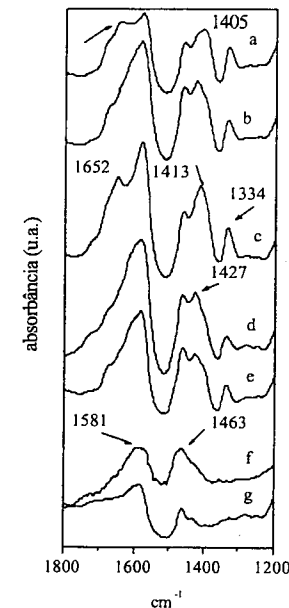


Figura I Espectros referentes a adsorção do etanol no catalisador Pd/Al₂O₃ a (a) 393K; (c) 513K; (f) 603K; no catalisador Pd/Ni/Al₂O₃ a (b) 393K; (d) 513K; (g) 603K e no catalisador NiO/Al₂O₃ a (e) 513K.

Observando o espectro Ia e considerando as referências citadas acima, verifica-se que somente a banda em 1405cm⁻¹ parece estar associada a espécie etóxido. As demais bandas do espectro podem ser atribuídas, sem dúvida, a carboxilatos.

No caso dos catalisadores Pd/Ni/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ (Figuras Ib, d, e) os espectros são muito semelhantes. Esse fato indica que as espécies observadas em ambos os sistemas devem ser as mesmas. Além disso, essas mesmas bandas são muito próximas das observadas para o sistema Pd/Al₂O₃.

A temperaturas baixas, observa-se no sistema Pd/Ni/Al₂O₃ um ombro a 1405 cm⁻¹ (Figura Ib) sugerindo também a presença de resíduos das espécies etoxi no sistema Pd/Ni/Al₂O₃. Verifica-se, também, algumas diferenças importantes em relação ao sistema Pd/Al₂O₃, tais como o ombro em 1652 cm⁻¹, que é muito menos proeminente nos sistemas que contêm Ni. Outra diferença significativa é a absorção em 1413 cm⁻¹ observada no sistema Pd/Al₂O₃, cuja intensidade diminui nos sistemas contendo Ni. Pode-se notar, também, que a razão de intensidades entre essa banda e aquela presente a 1463cm⁻¹

se altera de forma significativa quando os sistemas apresentam Ni na sua composição. De fato, a banda a 1427 cm^{-1} apresenta um alargamento quando comparada com a de 1413 cm^{-1} ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) indicando que a absorção em pauta se refere a uma nova espécie e que a banda a 1413 cm^{-1} deve estar inclusa nessa absorção, em menor intensidade.

Após reação a 603 K , o espectro do catalisador $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é semelhante ao do catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Considerando a alta estabilidade térmica dessas espécies, podemos sugerir que elas sejam referentes às vibrações simétricas e antissimétricas dos modos de vibração de estiramento do CO_2 de carboxilatos ponteados^{10,11}.

Analisando-se os espectros c e d pode-se observar a associação entre as vibrações referentes aos números de onda 1652 e 1413 cm^{-1} . Essas espécies, sem dúvida, devem ser referentes a carboxilatos. Considerando a posição e o afastamento entre essas bandas pode-se sugerir que elas correspondam a carbonatos ponteados. Por outro lado, as absorções a 1334 cm^{-1} e 1427 cm^{-1} devem se referir a dois outros tipos de carboxilatos, possivelmente, monodentados, que devem se conjugar com pequenas bandas situadas em torno de 1700 cm^{-1} ¹².

Desta forma, pode-se sugerir que no sistema $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, após reação com etanol, são observadas espécies residuais referentes a adsorção de etóxido, de carboxilatos ponteados, que são precursores de CO_2 , e de carboxilatos monodentados, os quais são intermediários de ácido acético e de acetato de etila.

De fato, a diminuição da intensidade das bandas 1652 e 1413 cm^{-1} no espectro do catalisador $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ evidencia que as características do sistema $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dominam o espectro do catalisador $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este resultado sugere que a adição do níquel levou ao recobrimento da superfície do paládio.

Oxidação do Etanol

Estabilização da fase ativa dos catalisadores

Na Figura II é apresentada uma curva típica de conversão do etanol em função do tempo de reação em diferentes temperaturas, do catalisador $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nota-se que a conversão do etanol nas temperaturas de 463 e 473 K variou bastante ao longo do tempo.

Na literatura, existe uma corrente que defende que a fase ativa nas reações de oxidação total de hidrocarbonetos seria representada pelo óxido de paládio enquanto que o paládio metálico apresentaria menor atividade⁵. O comportamento catalítico observado na Figura II poderia ser atribuído à mudanças no catalisador ao longo da reação. Sendo os catalisadores previamente reduzidos, haveria uma oxidação gradual do paládio metálico a óxido de paládio durante a reação, o que permitiria explicar o aumento observado da conversão do etanol. Esse efeito seria mais importante a 463 e 473 K já que, acima desta temperatura, o paládio superficial estaria completamente oxidado. Estas mudanças foram

significativas apenas no catalisador $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e no catalisador comercial.

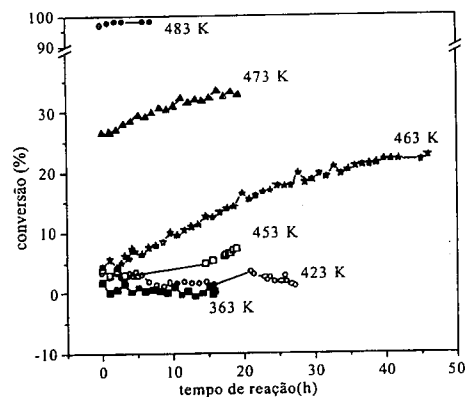


Figura II.- Curvas de conversão do etanol em função do tempo de reação em diferentes temperaturas do catalisador $\text{Pd}/\text{NiO}/\text{CeO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Efeito da presença do níquel e do óxido de cério na atividade

Os resultados de conversão em função da temperatura, gerados a partir das curvas de conversão em função do tempo de reação, são apresentados na Figura III

Nota-se que os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são bem menos ativos do que os demais catalisadores, não tendo sido constatada nenhuma atividade em temperaturas abaixo de 473 K . Nesta temperatura, os demais catalisadores já apresentavam conversão completa do etanol.

A adição do níquel provoca uma forte queda da atividade do paládio, como pode ser constatado através do comportamento dos catalisadores $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e comercial. Por outro lado, a mistura física $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou a mesma performance do catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A Figura III mostrou que a atividade do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é bem menor do que a observada no catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Logo, a diminuição da conversão nos catalisadores contendo níquel poderia ser atribuída ao recobrimento do paládio superficial, confirmando os resultados de espectroscopia na região do infravermelho. O comportamento catalítico da mistura física é coerente com as considerações apresentadas acima.

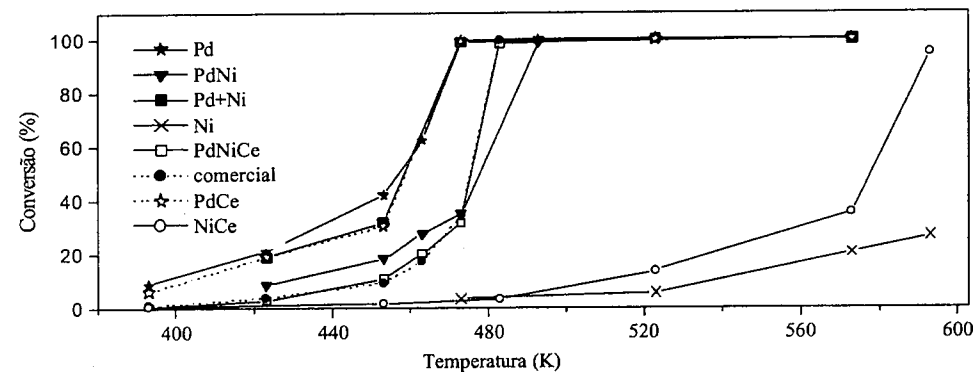


Figura III. Curvas de conversão do etanol em função da temperatura de reação dos diferentes catalisadores modelo e comercial.

Por outro lado, a presença do óxido de cério pouco influenciou na atividade do paládio, sendo a atividade do catalisador $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito semelhante a do catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estes resultados poderiam parecer contraditórios já que foi observada uma diminuição da quimissorção de hidrogênio em presença do óxido de cério (Tabela II). No entanto, eles sugerem que o efeito de recobrimento ocorre somente no material reduzido. Por outro lado, o comportamento do sistema $\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é semelhante ao do $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pois a atividade do sistema $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas reações de oxidação é muito baixa. Um dos motivos é a grande afinidade do CeO_2 pelo CO_2 o que acarreta o recobrimento da superfície deste óxido por espécies carbonato¹³.

Conclusões

Os ensaios de espectroscopia na região do IV indicaram que a queda de atividade global dos catalisadores modelo e comercial que contém Ni em relação ao sistema $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, pode ser atribuído ao recobrimento do PdO pelas espécies de Ni. Tendo em vista os resultados de oxidação do etanol, o catalisador $\text{Pd}/\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ parece representar adequadamente o catalisador comercial estudado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a eng. Marcelo. S. Batista pela preparação de catalisadores, a Leila Maria Oliveira Coelho Merat e ao NUCAT pelas medidas de quimissorção de hidrogênio e finalmente à FAPERJ pela bolsa de apoio técnico de M.C. Durão.

Referências Bibliográficas

1. R.M. Heck e R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995, p147.
2. F.M.Z. Zotin, F.B. Noronha, L.G. Appel, A Desativação de Catalisadores Automotivos, em Catalisadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana, Ed. CYTED, 1998, p127.
3. F.B. Noronha, M.S. Batista, F.M.Z. Zotin e L.G. Appel, in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, 1, 374.
4. F.B. Noronha, M.C. Durão, M.S. Batista e L.G. Appel, in Anais do XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto - Portugal - cd rom, p.C130-135 - 2000.
5. Y.H. Chin e D.E. Resasco, in Catalysis (Ed. Spivey, J.J.) The Royal Society of Chemistry, 1999, Vol. 14, 3
6. J.E. Benson, H.S. Hwang e M. Boudart, *J. Catal.* **1973**, 30, 46.
7. R.S. Monteiro, F.B. Noronha, L.C. Dieguez, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Genera*, **1995**, 131, 89
8. S. Tauster e S.C. Fung, *J. Catal.* **1978**, 55, 29.
9. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. Larese, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, *Catal. Today* **1999**, 50, 175.
10. P.R.S. Medeiros, J.G. Eon, L.G. Appel, *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 1-2, 69.
11. M.A.S. Baldanza, L.F. de Mello, A. Vannice, F.B. Noronha e M. Schmal, *J. Catal.* **2000**, 192, 64.
12. M. I. Zaki, N. Sheppard, *J. Catal.* **1983**, 80, 114
13. L.G. Appel, J.G. Eon, M. Schmal, *Catal. Letters* **1998**, 56, 1999.



Degradação termo-catalítica de poliolefinas em frações combustíveis

Cristiane M. S. Sampaio¹; Maria José O. C. Guimarães¹; Ricardo R.C. Pinto² e

Maria Leticia Murta Valle¹

¹Escola de Química/Departamento de Processos Orgânicos-UFRJ, Rio de Janeiro.

Tel: (21)562-7581 fax: (21)562-7567, e-mail: murta@eq.ufrj.br

²PETROBRÁS-CENPES, Rio de Janeiro

Resumo - Abstract

A degradação termo-catalítica de poliolefinas em frações combustíveis vem sendo estudada. Neste trabalho é investigada a degradação termo-catalítica de alguns dos principais constituintes dos rejeitos plásticos: polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP). Avaliou-se o comportamento de uma zeólita desaluminizada em paralelo a um catalisador de FCC exausto. Utilizando técnicas de análise térmica (TG) acoplada à cromatografia gasosa (CG) foi possível quantificar os produtos gerados no craqueamento das poliolefinas. A vantagem do uso de catalisadores é a economicidade no processo de tratamento de rejeitos plásticos, pois os mesmos são capazes de reduzir a temperatura necessária ao craqueamento além de gerarem frações mais ricas em produtos < C₂₂. A distribuição dos produtos obtidos é função da arquitetura molecular dos polímeros e da estrutura e composição dos catalisadores. O catalisador de FCC é mais seletivo para a produção de gasolina e frações mais leves. A produção de diesel é mais favorecida na zeólita desaluminizada, com elevado volume de mesoporos.

The thermal-catalytic degradation of polyolefins to fuels fractions has been studied. In this work, the thermal-catalytic degradation of some of the main representatives of plastic wastes was studied: high density polyethylene (HDPE); low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP). The behavior of a dealuminated zeolite was compared with that of a spent FCC catalyst (Fluid Cracking Catalyst). Thermogravimetric (TGA) analyses were carried out to determine the catalysts performance. The cracking products were analysed by gas chromatography (GC). The results showed that those catalysts are able to reduce the cracking temperature required, therefore contributing to cost reduction in the plastic waste treatment process, besides producing lighter fractions (<C₂₂). The products distribution obtained is a function of the molecular architecture of the polymers and of the catalysts composition. The FCC catalyst is more selective to gasoline and lighter products. Diesel production is favoured by the highly mesoporous dealuminated zeolite.

Introdução

O acúmulo de lixo plástico tem sido uma das principais preocupações de ambientalistas. É um consenso atual que, ao lado das inúmeras vantagens que o uso de plásticos trouxe em todas as áreas da sociedade moderna, torna-se necessário investir em pesquisas tecnológicas que visem reduzir os efeitos nocivos, amplamente conhecidos, do descarte indiscriminado deste tipo de material [1-3]. Uma solução para o problema é acelerar a degradação do lixo plástico. Neste caso, a

solução mais adequada em relação às poliolefinas, é promover a degradação termo-catalítica dos materiais poliméricos. Este tipo de tratamento vem se tornando um método crescente e importante para converter rejeitos plásticos em produtos químicos de alto valor agregado, ou seja, em frações líquidas, usadas como combustível, ou destinadas ao setor petroquímico [4-6].

A degradação catalítica de polímeros em presença de catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis e Brønsted tem sido amplamente estudada [7-12]. Os resultados mostram que estes sítios ácidos podem controlar a distribuição dos produtos no craqueamento dos

polímeros, por exemplo, a presença da sílica-alumina na degradação de polietilenos elimina a formação de compostos pesados (ceras) e concentra a produção em C₅ - C₁₂ [4]. Neste contexto, as zeólitas aparecem como uma possibilidade atraente para o craqueamento parcial de poliolefinas [3,7,10]. Diferentes zeólitas mostram distintas atividades dependendo da estrutura da rede e da sua composição. O tipo de zeólita atua, ainda, nos produtos do craqueamento e no mecanismo de reação [11].

O processo de craqueamento de polímeros é complexo em decorrência do número de reações envolvidas as quais são específicas para cada tipo de polímero. A proposição de modelos para o craqueamento catalítico tem atraído vários autores que utilizam resultados obtidos em termobalanças ou reatores catalíticos [3,7,10,13-16]. A atividade catalítica no craqueamento de polímeros é função não apenas da força dos sítios ácidos [15] como, também, da acessibilidade da molécula reagente aos sítios. Estudos empregando uma série de catalisadores obtidos por desaluminizações sucessivas de uma zeólita NaY mostram que zeólitas mais desaluminizadas e com maior volume de micro e meso poros apresentam maior atividade catalítica [17].

Neste processo, os maiores custos estão associados ao tipo de catalisador e à temperatura de craqueamento. Tais dificuldades podem ser contornadas pela reutilização de catalisadores de equilíbrio de unidades de craqueamento fluido. Estes catalisadores zeolíticos exaustos de processos de FCC (Fluid Cracking Catalyst), oriundos de refinarias de petróleo possuem, ainda, boa atividade catalítica.

O objetivo deste trabalho é analisar a distribuição de produtos do craqueamento catalítico de poliolefinas na presença de uma zeólita com elevado grau de desaluminização e de um catalisador exausto de FCC. Os resultados são comparados com os obtidos no craqueamento térmico dos polímeros puros. O craqueamento catalítico e o térmico foram realizados em uma termobalança e a atividade catalítica foi avaliada pela redução da temperatura inicial de decomposição da mistura polímero-catalisador, quando comparada à do mesmo polímero na ausência de catalisador.

Foram avaliadas amostras de polietileno de alta (PEAD) e baixa densidade (PEBD) e polipropileno (PP).

Experimental

A zeólita Y desaluminizada, ADZ3, foi preparada a partir de uma zeólita NaY por três processos consecutivos de troca iônica e calcinação com vapor, segundo metodologia descrita em trabalhos anteriores [18].

A zeólita desaluminizada ADZ3, se comparada à zeólita NaY de origem, possui sítios ácidos mais ativos em decorrência da sua maior relação Si/Al, e uma maior acessibilidade devido ao maior volume de mesoporos. Algumas das suas propriedades constam da Tabela 1.

O catalisador exausto, oriundo de refinarias de petróleo, possui uma estrutura convencional de catalisadores de FCC, ou seja, contém o componente ativo (zeólita Y), a matriz (alumina) e o ligante (sílica) e modificadores de atividade em menor proporção. Não houve preocupação em efetuar uma análise completa da sua composição química e estrutural. O catalisador usado é um catalisador de equilíbrio, retirado de uma unidade de FCC e, por isso, está contaminado com coque e outras impurezas resultantes do craqueamento do gasóleo.

Tabela 1. Propriedades Texturais das Zeólitas [18]

Zeólita	(Si/Al) global	(Si/Al) rede	MiPV (a)	MePV (a)	Al/uc (b)
NaY	2,8	2,8	0,326	0,031	51
ADZ3	27,8	33,8	0,360	0,188	6

(a) MiPV = Volume de microporos em cm³/g.

MePV = Volume de mesoporos em cm³/g.

(b) Al/uc = n° de átomos de alumínio por célula unitária.

A ativação das zeólitas desaluminizadas e do catalisador de FCC foi realizada a vácuo por um período de 8 horas, à temperatura de 120°C, para a retirada da água adsorvida pelos centros ativos.

Os pellets dos polímeros comerciais empregados foram tratados conforme descrito na referência [17]. Os polietilenos de alta e baixa densidade foram fornecidos pela POLIALDEN e POLIOLEFINAS, respectivamente, e o polipropileno pela POLIBRASIL.

As amostras para análise de TG foram preparadas como misturas físicas na proporção em peso 50% de polímero e 50% de catalisador. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um equipamento SDT 2860 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments, com taxa de aquecimento constante de 10°C/min sob fluxo de N₂ na vazão de 100 ml/min. Amostras dos gases efluentes do analisador SDT 2860, foram analisadas em cromatógrafo a gás Agilent 6890, utilizando uma coluna HP1 (30m, 0,25mm, 0,5 μm) e detector de ionização de chama (FID). Tais amostras foram coletadas, com o auxílio de uma seringa para gases, durante todo o patamar de degradação dos polímeros, representando uma amostragem global dos produtos.

Resultados e Discussão

A atividade catalítica, medida pela redução da temperatura do processo de degradação de poliolefinas, encontra-se na Tabela 2 e nas Figuras 1 a 3. Como esperado, a atividade do catalisador de FCC é inferior à da zeólita ADZ3, observando-se uma redução na temperatura inicial de degradação mais acentuada para o polipropileno, se comparado aos outros polímeros, conforme reportado anteriormente [17].

Tabela 2. Efeito dos catalisadores na temperatura inicial de degradação das poliolefinas

Polímero	Catalisador	TDg(°C)	ΔTDg(°C)
		(a)	(a)
PEBD		450	
	ADZ3	223	227
	FCC	376	74
PEAD		459	
	ADZ3	240	219
	FCC	350	109
PP		425	
	ADZ3	190	235
	FCC	293	132

(a) TDg = Temperatura inicial de degradação
ΔTDg = Abatimento da temperatura inicial de degradação

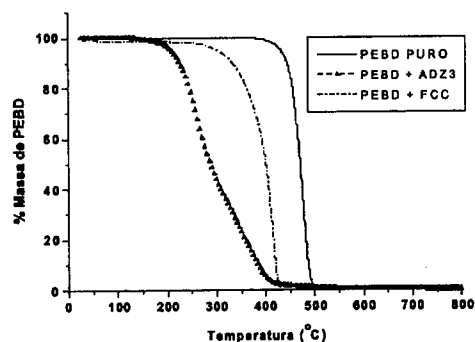


Figura 1 Termograma de degradação do PEBD e suas misturas catalíticas.

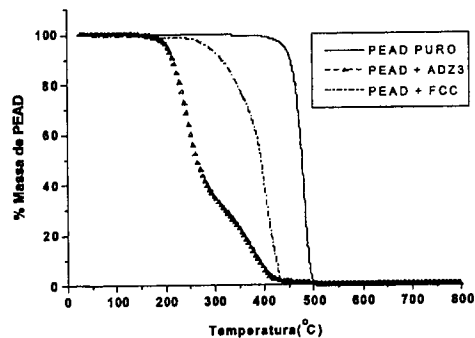


Figura 2 Termograma de degradação do PEAD e suas misturas catalíticas.

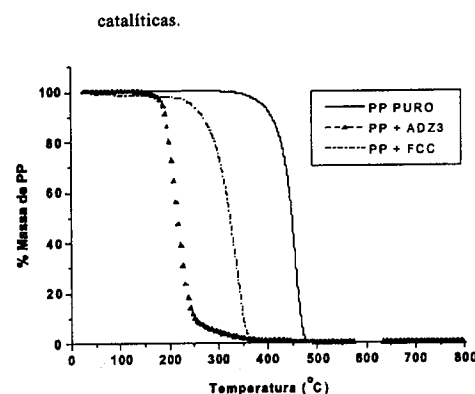


Figura 3. Termograma de degradação do PP e suas misturas catalíticas.

Nas curvas de análise termogravimétrica, apresentadas nas Figuras 1 e 2, é possível observar a ocorrência de dois patamares de degradação para os respectivos polímeros com a zeólita ADZ3. Em função da metodologia de amostragem empregada, não foi possível identificar, até o momento, diferenças entre os produtos de craqueamento durante as etapas de degradação verificadas.

Os resultados obtidos permitiram diferenciar o comportamento dos dois catalisadores em relação à composição do produto de craqueamento.

A composição do produto craqueado é muito complexa, contendo produtos leves, na faixa do gás combustível (C_1 e C_2) até produtos mais pesados, acima de C_{22} . Os produtos obtidos foram agrupados segundo os critérios

empregados para classificar os combustíveis provenientes das refinarias de petróleo: GLP (C_3-C_4), gasolina (C_5-C_{12}), diesel ($C_{12}-C_{22}$) e pesados ($>C_{22}$). As Figuras 4 a 6 sintetizam os resultados das análises cromatográficas dos gases liberados na degradação das poliolefinas puras, com os catalisadores ADZ3 e FCC exausto.

O craqueamento dos polímeros puros produz uma significativa fração de pesados ($>C_{22}$) sendo este efeito mais acentuado para o polipropileno.

O catalisador de FCC exausto tende a formar mais gasolina do que a zeólita pura. Embora a gasolina represente a fração com maior rendimento em ambos os casos, a ADZ3 produziu mais diesel.

Os polietilenos são convertidos mais facilmente a frações leves, na faixa do gás combustível e GLP, do que o polipropileno. Esta tendência é mais acentuada para o PEBD. Os resultados obtidos mostram, ainda, que o catalisador exausto de FCC apresenta maior rendimento, nestas mesmas frações, do que a zeólita ADZ3.

Embora sejam necessários estudos específicos, os resultados sugerem que a distribuição de produtos

obtidos no craqueamento catalítico de polímeros, é função não apenas das características ácidas dos centros ativos e da acessibilidade, como também, da difusividade dos reagentes e produtos dentro dos poros. Na zeólita desaluminizada, com elevado volume de meso poros e mais ativa, de acordo com os dados do TG, pode-se supor que a difusividade dos reagentes e produtos é mais elevada do que no catalisador de FCC, cujos poros estão além disto, parcialmente bloqueados por coque. A maior mobilidade dos produtos de reação nos poros da zeólita faz com que o tempo de contato com os centros ativos seja menor, explicando a maior produção de diesel com a ADZ3 em detrimento de gasolina e de frações mais leves.

Estão previstos estudos posteriores nos quais serão estudados o efeito de outras relações, catalisador/polímero, o que permitirá uma avaliação mais completa do comportamento de cada catalisador em relação ao craqueamento de poliolefinas em termos de conversão e seletividade.

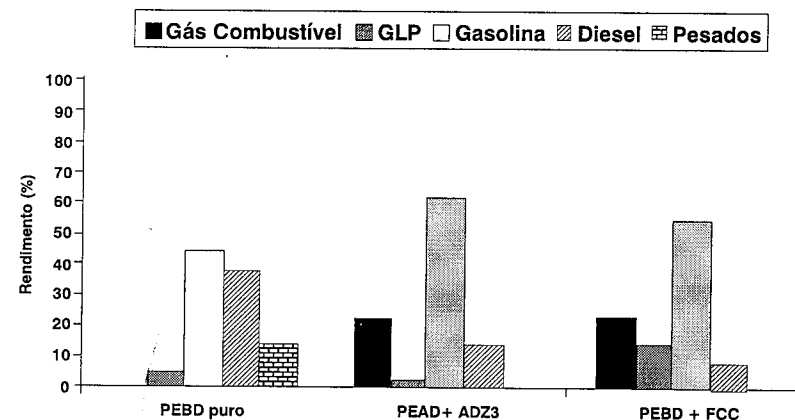


Figura 4. Distribuição dos produtos de craqueamento do PEBD

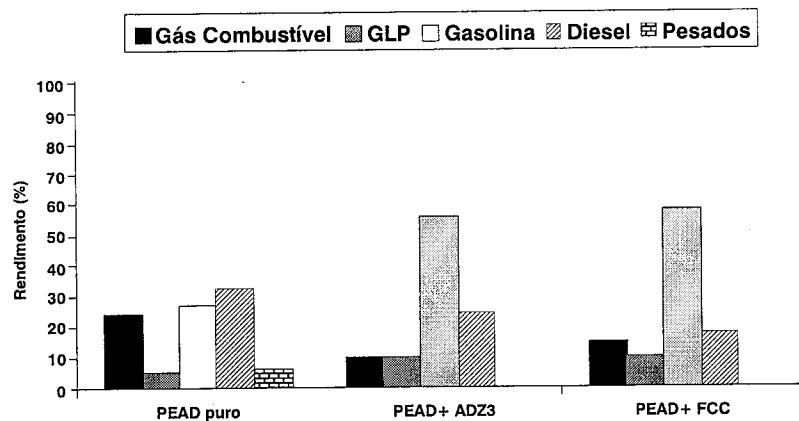


Figura 5. Distribuição dos produtos de craqueamento do PEAD

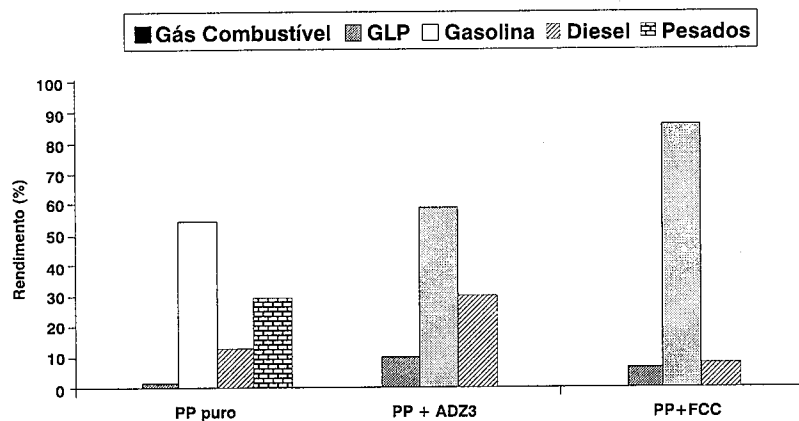


Figura 6. Distribuição dos produtos de craqueamento do PP

Conclusões

Os dados obtidos confirmam os reportados pela literatura [4]. A presença de sílica-alumina no catalisador, elimina a produção de compostos acima de C₂₂ (ceras).

A distribuição dos produtos obtidos é função do tipo específico de polímero e da estrutura e composição dos catalisadores.

O catalisador de FCC é mais seletivo para a produção de gasolina e frações mais leves. A produção de diesel é mais favorecida na zeólita ADZ3.

Com o emprego dos catalisadores, foi observada a obtenção preferencial de diesel e gasolina, produtos importantes na matriz energética brasileira.

Além disso, vale salientar que o catalisador de FCC exausto é um rejeito das refinarias, portanto de baixo custo. Devido a isto, é uma opção atraente para o tratamento de rejeitos de poliolefinas.

Agradecimentos

À FAPERJ pelo apoio ao projeto, e ao Doutor Eledir Vitor Sobrinho (UNIFACS – Bahia) pelo fornecimento da zeólita.

Referências Bibliográficas

1. M. M. Fairbanks, *Anuário Brasileiro do Plástico*, 1995, 6.
2. J. Coronado, *Plástico Moderno*, agosto de 1996, 26.
3. R. Lin, R. L. White, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58/1151.
4. M. A.Uddin, K. Koizumi, K. Murata, Y. Sakata, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56, 37.
5. Y. Ishihara, H. Nambu, T. Ikemura, T. Takesue *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38, 1491.
6. T. Hirota, F. N. Fagan, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 57, 161.
7. G. Audiso, F. Bertini, P. L. Beltrame, P. Carniti, *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 26, 209.
8. G. Audiso, F. Bertini, P. L. Beltrame, P. Carniti, *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 29, 191.
9. G. Audiso, F. Bertini, P. L. Beltrame, P. Carniti, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 57, 191.
10. W. Zhao, S. Hasegawa, J. Fujita, F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuuchi, J. Sun, S. Nishimoto, *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 53, 129.

11. H. Ohkita, R. Nishiyama, Y. Tochihara, T. Mizushima, N. Kakuta, Y. Morioka, A. Ueno, Y. Namiki, S. Tanifuji, H. Katoh, H. Sunazuka, R. Nakayama, T. Kuryanagi, *Industrial Engineering Chemistry Research* 1993, 32, 3112.
12. M. V. S. Murty, E. A. Grulke, D. Bhattachayya, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 61, 421.
13. J.H. Chan, S. T. Balke, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57, 113.
14. J.H. Chan, S. T. Balke, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57, 127.
15. P. Carniti, A. Gervasini, A. Bernadelli, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57, 301.
16. I. C. McNeil, M. Zulfiqar, T. Kousan, *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 28, 131.
17. M.L.M. Valle, M.J.O.C. Guimarães, E.F.S. Aguiar, E.V. Sobrinho, C.M.S. Sampaio, F.S. Cabral in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1999, Vol. 3, 208.
18. E. V. Sobrinho, Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1997.



Catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5 – Avaliação das espécies metálicas através de H₂-TPR e DRS-UV-VIS

Leandro Martins, Robson Pablo Sobradieil Peguin, Ernesto Antonio Urquieta-González*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís Km 235
CEP 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil,
e-mail: urquieta@power.ufscar.br

Resumo - Abstract

A maior dificuldade na aplicação de catalisadores Metal/Zeólita na redução de NO, tem sido a perda total ou parcial de atividade das espécies metálicas na presença de vapor de água em temperaturas elevadas. Assim, na tentativa de se obterem informações sobre a natureza dessas espécies metálicas, neste trabalho foram preparados, através de troca iônica em meio aquoso, catalisadores à base de Cu e Co utilizando zeólitas ZSM-5 com diferentes relações Si/Al. As zeólitas foram caracterizadas por DRX, MEV e Absorção Atômica, e as espécies metálicas por H₂-TPR e DRS-UV-VIS. Os resultados comprovaram a formação da estrutura MFI e a formação de aglomerados de cristais ou cristais isolados com forma de prismas hexagonais dependendo da razão Si/Al. As análises de TPR e DRS-UV-VIS mostraram que as espécies presentes após ativação térmica a 520°C são principalmente cátions Cu²⁺ ou Co²⁺ compensando a carga da zeólita. Nos catalisadores à base de cobalto, com maior teor desse metal, foi evidenciada a presença de CoO, cuja origem foi atribuída a precipitação de hidróxido de cobalto durante a troca iônica ou à oxidação durante a ativação térmica de espécies de Co catiônicas.

The major problem in the application of Metal/Zeolites as catalysts for NO_x reduction has been the total or partial activity loss of the metallic species in the presence of water vapor at high temperatures. Thus, in the attempt to obtain more information about the nature of those metallic species, in this work were prepared Cu and Co based ZSM-5 catalysts, having different Si/Al ratios. The samples were prepared by ionic exchange in an aqueous solution and the zeolites characterized by XRD, SEM and Atomic Absorption. The formed metallic species were evaluated by H₂-TPR and DRS-UV-VIS. The results evidenced the formation of MFI structure, having a morphology of aggregates of crystals or isolated crystals with the shape of hexagonal prisms depending on the Si/Al ratio. The TPR and DRS-UV-VIS analyses indicated that the present metallic species, after thermal activation at 520°C, were mainly Cu²⁺ or Co²⁺ cations located in charge-compensation sites. In the Co based catalysts having a larger metal content, it was also evidenced the CoO presence, which could have been originated by the Co-hydroxide precipitation during the ionic exchange or by the oxidation of Co-cationic species during the thermal activation.

Introdução

Um dos maiores desafios na proteção ambiental é a redução das emissões de óxido de nitrogênio. Diferentes métodos têm sido propostos para o controle dessas emissões, e dentre eles, a redução catalítica seletiva do NO com hidrocarbonetos (RCS-HC) vem apresentando um excelente potencial técnico e econômico. Este processo tem se mostrado promissor devido a mistura gasosa ser muito similar à encontrada em gases de exaustão e a taxa de reação ser bastante elevada em condições oxidantes [1]. Dentre os hidrocarbonetos utilizados, o propano e o metano tem sido os mais estudados, e embora o metano

seja aparentemente menos reativo, ele apresenta a vantagem de existir em grande quantidade e ser de menor custo, o que torna viável a sua aplicação. Os catalisadores utilizados no processo RCS-HC podem atuar tanto na redução do NO, como na oxidação de CO e hidrocarbonetos a CO₂. Entre os catalisadores propostos nesse processo, os do tipo metal/zeólita ZSM-5 são os que têm apresentado os maiores níveis de conversão [2,3]. No entanto, a sua atividade depende da relação Si/Al, do metal que está compensando carga, da composição da mistura gasosa poluente, da temperatura e da velocidade espacial, entre outros fatores [4,5].

Os catalisadores à base de Cu têm sido os mais ativos [6], particularmente aqueles apresentando cátions desse metal isolados compensando a carga da zeólita [7], mas o seu uso comercial não tem sido possível devido à perda de atividade das espécies metálicas na presença de vapor de água a alta temperatura [8, 9, 10]. As espécies de cobre presentes neste tipo de catalisador têm sido caracterizadas por várias técnicas e as análises indicam a presença de ao menos três tipos dessas espécies [11]:

- Cátions isolados e espécies multinucleares do tipo [Cu-O-Cu]²⁺ interagindo com o Al estrutural principalmente no interior dos canais;
- Partículas de óxido depositadas sobre a superfície externa dos cristais da zeólita.

Ao contrário dos catalisadores CuZSM-5, catalisadores preparados à base de Co têm apresentado maior estabilidade na presença de água a altas temperaturas [12]. Armor *et al.* [13] observaram que nesse tipo de catalisador, as conversões de NO aumentam com a diminuição da razão Si/Al da zeólita e com o aumento do teor de metal. A atividade total e a durabilidade destes catalisadores foram proporcionais ao número de cátions Co²⁺ balanceando a carga da zeólita. Porém, outros autores [14, 15] observaram que os cátions Co²⁺ podem catalisar a RCS de NO a altas temperaturas, mas os óxidos de cobalto (Co-oxo-cátions e partículas de Co₃O₄) são necessários para catalisar a oxidação de NO a NO₂, uma etapa muito importante para se atingir alta atividade na RCS a baixas temperaturas.

Dentro do contexto discutido, este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores à base de CuZSM-5 e CoZSM-5 e avaliar a natureza das espécies formadas, durante a preparação e ativação, através de análises de H₂-TPR e DRS-UV-VIS.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

As zeólitas NaZSM-5 (Si/Al = 12, 25 e 45) foram sintetizadas na forma/sódica [16], empregando-se misturas reacionais com as proporções molares descritas na Tabela 1. Utilizou-se trissilicato de sódio (Na₂Si₃O₇·H₂O), sulfato de alumínio (Al₂SO₄·14-18H₂O) e n-butilamina como agente orgânico direcionador de estrutura. A cristalização ocorreu sob condições hidrotérmicas em estufa com sistema estático, sob pressão autôgena e a 170°C. Para o tempo de cristalização tomou-se como base ensaios realizados por Batista [16]. Após a síntese, o direcionador oculto no interior dos microporos da zeólita, foi removido através de calcinação a 520°C utilizando uma velocidade de aquecimento de 1°C/min e fluxo de ar (40 cm³/min.g de catalisador), durante 16h.

Os catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5 foram obtidos por troca iônica em solução aquosa utilizando-se soluções diluídas (0,015 mol.L⁻¹) de acetato de cobre II ou cobalto II

(Merck), respectivamente, e uma razão metal/Al de 1,3 [16]. As trocas iônicas foram realizadas variando-se a temperatura, o tempo e o número de trocas. Após a troca as amostras foram separadas da suspensão por filtração, lavadas e secadas em estufa a 110°C por 12h.

Tabela 1. Relações molares utilizadas na mistura reacional e tempo de síntese.

Amostra	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Na ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/ SiO ₂	n-but/ SiO ₂	OH/ SiO ₂	t*
NaZ(12)	30,0	0,33	40,0	0,4	0,25	88
NaZ(25)	60,0	0,33	40,0	0,4	0,25	50
NaZ(45)	120,0	0,33	40,0	0,4	0,25	40

*tempo de cristalização (h)

Ativação

Após o processo de troca iônica, os catalisadores foram submetidos a tratamento térmico (ativação), realizado através de aquecimento sob fluxo contínuo de ar a 520°C (taxa de aquecimento de 10°C/min) e mantida nessas condições por 1h.

Caracterização

A relação Si/Al das zeólitas NaZSM-5 sintetizadas foi determinada através de análise química por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) e a verificação da formação da estrutura MFI por Difractometria de Raios-X (DRX), empregando-se o método do pó e um difratômetro Rigaku Miniflex operando com radiação CuK_α e velocidade do goniômetro de 2°(2θ)/min.

A morfologia e o tamanho dos cristais das diferentes amostras NaZSM-5 foram obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as quais foram realizadas em um microscópio ZEISS modelo DSM 960, operando com tensão entre 25 e 30KV e uma distância focal entre 9-14 mm.

Antes dos experimentos de Redução à Temperatura Programada com H₂ (H₂-TPR) as amostras ativadas foram submetidas a um pré-tratamento a 200°C por 1h sob fluxo de ar (30 mL.min⁻¹). Este pré-tratamento tinha como finalidade a remoção de água adsorvida. As análises de H₂-TPR foram realizadas em um equipamento Micromeritics modelo 2705, com detector de condutividade térmica, utilizando uma mistura de 5,1% (v/v) de H₂ em N₂, com fluxo de 30 mL.min⁻¹, uma massa de 150 mg de amostra (secada previamente em estufa a 110°C por 12h) e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As análises de Espectroscopia por Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-VIS) foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro Varian modelo Cary 5G, com porta-amostra de teflon e janela de quartzo, utilizando como material de referência um padrão de politetrafluoretileno. Prévio à realização dessas análises, as amostras foram secadas em estufa a 110°C por 5h. Os

dados obtidos foram processados utilizando-se a função F(R) de Schuster-Kubelka-Munk [17].

As amostras obtidas foram identificadas como M(X)Z(Y) onde M representa o metal incorporado, X o seu teor em % p/p, Z a zeólita ZSM-5 e Y a sua razão Si/Al determinada por absorção atômica. Para as amostras calcinadas foi adicionada a letra c e para as ativadas a letra a.

Resultados e Discussão

Os difratogramas apresentados na Figura 1 mostram que as zeólitas apresentaram a estrutura MFI, típica de zeólitas ZSM-5 [18]. Nessa Figura observa-se também, que o difratograma da amostra NaZSM-5-45c apresenta um pico de baixa intensidade em $2\theta = 26,64^\circ$, correspondente ao pico 100% (1/L) do α -SiO₂ [19], indicando a presença desse material em baixo teor na zeólita. A formação de α -SiO₂ foi atribuída à maior concentração de espécies de silício no meio reacional utilizado na síntese dessa amostra e à utilização de um tempo de síntese maior que o necessário para a formação da estrutura MFI [20].

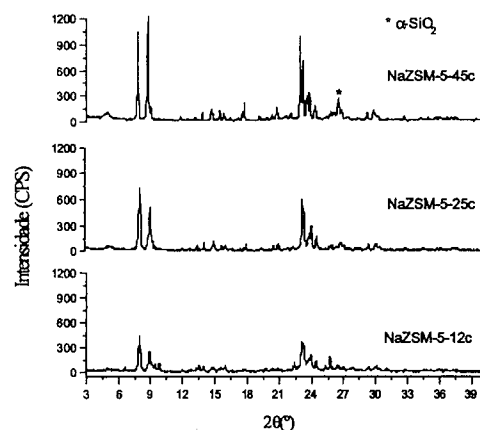


Figura 1. Difratogramas das Zeólitas NaZSM-5 realizados após remoção do agente orgânico direcionador de estrutura.

Na Tabela 2 se apresenta a relação Si/Al das zeólitas obtidas e a sua cristalinidade calculada a partir de dados de DRX (% C_{DRX}). Para os cálculos tomou-se como padrão a zeólita NaZSM-5-45c, a qual apresentou picos de difração de maior intensidade na região do difratograma entre $2\theta = 22-25^\circ$. Para o cálculo da cristalinidade utilizou-se a equação:

$$\%C_{DRX} = \left(\frac{\sum I_{picos(22-25^\circ)_{amostra}}}{\sum I_{picos(22-25^\circ)_{padrao}} \right) \cdot 100$$

A partir dos resultados da Tabela 2, pode-se observar que as amostras NaZSM-5 apresentaram uma relação Si/Al

menor do que a empregada na mistura reacional, indicando a inclusão preferencial do alumínio na estrutura da zeólita [20], e que parte do silício permaneceu na água de cristalização na forma de silicato de sódio.

Tabela 2. Cristalinidade e razões Si/Al das zeólitas sintetizadas.

Amostra	% C _{DRX}	Si/Al Mistura Reacional	Si/Al Sólido
NaZSM-5-12c	80	15	12
NaZSM-5-25c	88	30	25
NaZSM-5-45c	100	60	45

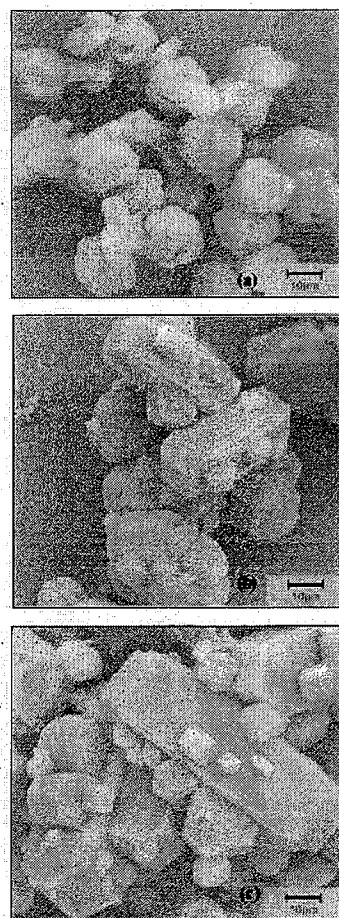


Figura 2. Micrografia das zeólitas NaZSM-5 sintetizadas tendo razões Si/Al de: (a) 12, (b) 25 e (c) 45.

Na Figura 2 se mostram as micrografias das zeólitas sintetizadas, obtidas através de microscopia eletrônica de

varredura. Observa-se que a zeólita com menor relação Si/Al, se apresenta na forma de aglomerados de pequenos cristais e, com o aumento dessa relação há uma tendência à formação de cristais isolados com forma de prismas hexagonais, observando-se também, uma tendência à formação de cristais geminados. Conforme observado por Jahn [20], ocorreu um aumento nas dimensões dos cristais com a diminuição do teor de Al. Nas micrografias observadas, também, a presença de pequenas partículas de material em formação.

Na Tabela 3 apresentam-se as condições de preparação dos catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5 e o teor de metal no sólido após o processo de troca iônica. Como pode ser observado, tanto para a troca iônica com Cu, como para a com Co, ocorreu uma diminuição do pH, a qual foi atribuída à formação de espécies metal(OH)_n, de natureza catiônica ou na forma de precipitado. Nota-se, também, que o procedimento de troca iônica para a incorporação de cobalto, realizada a 80°C, forneceu um teor desse metal maior do que aquele resultante da realização desse procedimento à temperatura ambiente. O efeito da temperatura foi notado também para a troca iônica com cobre, onde na preparação da amostra Cu(3,40)Z(12) foram necessárias duas trocas sucessivas à temperatura ambiente para atingir um teor de metal próximo ao da amostra Cu(2,41)Z(12), preparada realizando somente uma troca a 50°C.

Tabela 3. Características e condições de preparação dos catalisadores Cu e CoZSM-5.

Amostra	T ^a (°C)	Trocas/tempo	pH ^b i f	metal/Al ^c	% metal (p/p)
Cu(3,40)Z(12)	A	2/12 h	5,5-4,5	0,42	3,40
Cu(4,00)Z(12)	A	3/12 h	5,8-5,7	0,49	4,00
Cu(2,41)Z(12)	50	1/12 h	5,3-5,2	0,30	2,41
Cu(0,34)Z(25)	A	1/12 h	5,8-4,8	0,08	0,34
Cu(0,74)Z(25)	A	2/12 h	5,2-4,4	0,18	0,74
Cu(0,24)Z(45)	A	1/12 h	6,3-6,0	0,11	0,24
Cu(0,36)Z(45)	A	2/12 h	5,1-4,9	0,16	0,36
Co(2,05)Z(12)	80	1/24 h	6,4-4,9	0,27	2,05
Co(2,17)Z(12)	80	1/48 h	6,2-4,6	0,29	2,17
Co(0,59)Z(25)	80	1/24 h	6,8-5,2	0,15	0,59
Co(1,36)Z(25)	80	1/48 h	7,6-5,6	0,36	1,36
Co(0,05)Z(25)	A	1/48 h	6,7-6,3	0,01	0,05
Co(0,35)Z(45)	80	1/24 h	6,0-5,0	0,17	0,35
Co(0,57)Z(45)	80	1/48 h	5,7-4,6	0,27	0,57

^aA = Temperatura ambiente;
^bi = inicial; f = final (primeira troca iônica);
^crazão global no sólido

Nas Figuras 3 e 4 se apresentam os perfis obtidos nas análises de H₂-TPR dos catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5, respectivamente. As temperaturas nas quais são observados os picos de redução das espécies de cobre e cobalto e a relação H/Metal das amostras analisadas,

estão relacionadas na Tabela 4. Como pode se observar, as amostras CuZSM-5 apresentaram dois picos de redução bem definidos, o primeiro com temperatura de máximo entre 240 e 305°C e o segundo entre 420 e 600°C (claramente observado para as amostras com teor de Cu maior que 1%). Esses resultados são semelhantes aos referidos por Abreu *et al.* [21], os quais atribuíram os referidos picos à redução do cobre em dois estágios, o primeiro correspondente à redução de Cu²⁺→Cu⁺ e o segundo à redução de Cu⁺→Cu⁰. A presença de Cu⁰ foi confirmada pela cor avermelhada apresentada pelas amostras após o TPR. Dos dados da Figura 3 e da Tabela 4 nota-se também que, com a diminuição do teor de metal na zeólita, ocorre um aumento da temperatura requerida para a redução das espécies Cu²⁺, assim como das espécies Cu⁺ [22], onde nessa última o aumento é mais pronunciado. Esse aumento de temperatura foi notoriamente maior na zeólita Cu(0,36)Z(45)a, a qual possui uma maior relação Si/Al. Esse comportamento tem sido atribuído à maior interação das espécies de Cu catiônicas com a estrutura da zeólita, devido ao fato das amostras com menor teor de metal ou alumínio apresentarem esses cátions mais isolados [22]. Da Figura 3 pode-se observar ainda, que a temperatura de máximo do único pico de redução de Cu²⁺→Cu⁰ no CuO misturado à NaZSM-5-12, foi de 414°C. Por esse resultado e pelos perfis obtidos nas amostras contendo cobre e pela sua coloração azul, características essas típicas de amostras contendo cations Cu²⁺ compensando a carga da zeólita, descartou-se a presença desse óxido (de coloração preta), nas amostras.

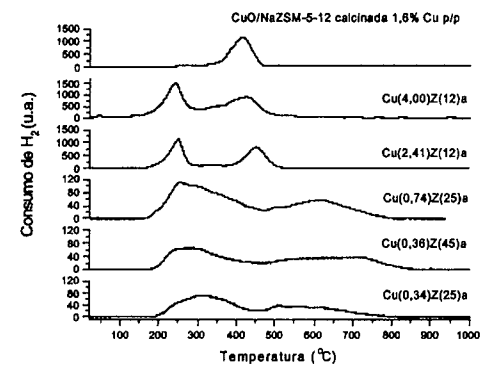


Figura 3. Perfis de H₂-TPR dos catalisadores CuZSM-5.

Nos perfis de H₂-TPR da Figura 4, correspondentes à redução de espécies de Co presentes nos catalisadores CoZSM-5, observa-se que todos eles apresentam um pico principal entre 660 e 790°C, o qual tem sido atribuído à redução de íons Co²⁺ em sítios de compensação de carga [15, 23]. As amostras apresentaram um outro pico com

temperatura de máximo próxima a 550°C, atribuído à redução de óxido de cobalto finamente disperso nos canais da zeólita. Esse pico foi de maior intensidade na amostra com maior conteúdo de cobalto. A origem desse óxido pode estar relacionada à precipitação de hidróxido de cobalto durante o processo de troca iônica ou à oxidação de espécies de Co catiônicas durante a ativação a 520°C, na presença de ar [23]. Na amostra Co(0,59)Z(25)a foi verificado ainda um outro pico de baixa intensidade, com máximo em torno de 300°C, o qual segundo Santos [24] corresponde à redução de espécies do tipo [Co-O-Co]²⁺.

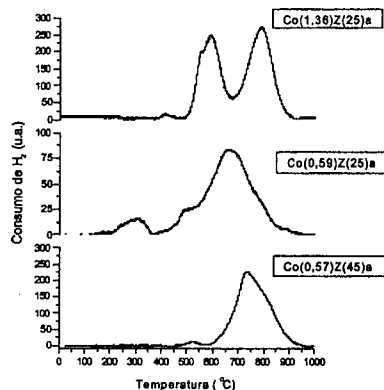


Figura 4. Perfis de H₂-TPR dos catalisadores CoZSM-5.

Como era de se esperar, de acordo com os resultados da análise química (Tabela 3), a relação H₂/Cu e H₂/Co, apresentada na Tabela 4, apresentou valores próximos à unidade, indicando que todo o cobre presente nas amostras foi reduzido.

Tabela 4. Consumo de H₂ e posição aproximada dos picos de redução obtidos no H₂-TPR dos catalisadores Cu e CoZSM-5.

Amostras	1° Pico (°C)	2° Pico (°C)	H ₂ /Metal*
CuO/NaZSM-5	414	—	1,00
Cu(2,41)Z(12)a	250	452	0,98
Cu(4,00)Z(12)a	240	420	1,22
Cu(0,34)Z(25)a	305	600	1,22
Cu(0,74)Z(25)a	250	610	0,87
Cu(0,36)Z(45)a	270	630	1,29
Co(0,59)Z(25)a	—	660	0,95
Co(1,36)Z(25)a	590	790	0,86
Co(0,57)Z(45)a	—	730	1,23

*moles de H₂ consumido no TPR/moles de Metal obtidos por análise química.

Na Figura 5 apresentam-se os espectros obtidos por DRS-UV-VIS para as amostras CuZSM-5. Nesses

espectros, observa-se a presença de três bandas, em 212, 256 e a última mais larga e de menor intensidade entre 600-850nm. Como observado por Itho *et al.* [25], a banda em 212nm que aparece nos espectros de todas as amostras, está relacionada com o suporte e não há qualquer relação com as espécies de cobre. A banda em 256nm é atribuída a espécies Cu²⁺ interagindo com o oxigênio da estrutura zeolítica [26] e a banda a 600-850nm, a cátions Cu²⁺ em coordenação hexagonal [25,26].

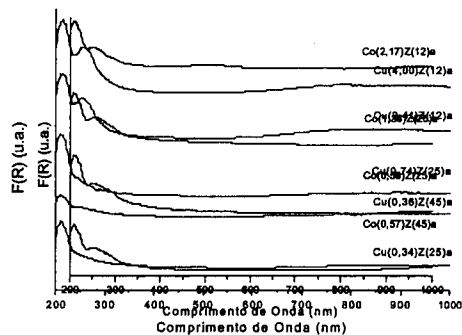


Figura 5. Espectros de DRS-UV-VIS dos catalisadores CuZSM-5.

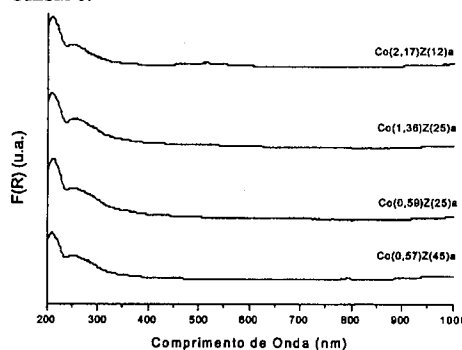


Figura 6. Espectros de DRS-UV-VIS dos catalisadores CoZSM-5.

A Figura 6 apresenta os espectros de DRS-UV-VIS referentes às amostras CoZSM-5. Através dos espectros obtidos é possível notar a presença de bandas em 210, 255 e entre 440-580nm. Esta última apresenta-se somente nas amostras com maior teor de metal, e deve-se provavelmente a espécies de cobalto depositadas na superfície do catalisador, ratificando o resultado observado na análise de H₂-TPR da amostra Co(1,36)Z(25)a.

Na Figura 6 ainda, a banda de pequena intensidade, em 255nm, foi atribuída, conforme reportado por Santos [24],

a espécies de Co²⁺ hidratadas compensando carga da zeólita.

Conclusões

As zeólitas NaZSM-5 sintetizadas apresentaram a estrutura MFI, observando-se uma tendência à formação de α-SiO₂ em misturas de síntese com alto teor de silício e longos tempos de cristalização. Através das micrografias, observou-se um aumento do tamanho dos cristalitos com a diminuição do teor de alumínio no meio reacional, resultado que ratifica a função desse elemento na formação de núcleos. Assim, a morfologia das zeólitas passou de agregados de pequenos cristais para cristais de maior tamanho e com forma de prisma hexagonal, isolados ou geminados. Na obtenção dos catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5 observou-se que, para uma relação Si/Al fixa, ocorreu um aumento do teor de metal no sólido com o aumento do tempo, da temperatura ou do número de vezes em que a troca iônica foi realizada. As análises de TPR e de DRS-UV-VIS mostraram que as espécies presentes após a preparação desses catalisadores por troca iônica e posterior ativação térmica a 520°C, são Cu⁺² ou Co⁺² compensando a carga da zeólita. Nos catalisadores de cobalto, com maior teor desse metal, foi evidenciado por ambas as técnicas a presença de óxido de cobalto, cuja origem foi atribuída à precipitação de hidróxido de Co durante a troca iônica ou à oxidação de espécies de cobalto catiônicas durante a ativação térmica.

Agradecimentos

O Engenheiro Químico Robson P. S. Peguin agradece a CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de mestrado (PPG-EQ/UFSCar) e o graduando em Engenharia Química Leandro Martins (UFSCar), agradece à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de iniciação científica (processo 2000/06176-3). Agradecimentos também ao CNPq (Processo 461444/2000-3), pelo auxílio financeiro na realização da pesquisa, e ao LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – IQ/UFSCar, pelas análises de DRS-UV-VIS.

Referências Bibliográficas

- V. I. Pärvolesku; P. Grange; B. Delmon. *Catalysis Today*, 1998, 46, 233-316.
- Y. Li & W. K. Hall. *Journal of Catalysis*, 1990, 129, 203-215.
- Y. Yokomichi; T. Yamabe; T. Kakumoto; O. Okada; H. Ishikawa; Y. Nakamura; H. Kimura; I. Yasuuda. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 28, 1-12.
- E. Kikuchi & K. Yogo, *Catalysis Today*, 1994, 22, 73-86.

- F. Witzel, G. A. Sill, W. K. Hall, *Journal of Catalysis*, 1994, 149, 229-237.
- M. Iwamoto, H. Hamada. *Catalysis Today*, 1991, 10, 57.
- H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Catalysis B: Environmental*, 1998, 16, 359-374.
- M. Shelef, *Chem. Ver.*, 1995, 95, 209.
- K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, 2, 2256.
- T. Tabata, M. Kokitsu, H. Okada, L. M. F. Sabatino, *Catalysis Today*, 1996, 27, 91-98.
- H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16, 359-374.
- Y. Li; P. J. Battavio, J. N. Armor, *Journal of Catalysis*, 1993, 142, 561-571.
- Y. Li & J. N. Armor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1993, 2, 239-256.
- A. Y. Stakheev, C. W. Lee, S. J. Park, P. J. Chong, *Catalysis Letters*, 1996, 38, 271.
- X. Wang, H. Chen, W. M. H. Scahtler, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 26, 1227-1239.
- M. S. Batista, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1997.
- D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders, Philadelphia, 1985.
- M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier Science, 1996, 522-525.
- L. G. Berry in *Powder Diffraction File Sets 1-5*, Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Philadelphia, 1974, Inorganic Vol., 627.
- S. L. Jahn, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1987.
- T. C. Abreu, C. Henriques, F. R. Ribeiro, G. Delahay, M. F. Ribeiro, *Catalysis Today*, 1999, 54, 407-418.
- J. A. Sullivan, J. Cunningham, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 15, 275-289.
- R. S. Cruz, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18, 223-231.
- C. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98, 960-967.
- G. Moretti, C. Dossi, A. Fusi, S. Recchia, R. Psaro, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 20, 67-73.



Deactivation Of Copper Catalysts For The Oxidation Of Phenol Aqueous Solutions

Paola Massa, Alejandra Ayude, Jorge F. Gonzalez, Patricia Haure, Rosa Fenoglio *

Facultad de Ingenieria-Universidad Nacional de Mar del Plata - INTEMA - CONICET
Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, ARGENTINA
email: rofeno@mdp.edu.ar

Resumo - Abstract

Copper oxide catalysts supported on γ -alumina were prepared using a molten salt method and calcinated at different temperatures. The samples were characterized using techniques such as TPR, XRD, BET areas and AA. Their activity, selectivity and stability were tested for the oxidation of 5g/l of phenol solution in a semi-batch autoclave reactor at 140 °C and 6 atm of oxygen pressure. Phenol conversion vs. time shows a continuous overall decrease in activity for the catalyst calcinated at 900°C (C2). In turn, the catalyst calcinated at 400°C (C1) reach a steady activity plateau of 85 % during the first 40 hrs. After this time phenol, conversion decrease is more pronounced. For both catalysts, the CO₂ production decreases with time. Differences in catalytic behavior are explained by means of TPR, XRD and AA analysis performed in fresh and used samples. Catalyst C1 showed a single OCu phase. Higher calcination temperatures favored the formation of a bulk CuAl₂O₄ phase. The solubilization of the CuO phase is responsible for the activity decrease for catalyst C1. The elution phenomena are less pronounced for catalyst C2, as suggested by TPR profiles.

Introduction

The development of inexpensive and efficient processes for waste-water treatment at intermediate levels of phenol concentration is of considerable interest for industrial activities. The oxidation of organic aqueous solutions over a solid catalyst has been shown to be a useful and inexpensive non-conventional process in which the pollutants can be partially or totally oxidized to carbon dioxide and water. Heterogeneous catalysts have been the subject of numerous previous studies [1-3]. However, the use of heterogeneous catalysts can be limited due to rapid deactivation of the catalyst. Hot acidic oxidation environment can result in the dissolution of the active component into the aqueous phase. In addition, catalyst deactivation can occur due to poisoning of active sites or fouling of the catalyst surface following the deposition of reaction intermediates.

The deactivation effect needs further investigation, and is one of the aims of this work. We have studied copper oxide/ γ -alumina catalyst calcinated at different temperatures. The samples were prepared and structurally

characterized to oxidize phenol aqueous solutions using a semi-batch reactor. It is essential that any catalytic study includes a preliminary investigation into the long-term stability of the catalysts. We have also investigated catalytic stability by re-using the pellets in a number of consecutive experiments completed under identical conditions.

Experimental

Catalysts preparation

CuO/Al₂O₃ catalysts were prepared by a molten salt method developed in our laboratory. Copper (II) nitrate trihydrate (MERCK, pro analysis) was used as a metallic precursor. The alumina support (CK-300 Cyanamid KETJEN) was previously calcinated at 650°C during 3 h with synthetic air. The metallic salt was molten at 250°C, temperature below the melting point to avoid decomposition. The alumina was also preheated at the same temperature. The molten salt and the support were mixed and left in contact for 30 minutes at 150-200°C. The

resulting preparation was cooled at room temperature for 24 hs. The sample was dried in a conventional oven at 110°C. A part of the sample was calcinated at 400°C (catalyst C1) for 4 hours and the other at 900°C for the same time (catalyst C2).

Catalysts characterization

B.E.T. surface area

Surface area measurements were performed using a FlowSorbI 2300 Micrometrics surface area analyzer. All surface areas were derived from one point B.E.T. adsorption isotherms, with nitrogen at -195°C as the adsorbate.

Temperature-programmed Reduction (TPR)

Temperature programmed Reduction was performed by 5% hydrogen in argon with 0,15 grams of catalyst in a conventional TPR set-up. The temperature was increased linearly at 5°C/min. The temperature range was -30°C to 500°C and the hydrogen uptake was monitored by a thermal conductivity detector (TCD).

X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction patterns were obtained with a PW 1830/00 Philips XRD diffractometer employing Cu K α radiation. The Xray was operated at 40 kV and 30 mA. Diffraction patterns were obtained using a scanning rate of 1.0 deg/min (in 2 θ) with divergence slit and scatter slit widths of 1°.

Atomic Absorption (AA)

The overall metal composition of oxides was determined by atomic absorption spectrophotometry (AA -375 Varian). The samples were attacked with nitric acid to remove the Cu⁺² species.

Determination of catalytic activity and selectivity

The experimental set-up consists of a stirred 0.5 l batch stainless steel autoclave reactor (Autoclave Engineers, Erie, PA) equipped with a rotating catalytic basket (RCBR), temperature and pressure control units and sampling facilities. Experimental procedure is described by Massa et. al [4-5]. In all the experiments reported here, a mass of 3g of catalyst was contacted with a phenol solution (5000 ppm) under oxygen flow of 900cc/min at 6 atm and a constant temperature of 140°C. Liquid samples were withdrawn at regular intervals. Phenol content, pH and Chemical Oxygen Demand were evaluated.

Results and Discussion

Characterization

The TPR profiles obtained for the C1 and C2 catalyst are shown in Figures 1 and 2. The results

indicate the presence of different copper species in the two catalysts.

Fig. 1. TPR profiles for catalyst C1. (A) fresh; (B) after 4 h of operation and (C) after 60 h of operation.

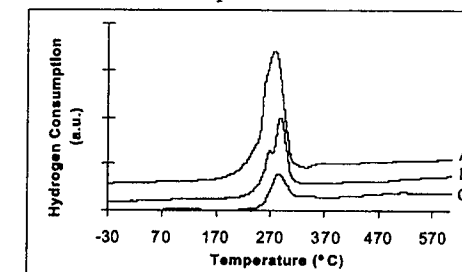


Fig.2. TPR profiles for catalyst C2. (A) fresh; (B) after 4 h of operation and (C) after 60 h of operation.

The TPR profiles for catalyst C1 (fresh and after several hours of operation) show a maximum in the range 262-288°C, as seen in Figure 1. These peaks can be assigned to CuO-like species [6]. This CuO-like species has been described as small Cu⁺² domains, and small and large CuO clusters. The XRD analysis confirmed the presence of CuO phase (Table 1).

After several hours of operation the TPR profiles show a decrease in the amount of the active phase. XRD and AA analysis, reported in Tables 1 and 2, confirm this observation

Table1. XRD characterization of samples

SAMPLE	XRD PHASE DETECTED
Alumina calcinated at 650°C	γ -alumina
Alumina calcinated at 900°C	γ -alumina
C1 fresh	CuO, γ -alumina
C1 after 4 hs of operation	CuO, γ -alumina
C1 after 60 hs of operation	CuO, γ -alumina
C2 fresh	CuO, CuAl ₂ O ₄ , α -alumina
C2 after 4 hs of operation	CuO, CuAl ₂ O ₄ , α -alumina
C2 after 60 hs of operation	CuAl ₂ O ₄ , α -alumina

For C2 catalyst the TPR profiles indicate the presence of two different copper species, as shown in Figure 2. As

* corresponding author

in catalyst C1, at low temperatures, the maximum in hydrogen consumption can be assigned to CuO-like species. Results show an additional contribution at higher temperatures, not observed for the C1 catalyst. This is attributed to a surface copper aluminate [7], probably induced by the higher calcination temperature used here. The XRD patterns confirm the presence of species CuAl_2O_4 . At higher calcination temperatures, the Cu^{+2} species migrate onto the surface of defective spinel-type $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8].

Table 2. Characteristics of catalysts and support.

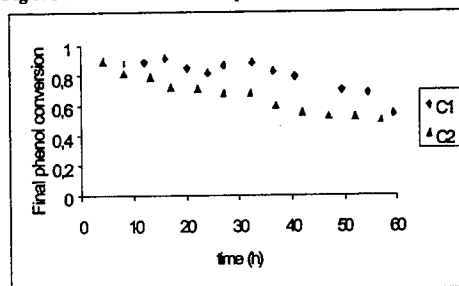
SAMPLE	S BET (m^2/g)	Cu (%w)
Al_2O_3	192	
C1 fresh	115	28.9
C1 after 4 hrs.		14.2
C1 after 60hrs		2.20
C2 fresh	40	2.7
C2 after 4hrs.		1.0
C2 after 60 hrs.		0.60

The Cu contents reported by AA for catalyst C2 are unusually low. The values are only indicative of the Cu present as CuO species since the nitric acid attack does not remove the species Cu presented in the spinel structure.

Catalytic Activity and Selectivity

Figure 3 shows the conversions against time for the catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions using catalyst C1 and C2. A catalyst batch of 3 gr has been retained and used for several cycles at 140°C and 6 atm of oxygen.

Fig 3. Phenol conversion vs operation time.



The phenol conversion depends on operation time and type of catalyst. As it can be seen, catalyst C1 has two activity zones. In zone 1, (first 30 h), the catalyst C1 shows an approximate constant phenol conversion of 85%. We may reasonably expect free copper oxide to be mainly responsible for the initial higher activity. Next, in zone 2, phenol conversion decreases from 85 to 60%, and so does the amount of free copper oxide. Finally, the amount of copper oxide present in the sample used for 60 h is 2.2%, as indicated in Table 2.

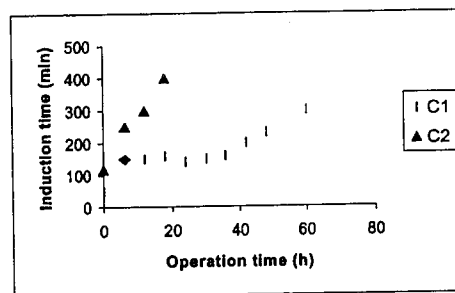


Fig 4. Induction time vs. time of operation.

Figure 4 shows that induction time increases from 55 min, for the fresh sample, to 150 min. It remains approximately constant up to 40 h. Then, there is an increase of the induction period with usage. As reaction time progresses, the amount of phenol converted to CO_2 decreases almost linearly from 75% to 37% at 60 h. The mass balance is completed considering the presence of intermediates (mainly quinones and organic acids). The isolation and identification of the compound is under study but a preliminary HPLC analysis confirmed the presence of organic acids: oxalic, formic and malonic. The GC/MS analysis detected phenol, quinones and acetic acid. The formation of organic acids is confirmed by pH measurements.

Table 3. Activity results.

	Phenol conversion	Induction time	Ph final	% CO_2
C1 fresh	90%	50 min	4	75
C1 4 h	88%	150 min	3.5	60
C1 60 h	67%	300 min	2.7	37
C2 fresh	85%	110 min	2.9	55
C2 4 h	80%	250 min	2.9	55
C2 60 h	55%	> 400 min	2.9	32

As the amount of free CuO decreases with usage (see Table 2), the catalytic performance is affected. There are changes in the activity and selectivity.

Catalyst C2 shows similar trends of phenol conversion as a function of time, although final phenol conversions obtained are slightly lower. The phenol conversion decays from 80 to 55% with usage as seen in Figure 3. Selectivity towards CO_2 production is almost constant with time of operation: the difference between phenol conversion and phenol converted into CO_2 remains almost invariant with time. CO_2 production is lower for catalyst C2.

For the runs performed with fresh catalyst there is a significant difference in the induction time, as seen in Figure 4. With catalyst C1 the steady state phenol conversion is reached after 50 min, while 110 min are necessary for catalyst C2. It is evident that the activity of the catalyst C2 also diminishes with usage. Here, a different deactivation mechanism is proposed. From TPR, XRD and AA results it is evident that the Cu^{+2} species present initially as CuO, migrate onto the surface of defective spinel-type $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8]. This diffusion process is favored by the reaction conditions.

Although catalytic activity decreases with usage for both catalysts, there is still an important heterogeneous contribution for the degradation of phenol. This is confirmed by experiments performed without catalyst and reported by Massa et al [4]. For example, at 140°C , the conversions of phenol after a reaction time of 200 min are 4 % and 30 % for experiments completed in nitrogen and oxygen, respectively. From COD determinations the amount of phenol converted to CO_2 was 23 % for the oxygen flow experiments. These values are lower than the ones reported for the catalyzed runs at any time.

Conclusions

The Copper oxide supported on γ -alumina catalysts synthesized in our laboratory were effective for the oxidation of phenol aqueous solutions. Calcination temperature plays an important role in the final composition of the catalyst. Lower calcination temperatures favored the formation of CuO species,

responsible for the high initial activity and selectivity reported. However, these species are soluble in the reaction conditions and activity decays slowly with usage due to a loss in the active phase. Higher calcination temperatures favored mainly the formation of CuAl_2O_4 species. With usage, the CuO present initially diffuses to the support and this results in slow activity decay. Further work is under way to improve catalyst stability. HPLC analysis of the intermediates is being studied in order to complete the selectivity studies.

Acknowledgements

This work was supported by funds provided by the Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica and the Universidad Nacional de Mar del Plata. Thanks to Mr. H. Asencio, Mr. J. Cechini, Mr. F. Ivorra and Ms C. Rodríguez for the technical support.

References

- Alejandre A., Medina F., Fortuny A., Salangre P., and Sueiras J.E. 1998. Appl. Catal. B: Environmental 16, 53.
- Sadana A, J.R. Katzer, 1974, Ind. Eng. Chem. Fund. 13, 127.
- Pintar A., J. Levec., 1992, Chem. Eng. Sci. 47, 2395.
- Massa P., Ayude A., Fenoglio R., González J.F. and Haure P., 2001 Catalytic and non catalytic degradation of phenol solutions. Sent to Water Research., 2001.
- Massa P., Ayude A., Fenoglio R., González J.F. and Haure P., Catalyst systems for the oxidation of phenol in water. Sent to ENPROMER, April 2001
- Anderson J., Márquez-Alvarez C., López-Muñoz M., Rodríguez-Ramos and Guerrero-Ruiz A., 1997. Appl. Catal. B: Environmental, 14, 189.
- Park P. and Ledford J., 1998, Appl. Catal. B: Environmental, 15, 221.
- Ozawa M., Toda H., Kato O. And Suzuki S., 1996. Appl. Catal. B: Environmental, 8, 123.



Síntese de Novas Fragrâncias do Mirceno via Oxidação Catalisada por Complexos de Paládio(II) em Soluções de Ácido Acético

José Ailton Gonçalves e Elena V. Gusevskaya*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil, e-mail: elena@dedalus.icc.ufmg.br,

Resumo - Abstract

O mirceno pode ser eficiente e seletivamente oxidado por dióxigênio a 60°C em ácido acético glacial contendo LiCl, na presença do sistema catalítico PdCl₂-CuCl₂, resultando na formação de dois isômeros inéditos dos monoterpenos funcionalizados, i.e., 3-(1-acetóxi-1-metilil)-1-vinilciclopenteno e 4-(1-acetóxi-1-metilil)-1-vinilciclopenteno, como produtos principais. Estas substâncias possuem um agradável aroma semelhante ao de flores e frutas, sendo potencialmente aplicáveis na composição de perfumes sintéticos e sabões. A atividade dos sistemas Pd(OAc)₂-LiNO₃ e Pd(OAc)₂-benzoquinona na oxidação do mirceno também foi examinada.

Myrcene can be efficiently and selectively oxidized by dioxygen at 60°C in glacial acetic acid containing LiCl, in the presence of the PdCl₂-CuCl₂ catalytic combination, giving rise to the formation of two isomers of a new functionalized monoterpene, i.e., 3-(1-acetoxy-1-methylethyl)-1-vinylcyclopentene and 4-(1-acetoxy-1-methylethyl)-1-vinylcyclopentene, as major products. These products have a pleasant scent with a flower or fruit tinge and may be used as the components of synthetic perfumes and soap odorants. The activities of the Pd(OAc)₂-LiNO₃ and Pd(OAc)₂-benzoquinone systems in the oxidation of myrcene have also been examined.

Introdução

A funcionalização oxidativa de monoterpenos abundantes representa uma rota valorosa para ampliar a utilização destes baratos produtos naturais. Boa parte de seus derivados oxigenados são materiais comercialmente importantes na preparação dos fármacos e perfumes^{1, 2}. Nós relatamos recentemente que acetatos alílicos, álcoois, aldeídos e ésteres podem ser obtidos com bons rendimentos e, em alguns casos, com alta estereoseletividade por oxidação catalítica ou carbonilação de alguns monoterpenos, como limoneno, β-pineno, e canfeno.³

As reações de oxidação de olefinas por sais de paládio podem ser incorporadas em processos catalíticos pelo uso de reoxidantes reversíveis, como o CuCl₂, um dos mais convencionais (catalisador tipo Wacker). Apesar destes processos representarem uma boa opção para obtenção de compostos oxigenados comercialmente valiosos a partir de olefinas e dióxigênio, que é o mais abundante e barato oxidante, suas aplicações para a síntese dos produtos

naturais ainda são pouco exploradas. Nós reportamos anteriormente a oxidação seletiva do limoneno catalisada pelo sistema PdCl₂/CuCl₂. Entretanto, a extensão deste método aos monoterpenos bicíclicos, como β-pineno e canfeno, falhou devido aos rearranjos de seus esqueletos promovidos por CuCl₂^{3b,3c}. Então, desenvolvemos um sistema livre de CuCl₂ para oxidação seletiva de β-pineno e canfeno em derivados alílicos e glicólicos, usando H₂O₂ como oxidante final e Pd(OAc)₂ como catalisador^{3c}. Em um estudo posterior, investigamos aplicações do sistema catalítico Pd(II)/NO₃⁻, que em alguns casos é uma boa alternativa para substituir o catalisador tipo Wacker, para oxidação do canfeno por dióxigênio, e desenvolvemos um processo seletivo para a síntese de novos derivados diterpênicos^{3b}.

O objetivo do presente estudo foi investigar as aplicações dos sistemas catalíticos homogêneos do tipo "Pd(II)+ co-oxidante reversível" para a oxidação do mirceno (1) com dióxigênio em soluções de ácido acético. Como co-oxidantes reversíveis foram empregados cloreto

de cobre(II) ou nitrato de lítio e, também, benzoquinona, que age como oxidante final. Pretendemos reportar aqui uma oxidação do mirceno por dióxigênio catalisada por paládio resultando em monoterpenos funcionalizados inéditos, que possuem um agradável aroma semelhante ao de flores ou frutas, sendo potencialmente aplicáveis na composição de perfumes sintéticos e sabões.

Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e usados como recebidos, com exceção dos indicados a seguir. O mirceno foi destilado a pressão reduzida antes do uso. CuCl₂·2H₂O foi desidratado por aquecimento, o LiCl foi secado por aquecimento. Benzoquinona foi purificada por ressublimação.

As reações foram efetuadas em um reator de vidro termostatizado com agitação magnética, e o progresso da reação foi monitorado pela medição do consumo de oxigênio (se existisse) e/ou por cromatografia gasosa (CG) (Shimadzu 14B, coluna capilar Carbowax 20 M de 25 metros). As soluções do sistema catalítico (sal de Pd(II) e LiNO₃, ou benzoquinona ou CuCl₂-LiCl) foram agitadas na temperatura reacional a uma pressão de oxigênio de 0.1 MPa por 15 minutos. Após, o mirceno foi adicionado e a mistura foi agitada pelo tempo reportado. Os produtos foram identificados por CG/EM (Hewlett-Packard MSD 5890/Series II, IE 70 eV com coluna capilar HP5 de 25 metros). Um produto inédito 2 foi isolado como uma mistura 2a/2b por coluna cromatográfica (sílica) e identificado por CG/EM, IR (Mattson FTIR 3000/Galaxy Series), RMN de ¹H, de ¹³C e experimentos de COSY, HMQC e DEPT (Bruker 200MHz, tetrametilsilano, CDCl₃). As simulações dos espectros foram executadas com o programa ADC/CNMR, estando em concordância com o espectro observado.

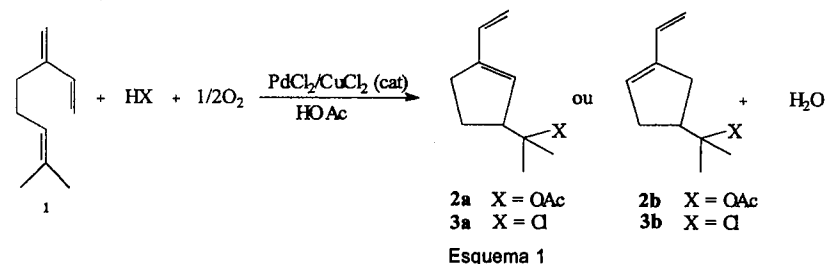
Dados espectroscópicos para 2 (óleo amarelado): ν_{max}(filme)/cm⁻¹: 3100 [ν (=C-H)], 3025 [ν (=C-H)], 1745 [ν (C=O)], 1650 [ν (C=C)], 1600 [ν (C=C)], 1255 [ν (C-O-C)], 1140 [ν (C-O-C)], 1025 [δ (=C-H)]; 905 [δ (=C-H)]; (m/z/int. rel.): 2a (menor tempo de retenção na CG): 134/70 [M-HOAc]⁺, 119/100 [M-HOAc-CH₃]⁺, 93/96, 92/18, 91/90, 79/23, 77/41, 65/16, 59/58 (OAc); 2b: 179/1 [M-CH₃]⁺, 134/32 [M-

HOAc]⁺, 119/100 [M-HOAc-CH₃]⁺, 93/14, 92/20, 91/59, 79/13, 77/16, 65/16, 59/12 (OAc); δ_H para 2a/2b: 1,39 (s, 3H, CH₃), 1,41 (s, 3H, CH₃), 1,43 (s, 3H, CH₃), 1,46 (s, 3H, CH₃), 1,96 (s, 6H, -CO-CH₃), 2,02-2,07 (m, 2H, -CH₂-), 2,34-2,41 (m, 6H, -CH₂-), 2,29-2,82 (m, 1H, -CRH-, 2b), 3,32 (td, 1H, -CRH-, 2a), 5,01-5,04 (m, 2H, -CH=CH₂), 5,07-5,12 (m, 2H, -CH=CH₂), 5,62-5,65 (m, 2H, -CH=CR₂), 6,44-6,63 (m, 2H, -CH=CH₂), δ_C para 2a/2b: 22,50 (CH₃-CO-), 23,46 (CH₃), 23,54 (CH₃), 23,63 (CH₃), 23,86 (CH₃), 30,43 (-CH₂-), 30,89 (-CH₂-), 31,14 (-CH₂-), 32,09 (-CH₂-), 47,59 (CR₃H, 2a), 55,45 (CR₃H, 2b), 84,75 (-C(CH₃)₂-), 84,86 (-C(CH₃)₂-), 113,85 (=CH₂), 114,55 (=CH₂), 129,85 (-CH=CR₂), 130,82 (-CH=CR₂), 133,51 (-CH=CH₂), 133,57 (-CH=CH₂), 141,98 (=CR₂), 144,59 (=CR₂) 170,65 (-CO-), 170,59 (-CO-).

Dados espectroscópicos para 3: (m/z/int. rel.): 3a (menor tempo de retenção na CG usando coluna apolar): 134/46 [M-HCl]⁺, 119/74 [M-HCl-CH₃]⁺, 91/100, 79/19, 77/20, 65/20; 3b: 172/2 [M+2]⁺, 170/6 [M]⁺, 134/20 [M-HCl]⁺, 119/74 [M-HCl-CH₃]⁺, 93/25, 92/45, 91/100, 79/34, 77/41, 69/21; 65/20.

Resultados e Discussão

Mirceno (1) é um monoterpene acíclico de ocorrência natural contendo três ligações duplas carbono-carbono, sendo duas delas conjugadas. A ocorrência de várias transformações concorrentes é esperada em soluções de ácido acético contendo sais de paládio, dificultando a obtenção de alta seletividade para alguma reação em particular. Encontramos que soluções de mirceno em ácido acético contendo PdCl₂-CuCl₂-LiCl consomem oxigênio rapidamente em temperaturas entre 60 e 80°C e uma pressão de oxigênio de 0,1 MPa. Dois produtos principais, 2a e 2b (Esquema 1), com muito pequena diferença em seus tempos de retenção na CG foram detectados e isolados da solução reacional (através de uma coluna cromatográfica) como uma mistura. As estruturas destas substâncias foi elucidada por CG-EM, IV e, então, por espectroscopia de RMN. Todos os três métodos mostram claramente a presença do grupo acetato nas moléculas destes dois produtos. Os dados obtidos (veja a seção Experimental) serão comentados logo abaixo.



Os espectros de massa de **2a** e **2b** são muito semelhantes, indicando que estes compostos são provavelmente isômeros com o mesmo esqueleto carbônico. Entretanto, as fragmentações são bem diferentes do perfil de fragmentação dos compostos de esqueletos acíclicos (tipo mirceno) ou cíclicos com anéis de 6 membros (tipo limoneno), que são os produtos esperados de transformações do mirceno¹. Em ambos os espectros encontramos os picos com $m/e=59$, devido à formação do íon acetato e com $m/e=134$, correspondente à perda de ácido acético do íon molecular. Isto indica que as moléculas originais possuem massa molar de 194 g/mol correspondendo aos produtos de adição de ácido acético para **1** com a abstração de dois átomos de hidrogênio, i.e., acetoxilação oxidativa. O espectro de IV da mistura **2a/2b** mostra os dois indícios mais característicos para os ésteres: o forte estiramento da ligação C=O a 1745 cm^{-1} e duas bandas fortes do estiramento da ligação C-O a 1255 (larga) e 1140 cm^{-1} . Adicionalmente, este espectro apresenta absorções devidas aos fragmentos C=C: em 3100 [ν (=C-H)], 3025 [ν (=C-H)], 1650 [ν (C=C)], 1600 [ν (C=C)], 1025 [δ (=C-H)] e 905 cm^{-1} [δ (=C-H)]^{4,6}.

No espectro de RMN de ¹H da mistura **2a/2b** um singlete a δ 1,96 correspondente aos prótons metílicos do

grupo acetato e a ausência do sinal do próton: O-CH indicam que estes produtos são acetatos terciários. Baseando-se na análise dos dados espectroscópicos de CG-EM, IV, RMN de ¹H e ¹³C, nós sugerimos para os produtos **2a** e **2b** as estruturas dadas no Esquema 1. As atribuições dos sinais de hidrogênio e carbono (veja seção Experimental) foram auxiliadas pelos experimentos bidimensionais de RMN: COSY (¹H, ¹H), HMQC (¹H, ¹³C) e por DEPT.

Deste modo, nas condições empregadas, ocorre com o mirceno uma ciclização intramolecular oxidativa acompanhada pela adição nucleofílica, conduzindo a produtos com esqueleto do ciclopentano. Esta nova reação é catalisada por paládio e o dióxigênio é envolvido como oxidante final. Pelo que sabemos, os compostos **2a** e **2b** ainda não foram citados na literatura. Devido ao aroma agradável que a mistura **2a/2b** apresenta, estes são potencialmente aplicáveis na composição de novos perfumes sintéticos. Ciclopentanos substituídos são estruturas básicas de vários monoterpênos naturais, incluindo alguns importantes para a indústria de fragrâncias⁷ como por exemplo, o aldeído canfolênico, usado na produção de essências com odores amadeirados.

Os resultados sobre a oxidação do mirceno catalisada por paládio em ácido acético estão coletados na Tabela 1. Juntamente com os produtos principais (acetatos **2a** e **2b**), detectamos também a presença dos cloretos correspondentes **3a** e **3b**. Seus espectros de massa são muito semelhantes aos espectros de **2a** e **2b**. O espectro de **3b** mostra dois picos de íons moleculares: a $m/e=172$ e 170 com intensidades relativas de 1 para 3, respectivamente, que claramente indicam a presença de cloro em suas estruturas. Em ambos os espectros, observamos os picos em $m/e=134$, correspondentes à perda de cloreto de hidrogênio do íon molecular. Então, propusemos as estruturas desenhadas no Esquema 1 para estes novos produtos, até onde sabemos. Como já esperávamos, sob as condições reacionais, ocorre com o mirceno isomerizações tanto do esqueleto quanto da dupla ligação, formando limoneno e ocimeno, respectivamente. Limoneno sofre posterior isomerização para terpinoleno, α -terpineno and γ -terpineno. Quando ocorre significativa isomerização (Entrada 7), detectamos o produto de oxidação alílica do limoneno catalisada por paládio, i.e., acetato de carvoíla^{3b}.

Na ausência de PdCl₂, os produtos de oxidação **2** e **3** não são formados, somente ocorrendo pequena isomerização do mirceno (Entrada 2). O balanço entre os caminhos da reação depende das condições reacionais. Na tentativa de otimizar o processo variamos as concentrações dos componentes do catalisador (Pd⁺², Cu⁺² and Cl⁻), bem como a temperatura (Entradas 1, 3-7). Seletividades para os produtos de oxidação **2** e **3** de 90% a 74% de conversão (Entrada 1) e de 97% a 55% de conversão (Entrada 5) foram alcançadas a 60°C. O sistema catalítico também funciona de forma eficiente nas concentrações relativamente baixas de paládio (2.5x10⁻³ mol l⁻¹) e mostra um número de ciclos (turnover number) maior que 100. Este número foi calculado como a razão entre as quantidades (mol) dos produtos de oxidação formados e do catalisador. Com o aumento da temperatura para 80°C, a seletividade cai drasticamente (24% na Entrada 7 vs. 84% na Entrada 3), aparentemente, devido à posterior oxidação dos produtos primários e significativa isomerização do mirceno para monoterpênos menos ativos contendo duplas ligações internas.

Tabela 1. Oxidação do mirceno catalisada por paládio^a.

Entrada	Sistema catalítico (x 10 ³ mol l ⁻¹)	Conversão ^b	Distribuição dos produtos ^b			S _{ox} ^c
			isômeros	2a/2b	3a/3b	
1	PdCl ₂ (2); CuCl ₂ (5); LiCl (17)	74	11	71	18	90
2	CuCl ₂ (5); LiCl (17)	<5	100	-	-	0
3	PdCl ₂ (1); CuCl ₂ (5); LiCl (19)	46	16	59	25	84
4	PdCl ₂ (0,5); CuCl ₂ (5); LiCl (20)	35	9	67	24	91
5	PdCl ₂ (0,25); CuCl ₂ (5); LiCl (17)	28	4	68	28	96
6	PdCl ₂ (0,25); CuCl ₂ (1); LiCl (28,5)	21	12	72	16	88
7 ^e	PdCl ₂ (1); CuCl ₂ (5); LiCl (19)	92	48	14	10	24
8 ^f	Pd(OAc) ₂ (1); LiNO ₃ (50)	10	traços	traços	traços	
9 ^g	Pd(OAc) ₂ (1); BQ ^h (10)	15	traços	traços	traços	

^a Condições: [mirceno] = 0,5 mol l⁻¹, 60°C, 1 MPa (O₂), tempo de reação -1,5 h, solvente - ácido acético glacial;

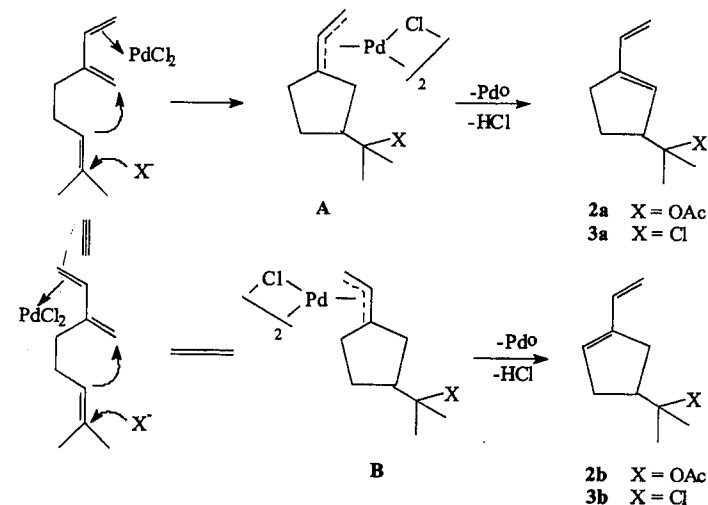
^b Determinado por CG baseando-se no limoneno convertido;

^c Seletividade para os produtos de oxidação (2+3); ^d Tempo de reação 1,5 h;

^e 80°C; acetato de carvoíla (10%) também foi detectado ao longo da reação com produtos pesados não identificados (~20%).

^f Vários produtos de alto peso molecular não identificados foram formados.

^g BQ - benzoquinona.



Esquema 2

O mecanismo proposto da ciclização oxidativa do mirceno é mostrado no Esquema 2. Inicialmente, os complexos π -alílicos de paládio A e B são formados a partir do mirceno nas conformações *s-cis* e *s-trans*, respectivamente. Já foi reportado⁹ que quando tratado com tetracloropaladato(II) de dissódio, o mirceno sofre a ciclização formando complexo metálico similar ao descrito no Esquema 2 (X=OMe em metanol e X=OH em acetona). Esta ciclização resulta numa estrutura com anel de ciclopentano e não de cicloexano ou estrutura acíclica, as alternativas mais esperadas. A preferência por formação de anéis de 5 membros sobre os de 6 em ciclizações já foi observada nas transformações eletrofilicas¹, radicalares¹ e fotoquímicas⁹ do mirceno. Isto pode explicar a natureza dos produtos formados em nossa reação. Sob as condições empregadas, intermediários π -alílicos de paládio sofrem uma decomposição via uma eliminação do hidrogênio- β resultando em dois isômeros do vinil ciclopenteno substituído 2a (3a) e 2b (3b), além do hidreto de paládio(II). Este último decompõe-se através de uma reação redox intramolecular, liberando um próton e complexo de Pd(0), que será oxidado pelo CuCl₂. As espécies de Cu(I) reduzidas são prontamente reoxidadas de volta ao Cu(II) por dioxigênio, completando então o ciclo catalítico.

A função específica do CuCl₂ na oxidação do mirceno foi adicionalmente confirmada pelas entradas em que outros reoxidantes do Pd foram usados. Apesar dos íons nitrato facilmente reoxidarem as espécies de Pd(0) em soluções de ácido acético e poderem ser reoxidados de volta pelo dioxigênio, não houve consumo significativo de oxigênio ou formação de produtos de oxidação na presença do sistema Pd(OAc)₂-LiNO₃ (Entrada 8). Resultado similar obtivemos com benzoquinona (Entrada 9). Estas observações indicam que o CuCl₂ tem o papel que excede o de um simples reoxidante. Nós supomos que uma das funções específicas do CuCl₂ é auxiliar a decomposição do intermediário π -alílico de Pd através da formação de complexos em ponte Pd-X-Cu, análogos aos reportados em nossa publicação anterior¹⁰. Este resultado é semelhante ao obtido em nosso outro trabalho^{3b} em que desenvolvemos um método eficiente e seletivo para a oxidação alílica do limoneno por dioxigênio usando o sistema catalítico PdCl₂-CuCl₂, quando encontramos que o sistema Pd(OAc)₂-LiNO₃ era inativo.

Conclusões

Desenvolvemos um novo processo de oxidação do mirceno, que é um substrato de origem natural e relativamente abundante, por dioxigênio utilizando como catalisador o sistema PdCl₂-CuCl₂. A reação resulta em monoterpens funcionalizados inéditos com esqueleto do ciclopentano substituído, que possuem um agradável

aroma semelhante ao de flores ou frutas, sendo então potenciais componentes de perfumes sintéticos e de sabões.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- 1-W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York 1985.
- 2-A. J. Chalk, in *Catalysis of Organic Reactions*, P. N. Rylander, H. Greenfield e R. L. Augustine, Ed; Marcel Dekker, New York, 1988; Vol. 22, 43.
- 3-(a) E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos, R. Augusti, A. O. Dias, P. A. Robles-Dutenhefner, C. M. Foca e H. J. V. Barros, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 563. (b) E. Gusevskaya and J. A. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, *121*, 131. (c) E. Gusevskaya, P. A. Robles-Dutenhefner e V. M. S. Ferreira, *Appl. Catal.* **1998**, *174*, 177. (d) A. O. Dias, R. Augusti, E. N. dos Santos e E. V. Gusevskaya, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 41. (e) E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos, R. Augusti, A. O. Dias e C. M. Foca, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, *152*, 15. (f) L. L. da Rocha, A. O. Dias, R. Augusti, E. N. dos Santos e E. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1998**, *132*, 213. (g) E. V. Gusevskaya, M. J. da Silva em Anais do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catalise, Porto, 2000, D-29.
- 4-A. J. Gordon and R. A. Ford, *The Chemist's Companion*, Wiley, New York, 1972.
- 5-D. Paiva, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders Golden Sunburst Series, New York, 1996.
- 6-N. P. G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, Wiley, Wiltshire, 1995.
- 7-*Dictionary of terpenoids*, J.D. Connolly e R. A. Hill, Ed; Chapman & Hall, London, 1991, Vol. 1, 76-81.
- 8- K. Dunne, F. J. McQuillin, *J. Am. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 2196.
- 9- R. H. S. Liu, G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1892.
- 10- A.V. Karandin, E.V. Gusevskaya, V.A. Likholobov, A.G. Stepanov, E.P. Talzi, *Kinet.Katal.* **1990**, *31*, 506.



Estudo do Mecanismo da Reação de Acoplamento Suzuki Catalisada por Ciclopaladatos de Enxofre Utilizando Parâmetros Cinéticos, Parâmetros de Hammett e RMN ¹⁹F

Daniilo Zim¹, Jairton Dupont¹, Adriano L. Monteiro^{1*}

¹ Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS e-mail: almonte@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

A reação de acoplamento Suzuki foi estudada utilizando técnicas de ¹⁹F RMN, parâmetros de Hammett e parâmetros cinéticos. Pôde-se observar que o ciclopaladato utilizado é o precursor catalítico da reação e que a partir deste se forma a espécie ativa no meio reacional. Estudos utilizando parâmetros de Hammett revelam a influência tanto do grupo substituinte do anel aromático como do halogênio sugerindo que ambas etapas, adição oxidativa e eliminação redutiva são determinantes na velocidade global da reação. Os experimentos utilizando parâmetros cinéticos reforçam esta idéia.

The Suzuki cross-coupling reaction have been studied by ¹⁹F NMR, Hammett parameters and kinetics parameters. We could observe that the sulfur-containing palladacycle used is the catalyst precursor for the reaction and from this molecule formed the active species. Using Hammett parameters we could demonstrate the influence of both the functional group and the halide over the aryl cycle. This suggests that both steps, oxidative addition and reductive elimination, has influence over the global rate of the reaction. Kinetics studies reinforce this idea.

Introdução

Uma das ferramentas mais utilizadas para a construção de moléculas que possuam ligação C_{aril}-C_{aril} é a reação de Suzuki.¹ Este tipo de reação catalítica ocorre entre um haleto de arila e um ácido fenilborônico na presença de uma base e gera como produto uma molécula do tipo bifenila (figura 1).

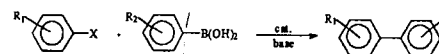


Figura 1. Reação de acoplamento Suzuki.

Existem poucos sistemas catalíticos descritos na literatura capazes de realizar esta reação a temperatura ambiente.² Um número ainda menor consegue catalisar a reação entre ácido fenilborônico e brometos de arila com substituintes eletrodadores ou ácido fenilborônico e cloretos de arila, a maioria dos quais utiliza paládio como metal de transição e fosfinas volumosas e bastante básicas como ligantes auxiliares.^{3,4} O inconveniente deste tipo de sistema é a instabilidade ao ar dos ligantes auxiliares empregados bem como a relativa dificuldade de obtenção dos mesmos.

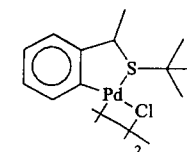


Figura 2. Ciclopaladato de enxofre 1.

Uma vez que o ciclopaladato 1 foi testado com sucesso como precursor catalítico em reações de acoplamento Suzuki buscou-se investigar o mecanismo da reação envolvendo este novo sistema catalítico. O objetivo deste trabalho foi elucidar alguns aspectos a respeito da cinética

e do mecanismo da reação envolvendo o acoplamento Suzuki de haletos de arila e ácido fenilborônico catalisada pelo ciclopaldato de enxofre 1. Para tal foram tomadas três abordagens distintas: parâmetros de Hammett, monitoramento de espécies cataliticamente ativas via RMN ^{19}F e estudo cinético de medidas de conversão em função do tempo.

Experimental

Para estudo dos parâmetros de Hammett as reações foram realizadas em reator Schlenk com selo de teflon sob atmosfera de argônio seguindo-se o procedimento já descrito na literatura.⁵ Ao reator eram adicionados primeiramente os reagentes sólidos (K_3PO_4 , ácido fenilborônico e haleto de arila sólido) em seguida o reator era submetido a três ciclos vácuo-argônio e então os líquidos eram adicionados sob fluxo de argônio (haleto de arila líquido, DMF e undecano) juntamente com uma solução do catalisador 1 em DMF. Deixava-se sob agitação na temperatura desejada até que fosse possível quantificar todos os produtos de reação via CG. Todos os testes foram realizados em duplicata e os valores mostrados são a média dos valores obtidos em cada teste.

Para os estudos de conversão em função do tempo o procedimento era semelhante mas alíquotas inferiores a 0,1% do volume total eram retiradas em intervalos de tempo adequados e analisadas via CG.

O monitoramento das espécies cataliticamente ativas via RMN ^{19}F foi realizado a partir do precursor catalítico 2 (figura 3) sintetizado para este fim.

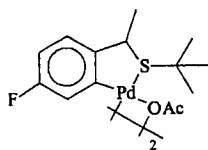


Figura 3. Ciclopaldato de enxofre 2.

A síntese do complexo 2 iniciou com a redução da 4-fluoracetofenona a 1-(4-fluorfenil)etanol utilizando NaBH_4 em etanol. O álcool assim obtido foi convertido no tioéter desejado através da reação com *t*-butiltiol na presença de ZnI_2 em diclorometano.⁷ A reação entre o tioéter obtido e acetato de paládio em ácido acético levou a obtenção do ciclopaldato 2. Os compostos foram caracterizados por IV, RMN ^1H , ^{13}C e CG-MS no caso dos intermediários álcool e tioéter.

Resultados e Discussão

O modelo de ciclo catalítico proposto e mais aceito na literatura inicia com a adição oxidativa do halogeneto de arila ao metal de transição seguida de transmetalção e posterior eliminação reductiva de uma molécula do tipo

bifenila. Para este tipo de reação em geral a etapa determinante da velocidade é a adição oxidativa do halogeneto de arila ao metal¹ (figura 4)

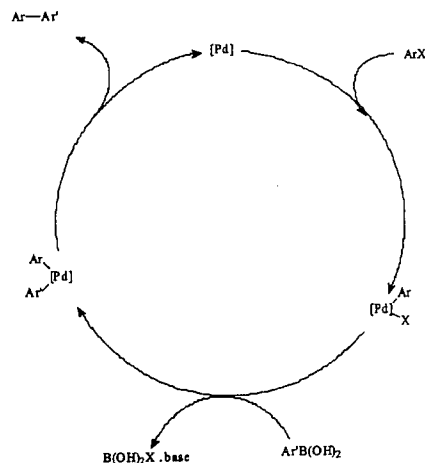


Figura 4. Ciclo catalítico proposto para o acoplamento Suzuki.

A maioria dos autores concorda que neste ciclo o estado de oxidação do paládio varia entre zero e +2 mas alguns autores propõem que o estado de oxidação do paládio em algumas reações de acoplamento GC pode variar, na verdade entre +2 e +4.⁸

O estudo da influência eletrônica dos grupos substituintes do anel aromático, tanto do halogeneto de arila como do ácido borônico poderiam nos fornecer indicações a respeito do ciclo catalítico acima proposto, especialmente no que se refere à etapa limitante do processo.

Optou-se por iniciar os testes variando os substituintes no anel aromático de brometo de arila *p*-substituídos segundo parâmetros de Hammett na reação de acoplamento Suzuki com ácido fenilborônico.⁹

As reações foram realizadas em um tubo de Schlenk no qual foram adicionados 1 mmol de ácido fenilborônico, 0,2 mmol de K_3PO_4 , 1×10^{-5} mmol do precursor catalítico 1, 5 ml de DMF, 20 μl de undecano e 0,02 mmol de cada um dos seguintes brometos de arila: 4-bromotolueno, 4-metóxi-bromobenzeno, bromo benzeno, 4-fenilbromobenzeno e 4-acetilbromobenzeno. Deixou-se reagir por 14 horas a 80 °C e ao final do tempo de reação foi possível obter um gráfico relacionando o fator sigma referente ao parâmetro eletrônico do substituinte em posição *para* e o logaritmo da razão entre a conversão do composto e a conversão do bromobenzeno ($\log k/k'$). (figura 5)

O valor de $\log k/k'$ encontrado na literatura para a adição oxidativa de triflatos de arila *para*-substituídos a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ em DMF é de 2,55 σ . Este valor não se altera significativamente no caso de iodetos de arila *para*-substituídos, os valores encontrados ficam em torno de 2,0 σ quando o solvente é THF e 2,3 σ quando o solvente é tolueno.¹⁰

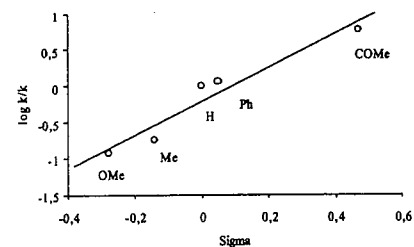


Figura 5. Hammett para acoplamento Suzuki de diferentes brometos de arila *para*-substituídos com ácido fenilborônico em DMF a 80 °C. Regressão linear: $\log k/k' = 0,22 + 2,34 \sigma$. Coeficiente de correlação 0,93.

No nosso caso o valor encontrado foi de 2,34 σ , mostrando que o grupamento substituinte do anel aromático tem influência sobre a velocidade da reação; quanto mais eletroretirador for o grupamento mais facilitada será a adição oxidativa do haleto de arila ao metal. Uma vez que a adição oxidativa de iodetos e triflatos de arila é mais fácil do que a adição oxidativa de brometos de arila seria esperado um valor de $\log k/k'$ superior a 2,55 σ . O valor encontrado pode indicar que a etapa da adição oxidativa influencia na velocidade da reação mas não é a única determinante.

Um experimento bastante similar foi realizado utilizando iodetos de arila *para*-substituídos. Assim, repetiu-se o procedimento adotado para os brometos de arila utilizando como substratos 4-fluoriodobenzeno, iodobenzeno, 4-iodotolueno e 4-metóxiiodobenzeno. (figura 6)

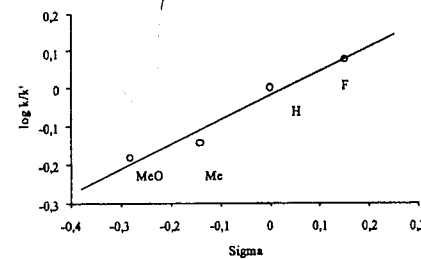


Figura 6. Hammett para acoplamento Suzuki de diferentes iodetos de arila *para*-substituídos com ácido fenilborônico em DMF a 80 °C. Regressão linear: $\log k/k' = 0,02 + 0,65 \sigma$. Coeficiente de correlação 0,96.

Uma vez avaliado o efeito dos substituintes no anel aromático do haleto de arila foi observado qual seria este efeito quando o substituinte variado fosse o do anel do ácido arilborônico. Para tal foram colocados, em um tubo de Schlenk, 20 mmol de bromobenzeno, 1,3 mmol de K_3PO_4 , 1×10^{-5} mmol do precursor catalítico 1, 5 ml de DMF, 20 μl de undecano e 0,25 mmol de cada um dos seguintes ácidos arilborônicos: ácido 4-metóxi-fenilborônico, ácido 4-toluilborônico, ácido fenilborônico e ácido 4-trifluorometilfenilborônico. Deixou-se reagir por 3 horas a 80 °C e ao final do tempo de reação foi possível obter um gráfico relacionando o fator sigma referente ao parâmetro eletrônico do substituinte em posição *para* e o logaritmo da razão entre a conversão do composto e a conversão do ácido fenilborônico ($\log k/k'$). (figura 7)

Ao contrário do que ocorreu nos experimentos anteriores o aumento do caráter eletroretirador do substituinte no anel aromático do ácido arilborônico na reação de acoplamento Suzuki com bromobenzeno tem um efeito negativo sobre a velocidade da reação.

O mesmo experimento foi realizado substituindo-se bromobenzeno por iodobenzeno. Foi possível avaliar qual o efeito dos substituintes do anel aromático do ácido arilborônico no acoplamento Suzuki com iodobenzeno. (figura 8)

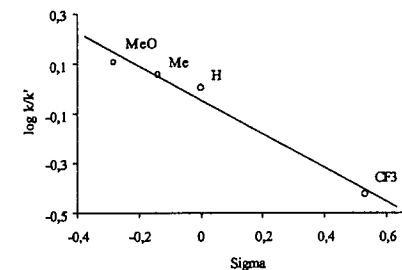


Figura 7. Hammett para acoplamento Suzuki de diferentes ácidos arilborônicos *para*-substituídos com bromobenzeno em DMF a 80 °C. Regressão linear: $\log k/k' = -0,05 - 0,68 \sigma$. Coeficiente de correlação 0,98.

Quando é variado o substituinte do anel aromático do ácido arilborônico na reação de acoplamento Suzuki com iodobenzeno percebe-se uma diminuição da velocidade de reação a medida que aumenta o caráter eletroretirador do substituinte. O valor encontrado para $\log(k/k')$ neste caso foi de 0,65 σ que é quase idêntico ao valor encontrado quando foi utilizado bromobenzeno. Isto leva a crer que a etapa de transmetalção não tem papel decisivo sobre a velocidade global da reação uma vez que não houve diferença observada para ambos halogenetos.

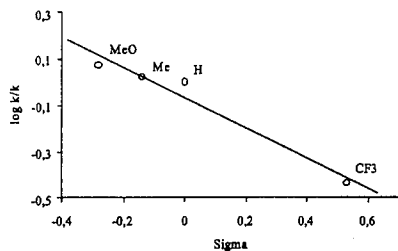


Figura 8. Hammett para acoplamento Suzuki de diferentes ácidos arilborônicos *para*-substituídos com iodobenzeno em DMF a 80 °C. Regressão linear: $\log k/k' = -0,07 - 0,65 \sigma$. Coeficiente de correlação 0,96.

O decréscimo na velocidade de reação com o aumento do caráter eletroretirador do substituinte do ácido arilborônico pode ser compreendido se for levada em conta a etapa de eliminação redutiva. Alguns autores sugerem a participação dos orbitais π dos anéis aromáticos ligados ao metal na formação da nova ligação $C_{arila}-C_{arila}$ durante a etapa de eliminação redutiva¹ (figura 9). Grupos eletrodoadores associados ao anel poderiam aumentar a densidade eletrônica nestes orbitais e facilitar o processo enquanto que grupos eletroretiradores teriam o efeito contrário.

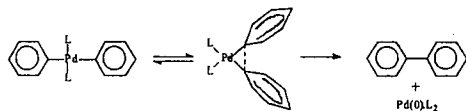


Figura 9. Eliminação redutiva de dois fragmentos arila formando uma molécula do tipo bifenila.

Para tentar-se monitorar a formação de intermediários do ciclo catalítico no meio reacional bem como caracterizá-los foi sintetizado o complexo 2. Em seguida 0,037 mmol do complexo 2 foi colocado em um tubo de RMN juntamente com 1 ml de DMF, 0,37 mmol de 4-trifluorometilbromobenzeno, 0,44 mmol de ácido fenilborônico e 0,55 mmol de K_3PO_4 , além de um capilar com D_2O e ácido trifluoroacético ($\delta^{19}F$ -78,5 ppm). Foram feitas acumulações de espectros de RMN ^{19}F a 50 °C desta mistura reacional durante intervalos de tempo variáveis até 4,5 horas de reação. (figura 10)

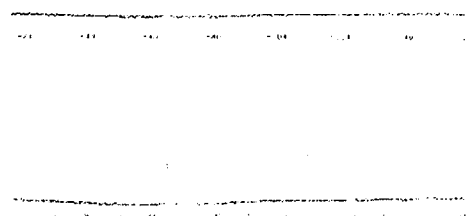


Figura 10. Espectros de RMN ^{19}F da mistura reacional: 0,037 mmol do complexo 2, 1 ml de DMF, 0,37 mmol de 4-trifluorometilbromobenzeno, 0,44 mmol de ácido fenilborônico e 0,55 mmol de K_3PO_4 . Espectros acumulados respectivamente: antes de iniciar aquecimento; a 50 °C entre 1 e 1,5 hora; a 50 °C entre 3,5 e 4,5 horas

Foi observada uma pequena diferença na posição do sinal de RMN ^{19}F para o complexo 2 e o ligante tioéter livre, o sinal para o complexo aparece em torno de -120,3 ppm enquanto que o sinal do ligante livre surge em torno de -119,5. O sinal de RMN ^{19}F do complexo lentamente desaparece para dar lugar a outro sinal em 122,0 ppm. Não sendo este sinal referente ao ligante livre, supõe-se que seja proveniente da formação do intermediário mais estável do ciclo catalítico. Este intermediário não se forma instantaneamente no meio reacional e a sua presença não pode ser claramente detectada antes de 2,5 horas de reação nestas condições.

A formação do produto de reação, no caso 4-trifluorometilbifenila pode ser observada já na primeira meia hora de reação mas o sinal de RMN ^{19}F do produto em -64,9 ppm também não é nitido antes de 1,5 hora de reação.

Após o estudo de RMN que se estendeu por 15 horas a mistura foi analisada via CG e pôde-se constatar que 25% do 4-trifluorometilbromobenzeno havia sido convertido na 4-trifluorometilbifenila além de ter sido constatada a presença de ácido fenilborônico. A mistura foi então colocada em um reator e aquecida a 130 °C por 3 hora. Ao final do tempo de reação todo ácido fenilborônico havia sido convertido bem como 70% do 4-trifluorometilbromobenzeno. Isto mostra que houve, no

interior do tubo de RMN, reação de acoplamento Suzuki e que havia espécie cataliticamente ativa presente ao final dos testes.

Os resultados sugerem que a partir do ciclopaladato 2 há formação de uma outra espécie e que seja esta nova espécie o catalisador efetivo da reação. Este processo é relativamente demorado nas condições estudadas uma vez que pode-se observar um sinal, ainda que fraco, para o precursor catalítico mesmo após duas horas de reação. Não deve haver mais de uma espécie cataliticamente ativa já que há o desaparecimento do sinal do precursor catalítico e o surgimento de maneira proporcional de um único novo sinal.

A última etapa deste trabalho envolveu o estudo cinético da reação. Foram feitas reações de acoplamento Suzuki e analisados os valores de conversão em função do tempo para estas diversas reações. O primeiro teste desta etapa buscou estabelecer qual a ordem de reação para o ácido fenilborônico na reação de acoplamento Suzuki com bromobenzeno. Para isso foram colocados em um tubo de Schlenk 1,0 mmol de ácido fenilborônico, 1×10^{-4} mmol do complexo 1, 10 mmol de bromobenzeno, 2 mmol de K_3PO_4 , 15 μ l de undecano e DMF até ser preenchido o volume de 5ml. Deixou-se reagir a 30,0 °C retirando-se alíquotas em tempos variáveis, os resultados foram representados em um gráfico que relaciona tempo *versus* conversão/(1-conversão). (figura 11)

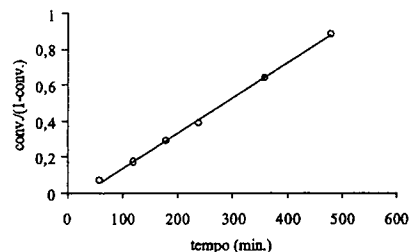


Figura 11. Gráfico de tempo *versus* conversão/(1-conversão) para a reação de acoplamento Suzuki entre ácido fenilborônico e bromobenzeno a 30,0 °C utilizando 1,0 mmol de ácido fenilborônico, 1×10^{-4} mmol do complexo 1, 10 mmol de bromobenzeno, 2 mmol de K_3PO_4 , 15 μ l de undecano e DMF até ser preenchido o volume de 5ml. $y = -0,0596 + 0,0019 x$. Coeficiente de correlação 0,999.

O experimento acima foi repetido nas mesmas condições utilizando porém 4-bromoacetofenona ao invés de bromobenzeno. Os resultados foram representados em um gráfico que relaciona tempo *versus* conversão/(1-conversão). (figura 12)

Também foi observada qual seria a ordem de reação do ácido fenilborônico quando fosse utilizado 4-bromoanisol. O experimento acima foi repetido porém utilizando 4-bromoanisol ao invés de bromobenzeno. Neste caso,

como a reação é bem mais lenta optou-se por realizar os testes a 90 °C, os resultados foram representados em um gráfico que relaciona tempo *versus* conversão/(1-conversão). (figura 13)

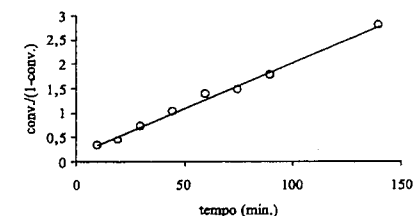


Figura 12. Gráfico de tempo *versus* conversão/(1-conversão) para a reação de acoplamento Suzuki entre ácido fenilborônico e 4-bromoacetofenona a 30,0 °C utilizando 1,0 mmol de ácido fenilborônico, 1×10^{-4} mmol do complexo 1, 10 mmol de 4-bromoacetofenona, 2 mmol de K_3PO_4 , 15 μ l de undecano e DMF até ser preenchido o volume de 5ml. $y = 0,1306 + 0,019 x$. Coeficiente de correlação 0,994.

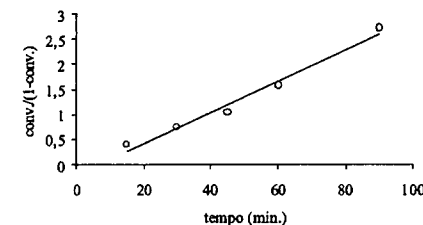


Figura 13. Gráfico de tempo *versus* conversão/(1-conversão) para a reação de acoplamento Suzuki entre ácido fenilborônico e 4-bromoanisol a 90,0 °C utilizando 1,0 mmol de ácido fenilborônico, 1×10^{-4} mmol do complexo 1, 10 mmol de 4-bromoanisol, 2 mmol de K_3PO_4 , 15 μ l de undecano e DMF até ser preenchido o volume de 5ml. $y = -0,2002 + 0,031 x$. Coeficiente de correlação 0,980.

Observando-se uma correlação linear entre conversão/(1-conversão) e o tempo, nos três testes, conclui-se que a ordem global de reação para o acoplamento Suzuki do ácido fenilborônico é dois, qualquer que seja o substrato. Os gráficos de tempo *versus* conversão para os três últimos experimentos resultaram em uma curva do tipo exponencial descendente bem como os gráficos de tempo *versus* $\ln(1/(1-conv.))$.

A partir dos resultados obtidos com os estudos cinéticos aliados aos dados referentes aos parâmetros de Hammett pode-se sugerir que a última etapa do ciclo catalítico da reação de acoplamento Suzuki, ou seja a eliminação redutiva, influencia a velocidade global da

reação, ainda que não seja esta a única etapa determinante do processo.

Conclusões

Os estudos de RMN de ^{19}F da reação de acoplamento Suzuki catalisada pelo complexo 2 sugerem que este complexo é o precursor catalítico e não o catalisador em si da reação. A espécie cataliticamente ativa provavelmente se forma no meio reacional a partir do ciclopaladato. A reação de acoplamento ocorre após a formação desta nova espécie uma vez que não se observa produto da reação quando apenas o ciclopaladato está presente no meio reacional.

A partir de estudos cinéticos e utilizando parâmetros de Hammett observou-se a influência de cada um dos substratos participantes na reação de acoplamento Suzuki catalisada pelo ciclopaladato 1.

A variação nos grupos substituintes do anel aromático do haleto de arila na reação de acoplamento Suzuki e portanto a influência do parâmetro eletrônico associado ao anel pôde ser estimada por parâmetros de Hammett. Como a maioria dos autores reporta a etapa de adição oxidativa tem influência na velocidade global da reação mas esta não é a única etapa que determina a velocidade da reação. Os valores encontrados para a declividade dos gráficos de $\sigma \times \log(k/k')$ ficaram abaixo dos valores obtidos para os mesmos gráficos referentes apenas à adição oxidativa.

Quanto mais eletroretirador for o grupamento presente no haleto de arila mais facilmente ocorre a adição oxidativa e portanto maior será a velocidade da reação. Esta influência é melhor percebida a medida que o halogeneto se comporta como um pior grupo de saída.

Pode-se sugerir que a etapa de eliminação reductiva também exerça influência sobre a velocidade da reação uma vez que a ordem de reação encontrada para o ácido fenilborônico foi de 2, independentemente do substituinte associado ao brometo de arila. Além disso os estudos a respeito da influência do parâmetros eletrônicos associados ao ácido arilborônico revelam que independentemente do haleto de arila utilizado sempre há influência do substituinte do anel aromático do ácido arilborônico.

Ao contrário do que ocorre para os haletos de arila, quanto mais eletrodoador for o grupamento presente no ácido arilborônico mais rápida é a reação. Isto sugere que a etapa de eliminação reductiva é lenta em relação às outras do ciclo e portanto determinante na velocidade global ainda que não seja exclusiva.

Agradecimentos

CNPq, CNPq-PADCT, FAPERGS

Referências Bibliográficas

1. N. Miyaura; A. Suzuki; *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457.
2. A. Suzuki in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*; F. Diederich, P. J. Stang, Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, 1998; 49-97.
3. J. P. Wolfe; R. A. Singer; B. H. Yang; S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9550.
4. A. F. Litke; C. Dai; G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4020.
5. D. Zim; a. S. Gruber; G. Ebeling; J. Dupont; A. L. Monteiro; *Org. Lett.*, 2000, 2, 2881.
6. J. Dupont; N. Beydon; M. Pfeffer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 1715.
7. Y. Guindon; R. Frenette; R. Fortin; J. Rokach; *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1357.
8. (a) J. M. Brunel; M. Hirlemann, A. Heumann, G. Buono; *Chem. Commun.*, 2000, 1869. (b) M. Pfeffer; *Pure Appl. Chem.* 1992, 64, 335. (c) A. D. Ryabov, *Synthesis*, 1985, 233.
9. J. March, in *Advanced Organic Chemistry*, Ed.; Wiley-Interscience, New York, 1985.
10. A. Jutand; A. Mosleh; *Organometallics*, 1995, 14, 1810.



Epoxidação Limpa do Óleo de Soja. 2. Uso de Peróxido de Hidrogênio em Sistemas Bifásicos

José R. Gregório*, Annelise E. Gerbase, Márcia Martinelli, Márcia C. Brasil, Ana N. F. Mendes

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS Brasil

e-mail: jrg@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foram estudados os sistemas bifásicos MTO (metiltrioxorênio)- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ e TCAN (tricloroacetoneitrila)- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ na epoxidação do óleo de soja. As reações foram otimizadas (proporções entre reagentes, tempo, temperatura) e os resultados mostraram que o primeiro sistema é muito mais ativo e possibilita que se atinja graus de epoxidação pré-determinados, através do controle das condições reacionais. O estudo do envelhecimento do óleo de soja epoxidado com este sistema foi realizado, na ausência de estabilizadores e constatou-se que o óleo mantém-se estável por no mínimo 29 dias, se armazenado em condições adequadas.

In this work we have studied the biphasic systems MTO (methyltrioxorhenium)- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ and TCAN (trichloroacetonitrile)- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ for the epoxidation of soybean oil. The reactions have been optimized (ratio of reactants, time, temperature) and the results showed that the first system is much more active and that it is possible to reach preselected degrees of epoxidation by the control of experimental conditions. The aging of the rhenium-epoxidized soybean oil was studied in the absence of stabilizers and it was shown that it remains stable for at least 29 days if stored in suitable conditions.

Introdução

Um dos grandes desafios da indústria química atualmente é o desenvolvimento de novos materiais que não agridam o meio ambiente. Tais materiais devem apresentar as seguintes características: serem oriundos de fontes renováveis; poderem ser modificados através de processos não poluentes; serem processados em condições de baixo consumo de energia e serem biodegradáveis¹. Entretanto, obter todas estas características em um só produto é uma tarefa muito difícil, mas vários laboratórios a nível acadêmico e industrial estão estudando materiais que preencham pelo menos parte destes requisitos.

Dentro desta perspectiva, óleos vegetais tais como soja, palma, colza e girassol constituem-se em materiais de partida bastante adequados e convenientes por serem obtidos de fontes renováveis, serem diversificados e baratos. Atualmente, 77% da produção mundial de óleos se destina ao consumo humano, 9% para a fabricação de ração animal e o restante para outras aplicações tais como emulsificantes de cosméticos, detergentes, sabões, indústria de couro, têxtil e papel. No entanto, observa-se uma forte tendência mundial no aproveitamento destes

óleos para outras aplicações, após as devidas transformações.

É de grande interesse para o Brasil e para o Estado o desenvolvimento de novas aplicações para os óleos vegetais, especialmente o óleo de soja, visto que o país é o segundo produtor mundial de soja e o primeiro da América do Sul, sendo o Rio Grande do Sul o responsável por 30% da produção brasileira^{2, 3}. Desta forma, torna-se interessante para a indústria oleoquímica do Rio Grande do Sul o estudo de novas tecnologias para a transformação do óleo de soja, de forma a aumentar o valor agregado ao produto.

Uma alternativa para a transformação do óleo de soja é através da reação de epoxidação. Uma vez epoxidado, o óleo tem grande aplicação na indústria como plastificante, antioxidante, aditivo de polímeros, etc. Além disso, pode-se obter facilmente polióis, utilizados para a produção de poliuretanas e resinas epóxi, que possuem grande aplicação na indústria de tintas, automóveis, brinquedos, etc⁴⁻⁶.

Os métodos de epoxidação mais usuais na indústria são os que envolvem ácidos peroxicarboxílicos, especialmente o ácido peracético, devido à sua disponibilidade, baixo

custo e razoável estabilidade à temperatura ambiente. No entanto, este processo é demorado, apresenta baixa seletividade, tem riscos associados ao seu manuseio em escala industrial e também envolve problemas ambientais quanto ao descarte de seus efluentes.^{7,8}

No presente trabalho, estudaram-se sistemas alternativos que reduzam as desvantagens existentes no emprego dos métodos clássicos de epoxidação. Foram estudados os seguintes sistemas bifásicos: o sistema catalítico metiltrioxorênio (MTO)-CH₂Cl₂/H₂O₂ e o sistema estequiométrico tricloroacetnitrila (TCAN)-CH₂Cl₂/H₂O₂. Estes sistemas foram estudados visando um processo com maior seletividade e que ainda promova a química limpa.

O mecanismo proposto para o sistema MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂ (figura 1) inicia com a formação das espécies mono e diperoxorênio (considerada a espécie ativa) através da reação do MTO com o peróxido de hidrogênio. A espécie diperoxorênio reage com a olefina, resultando no epóxido e no monoperoxorênio, que retorna à fase aquosa e reage, novamente, com H₂O₂, formando o diperoxorênio. Esta espécie ativa volta para a fase orgânica para reagir com a olefina e gerar outro epóxido.⁹⁻¹¹

A epoxidação ocorre por um mecanismo concertado onde há a transferência do oxigênio através de um estado de transição com uma estrutura de um anel de três-membros, que não possibilita a rotação da ligação GC sendo, por consequência, uma reação inteiramente estereoespecífica.¹²

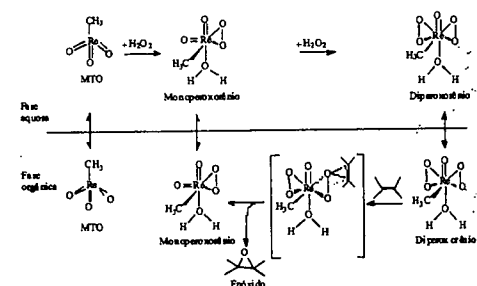


Figura 1: Mecanismo do sistema MTO/H₂O₂ na epoxidação de olefinas.

O mecanismo proposto por Payne^{13, 14} para o sistema TCAN-CH₂Cl₂/H₂O₂ sugere que a espécie oxidante seria uma espécie muito reativa para ser isolada, denominada ácido peroxicarboximídico, gerado *in situ* no meio reacional, conforme mostrado na figura 2.

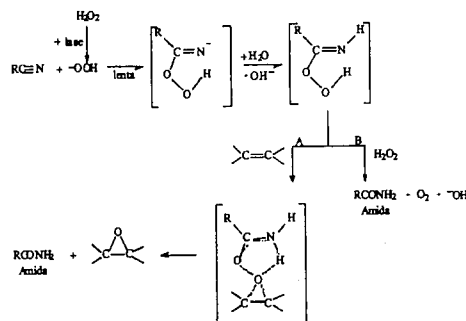


Figura 2: Mecanismo da epoxidação de olefinas (caminho A) com o sistema nitrilas/H₂O₂.

A etapa lenta deste processo é a formação do ânion hidroperoxido através da reação da base com o peróxido de hidrogênio. O ânion hidroperoxido ataca nucleofílicamente o carbono do grupo nitrila, formando o ácido peroxicarboximídico, que reage com a olefina (caminho A) ou com outra molécula de peróxido de hidrogênio (caminho B). Nesta proposta mecanística, a amida é um coproduto (caminho A) ou um subproduto (caminho B), originado através de duas reações competitivas. Através de experimentos com H₂O₂ duplamente marcado com ¹⁸O, foi mostrado que o caminho A tem uma constante de velocidade maior que o B, sendo então preferencial.¹⁵

O objetivo do presente trabalho é a epoxidação comparativa do óleo de soja usando estes dois sistemas. As reações foram realizadas em diferentes condições (temperatura, tempo e proporção de reagentes) e os óleos de soja epoxidados foram caracterizados pelas análises titulométricas padrão (índice de iodo, oxigênio oxirânico e índice de peróxido), pelas análises espectroscópicas (IV, RMN de ¹H e ¹³C) e por viscosidade.

Experimental

Epoxidação com o sistema catalítico MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂

O óleo de soja foi dissolvido em diclorometano e a seguir foram adicionados MTO e H₂O₂ 10%. A mistura foi mantida à temperatura ambiente por tempos pré-determinados e sob forte agitação. A reação foi interrompida pela adição de uma solução de bissulfito de sódio 20%, sob agitação por 30 minutos. A fase orgânica foi separada e lavada com solução saturada de NaCl. Após, a solução contendo o óleo foi passada em uma coluna contendo sílica-gel e sulfato de sódio, e seca sob vácuo.

Epoxidação com o sistema TCAN-CH₂Cl₂/H₂O₂

O óleo de soja foi previamente pesado e dissolvido em diclorometano. Em um Becker de 50 mL foram adicionados tricloroacetnitrila, diclorometano, água e KHCO₃. Esta mistura foi transferida para o balão contendo o óleo

dissolvido e a solução obtida foi mantida sob agitação durante 5 minutos. Após este tempo, adicionou-se peróxido de hidrogênio 30%, gota a gota. A solução resultante ficou sob forte agitação durante tempos pré-determinados à temperatura ambiente. A reação foi interrompida pela adição de uma solução de bissulfito de sódio 20%, sob agitação por 15 minutos. A fase orgânica foi separada e seca sob vácuo.

Após todas as reações, o óleo foi caracterizado por métodos espectroscópicos (RMN-¹H, RMN-¹³C,

Tabela 1: Epoxidação do óleo de soja com MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂.

Reação	H ₂ O ₂ mol%	MTO mol%	Tempo (horas)	Temperatura	Conversão (%)	Grau de epoxidação (%)	de Seletividade (%)
1	50	0,5	1	ambiente	48 ± 1 ^a	45 ± 1 ^a	95 ± 1
2	100	1	2	ambiente	90 ± 1 ^a	82 ± 2 ^a	91 ± 2
3	100	1	1	refluxo	92 ^b	84 ^c	91
4 ^d	100	1	2	ambiente	100 ^a	95 ± 5 ^a	95 ± 5

^a determinados por RMN de ¹H; ^b obtidos por determinação do índice de iodo; ^c determinado por índice de oxigênio oxirânico; ^d adição lenta de H₂O₂.

Na reação 1 pode-se observar um grau de epoxidação equivalente à quantidade de oxidante empregada. Esta reação foi repetida três vezes com reprodutibilidade, além de haver boa concordância entre os resultados das análises por titulação e por RMN de ¹H.

Na tentativa de se epoxidar totalmente o óleo de soja, realizou-se a reação 2, adicionando-se 100% de oxidante. O resultado foi um grau de epóxido acima de 80% e uma seletividade acima de 90%. Como um tempo muito longo de reação não é desejável pela possibilidade da abertura do anel epóxido, optou-se por realizar uma reação em 1 hora à temperatura de refluxo (reação 3), obtendo -se resultados comparáveis à reação anterior.

Na reação 4 foram utilizadas as mesmas condições da reação 2, porém com adição lenta (30 minutos) de H₂O₂. Obteve-se resultados melhores em relação à reação anterior, o que indica que a velocidade de adição do oxidante influencia na eficiência da epoxidação do óleo de soja. Este fato também já foi observado com outros métodos de epoxidação como o sistema a base de ácido perfórmico.

Recentemente, trabalhos semelhantes a este, também utilizando MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂ foram realizados para a epoxidação do óleo de soja.^{16, 17} Nestas publicações, utilizaram-se H₂O₂ a 30%, bases contendo nitrogênio como aditivos (para proteger o anel epóxido da reação de abertura), temperatura ambiente e tempo reacional de 7 h. Em um outro trabalho foram apresentadas reações de epoxidação do óleo de soja utilizando o MTO suportado em polímeros orgânicos¹⁸. Em contrapartida, o método de

infravermelho), titulométricos (índice de oxigênio oxirânico, índice de iodo, índice de peróxido e índice de acidez) e viscosidade.

Resultados e Discussão

1. Reações realizadas com o sistema MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂. Os resultados obtidos com este método na epoxidação do óleo de soja são apresentados na tabela 1.

epoxidação apresentado no presente trabalho utiliza H₂O₂ com concentração bastante inferior (10%), portanto de menor risco de manuseio, não necessita das referidas bases de Lewis e é ativo em 2 h sendo, portanto, também bastante eficiente na epoxidação do óleo de soja.

A figura 3 apresenta o espectro de RMN-¹H do óleo de soja de partida e a figura 4 o espectro da reação 4.

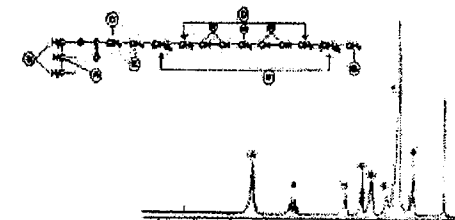


Figura 3: Espectro de RMN-¹H do óleo de soja de partida.

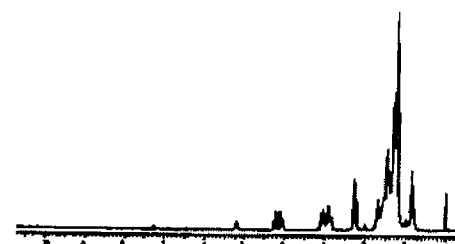


Figura 4: Espectro de RMN-¹H da reação 4.

Comparando-se as figuras 3 e 4, pode-se observar o sinal em 2,9 ppm característico de grupos epóxido e o total consumo das duplas ligações do óleo. Além disso, não se observam sinais na região entre 3,2-4,0 ppm referentes ao grupo OH, o que indicaria a abertura do anel epóxido.

2. Reações realizadas com o sistema TCAN-CH₂Cl₂/H₂O₂
As condições reacionais utilizadas neste sistema foram escolhidas baseadas em trabalhos com outras olefinas,

Tabela 2: Epoxidação do óleo de soja com o sistema tricloroacetona/H₂O₂^a

Reação	Adição da H ₂ O ₂ t (h)	Grau de epoxidação ^b (%)	Seletividade ^c (%)
1 ^b	5	1	46
2 ^b	5	6	48
3 ^b	30	1	55
4 ^b	30	6	56
5 ^c	30	1	56
6 ^c	30	2	70
7 ^c	30	6	67

^a as proporções molares dos reagentes foram de 1:1:1:0,2 (número de ligações duplas do óleo de soja: tricloroacetona: H₂O₂: KHCO₃) a temperatura ambiente; ^b determinação por RMN-¹H; ^c as proporções molares dos reagentes foram de 1:2:2:0,4 a temperatura ambiente.

ausência dos sinais relativos aos do grupo OH (região de 3,2-4,0 ppm).

Analisando-se as reações 1 e 2 da tabela acima, observa-se que o máximo de epóxido obtido foi de 48%, apesar de terem sido realizadas tentando-se obter 100% de epoxidação. A baixa seletividade e grau de epoxidação obtidos na reação 2 após 6 horas sugere a ocorrência da abertura do anel epóxido, o que explicaria estes baixos valores. As reações 3 e 4 foram realizadas controlando-se a velocidade de adição do oxidante, pois sabe-se pela literatura que na epoxidação do ciclohexeno com o sistema tricloroacetona, altas concentrações de peróxido de hidrogênio favorecem a reação competitiva do intermediário pelo próprio peróxido de hidrogênio (caminho B) como mostra a figura 2¹⁹. Observou-se nestas reações que o grau de epoxidação manteve-se praticamente o mesmo, mas diferente do observado quando adicionou-se rapidamente o oxidante (reação 1 e 2).

Na tentativa de aumentar o rendimento de epóxido no óleo de soja duplicou-se as quantidades dos reagentes em relação ao óleo (reações 5 a 7). Nestas reações observou-se um aumento na conversão e no grau de epoxidação alcançado, porém observou-se um leve decréscimo de seletividade.

O espectro de RMN-¹H da reação 4 (figura 5) mostra a presença dos sinais característicos do anel epóxido e a

onde as proporções molares dos reagentes foram 1:1:1:2 (número de ligações duplas: tricloroacetona: H₂O₂: bicarbonato de potássio) e como solvente uma mistura de diclorometano e água.

Neste estudo, variou-se o tempo reacional, o tempo de adição do oxidante e as proporções molares dos reagentes, como é apresentado na tabela 2.

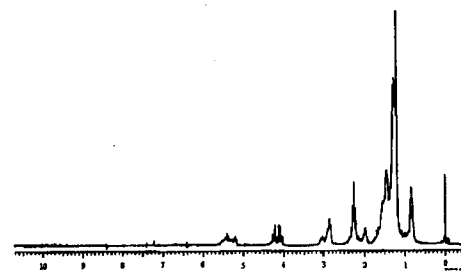


Figura 5: Espectro de RMN-¹H da reação 4.

3. Estudo do envelhecimento do óleo de soja epoxidado
Este estudo do comportamento do óleo de soja epoxidado durante a estocagem é importante, porque quanto mais drásticas as condições de armazenamento do óleo mais acelerado é o processo oxidativo deste. Os fatores que mais favorecem este processo são o calor, a luz, o pH, os metais, os radicais livres e a presença de oxigênio e de água.²⁰
Para o acompanhamento do envelhecimento utilizou-se óleos epoxidados com MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂ nas condições

da reação 4 (tabela 1) com grau de epoxidação de 95% e purificados por cromatografia em coluna contendo alumina básica. O acompanhamento foi realizado por 29 dias e os óleos de soja epoxidados foram estocados de três formas diferentes: exposto à luz, protegido da luz (ambos à temperatura ambiente) e na geladeira. O acompanhamento das amostras foi efetuada realizando-se

as medidas de índice de acidez, índice de peróxido, grau de epoxidação e viscosidade. Observou-se que a propriedade que mais variou com o passar do tempo foi a viscosidade.

O gráfico da figura 6 apresenta a variação das viscosidades das amostras analisadas.

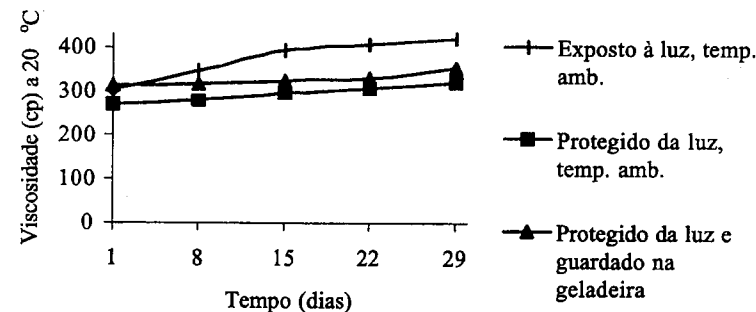


Figura 6: Gráfico das viscosidades das amostras de óleo epoxidado armazenado sob formas diferenciadas.

A viscosidade do óleo epoxidado variou mais quando exposto à luz. Isto mostra que ocorrem modificações na sua estrutura. Uma das possíveis modificações é a polimerização do óleo^{20, 21} que causa o aumento da viscosidade do mesmo. Além disso, este apresentou nos últimos dias uma coloração mais escura e um aroma mais acentuado, indicativo do início do processo de oxidação, o que confirma a polimerização natural do óleo^{20, 21}.

As outras condições de armazenamento fizeram com que a viscosidade se mantivesse quase constante, só variando mais para o óleo protegido da luz à temperatura ambiente, como mostra a figura 6. Então, observa-se que o calor é outro fator que ajuda a acelerar o processo oxidativo, pois o óleo epoxidado conservado na geladeira teve uma variação menor na sua viscosidade.

Conclusões

Neste trabalho foram estudados os sistemas MTO-CH₂Cl₂/H₂O₂ e TCAN-CH₂Cl₂/H₂O₂ para a epoxidação do óleo de soja. O melhor sistema estudado foi o primeiro, por apresentar versatilidade no controle da epoxidação, ser rápido e não causar reações secundárias, mesmo na ausência de bases nitrogenadas, além de utilizar peróxido de hidrogênio não muito concentrado. O fato de utilizar peróxido de hidrogênio e este ter concentração de só 10% é um resultado muito positivo, pois além de ser um sistema seguro de trabalhar, o produto da sua decomposição é somente água. Além disso, o óleo epoxidado com este

sistema pode ser totalmente separado do metal por passagem em coluna contendo alumina básica.

O acompanhamento do envelhecimento do óleo epoxidado purificado mostrou que este guarda suas propriedades se armazenado ao abrigo da luz, o que pode indicar que ocorre polimerização foto-iniciada. Mesmo sem a adição de estabilizante, o óleo se mantém estável ao menos por 29 dias, principalmente se, além de protegido da luz, também for armazenado à baixa temperatura.

Agradecimentos

CNPq-PIBIC, FAPERGS

Referências Bibliográficas

- M.C. Brasil, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- M. R. Furtado, *Química & Derivados* 1997, 16.
- Inform* 1999, 10, 1098.
- V. B. Gruber; R. Höfer; H. Kluth; A. Meffert *Fat Sci. Technol.* 1987, 89, 147.
- A. M. Motawie; E. M. Sadek; M. M. B. Awad, A. F. El-Din *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 577.
- X. Wu; X. Zhang; S. Yang; H. Chen; D. Wang *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2000, 77, 561.
- T.K. Wollenberg *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 391.
- F. D. Gunstone *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1993, 70, 965.
- A. M. Al-Ajlouni; J. H. Espenson *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3969.

10. A. H. Wolfgang; W. F. Richard; S. Wolfgang; M. U. Rauch *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157.

11. S. Yamazaki; J. H. Espenson; P. Huston *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4683.

12. A. M. Al-Ajlouni; J. H. Espenson *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9243.

13. a) G. B. Payne; P. H. Williams *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 651. b) G. B. Payne; P. H. Deming; P. H. Williams *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 659.

14. G. B. Payne *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 668.

15. J. J. E. McIsaac; R. E. Ball; E. J. Behrman, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3048.

16. M. D. Refvik; R. C. Larock *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *76*, 99.

17. H. Sales; R. Cesquini; S. Sato; D. Mandelli; U. Schuchardt *St. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 1661.

18. H. Sales; D. Mandelli; R. Cesquini; S. Sato; U. Schuchardt in *Anais do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto (Portugal)*, 2000.

19. M. L. A. von Holleben; C. M. Schuch *Química Nova* **1997**, *20*, 58.

20. F. A. M. Silva; M. F. M. Borges; M. A. Ferreira *Química Nova* **1999**, *22*, 94.

21. J. R. Lima; L. A. G. Gonçalves *Química Nova* **1994**, *17*, 392.



Uma estratégia simples para a reciclagem de catalisadores de molibdênio utilizados na epoxidação de olefinas

Regina Buffon,* Kai Dallmann, Marcos Spitzer e Watson Loh*

Instituto de Química – Unicamp. Caixa postal 6154, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

* rbuffon@iqm.unicamp.br, wloh@iqm.unicamp.br

Resumo - Abstract

Foi estudado o efeito da adição de poli(óxido de etileno) ao sistema catalítico de epoxidação de olefinas $\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{TBHP}/t\text{-butanol}$. O sistema resultante permite a fácil recuperação do catalisador no final do processo, além de não requerer a síntese de polímeros funcionalizados nem ativação prévia. Aparentemente, forma-se um complexo polímero/molibdênio. Apesar da recuperação do molibdênio não ser total, foi possível obter um número de turnover global de 647 em seis corridas (com o sistema ainda ativo) na epoxidação do *cis*-cicloocteno.

Addition of poly(ethylene oxide) to the catalytic system $\text{MoO}_2(\text{aca})_2/\text{TBHP}/t\text{-butanol}$ used for epoxidation of olefins allowed an easy strategy for catalyst recycling and product recovery. This procedure is based upon catalyst removal by precipitation of a complex with the polymer, being advantageous over other similar recycling methodologies in that there is no requirement for specially prepared catalysts or solvents. Although some catalyst leaching is detected, the epoxidation of *cis*-cyclooctene was achieved with global turnover numbers close to 650.

Introdução

Sistemas líquidos bifásicos têm sido objeto de grande interesse em conexão com estudos catalíticos por representarem uma alternativa mais eficiente e aceitável do ponto de vista ambiental para reciclagem de catalisadores homogêneos. Diversas estratégias vêm sendo investigadas com este intuito, dentre as quais podemos citar:

- uso de sistemas bifásicos aquosos-orgânicos, em que o catalisador é mantido na fase aquosa graças ao uso de ligantes polares, tipicamente fosfinas sulfonadas,¹ enquanto os produtos são recuperados na fase orgânica;
- uso de catalisadores suportados em fases aquosas dispersas em meio orgânico;²
- sistemas bifásicos perfluorados, que se baseiam na imiscibilidade entre solventes hidrocarbonetos e perfluorados, utilizando ligantes fluorados que garantem a imobilização do catalisador na fase fluorada;³
- uso de sistemas bifásicos contendo CO_2 supercrítico como uma das fases, tendo como principal motivação o baixo custo deste solvente, e sua compatibilidade ambiental;⁴
- sistemas bifásicos contendo líquidos iônicos que, além de permitirem a separação seletiva entre produtos

e catalisadores, possuem uma série de importantes propriedades físico-químicas;⁵

- uso de polímeros termossensíveis como suportes para os catalisadores, permitindo sua recuperação pela separação de fases induzida por variações de temperatura.⁶

Todas estas alternativas já foram testadas com sucesso em diferentes sistemas catalíticos, sendo algumas já utilizadas industrialmente. Entretanto, estes processos apresentam certos aspectos desfavoráveis, entre os quais podemos citar: a necessidade de catalisadores e/ou solventes especiais, a complexidade na operação e processo do sistema, a ocorrência de lixiviação de catalisadores ou a dificuldade em sua solubilização. Motivados pela importância deste tema, e pela constatação da necessidade de maior desenvolvimento dos processos de reciclagem de catalisadores homogêneos, recentemente, propusemos a utilização de sistemas bifásicos contendo oligo ou poli(óxido de etileno) e solventes orgânicos como alternativa para processos eficientes e simples de reciclagem de catalisadores e recuperação de produtos.⁷⁻⁹ O presente estudo descreve a tentativa de aplicação dos sistemas supra-citados na reação de epoxidação de *cis*-cicloocteno.

Neste estudo, pelas características do processo catalítico, outros solventes, além daqueles já investigados,¹⁰ foram empregados. Como consequência, não foi possível determinar um solvente eficaz em formar o sistema líquido bifásico e, ao mesmo tempo, possibilitar a solubilização do catalisador. Com o solvente que foi empregado (*t*-butanol), observou-se que havia a precipitação concomitante do catalisador e de parte do polímero utilizado. Esta aparente limitação revelou-se uma importante alternativa para recuperação e reutilização do catalisador, conforme será descrito a seguir, possibilitando um eficiente processo catalítico associado a um procedimento simples de reciclagem do catalisador e recuperação do produto.

Experimental

Materiais

PEO 3350 (Sigma) *cis*-cicloocteno (95%, Aldrich), *t*-butil hidroperóxido (TBHP, 88% em volume, em ciclohexano, Nitrocarbono S/A), MoO₂(acac)₂ (Aldrich), *t*-butanol (Merck) e heptano (Synth) foram usados com recebidos.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram efetuados a 70°C num tubo de Schlenk equipado com um condensador. Num experimento típico, a quantidade apropriada de PEO 3350, 20,0 mg (0,0613 mmol) de MoO₂(acac)₂, 0,1 ml de *n*-decano (padrão interno), 1,29 ml (9,41 mmol) de *cis*-cicloocteno, 5 ml de *t*-butanol e 1,41 ml de TBHP/ciclohexano (9,41 mmol de TBHP) foram utilizados. Após a reação, adicionaram-se 20 ml de heptano à solução, foi estocada no congelador a fim de acelerar a precipitação do PEO. Duas lavagens posteriores com heptano permitiram recuperar uma quantidade adicional de PEO que não havia precipitado. As soluções de lavagem foram adicionadas à solução reacional e o teor de molibdênio na mesma foi determinado por ICP-EAS. A fase PEO/complexo (um sólido verde ou verde-amarelado) foi seca sob vácuo e testada em outra reação, como descrito para a reação típica. As reações foram monitoradas por análise cromatográfica da fase líquida usando um cromatógrafo HP 5890, munido de uma coluna capilar HP5 e acoplado a um detector por ionização de chama.

Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos num espectrômetro Bomem FT-IR modelo MB-100 (16 varreduras, resolução de 4,0 cm⁻¹) usando pastilhas de KBr.

Resultados e Discussão

A epoxidação catalítica de alcenos pode ser efetuada em vários solventes, como tolueno ou diclorometano. Usualmente, álcoois devem ser evitados pois podem se coordenar ao centro metálico desativando o catalisador. Entretanto, como *t*-butanol é um sub-produto quando TBHP é utilizado como agente oxidante, além de não ser

agressivo ao meio-ambiente, decidimos testá-lo como solvente. Na ausência de PEO, reações efetuadas em *t*-butanol se mostraram apenas um pouco mais lentas do que as efetuadas em solventes não coordenantes, o que nos encorajou a estudar o sistema bifásico *t*-butanol/PEO/heptano. Experimentos preliminares mostraram que a adição de PEO a uma mistura reacional após a reação catalítica causava a precipitação do polímero, juntamente com o complexo de molibdênio, mesmo na ausência de heptano. Quando o polímero é adicionado à mistura reacional (nela dissolvido) antes de iniciar a reação catalítica, observa-se que um precipitado amarelo-esverdeado começa a aparecer na primeira meia-hora de reação.

Nos primeiros estudos procurou-se determinar o efeito da quantidade de PEO na atividade catalítica de MoO₂(acac)₂ na epoxidação do *cis*-cicloocteno. Como pode ser observado na Figura 1, a presença de PEO causa um decréscimo na atividade catalítica que é função da

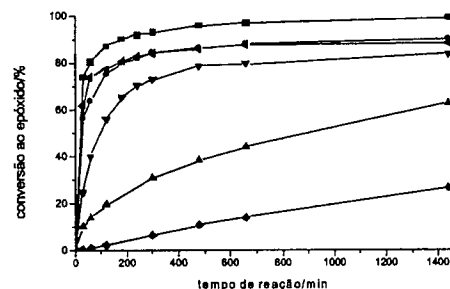


Figura 1. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com MoO₂(acac)₂ na presença de diferentes quantidades de PEO. Condições reacionais: 5 ml de *t*-butanol, relação molar [Mo]/[alceno]/[TBHP] = 1/153/153; 70°C. Mo/PEO em massa: ■: sem PEO; ●: 1/25; ▲: 1/50; ▼: 1/100; ★: 1/150; ✕: 1/200.

razão MoO₂(acac)₂/PEO. Para valores em torno de 1/25-50 (em massa) a atividade catalítica é pouco afetada.

A perda de molibdênio para a fase orgânica diminui quando a quantidade de PEO aumenta (Tabela 1), mas a atividade catalítica diminui significativamente, provavelmente por problemas difusionais, uma vez que a solução se torna, claramente, mais viscosa.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos em seis corridas consecutivas (mas assumindo que a quantidade de molibdênio era constante, isto é, supondo que todo o molibdênio havia precipitado com o polímero, contrariamente ao que acontece de fato - ver Tabela 1).

Tabela 1. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com MoO₂(acac)₂^a

	PEO/g	PEO/MoO ₂ (acac) ₂ massa/massa	TON ^b	Mo na fase líquida mg ^c (%)
Reação 1	1	50	129	3,07 (15,3)
Reação 2			133	0,13 (0,6)
Reação 3			125	0,16 (0,8)
Reação 4			95	0,13 (0,6)
Reação 5			86	0,13 (0,7)
Reação 6			79	0,23 (1,1)
	0	0/20	142	--
	0,5	25	128	3,59 (17,8)
	1	50	129	3,07 (15,3)
	2	100	111	0,82 (4,0)
	3	150	47	0,20 (0,9)

^a Condições reacionais: 20 mg de MoO₂(acac)₂; 5 ml de TBHP; 9,408 mmol de *cis*-cicloocteno; razão molar [Mo]/[olefina]/[TBHP] = 1/153/153; 70°C; 24 h. ^b Depois de 5 h; ^c calculado como mg de MoO₂(acac)₂.

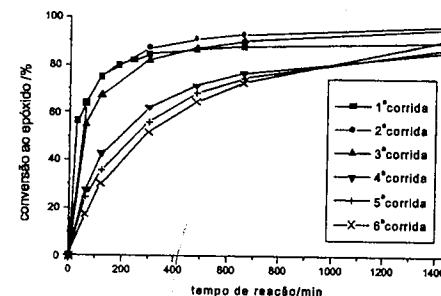


Figura 2. Epoxidação do *cis*-cicloocteno com MoO₂(acac)₂ em 6 corridas. Mesmas condições reacionais da Figura 1.

Apesar das perdas em molibdênio (Tabela 1), a atividade catalítica permaneceu praticamente constante nas primeiras três corridas. Houve um decréscimo na atividade na quarta corrida, estabilizando-se nas corridas subsequentes. Num total de seis corridas, e apesar das perdas significativas de molibdênio para a fase orgânica (num total de ~20%) foi obtido um número de turnover total de 647. Assim, pode-se dizer que apesar da perda de molibdênio, esse sistema permite que se atinja números de turnover superiores aos obtidos com os melhores

sistemas baseados em complexos de molibdênio heterogeneizados,^{11,12} sem requerer a síntese de polímeros funcionalizados ou ativação prévia.

Alguns estudos espectroscópicos na região do infravermelho foram efetuados a fim de verificar a integridade do PEO após a reação catalítica e, também, para tentar identificar algum novo complexo de molibdênio. Tanto na mistura reacional quanto num sólido preparado pelo aquecimento de PEO e do complexo MoO₂(acac)₂ em CDCl₃, observa-se (Tabela 2) que o conjunto de bandas na região 1150-1060 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações C-O-C¹³ do PEO, é ligeiramente afetado pela adição do complexo de molibdênio.

Tabela 2. Principais bandas observadas nos espectros IV de PEO, MoO₂(acac)₂ e da mistura reacional

	Bandas/cm ⁻¹	Atribuição
PEO	(1149; 1109 (br); 1061) (962; 947) 843	v _{as} (C-O-C)
MoO ₂ (acac) ₂	(1585; 1504) (933; 905)	v(C=O) v(Mo=O)
PEO/ MoO ₂ (acac) ₂ / TBHP/ olefina	(1107 (br); 1061) 957 879 806	
PEO/ MoO ₂ (acac) ₂ / 70°C em CDCl ₃	(1138(sh); 1109(br); 1063; 1034) 957 878 843 802	

sh = ombro; br = larga (em relação às demais)

Um segundo conjunto de bandas características do PEO, em 962 e 947 cm⁻¹, desaparece. Nos dois sistemas (mistura reacional e PEO+MoO₂(acac)₂) aparecem novas bandas, em torno de 957, 878 e 806-802 cm⁻¹, sugerindo a formação de um complexo polímero/Mo. As duas últimas bandas, em 878 e 806-802 cm⁻¹, podem ser tentativamente atribuídas a vibrações Mo=O. Por outro lado, as bandas características dos ligantes acac, em 1585 e 1504 cm⁻¹, não são mais observadas.

Conclusões

A adição de PEO à solução do sistema catalítico de epoxidação de olefinas MoO₂(acac)₂/TBHP/*t*-butanol permite a fácil recuperação do catalisador no final do processo. Aparentemente, forma-se um complexo polímero/molibdênio. O sistema não requer a síntese de polímeros funcionalizados nem ativação prévia. Apesar da

recuperação do molibdênio não ser total, foi possível obter um número de turnover global de 647 em seis corridas (com o sistema ainda ativo) na epoxidação do *cis*-cicloocteno, valor superior aos relatados para sistemas onde o complexo de molibdênio é heterogeneizado em matrizes orgânicas ou inorgânicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o auxílio financeiro assim como as bolsas (pós-doutorado e mestrado, respectivamente) concedidas a K.D. e M. S.

Referências

1. B. Cornils e E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.*, **502**, 1995, 177.
2. K. T. Wan e M. E. Davis, *Nature*, **370**, 1994, 449.
3. E. G. Hope e A. M. Stuart, *J. Fluorine Chem.*, **100**, 1999, 75.
4. P. G. Jessop, T. Ikariya e R. Noyori, *Chem. Rev.*, **99**, 1999, 475.

5. J. Dupont, C. S. Consorti e J. Spencer, *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, 2000, 337.
6. D. E. Bergbreiter, *Catalysis Today*, **42**, 1998, 389.
7. L. H. M. da Silva e W. Loh, *Chem. Commun.*, 1998, 787.
8. R. G. da Rosa, L. Martinelli, L. H. M. da Silva e W. Loh, *Chem. Commun.*, 1999, 33.
9. L. H. M. da Silva, R. G. da Rosa, L. Martinelli, M. Spitzer e W. Loh, "Processo de reciclo de catalisadores homogêneos em sistemas líquidos bifásicos". Patente requerida: INPI 5.589-1, em 10/11/2000.
10. M. Spitzer, L. H. M. da Silva e W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, 2000, 375.
11. M. M. Miller e D. C. Sherrington, *J. Catal.*, **152**, 1995, 368.
12. M. M. Miller e D. C. Sherrington, *J. Catal.*, **152**, 1995, 377.
13. R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3ª Ed., Wiley, Nova Iorque, 1974.



Synthesis of Butyrolactones Upon Double Nucleophilic Additions on Carbon-Carbon Double Bonds - from stoichiometric to catalytic reactions

Henri Rudler

Laboratoire de Synthèse Organique et Organométallique, UMR 7611, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

rudler@ccr.jussieu.fr

Two types of reactions will be examined:

- The stoichiometric addition of trimethylsilyl ester (TMS) enolates to aromatic carbon-carbon double bonds which leads to the formation of dihydrobenzofuranones.

- The catalytic addition of trimethylsilyl ester enolates to the carbon-carbon double bond of allylic systems, with formation of saturated and unsaturated butyrolactones:

In both cases

- the nucleophile originates from a TMS ester of a carboxylic acid.
- the double bonds are activated by a metal, respectively Cr(CO)₃ and Pd(0) and suffer a first addition of a carbon-nucleophile.
- oxidation of the so formed organometallic intermediate induces the second addition of an oxygen-nucleophile.

For the catalytic system, two approaches will be described, the first one using only Pd, the second one relying on the use, in the second step of a catalytic system involving H₂O₂ and methyltrioxorhenium.

References

- H. Rudler; V. Comte; E. Garier; M. Bellasoued; E. Chelain *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 284.
H. Rudler; P. Harris; A. Parlier; F. Cantagrel; B. Denise; M. Bellasoued; J. Vaissermann *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 186.

Controle da quimio e regioseletividade através de auxiliares de fósforo(III) na hidroformilação de olefinas alil aromáticas catalisada por complexos de ródio

Kelley Cristina Batista de Oliveira, Ana Cristina da Silva, Elena Gusevskaya e Eduardo Nicolau dos Santos*

Departamento de Química - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil
*nicolau@dedalus.icc.ufmg.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foi estudado o controle da quimio e regioseletividade promovida por auxiliares de fósforo(III) na hidroformilação do eugenol (1a) do éter metílico do eugenol (1b) e do safrol (1c). Um auxiliar de fósforo(III) é necessário para evitar a isomerização da olefina. Empregando trialkil ou triarilfosfinas na hidroformilação de 1a, a regioseletividade independe das características estéricas da fosfina, mas apenas de sua basicidade. Fosfinas mais básicas ocasionam a maior produção do aldeído ramificado. Com o emprego de auxiliares de fósforo bidentados, a regioseletividade da hidroformilação de 1a, 1b e 1c pode ser controlada. Com a 1,3-bis(difenilfosfina)propano, cujo ângulo de quelação natural (P-Rh-P) é próximo a 90°, o aldeído ramificado é o produto principal (66%) e a razão n/iso é aproximadamente 0,6. Com a bis[[difenilfosfina]metil]-1,1-binaftila, cujo ângulo de quelação natural é próximo a 120°, o aldeído normal é obtido preferencialmente (96%) e a razão n/iso é 32.

In this work it has been studied the control of quimio and regioselectivity promoted by phosphorus(III) auxiliaries for the hydroformylation of eugenol (1a), eugenol methyl ether (1b) and saffrole (1c). A phosphorus(III) auxiliary is necessary to prevent the olefin isomerization. Employing trialkyl or triarylphosphines for the hydroformylation of 1a the regioselectivity does not depend on the sterical features of the phosphine, but only on its basicity. More basic phosphines lead to the greater production of the branched aldehyde. Employing bidentate phosphorus(III) auxiliaries the regioselectivity for the hydroformylation of 1a, 1b and 1c can be controlled. For 1,3-bis(diphenylphosphino)propane with natural bite angle (P-Rh-P) of near 90°, the branched aldehyde is the main product (66%) and the normal/branched ratio is 0.6. With bis[[diphenylphosphino)methyl]-1,1'-binaphthyl, natural bite angle 120°, the normal aldehyde is obtained as the main product (96%) and the normal/ branched ratio is 32.

Introdução

O eugenol (1a) e seu éter metílico (1b) podem ser obtidos de óleos essenciais de folhas de cravo e canela, ao passo que o safrol (1c) é extraído do óleo essencial de sassafráz e, mais recentemente, da pimenta longa. Os produtos de hidroformilação destas olefinas estão mostrados na Figura 1 e são úteis para a indústria de fragrâncias, têm atividades fitossanitárias e são precursores potenciais de vários fármacos. Entretanto, a hidroformilação destas olefinas é relativamente pouco estudada.¹⁻⁴

Siegl e Himmele² estudaram a hidroformilação do eugenol (1a) e de sua olefina isomérica 4a, utilizando o [Rh(COD)]₂, como catalisador. O catalisador é bastante

ativo e a seletividade pode ser controlada através da temperatura, entretanto, nesse estudo são envolvidas altas pressões (100-600 bar) de monóxido de carbono e hidrogênio. A hidroformilação homogênea seletiva de 1a-d foi realizada por Kalck e colaboradores^{3,4}. Com catalisadores do tipo [Rh₂(μ-S-t-Bu)₂(CO)₂(L)₂], onde L = PPh₃, P(OMe)₃, P(OPh)₃, as reações podem ser conduzidas em condições brandas (5 bar, 80°C) mas é utilizada uma baixa razão substrato/catalisador. O aldeído linear 2 foi obtido com alta seletividade (96%) a partir de 1a, porém para os demais substratos, a regioseletividade foi menor.

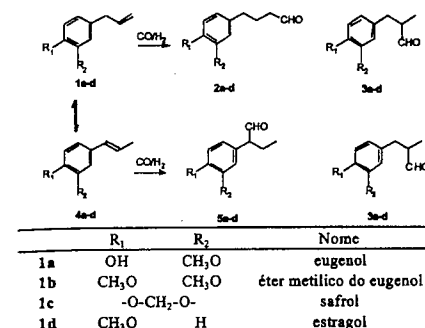


Figura 1. Hidroformilação de substratos alil aromáticos

Kollár e colaboradores¹ estudaram a hidroformilação de 1d e 4d utilizando sistemas platina/estanho ou complexos de ródio na presença de fosfinas quirais como catalisadores. Para os últimos, a quimiosseletividade foi elevada, mas a regioseletividade foi apenas moderada. Excessos enantioméricos de 7,5% e 27,5% foram obtidos para o produto 5d utilizando-se catalisadores de ródio e de platina, respectivamente.

Neste trabalho, estudamos a influência do ângulo de cone e da basicidade de auxiliares de fósforo(III) monodentados, bem como a influência do ângulo de quelação em auxiliares de fósforo(III) bidentados, na hidroformilação de 1a-c catalisada por complexos de ródio.

Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich, exceto o bis[(μ-acetato)(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)] que foi sintetizado conforme descrito na literatura⁵ e a bis[[difenilfosfina]metil]-1,1-binaftila (NAPHOS) foi doada por B. Hanson do Virginiatech - EUA. O benzeno foi purificado por refluxo sobre sódio/benzofenona em atmosfera de nitrogênio por seis horas.

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) em um cromatógrafo Shimadzu CG17 equipado com uma coluna Carbowax 20M e um detector de ionização em chama. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Bruker CXP-400 em deuteroclorofórmio. Espectros de massa foram obtidos em um aparelho Hewlett-Packard MSD 5890/Serie II operando a 70 eV (CG/EM).

Para os testes catalíticos, foram depositados em um Schlenk o [Rh(COD)(OAc)]₂ (0,005 mmol), o auxiliar de fósforo monodentado (0,10 mmol) ou bidentado (0,10-0,20 mmol), benzeno (40 mL) e a olefina alil aromática (10,0 mmol). A solução foi transferida sob nitrogênio para uma autoclave de aço que foi pressurizada até 10 bar com hidrogênio e então até 20 bar com monóxido de carbono,

depositada em um banho de óleo pré-aquecido e agitada magneticamente por 1-24 horas. Amostras líquidas foram retiradas regularmente através de um tubo mergulhão. A autoclave foi então esfriada à temperatura ambiente e o excesso de CO/H₂ foi lentamente liberado, sendo a solução restante analisada por CG e CG/EM. Os produtos foram separados por coluna de sílica usando mistura de hexanos e CH₂Cl₂ como eluentes e analisados por RMN. A atribuição completa dos sinais de RMN-¹H e ¹³C foi feita com o auxílio de experimentos DEPT, COSY e HMQC.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da hidroformilação de 1a promovida pelo precursor catalítico [Rh(COD)(OAc)]₂. Pode-se observar que na ausência de um auxiliar de fósforo(III) a reação de isomerização de 1a concorre com a hidroformilação resultando em até 30% de 4a (ensaio 1). O acompanhamento cinético da reação mostra que a olefina 4a, que é termodinamicamente mais estável, é rapidamente formada, porém a velocidade da sua hidroformilação é baixa nestas condições, não sendo transformada em aldeídos. Com a adição da PPh₃ a uma razão P/Rh = 10, a reação de isomerização é quase completamente suprimida (ensaio 2). Por outro lado, o auxiliar de fósforo(V), o óxido de trifetilfosfina, não é eficiente para evitar a indesejável isomerização. O ciclo catalítico produtivo de isomerização tem um intermediário em comum com o ciclo de hidroformilação para a produção do aldeído ramificado: um intermediário tetracoordenado ródio-alquila ramificado que leva ou à olefina isomérica ou ao aldeído ramificado. A quimiosseletividade do sistema depende da velocidade relativa desses dois caminhos. É fato conhecido da literatura⁶ que ligantes nucleofílicos como a PPh₃ favorecem a inserção de CO na ligação metal-alquila, favorecendo consequentemente o caminho da hidroformilação.

É interessante notar que a regioseletividade da hidroformilação não é significativamente afetada pela adição de PPh₃ ou pelo OPPh₃, pois a razão 2a/3a (cerca de 2,3) é a mesma que para o sistema não promovido.

Para melhor entender o efeito do auxiliar de fósforo na seletividade da hidroformilação de 1a, foi selecionada uma série de auxiliares de fósforo(III), mostrados na Tabela 2 onde são variados um parâmetro estérico, o ângulo de cone, e um parâmetro eletrônico, a basicidade, segundo Tolman.⁷ O ângulo de cone do auxiliar de fósforo é proporcional ao impedimento estérico provocado por este quando coordenado ao sítio catalítico. A frequência de estiramento ν_{CO} foi medida em complexos do tipo [Ni(CO)₂(PR₃)₂].

Tabela 1: Hidroformilação de **1a** catalisada por $[Rh(COD)(OAc)_2]$: efeito da adição de auxiliares de fósforo^a

Ensaio	Auxiliar de fósforo	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade para aldeídos (%)	Distribuição dos produtos (%)			
					2a	3a	4a	Outros
1	-	3	100	69	48	20	31	1
2	PPh ₃	5,5	100	100	72	28	tr. ^b	tr.
3	OPPh ₃	3	100	58	40	18	42	tr.

^a Condições de reação: **1a** = 10,0 mmol; $[Rh(COD)(OAc)_2]$ = $5,0 \times 10^{-3}$ mmol; auxiliar de fósforo = 0,10 mmol; benzeno = 40 mL; pressão = 20 bar (CO/H₂ = 1); temperatura = 60°C. Ph = fenil
^b Quantidade menor que 1%

Quanto maior for a capacidade eletrodadora do ligante de fósforo, maior será a densidade eletrônica no átomo de níquel e mais intensa a retro-ligação entre este e as moléculas de CO coordenadas, enfraquecendo a ligação entre o carbono e o oxigênio na molécula de CO, o que resulta na diminuição na frequência de estiramento ν_{CO} . Assim, pode-se dizer que, quanto menor for ν_{CO} , maior a capacidade eletrodadora do ligante de fósforo.

Na Tabela 2 há dois grupos de auxiliares de fósforo de basicidade semelhante, o primeiro a trifenilfosfina, PPh₃, e a tribenzilfosfina, P(CH₂Ph)₃, sendo o segundo a tricicloexilfosfina, PCy₃, e a tri(n-butilfosfina), P(n-Bu)₃. A diferença de basicidade dos ligantes entre os dois grupos é significativa, sendo que os ligantes do segundo grupo são mais básicos que os do primeiro. A isomerização da olefina não é importante na presença de qualquer dos auxiliares. Com o aumento da basicidade do auxiliar de

fósforo, ocorre um decréscimo na velocidade da reação, pois o tempo gasto para chegar a 100% de conversão aumenta. A etapa lenta do ciclo da hidroformilação é a hidrogenólise do intermediário metal-acila, que consiste na adição oxidativa do hidrogênio molecular seguida pela eliminação reductiva do aldeído com a regeneração da espécie cataliticamente ativa. Um estudo teórico do ciclo da hidroformilação catalisada por complexos de platina mostrou que a etapa lenta seria a eliminação reductiva do aldeído.⁸ Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que com o aumento da densidade eletrônica no metal, a velocidade global da hidroformilação diminui, o que está coerente com a hipótese da etapa lenta ser a eliminação reductiva do aldeído também para os sistemas com ródio.

Tabela 2: Hidroformilação de **1a** catalisada por $[Rh(COD)(OAc)_2]$: efeitos estéricos e eletrônicos dos auxiliares de fósforo^a

Ensaio	Auxiliar de fósforo	Ângulo de cone ^b	ν_{CO} ^{b,c} (cm ⁻¹)	Tempo ^d (h)	Distribuição dos produtos ^e (%)			Razão 2a/3a
					2a	3a	2a/3a	
4	PPh ₃	145°	2069	1	68	31	2,1	
5	P(CH ₂ Ph) ₃	165°	2066	2	68	32	2,1	
6	P(n-Bu) ₃	132°	2060	7	52	48	1,1	
7	P(Cy) ₃	170°	2056	5	55	45	1,2	

^a Condições de reação: **1a** = 10,0 mmol; $[Rh(COD)(OAc)_2]$ = $5,0 \times 10^{-3}$ mmol; auxiliar de fósforo = 0,10 mmol; benzeno = 40 mL; pressão = 20 bar (CO/H₂ = 1); temperatura = 80°C. Ph = fenil, n-Bu = n-butil, Cy = cicloexil

^b Conforme referência 7

^c Frequência de estiramento CO em complexos do tipo $[Ni(CO)_4(PR_3)_2]$; o valor do estiramento é inversamente proporcional à basicidade do ligante de fósforo

^d Para atingir conversão de 100%

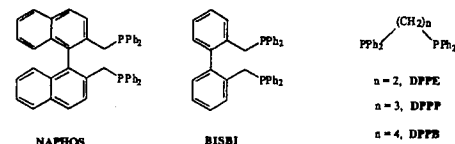
^e Os produtos formados em quantidade menor que 1% foram omitidos

Note-se que dentro de cada grupo de basicidade semelhante, a regioseletividade da reação é também semelhante, apesar da variação significativa dos parâmetros estéricos (compare ensaios 4 e 5 versus 6 e 7). Assim, pelo menos neste caso, os parâmetros eletrônicos são mais importantes que os parâmetros estéricos do auxiliar de fósforo na definição da regioseletividade da

reação de hidroformilação. Uma possível explicação para este fato é que, para o ciclo catalítico mais rápido, na etapa do onde a regioquímica é definida, o metal deve ter apenas um átomo de fósforo a ele coordenado, o que justificaria a baixa influência das características estéricas do ligante. Assim, para os auxiliares monodentados, atividade e seletividade observadas são bastante influenciadas por

espécies que contém um átomo de fósforo coordenado ao metal. O aumento da basicidade deste auxiliar acarreta no aumento da densidade eletrônica do hidreto e favorece a sua transferência para o carbono com menor densidade eletrônica da olefina (C-1), o que leva à formação de aldeídos ramificados em maior proporção.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados para a hidroformilação de **1a** catalisada por ródio na presença de auxiliares de fósforo bidentados, a 1,2-bis(difenilfosfino)etano, DPPE, a 1,3-bis(difenilfosfino)propano, DPPP, a 1,4-bis(difenilfosfino)butano, DPPB e a bis[(difenilfosfino) metil]-1,1-binaftila, NAPHOS.



Comparando-se os resultados mostrados na Tabela 3 com os da Tabela 2, pode-se observar que os sistemas com fosfinas bidentadas são menos ativos e apresentam seletividades distintas dos sistemas promovidos por auxiliares monodentados de fósforo. A basicidade de todos os auxiliares bidentados é muito próxima e não difere significativamente da PPh₃. Entretanto, vale ressaltar que a razão P/Rh do conjunto de dados da Tabela 3 é maior que a razão P/Rh do conjunto da Tabela 2. Os ligantes bidentados formam complexos de ródio contendo dois átomos de fósforo na posição *cis* que são

mais estáveis com respeito a dissociação de um ligante de fósforo que os auxiliares monodentados de mesma basicidade, devido ao efeito quelato. Assim, para os auxiliares bidentados, a atividade e a seletividade observadas são bastante influenciadas por espécies que contém dois átomos de fósforo coordenados ao metal. Comparando os sistemas promovidos por auxiliares bidentados entre si, observa-se uma significativa diferença na atividade e na seletividade dos mesmos. A DPPE e a DPPP possuem ângulos de quelação natural⁹ pequenos (85° e 91°, respectivamente) e têm baixa flexibilidade¹⁰. O ângulo de quelação próximo a 90° favorece a formação de espécies de ródio pentacoordenadas com a fosfina na posição axial-equatorial, o que, segundo Casey,¹⁰ favorece a formação do aldeído ramificado. Comparando os ensaios 8 e 9 com o ensaio 4 verificamos que as fosfinas bidentadas com ângulo de quelação próximos a 90° favorecem a formação do aldeído ramificado **3a**. A DPPB tem um ângulo de quelação de 98° e é mais flexível que a DPPE e a DPPP, porém tem a tendência de formar complexos do tipo η^1 .⁹ Ambas as características contribuem para aumentar a atividade do sistema, mas diminuem a sua regioseletividade, visto que espécies contendo apenas um átomo de fósforo são formadas. De fato, a seletividade do sistema contendo a DPPB é bastante semelhante àquela observada para as monofosfinas (compare o ensaio 10 com os ensaios 4 e 5).

Tabela 3: Hidroformilação de **1a** catalisada por $[Rh(COD)(OAc)_2]$: auxiliares bidentados de fósforo^a

Ensaio	Auxiliar de fósforo	Ângulo de quelação ^b	Tempo (h)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos ^c (%)		Razão 2a/3a
					2a	3a	
8	DPPE	85°	24	55	38	62	0,61
9	DPPP	91°	24	74	34	66	0,52
10	DPPB	98°	21	99	64	35	1,8
11	NAPHOS ^d	120°	7	90	96	3	32

^a Condições de Reação: **1a** = 10,0 mmol; $[Rh(COD)(OAc)_2]$ = $5,0 \times 10^{-3}$ mmol; auxiliar de fósforo = 0,20 mmol; benzeno = 40 mL; pressão = 20 bar (CO/H₂ = 1); temperatura = 80°C.

^b Ângulo P-Rh-P calculado para o mínimo de energia conforme referência 9

^c Os produtos formados em quantidade menor que 1% foram omitidos.

^d NAPHOS = 0,10 mmol

A NAPHOS tem um ângulo de quelação de 120°, favorecendo a formação de espécies de ródio pentacoordenadas com a fosfina na posição diequatorial que levam ao aldeído linear.¹⁰ Apesar de sua grande flexibilidade com relação à variação do ângulo P-Rh-P, a formação de espécies do tipo η^1 é menor quando comparada a DPPB devido à relativa restrição que o esqueleto carbonico que une os dois átomos de fósforo promove. Juntamente com a bis[(difenilfosfino) metil]-1,1-bifenila (BISBI), este ligante é conhecido por promover

alta seletividade para o aldeído linear na hidroformilação de olefinas como o 1-hexeno.¹¹ Neste trabalho, mostramos que esta alta seletividade pode também ser alcançada para olefinas alil aromáticas, onde chegamos à razão 2a/3a de 32 (ensaio 11).

Na Tabela 4 podemos observar que a atividade e seletividade da reação dependem pouco da estrutura do substrato quando a razão P/Rh é elevada (20 a 40). Entretanto, nossas observações e a de outros autores mostram que com baixa razão P/Rh (2 a 4) a seletividade da

reação pode variar sensivelmente com a variação do substrato. O aumento da razão P/Rh provoca um efeito nivelador provavelmente por reduzir o número de sítios catalíticos que contém menos de dois átomos de fósforo coordenados ao metal. É importante destacar que, neste trabalho, conseguimos um controle significativo da

regiosseletividade da reação para todas as olefinas testadas, o que representa um avanço com relação aos trabalhos anteriores.^{1,4}

Tabela 4: Hidroformilação de olefinas alil aromáticas catalisada por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})_2]/\text{difosfina}^a$

Ensaio	Substrato	Auxiliar de Fósforo	Tempo (h)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)			
					2a-c	3a-c	4a-c	Hidrog. ^b
9	1a	DPPP	24	74	34	66	tr ^c	tr
12	1b	DPPP	24	47	33	66	tr	1
13	1c	DPPP	24	62	33	65	tr ^c	2
11	1a	NAPHOS	7	90	96	3	tr ^c	tr ^c
14	1b	NAPHOS	6	42	90	6	3	1
15	1c	NAPHOS	24	100	93	5	1	1

^a Condições de reação: 1a – 1c = 10,0 mmol; $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})_2] = 5,0 \times 10^{-3}$ mmol; DPPP = 0,20 mmol; NAPHOS = 0,10 mmol; benzeno = 40mL; pressão = 20 bar (CO/H₂ = 1); temperatura = 80°C.

^b Produtos de hidrogenação da olefina

^c Quantidade menor que 1%

Conclusões

Para atingir alta quimiosseletividade na hidroformilação de olefinas alil aromáticas é necessária a utilização de uma fosfina para que a velocidade relativa da isomerização da olefina diminua. A relativa independência do fator estérico na hidroformilação de 1a é um indicativo que, para monofosfinas, nas condições testadas, os intermediários do ciclo catalítico mais rápido têm apenas um ligante de fósforo coordenado. Para as difosfinas, devido ao efeito quelato, os intermediários têm dois átomos de fósforo coordenados. As difosfinas que tendem a ocupar uma posição axial-equatorial em complexos pentacoordenados de ródio (DPPE e DPPP) formam preferencialmente aldeídos ramificados e aquelas que tendem a ocupar a posição diaxial formam preferencialmente aldeídos lineares.

Agradecimentos

Ao Prof. B. Hanson (Virginatech, VA – EUA) pela doação da NAPHOS. A FAPEMIG/FIEMG (Instituto Euvaldo Lodi) e à BIOCARBO pela bolsa de mestrado (A.C. S). Ao CNPq e à CAPES pelas bolsas de iniciação Científica e mestrado (K.C.B.O) e ao PADCT-II/QEQ pelo financiamento.

Referências Bibliográficas

- L. Kollar, E. Farkas e J. Bâtiu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 283.
- H. Siegel, W. Himmele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 178.
- J. Frances, A. Thorez, P. Kalck, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *4*, 213.
- J. Frances, A. Thorez, F. Serein, P. Kalck *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 349.
- J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *4735*.
- R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley Interscience, New York, 1988, p. 144.
- C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- W. R. Rocha, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 1995.
- P. Dierkes, P.W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519.
- C. P. Casey, G. T. Whiteker *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299.
- C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, D. R. Powell *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.



Facile Intramolecular $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ C-C Bond Activation / β -Carbon Elimination at an Electron-Rich, Electrophilic Bisphosphine Platinum(II) Center: Theoretical and Mechanistic Studies

Peter Hofmann*, Mario Roberto Meneghetti[†], Frank Rominger, Heiko Urtel and Robert Voigt

Organisch-Chemisches Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany. E-mail: ph@phindigo.oci.uni-heidelberg.de

Resumo - Abstract

A protonólise do complexo neutro *bis*-alquila platina(II) $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})_2$ (1, dtbpm = *bis*(*di-t*-butilfosfina)metano; Np = neopentil), em presença de $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}_1]$ em pentafluoropiridina leva à formação de um complexo de platina(II) catiônico quadrado-planar $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})(\text{L})][\text{BAR}_1]$ (2, L = pentafluoropiridina, NC_5F_5 , $[\text{BAR}_1] = \{\text{B}[3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}$). A termólise do $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})(\text{NC}_5\text{F}_5)][\text{BAR}_1]$ em NC_5F_5 produz, através de uma reação de β -C-eliminação (ativação C-C $\text{sp}^3\text{-sp}^3$), $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Me})(\text{NC}_5\text{F}_5)][\text{BAR}_1]$ (3) e isobuteno. Experimentos com marcação isotópica permitiram um melhor esclarecimento do mecanismo desta reação de ativação C-C intramolecular e estudos teóricos (DFT) auxiliaram a compreender o motivo da sua alta seletividade entre uma reação de inserção metal-C-C *versus* metal-C-H.

Protonolysis of the neutral *bis*-alkyl platinum(II) complex $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})_2$ (1, dtbpm = *bis*(*di-t*-butylphosphino)methane; Np = neopentyl) with $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}_1]$ in pentafluoropyridine affords the square-planar, cationic platinum(II) complex $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})(\text{L})][\text{BAR}_1]$ (2, L = pentafluoropyridine, NC_5F_5 , $[\text{BAR}_1] = \{\text{B}[3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}$). Thermolysis of $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})(\text{NC}_5\text{F}_5)][\text{BAR}_1]$ in NC_5F_5 results in clean β -carbon elimination ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$ C-C activation), affording $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Me})(\text{NC}_5\text{F}_5)][\text{BAR}_1]$ (3) and isobutene. Labeling experiments clarify the mechanism of this intramolecular C-C bond activation, and theoretical studies (DFT) help to understand the high selectivity towards C-C *versus* C-H- insertion of the metal center.

Introduction

Alkene insertion into metal-alkyl bonds is recognized as a fundamental reaction in alkene polymerization.¹ Recently, however, the reverse reaction, β -alkyl elimination, although much less common than β -hydrogen elimination/transfer in alkene polymerization catalysis, has received increasing attention. Since the first example of β -methyl elimination in the decomposition of $\text{Cp}^*\text{LuCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,² several examples of reversible β -alkyl insertion-elimination processes have been reported.³

Here we report the synthesis of a cationic neopentyl Pt(II) complex, $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})(\text{NC}_5\text{F}_5)][\text{BAR}_1]$ (2), bearing *bis*(*di-t*-butylphosphino)methane (*t*-Bu₂P-CH₂-Pt-Bu₂, dtbpm) as a highly electron-rich, sterically demanding, small bite-angle chelating ligand. Complex 2 was prepared via protonolysis of the neutral *bis*-neopentyl complex, $(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})_2$ (1), with $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAR}_1]$ in pentafluoropyridine. Thermolysis of 2 leads to a clean intramolecular $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ C-C bond cleavage reaction and β -

[†] Present address: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química – Laboratório de Catálise Molecular Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre 91501-970 RS Brazil.

C-elimination, as confirmed by a labeling experiment and by theoretical studies, respectively.

Experimental

Synthesis of neopentyl(pentafluoro)[bis(di-*t*-butylphosphino)methane-κ²P]platinum(II) tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (2). An equimolecular mixture of 1 (0.32 g, 50 mmol) and [H(OEt)₂][BAF] (0.50 g, 50 mmol) were added to a Schlenk flask, into which pentafluoropyridine (2 mL) was added by cold-trapping. The suspension was stirred at room temperature until complete dissolution had occurred. The resulting yellow solution was stirred for 2 h at -10°C, and addition of cold pentane (3 mL) led to the precipitation of the crude product. Supernatant solvent was decanted off and the solid was washed with cool pentane (2 mL). The solid was dried *in vacuo* affording 2 as a fine white, microcrystalline powder, which was stored at -20°C. Yield: 0.562 g (80%). Anal. Calc. for C₅₉H₆₁BF₂₉NP₂Pt (1602.9): C, 44.21; H, 3.84; N, 0.87; P, 3.86. Found: C, 44.04; H, 3.81; N, 0.81; P, 3.99. δ _P: 170 °C. HR-MS (FAB⁺), [(dtbpm)Pt(Np)]⁺: [C₂₂H₄₉P₂¹⁹⁶Pt]⁺, *m/z* = 571.43; [C₂₂H₄₉P₂¹⁹⁵Pt]⁺, *m/z* = 570.43; [C₂₂H₄₉P₂¹⁹⁴Pt]⁺, *m/z* = 569.43. IR (KBr) (cm⁻¹): 2960, 2917, 1611, 1542, 1505, 1483, 1355, 1277, 1168, 1133, 1100, 993, 887, 839, 715, 682, 670. ¹H NMR (acetone-*d*₆, 300 MHz): δ 7.77 (br s, 8H, HC_α-BAF), 7.66 (br s, 4H, HC_β-BAF), 3.70 (dd + sat, 2H, PCH₂P, ²J_{H-P} = 7.56, ²J_{H-P} = 7.53, ³J_{H-P1} = 43.0), 1.74 (dd + sat, 2H, CH₂C(CH₃)₃, ²J_{H-Ptrans} = 7.35, ²J_{H-Pcis} = 2.07, ³J_{H-P1} = 50.0), 1.60 (d, 18H, P_αC(CH₃)₃, ³J_{H-P} = 15.28), 1.50 (d, 18H, P_βC(CH₃)₃, ³J_{H-P} = 13.96), 0.99 (s, 9H, CH₂C(CH₃)₃). ³¹P{¹H} NMR (acetone-*d*₆, 121 MHz): δ 16.75 (d + sat, P_β, ²J_{P-P} = 12.25, ¹J_{P-P1} = 1225), -1.24 (d + sat, P_α, ²J_{P-P} = 12.25, ¹J_{P-P1} = 4334). ¹³C{¹H} NMR (acetone-*d*₆, 75 MHz): δ 162.58 (q, C_α-BAF, ¹J_{C-B} = 49.73), 135.51 (C_β-BAF), 130.00 (q, C_γ-BAF, ³J_{C-F} = 31.19), 125.20 (q, CF₃-BAF, ¹J_{C-F} = 271.78), 118.42 (C_γ-BAF), 38.20 (dd, P_αC(CH₃)₃, ¹J_{C-P} = 23.17, ³J_{C-P} = 3.39), 37.62 (dd, P_βC(CH₃)₃, ¹J_{C-P} = 5.62, ³J_{C-P} = 2.26), 35.23 (s, CH₂C(CH₃)₃), 34.93 (d, CH₂C(CH₃)₃, ⁴J_{C-P} = 5.08), 34.88 (dd, PCH₂P, ¹J_{C-P} = 23.73, ¹J_{C-P} = 5.08), 31.30 (d, P_βC(CH₃)₃, ²J_{C-P} = 2.82), 31.98 (d, P_αC(CH₃)₃, ²J_{C-P} = 4.52), 27.53 (d, CH₂C(CH₃)₃, ²J_{C-P} = 52.80).

Synthesis of di(1,1-*d*₂-neopentyl)[bis(di-*t*-butylphosphino)methane-κ²P]platinum(II) (1-*d*₂). The labeled complex 1-*d*₂ was prepared using the procedure and workup described in the synthesis of 1,4 using LiCD₂*t*-Bu.

Synthesis of (1,1-*d*₂-neopentyl)(pentafluoropyridine)[bis(di-*t*-butylphosphino)methane-κ²P]platinum(II) tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (2-*d*₂). The labeled complex 2-*d*₂ was prepared using the procedure and workup described in the synthesis of 2. ¹H{¹H} NMR (acetone, 46.0 MHz): δ 1.66 (br s, CD₂C(CH₃)₃). HR-MS (FAB⁺), [(dtbpm)Pt(*d*₂-Np)]⁺: [C₂₂H₄₇D₂P₂¹⁹⁶Pt]⁺, *m/z* = 573.44; [C₂₂H₄₇D₂P₂¹⁹⁵Pt]⁺, *m/z* = 572.44; [C₂₂H₄₇D₂P₂¹⁹⁴Pt]⁺, *m/z* = 571.44.

βC-Elimination reaction and labeling experiment. A solution of 2 (0.070 g, 0.050 mmol) in pentafluoropyridine (3.0 mL) was prepared in a Schlenk-flask and heated for 14 h at 70°C under argon. The formation of isobutene was detected by analysis of the gas phase (GC-MS) and complex 3 was directly obtained when all the volatiles were removed *in vacuo*. Yield: 0.077 g (99%). When the same experiment was carried out employing 2-*d*₂, the same unlabeled product 3 was obtained and *d*₂-isobutene was formed.

Compound 3. ¹H NMR (acetone-*d*₆, 300 MHz): δ 7.77 (br s, 8H, HC_α-BAF), 7.66 (br s, 4H, HC_β-BAF), 3.85 (dd + sat, 2H, PCH₂P, ²J_{H-P} = 9.42, ²J_{H-P} = 7.74, ³J_{H-P1} = 43.0), 1.56 (d, 18H, P_αC(CH₃)₃, ³J_{H-P} = 15.43), 1.50 (d, 18H, P_βC(CH₃)₃, ³J_{H-P} = 14.31), 0.47 (d + sat, 3H, CH₃, ³J_{H-P} = 7.35, ²J_{H-P1} = 54.48). ³¹P{¹H} NMR (acetone-*d*₆, 121 MHz): δ 19.28 (d + sat, P_β, ²J_{P-P} = 13.36, ¹J_{P-P1} = 1356), -1.24 (d + sat, P_α, ²J_{P-P} = 13.36, ¹J_{P-P1} = 4080).

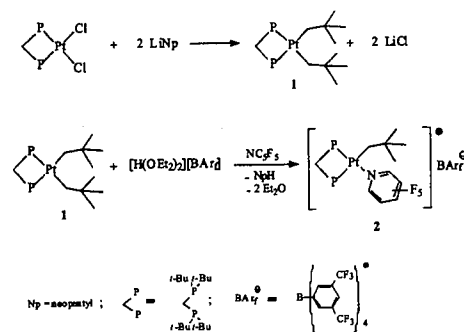
Labeling experiment with 2-*d*₂: 1,1-*d*₂-isobutene identified by GC-MS: (C₃H₆D₂); *m/z* = 57.9 (M⁺).

Results and Discussion

Synthesis of the neutral bis-neopentyl and the cationic Pt(II) complexes 1 and 2, respectively.

The synthetic procedure described in Scheme 1 was adopted.⁴

Scheme 1



Complex 1 was easily obtained by reaction of neopentyl lithium with (κ²-dtbpm)PtCl₂.⁵ The resulting complex 2 is thermal and air-stable (dec. > 170 °C), and was fully characterized by ¹H, ¹³C{¹H}, and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy, by elemental and X-ray diffraction analysis.^{6c} The Pt coordination environment is square planar with a slight tetrahedral distortion and a *cis* arrangement of the two alkyl ligands.

The cationic complex 2 was prepared by reacting equimolecular amounts of [H(OEt)₂][BAF] with the bis-neopentyl platinum derivative 1. The resulting complex 2

was characterized by ¹H, ¹³C{¹H}, and ³¹P{¹H} NMR spectroscopy, elemental analysis, and by X-ray diffraction analysis. The coordination environment of 2 is well defined by ¹H and ³¹P spectroscopy. The methylene proton resonance of 2 for the carbon bonded directly to the metal center, exhibits coupling constants diagnostic for *trans* (²J_{H-P} = 7.3 Hz) and *cis* (²J_{H-P} = 2.0 Hz) phosphorus atoms, with characteristic platinum satellites (²J_{H-P1} = 50 Hz). The small ¹J_{P-P1} coupling value of 1225 Hz for the P atoms in *trans* position to the Np ligand reflects the strong *trans* influence of this alkyl group. The large ¹J_{P-P1} coupling value of 4334 Hz is indicative of the small *trans* influence of the NC₃F₅ due to the relative weak donor capability of this ligand.

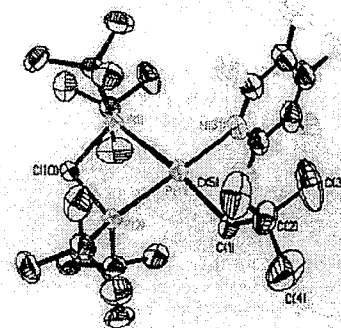


Figure 1. Molecular structure of the cation of [(κ²-dtbpm)Pt(CH₂C(CH₃)₃)₂][BAF]⁺ (2). Hydrogen atoms omitted for clarity. Selected bond lengths and bond angles are displayed in Table 1.

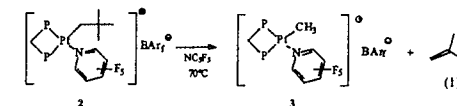
Table 1. Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for the cation of 2.

Bond Distances		Bond Angles	
Pt-P1	2.3747(14)	C1-Pt-N31	89.6(3)
Pt-P2	2.2391(14)	C1-Pt-P1	170.6(2)
Pt-C1	2.105(6)	P2-Pt-P1	75.71(5)
Pt-N31	2.152(5)	C10-P1-Pt	90.33(18)
P1-C10	1.868(5)	C10-P2-Pt	94.93(17)
P2-C10	1.858(6)	P2-C10-P1	99.0(3)
C1-C2	1.554(9)		
C2-C3	1.494(14)		
C2-C4	1.500(14)		
C2-C5	1.514(12)		

The different *trans* influences can be observed in the solid state structures as well, where the differences between the P-Pt distances reflect the degree of the *trans* bond influence (Pt-P1 = 2.37 and Pt-P2 = 2.24 Å, see Figure 1). The molecular structure in crystal of 2 also displays the expected square planar geometry with the small bite angle typical for the dtbpm chelating ligand (P1-Pt-P2 = 76°).⁶ Complex 2 was isolated as a moisture sensitive, white powder. The complex can be handled at room temperature for several hours, but has to be stored at lower temperatures (< 0°C).⁷

Intramolecular sp³-sp³ C-C bond cleavage and β methyl elimination in 2.

The behavior of 2 in solution was examined at higher temperature. Pentafluoropyridine was used as an inert solvent. Heating the solution of 2 at 70°C over 14 h leads to the clean and quantitative formation of 2 and isobutene (eq 1).



Although this reaction immediately suggests a β-methyl elimination mechanism, other pathways also had to be considered. Conceivable mechanistic alternatives are represented in Scheme 2.

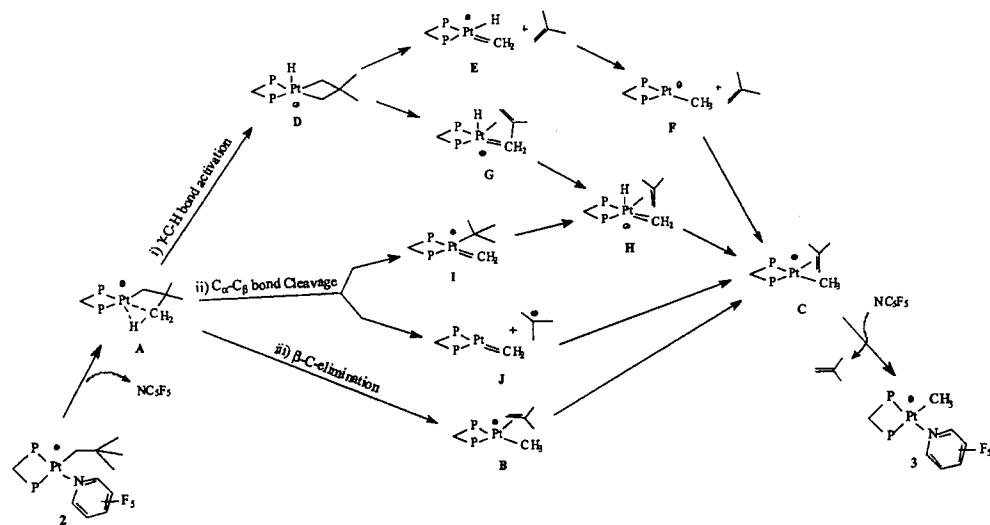
Starting from the square planar precursor cation [(κ²-dtbpm)Pt(Np)₂(NC₃F₅)]⁺ the reaction must be initiated by the reversible loss of the NC₃F₅ ligand. The three-coordinate intermediate A is isobutene to the neutral Rh compound (κ²-dtbpm)Rh(Np)₂.⁸ In the Rh case, both X-ray and NMR studies revealed a T-shape geometry where the fourth coordination site at Rh is weakly engaged in an agostic γ-C-H interaction. From A, in principle, three pathways towards the cationic methyl complex 3 can be envisaged:

i) γ-C-H activation, oxidative addition of a γ-C-H bond to Pt(II), yielding the cationic hydrido platinumacyclobutane structure D, which has two options (*via* E, F or G, H) to go to C;

ii) C_α-C_β bond cleavage and elimination of the very stable *t*-Bu cation, or intramolecular C_α to Pt shift of the *t*-Bu group, yielding C through intermediates J or I;

iii) direct β-C-elimination and sp³-sp³ C-C activation at Pt(II), leading to the cationic methyl isobutene complexes B/C, [(dtbpm)Pt(Me)(η³-isobutene)]⁺, with different olefin orientations.

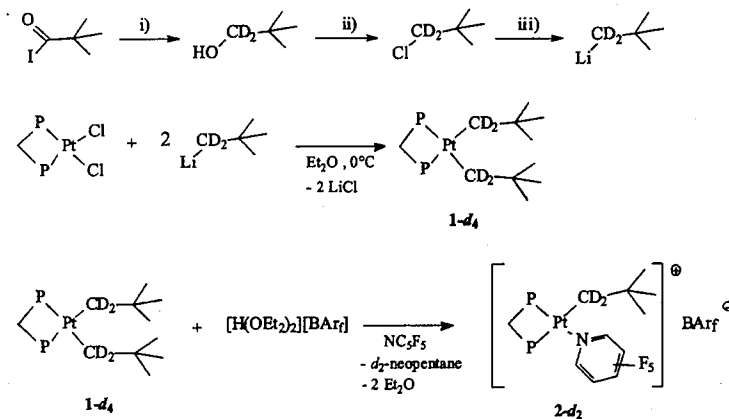
Scheme 2



Note that pathways *i*) and *ii*) both involve cationic Pt(II) methylene complexes. In all cases the methyl isobutene complex **C** finally would react with excess NC_2F_5 to give the thermodynamically more stable complex **3** or NC_2F_5 could coordinate to the metal already at an earlier stage of the mechanism.

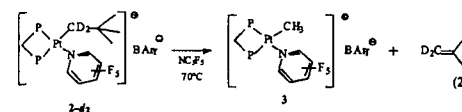
In order to find out by which mechanism the reaction actually occurs, we have synthesized the d_2 -labeled derivative **2- d_2** of **2**, placing two deuterium atoms at the α position of the neopentyl group (see Scheme 3).

Scheme 3



i) LiAlD_4 , ether; ii) $\text{DMF}\cdot\text{HCl}$ -salt, DMF; iii) $\text{Li}(\text{excess})$, Δ , hexane.

The analysis of the products, after thermolysis of **2- d_2** (eq 2), clearly shows that the mechanistic pathway involved in the formation of the cationic methyl complex **3** is a highly selective β -C-elimination reaction, involving a clean intramolecular $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ C-C activation step. This result was confirmed by NMR (^1H , ^2H , and ^{13}C) and by mass spectroscopy. Starting from **2- d_2** the resulting product **3** does not contain any deuterium in the Pt-CH₃ group. This result excludes pathways *i*) and *ii*) of Scheme 2. Consistent with the β -C-elimination scenario, GC-MS analysis of the gas phase products of the reaction mixture shows the formation of d_1 -isobutene (base peak; $M^+ = 57.9$, eq. 2).



To gain some more energetic and structural information, various species involved in Scheme 2, starting with model

cation $[(\kappa^2\text{-dhpm})\text{Pt}(\text{Np})]^+$ (**A**, dhpm = $\text{H}_2\text{P-CH}_2\text{-PH}_2$) were explored by DFT calculations.⁹ Some results are summarized in Figure 2, the complete analysis will be disclosed elsewhere.¹⁰ The barrier for β -C elimination (via transition state **TS-AB**) was calculated to be 18.6 kcal/mol, leading to the thermodynamically favored methyl isobutene model complex **C** (-4.9 kcal/mol) via intermediate **B** (-2.2 kcal/mol) and olefin rotation. The γ -C-H bond activation with the formation of the cationic platinumacyclobutane hydride **D** has a larger activation energy (**TS-AD**, 22.2 kcal/mol) and, moreover, **D** itself is thermodynamically highly disfavored (+19.9 kcal/mol above **A**).

It is worth noting that the first step of mechanism *iii*) (see Scheme 2) is clearly predicted as preferred over the first step of mechanism *i*) (activation barriers of 18.6 versus 22.2 kcal/mol), and that any equilibrium between cation **2** and the cationic platinumacyclobutane hydride intermediate **D** is excluded by the calculations, in accord with the labeling experiment described above (eq. 3).

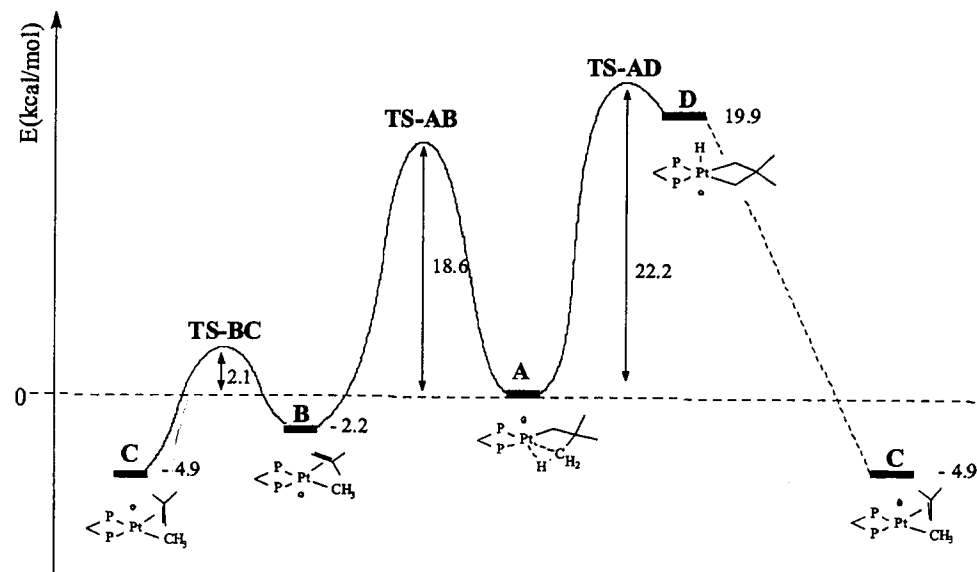
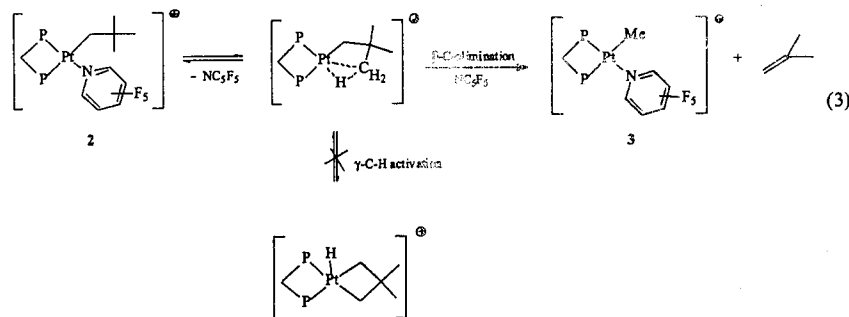


Figure 2 Computed reaction profile for thermal β -C vs. γ -H-elimination pathways of **2** based upon DFT calculations at the B3PW91/SDDALL/6-31G** level for model $[(\kappa^2\text{-dhpm})\text{Pt}(\text{Np})]^+$.



Conclusion

A thorough understanding of the thermal decomposition of 2 leading to 3 and isobutene has been achieved. Labeling experiments have confirmed that the cationic species $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\text{Np})(\text{NC}_2\text{F}_5)]^+$ with its electrophilic but still electron-rich d⁸-metal center in the presence of weakly coordinating counterions and solvents, and in the absence of other substrates prone to C-H activation, is able to undergo a selective, intramolecular sp³-sp³ C-C activation = β -C-elimination reaction. Quantum chemical calculations (DFT) confirm that β -C-elimination is indeed the energetically favored reaction pathway.

Acknowledgments

Support of this work by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 247), the Fonds der Chemischen Industrie, by BASF AG and DEGUSSA AG is gratefully acknowledged. M.R.M. thanks the members of the Hofmann group for their assistance during his postdoc research stay in Heidelberg.

References

- (a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51. (b) M. R. Krest, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3565. (c) S. Hajela, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1994**, *13*, 1147. (d) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888.
- P. L. Watson, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471.
- (a) M. Etienne, R. Mathieu, B. Donnadieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3218. (b) K. McNeil, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11244. (c) A. D. Horton, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2675. (d) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025. (e) J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, A. Meetsma, J. H. Teuben, J. Renkema, G. G. Evens, *Organometallics*, **1992**, *11*, 362.

- P. Hofmann, H. Heiss, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 880.
- P. Hofmann, H. Heiss, *Z. Naturforsch.* **1987** *42b*, 395
- (a) P. Hofmann, C. Meier, A. Maier, O. Steck, V. Sporys, F. Rominger, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 609. (b) S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenberger, P. Hofmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1273. (c) R. Ficker, W. Hiller, T. W. Gerl, P. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 951.
- It is worth to note that compounds of type 2 in the presence of water lead to a dicationic, dinuclear bis- μ -hydroxo complex $[(\kappa^2\text{-dtbpm})\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2][\text{BAF}_4]_2$, isolated and characterized by NMR and IR spectroscopy.
- H. Urtel, C. Meier, F. Eisenberger, F. Rominger, J. P. Joscheck, P. Hofmann *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 781.
- Calculations for the model system $[(\kappa^2\text{-dhpmp})\text{Pt}(\text{Np})]^+$ (A) (dhpmp = bis(diphosphino)methane, $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2$) and structures derived thereof were performed with the Gaussian 98 program package: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.5; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
- P. Hofmann, M. R. Meneghetti, F. Rominger, H. Urtel, R. Voigt, manuscript in preparation.



Efeito de ligantes -P e -N doadores na epoxidação catalítica de alcenos por complexos de Ru (II) na presença de PhIO.

André Luiz Bogado¹, Alzir Azevedo Batista^{2*}.

¹ Universidade Federal de São Carlos, e-mail: bogado@dq.ufscar.br

² Universidade Federal de São Carlos, e-mail: daab@power.ufscar.br

* Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química, Rodovia Washington Luis, Km 235 CEP-13565-905 São Carlos - SP - Br.

Resumo - Abstract

Complexos de rutênio (II) na presença ou ausência de ligante bifosfínico, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, (dppb), $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, *cis* ou *trans* $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N}-\text{N})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{N}-\text{N})_2]$, $[\text{Ru}(\text{N}-\text{N})_3]^{2+}$, N= piridina, N-N= 2,2'-bipiridina ou 4,4'-metil-2,2'-bipiridina, tem sido aplicados na epoxidação catalítica de alcenos cíclicos, 2-norborneno e limoneno, na presença de iodosilbenzeno (PhIO). Os produtos de oxidação, 2,3-epoxinorbornano e óxido de limoneno foram quantificados por cromatografia em fase gasosa. As reações catalíticas foram investigadas por ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}, espectroscopia na região do ultravioleta/visível e infravermelho.

Complexes of ruthenium (II), either containing or in the absence of the diphosphine ligand, 1,4-bis(diphenylphosphine)butane, (dppb), $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, *cis* or *trans* $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N}-\text{N})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{N}-\text{N})_2]$, $[\text{Ru}(\text{N}-\text{N})_3]^{2+}$, where N= pyridine, NN= 2,2'-bipyridine or 4,4'-methyl-2,2'-bipyridine, have been applied in the catalytic epoxidation of the cyclic alkenes, 2-norbornene and limonene, in the presence of the iodosylbenzene (PhIO). The products of the reactions, 2,3-epoxinorbornane and oxide of limonene were analyzed by gas chromatography. The catalytic reactions were followed by ³¹P{¹H} nuclear magnetic resonance, ultraviolet/visible and infrared spectroscopic.

Introdução

Complexos de metais de transição são bons catalisadores para a epoxidação de hidrocarbonetos, especialmente alcenos^[1]. Esse caráter deve-se a formação de um oxo-metal de alta valência como um intermediário ativo nas reações de transferência de oxigênio. Entre os metais de transição destaca-se o rutênio e o ósmio, por serem os únicos elementos da tabela periódica que apresentam octavalência. Assim, esses elementos apresentam onze estados de oxidação que variam de VIII a -II, com configurações eletrônicas correspondentes de d⁰ a d¹⁰[2].

O oxo ligante (O₂²⁻) é um forte doador σ e π e deve-se esperar o favorecimento de altos estados de oxidação. Quando os metais acima citados apresentam estados elevados de oxidação, VIII e VII, por exemplo, podem ser estabilizados por espécies homolépticas, tais como MO₄ e MO₆. Quando acompanhados por outros ligantes, usualmente nem sempre duros, o oxo ligante

pode se coordenar ao rutênio e ósmio proporcionando estados de oxidação menores, como VI, V e IV, ou até mesmo através de uma ponte entre dois rutênios (III)^[2-3].

No rutênio, elemento da segunda série de transição, os elétrons 4d encontram-se mais fortemente ligados que os elétrons 5d do ósmio. Conseqüentemente para um dado estado de oxidação o rutênio é um agente oxidante mais forte que o ósmio (E° para o RuO₄/RuO₄ é +0.99 V, enquanto que para o OsO₄/Os₄ é +0.22 V). Estas propriedades do rutênio o fazem um catalisador bastante versátil e atrativo para reações de oxidação, entre elas, de epoxidação. O oxidante de rutênio mais conhecido é o tetróxido, RuO₄, o qual realiza uma ampla faixa de transformações oxidativas^[1-2,4].

A partir dos anos 50, foram exploradas extensivamente as propriedades do tetróxido de rutênio (RuO₄), empregado como um poderoso agente oxidante de alcenos, alcinos, álcoois, dióis, aromáticos e éteres, embora muito pouco seletivo, causando clivagem

oxidativa de múltiplas ligações e ruptura de anéis aromáticos^[2].

Na tentativa de se melhorar a seletividade dos complexos oxo-rutênio frente a reações de oxidação, muitos complexos com ligantes tri e tetradentados tem sido sintetizados e aplicados com sucesso na epoxidação catalítica de alcenos, destacando-se freqüentemente na literatura sistemas porfirínicos e bases de Schiff, que através de um efeito quelante estabilizam a espécie oxo-metal. Em contraste, ligantes bidentados têm sido raramente usados nesse tipo de reação^[5-7], embora sejam de fácil obtenção.

A primeira tentativa eficiente de se melhorar a seletividade das espécies de oxo-rutênio frente as reações de epoxidação foi feita por Balavoine e colaboradores^[8], utilizando moléculas simples (RuCl₂(H₂O)_n) na presença de um oxidante primário (NaO₄). Assim foi sugerido que ao adicionar bons ligantes doadores, capazes de resistir a fortes ambientes oxidantes como bipyridinas e fenantrolinas, podem formar complexos *in situ* para moderar o efeito oxidante de um sistema como RuCl₂(H₂O)_n/NaO₄, favorecendo uma reação de epoxidação como produtos principais. É interessante mencionar que 10 anos antes tinha sido reportado por Turner e Lyons^[9] a epoxidação do estireno com dióxigênio ou TBHP (ter-butilhidroperóxido), em presença de quantidade catalítica do RuCl₂(PPh₃)₂.

Na última década Mario Bressan e Antonio Morvillo apresentaram a epoxidação de alcenos catalisada por complexos pentacoordenados de rutênio do tipo [RuCl(P-P)₂]⁺ (P-P=1,3-bis(difenilfosfina)propano) na presença de um oxidante primário, iodosobenzeno (PhIO), em meio de diclorometano^[1]. Segundo estes pesquisadores, o complexo pentacoordenado de rutênio (II) passa por um intermediário, oxo-rutênio (IV), ativo em reações de epoxidação.

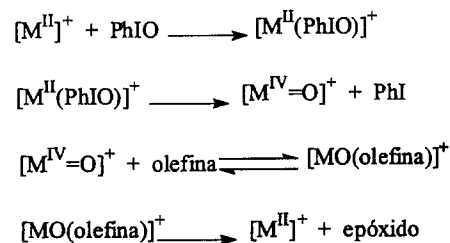


Figura 1. Mecanismo proposto por Bressan e Morvillo para a epoxidação catalítica de olefinas^[1a].

Mesmo sendo contraditório aos estudos de Balavoine, no qual segundo o pesquisador há a necessidade da presença de um grupo doador capaz de estabilizar a espécie de oxo-rutênio (IV), Bressan e

Morvillo apresentam evidências experimentais que comprovam a existência de um oxo-rutênio a partir do [RuCl(P-P)₂]⁺, que é reativo em reações de epoxidação^[1a-b].

Recentemente Mezzetti e colaboradores mostraram que complexos pentacoordenados [RuCl(P-P)₂]⁺ (P-P* = bifosfina quirais), são espécies catalíticas ativas na epoxidação enantiosseletiva de olefinas pró-quirais^[10]. O mesmo grupo tem ainda apresentado estudos com ligantes doadores P₂N₂, semelhantes a uma base de Schiff, com mesmo caráter moderador levantado por Balavoine para epoxidação de olefinas^[8].

Experimental

Buscando compreender o efeito provocado pelos ligantes doadores de grupos -P (1,4-bis(difenilfosfina)butano)(dppb) e -N doadores (piridina, 2,2'-bipyridina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina) na epoxidação catalítica de alcenos di e tri substituído, sintetizou-se cinco complexos de rutênio (II); *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)], *trans*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)], *trans*-[RuCl₂(2,2'-bipy)₂] e [Ru(4,4'-Me-bipy)]²⁺.

Síntese do complexo de fórmula geral [RuCl₂(dppb)(N)₂]

O ligante doador do grupo N-heterocíclico monodentado piridina (0,046 g, 0,29 mmol) foi dissolvido em CH₂Cl₂ (10 mL) na presença do complexo de partida [RuCl₂(dppb)(PPh₃)₂]^[11] (0,010 g, 0,12 mmol). A solução foi mantida sob atmosfera de argônio e agitação magnética por 4 horas. Posteriormente o volume da solução foi reduzido para aproximadamente 1 mL e adicionou-se éter etílico previamente desaerado até a formação de um precipitado amarelo, que foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Rendimento 85 %.

Síntese dos complexos de fórmula geral [RuCl₂(dppb)(N-N)]

O ligante doador do grupo N-heterocíclico bidentado 2,2'-bipyridina (0,09 g, 0,6 mmol) e o complexo de partida [Ru₂Cl₄(dppb)₂]^[11] (0,19 g, 0,12 mmol) foram dissolvidos em CH₂Cl₂ (10 mL) e a solução foi mantida por 7 horas sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Logo após o precipitado vermelho opaco formado foi filtrado, lavado com éter previamente desaerado e seco a vácuo. O balão de refluxo foi envolvido com papel alumínio para evitar a exposição à luz, pois o complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] se isomeriza facilmente para o correlato *cis* fotoquimicamente. Rendimento 80%.

O complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] foi obtido dissolvendo-se o ligante 2,2'-bipyridina (0,04 g, 0,3 mmol) e o complexo de partida [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (0,09 g, 0,06 mmol) em benzeno (10 mL). A solução foi refluxada por 48 horas sob atmosfera de argônio e agitação

magnética. Logo após o precipitado vermelho opaco foi filtrado, lavado com benzeno desaerado e seco a vácuo. Rendimento 85 %.

Síntese dos complexos de fórmula geral [RuCl₂(N-N)₂]

O complexo de partida RuCl₂COD^[12] (0,10 g, 0,36 mmol) foi disperso em meio aquoso sob atmosfera de argônio e refluxado por 15 minutos. À solução resultante foi adicionada o ligante bipyridina (0,11 g, 0,71 mmol) e LiCl (0,11 g, 2,77 mmol) e deixou-se a reação em refluxo sob atmosfera de argônio e agitação magnética por 24 horas. O precipitado amarelo formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico previamente desaerado, sendo seco em dessecador a pressão reduzida. Rendimento 75%.

Síntese dos complexos de fórmula geral [Ru(N-N)₃]²⁺

O complexo de partida RuCl₂COD^[12] (50 mg, 0,18 mmoles) foi disperso em meio aquoso sob atmosfera inerte sob refluxo por 15 minutos. Adicionou-se o ligante 4,4'-metil-2,2'-bipyridina (110 mg, 0,59 mmoles), deixou-se a reação prosseguir por 24 horas. A solução foi filtrada para separação de partículas do precursor que não reagiram. O filtrado foi evaporado a *secura* e o sólido obtido dissolvido na menor quantidade de água, sendo adicionado a uma solução saturada de NH₄PF₆. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador a pressão reduzida. Rendimento 76 %.

Síntese e purificação do Iodosobenzeno (PhIO)

Sintetizado segundo o método descrito por Sharefkin^[13], através da hidrólise alcalina do diacetato de iodobenzeno. Efetuou-se a trituração do sólido na presença de clorofórmio (150 mL) para a purificação do mesmo. A determinação da pureza do iodosobenzeno foi realizada segundo a técnica iodométrica descrita por Lucas et alii^[14]. Pureza 95%.

Metodologia dos experimentos catalíticos

Sistemas utilizando limoneno

Em um reator com capacidade de 3,0 mL, com tampa rosqueável de teflon, foram adicionados os complexos (1,0 mg, 1,1 - 2,0 mmol) e o agente oxidante PhIO (14,5 - 27,0 mg; 66 - 123 mmol). O reator foi vedado com *parafilm* e conectado a um sistema de argônio, por uma agulha durante 10 minutos, para retirar o oxigênio do meio. Logo após, foi adicionado CH₂Cl₂ (1 mL) previamente desaerado e com auxílio de uma microseringa o substrato,

limoneno, (1,0 - 13,0 mL; 50 - 80 mmol) foi adicionado. Após 24 horas sob agitação magnética adicionou-se o padrão interno (cromatográfico) hexadecano (C₁₆H₃₄) (1,5 mL; 5 mmol). Então, injetou-se 1 µL do meio reacional em um cromatógrafo em fase gasosa para identificar e quantificar os produtos da reação. Aliquotas previamente filtradas em alumina neutra para retirar espécies metálicas apresentaram o mesmo resultado das aliquotas não filtradas.

Sistemas utilizando 2-norborneno

Em um reator com capacidade de 3,0 mL, com tampa rosqueável de teflon, foram adicionados os complexos (1,0 mg, 1,1 - 2,0 mmol) e o agente oxidante PhIO (16,7 - 20,2 mg; 76 - 92 mmol). O reator foi vedado com *parafilm* e conectado a um sistema de argônio, por uma agulha durante 10 minutos, para evacuar o oxigênio do meio. Em um segundo frasco, adicionou-se o substrato 2-norborneno (4,8 - 5,8 mg; 51 - 61 mmol) devido a grande volatilidade do mesmo. Logo após vedou-se o segundo frasco com *parafilm* e com o auxílio de uma seringa foi adicionado CH₂Cl₂ (1 mL) previamente desaerado. O volume do segundo recipiente (contendo solvente + substrato) foi transferido para o reator (contendo complexo + doador de oxigênio). Após 24 horas sob agitação magnética adicionou-se o padrão interno (cromatográfico) hexadecano (C₁₆H₃₄) (1,5 mL; 5 mmol). Então, injetou-se 1 µL do meio reacional em um cromatógrafo em fase gasosa para quantificar os produtos da reação. Aliquotas previamente filtradas em alumina neutra apresentaram o mesmo resultado das aliquotas não filtradas.

Resultados e Discussão

Nos espectros de RMN ³¹P{¹H} dos isômeros *trans*, observou-se a presença de um único singlete em torno de δ 41 - 829 ppm dependendo do caráter ácido-base do ligante N-heterocíclico. Para os substituintes com caráter ácido observa-se o singlete na região de campo mais alto e para os substituintes mais básicos observa-se um singlete na região de campo mais baixo.

No espectro do isômero *cis*, observou-se a presença de dois dubletos em torno de δ 42 - 831 ppm com constantes de acoplamentos em torno de 30 Hz.

Todos os espectros foram obtidos em relação ao H₃PO₄ (85%) em meio de diclorometano e capilar de D₂O como referência interna, tabela I.

Tabela I: Valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para os complexos utilizados nos experimentos catalíticos

Complexo	δ (ppm)	J_{AB} (Hz)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$	38s	-----
$\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$	33s	-----
$\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$	42 d - 31 d	33.7

s= singleto, d=dublete.

A análise elementar para os complexos $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]2\text{H}_2\text{O}$ (%H=3,87/3,95), (%C=46,16/45,61), (%N=10,11/10,96) e $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me-bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%H=3,22/3,56), (%C=42,47/41,88), (%N=9,59/9,78) estão de acordo com os valores esperados, (teórico/experimental). A espectroscopia na região do infravermelho (IV) apresentou um estiramento característico em 490 e 493 cm^{-1} referente a ligação Ru-bipy para os complexos $\text{trans}-\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2$ e $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me-bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ respectivamente. Para o complexo $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me-bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ observou-se ainda na região do infravermelho um estiramento em 826 cm^{-1} referente ao contra-íon (PF_6).

Pretendendo verificar o efeito provocado pelo PhIO sobre os complexos utilizados, contendo bífina, nos experimentos catalíticos, fez-se a reação entre o PhIO e $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, acompanhando-se por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectrofotometria na região do ultravioleta/visível (UV/vis) e espectrofotometria na região do infravermelho (IV). Através do RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ nota-se o aparecimento de um singleto em 831 ppm após alguns minutos de reação, referente a bífina dióxida (dppbO_2). A dinâmica deste processo é mostrada na Figura II B. Após 24 horas de reação apenas o sinal da bífina dióxida foi observado em substituição ao dois dubletos antes apresentados, figura II A.

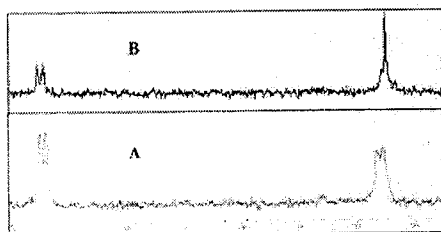


Figura II. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$. (B) espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ + PhIO, 30 minutos de reação. Deslocamentos químicos determinados em relação ao H_3PO_4 .

Estudos semelhantes realizados por Mezzetti e colaboradores ¹⁰ utilizando um complexo

pentacoordenado, $[\text{RuCl}(\text{P-P})_2]^+$ (P-P = bífina quirais), e PhIO como oxidante primário para epoxidação de alcenos, revelou que apenas 16% do complexo inicial permanece intacto após conversão total do substrato. Segundo Mezzetti, o complexo inicial é degradado para formar bífina dióxida.

Em estudos realizados com $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ + PhIO e acompanhando-se na região do UV/vis, nota-se a diminuição das bandas de transferência de carga ligante-metal sendo mais uma evidência da dissociação da bífina coordenada. Observa-se uma banda em 450 nm na região do visível, que segundo Takeuchi e colaboradores em trabalhos já reportados na literatura ¹⁵⁻¹⁶, a mesma é referente à transferência de carga para ligação $\text{Ru}^{(IV)}=\text{O}$.

A espectroscopia na região do infravermelho apresentou uma integridade dos estiramentos, antes e depois da reação com PhIO, com uma diferença significativa na região de 1094 cm^{-1} , referente a dissociação da bífina, que possibilita um número maior de vibrações da ligação fósforo - fenil (P-Ph). O estiramento da ligação $\text{P}=\text{O}$ proveniente da bífina dióxida é observado em 1182 cm^{-1} . Observou-se um alargamento do estiramento na região de 814 cm^{-1} referente aos modos vibracionais da ligação $\text{Ru}^{(IV)}=\text{O}$ ¹⁵⁻¹⁶.

Os resultados da epoxidação catalítica de 2-norborneno e limoneno encontram-se sumarizados nas figuras III e IV e tabela II.

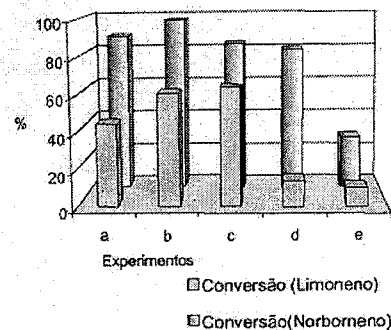


Figura III. Conversão catalítica para a epoxidação do 2-norborneno e limoneno após 24 horas de reação, efeito dos ligantes -P e -N doadores (a= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, b= $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, c= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, d= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]$, e= $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me-bipy})_2]^{2+}$).

Analisando-se o perfil de resultados para o experimento c, onde se observa os melhores rendimentos catalíticos e as melhores seletividades, figuras III e IV, nota-se uma tendência nos formatos das mesmas.

Fica evidente a necessidade de se ter coordenado ao complexo, pré-catalisador, um ligante -P doador (dppb).

Tabela II. Efeito dos ligantes -P e -N doadores na epoxidação catalítica do limoneno e 2-norborneno após 24 horas de reação.

	Conversão Limoneno (%)	Conversão Norborneno (%)	Óxido de Limoneno (%)	2,3-epoxinorbornano (%)
a	45	88	4(9)	8(9)
b	61	97	18(30)	24(25)
c	64	83	19(30)	60(72)
d	14	80	2(14)	29(36)
e	10	29	3(30)	15(52)

a= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, b= $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, c= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, d= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]$, e= $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me-bipy})_2]^{2+}$; () = seletividade em %.

Quando se utiliza complexos que não possuem um ligante -P doador, experimentos d, e, observa-se uma diminuição na conversão e rendimento de epóxido devido ao caráter lábil que a bífina possui. Assim, ocorre uma dificuldade para originar uma vacância para se formar o intermediário reativo. No experimento e, fica evidente a dificuldade de se formar essa vacância, pois o complexo apresenta apenas ligantes -N doadores que não são lábeis.

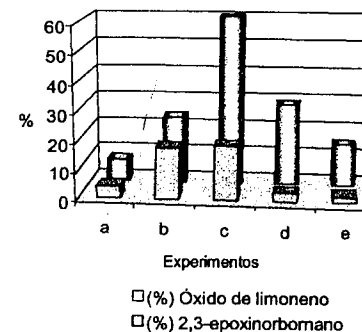


Figura IV. Rendimento catalítico para a epoxidação do 2-norborneno e limoneno após 24 horas de reação, efeito dos ligantes -P e -N doadores. (a= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, b= $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, c= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, d= $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]$, e= $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me-bipy})_2]^{2+}$).

Para o complexo com isomeria *cis* observa-se que há um decréscimo no rendimento catalítico de 2,3-epoxinorbornano e óxido de limoneno em relação ao seu similar *trans* isômero. Este foi o primeiro indicio relevante de que a isomeria do complexo influencia nos rendimentos catalíticos do sistema estudado.

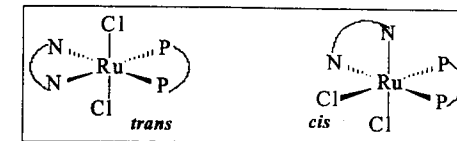


Figura V. Isomeria *trans*, *cis* dos complexos com fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$

O efeito *trans* cooperativo do cloreto (isômero *cis*) dificulta a labilização da fósina para a formação de uma vacância que originará o intermediário reativo ($\text{Ru}^{(IV)}=\text{O}$). Esse efeito pode ser observado através de experimentos eletroquímicos, onde a isomerização do complexo $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ para o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$; provoca um aumento no potencial de meia onda (E 1/2 em 200 mV ¹⁷).

Mesmo havendo a labilização da bífina, o efeito *trans* cooperativo atua no sentido de dificultar a transferência de carga do grupo Nheterocíclico para o metal, dificultando a estabilização do mesão. Esse efeito é sentido no rendimento catalítico de 2,3-epoxinorbornano e óxido de limoneno, experimentos b, c.

Balavoine ¹⁸ em seus estudos demonstrou que o efeito quelante e eletrônico dos ligantes para a estabilização do intermediário de oxo-rutênio é fundamental para os resultados de conversão e seletividade. Essa relação pode ser verificada no experimento a, onde o complexo utilizado foi o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$. A presença de um grupo doador N-heterocíclico monodentado não apresenta um efeito quelante, que em comparação com os correlatos bidentados desfavorece a estabilização do intermediário reativo para epoxidação catalítica de alcenos.

Conclusões

Os complexos propostos para os estudos de epoxidação demonstraram-se como potenciais catalisadores para essa reação. Tendo em vista a dificuldade na seletividade desse tipo de reação ¹⁸ os complexos apresentaram perspectivas animadoras.

Um ponto importante é a facilidade experimental de obtenção dos complexos aqui estudados. Outros complexos utilizados no mesmo tipo de reação são muitas vezes de difícil preparação e apresentam rendimentos sintéticos baixos, tais como porfirinas e bases de Shiff ¹⁵⁻¹⁶.

Mesmo os complexos com ligantes bidentados sendo raramente usados na epoxidação catalítica^[5,7], os complexos em estudos, de fórmula geral [RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = 2,2'-bipiridina) têm apresentado bons resultados, com rendimentos e seletividades comparáveis a sistemas que utilizam ligantes tri e tetradentados^[5,6,18].

Portanto fica evidente que a epoxidação catalítica de alcenos não conjugados utilizando-se dos complexos em estudo dependerá de três fatores básicos que podem ser listados pela ordem: a) labilidade da bifosfina de epoxidador; b) capacidade quelante do intermediário reativo e compensação eletrônica pelos outros ligantes que ficaram coordenados após a saída da bifosfina e c) a natureza da ligação π do alcano frente a uma reação de epoxidação. Este terceiro ponto mostrou ser de grande importância para o desenvolvimento do trabalho. A utilização de alcenos contendo sistemas π distintos revelou as limitações que o sistema catalítico possui. É conhecido que alcenos *cis* são mais reativos que alcenos *trans*^[10,11] e essa colocação pode ser observada nos resultados obtidos. O 2-norborneno, semelhante a um sistema *cis*, apresentou reatividade frente a reações de epoxidação maior que o limoneno, que é semelhante a um sistema *trans* (dupla ligação tri-substituída). Observando-se a figura VI fica evidente o efeito estérico presente na dupla ligação cíclica do limoneno e o desimpedimento da ligação dupla do norborneno.

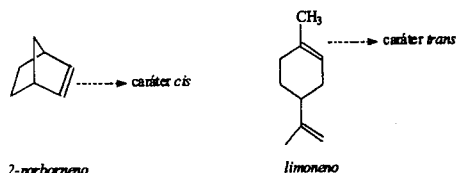


Figura VI. Caráter *cis* e *trans* nos sistemas estudados

A presença de uma dupla ligação dissubstituída, cíclica (caso do norborneno) prevalece em termos de reatividade quando comparada com uma dupla ligação trissubstituída (caso do limoneno). Mesmo havendo uma maior densidade de carga localizada no sistema π trissubstituído do limoneno, existe um efeito estérico muito mais acentuado nesse último, que dificulta a aproximação do catalisador.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio e bolsa concedidos.

Referências Bibliográficas

- (a) A. Morvillo; M. Bressan *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 125, 119. (b) M. Bressan; A. Morvillo, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 950. (c) M. Bressan; A. Morvillo *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 288, 122.
- W. P. Griffith *Chem. Soc. Rev.* 1992, 2, 179.
- M.K. Dalal; M.J. Upadhyay; R.N. Ram *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 142, 325.
- D.G. Lee; M. van der Engh, in *Oxidation in Organic Chemistry*, W.S. Trahanovsky Ed.; Academic Press, New York, 1973; Vol 8.
- F.J. Waller; A. Balley J.; W.P. Griffith; S.P. Marsden; E.H. Smith *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000, 154, 85.
- D. Chatterjee; A. Mitra; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 144, 363.
- B. Çetinkaya; E. Çetinkaya; M. Brookhart; P.S. White *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 142, 101.
- G. Balavoine; C. Eskenazi; F. Meunier; H. Rivière; *J. Chem. Soc. Chem Commun.* 1970, 1420, 3187.
- J.O. Turner; J.E. Lyons; *Tetrahedron Lett.* 1972, 29, 2903.
- R.M. Stoop; C. Bauer; P. Setz; T. Wörle; T.Y.H. Wong; A. Mezzetti; *Organometallics* 1999, 18, 5691.
- M. Bressan, P. Rigo *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2286.
- (a) M.A. Bennett; G. Wilkinson *Chemistry and Industry* 1959, 1516 (b) J.P. Gênet; C. Pinel; V. Ratovelomanana-Vidal; S. Mallart; X. Pfister; M.C. Caño de Andrade; J.A. Laffitte; *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, 5, 665.
- J.G. Sharefkin; H. Saltzmann *Org. Synth.* 1963, 43, 62.
- H.J. Lucas; E.R. Kendy; M.W. Forno; *Org. Synth.* 1963, 3, 483.
- K.J. Takeuchi; M.E. Marnion *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110: 1472.
- K.J. Takeuchi; J.G. Muller; J.H. Acquaye *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4552.
- S.L. Queiroz; M.P. de Araujo; A.A. Batista; S. Kenneth; B.R. James *J. Chem. Educ.* 2001, 7, 90.
- R.M. Stoop; S. Bachmann; M. Valentini; A. Mezzetti *Organometallics* 2000, 19, 4117.



Catálise Assimétrica: Produção Enantiosseletiva da L-DOPA

Luciano Puzer¹, Ricardo Hernandez Valdez², Marlito Gomes Jr.¹, Donato A. G. Aranda³, André Gemal¹ e O. A. C. Antunes^{1*}

¹Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ 21945-970

²Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ 21945-970

³Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro-RJ 21945-970

Resumo - Abstract

A catálise assimétrica é um valioso instrumento que permite o acesso a várias famílias de compostos quirais de interesse geral para a sociedade, visto que muitos deles apresentam atividades biológicas, entre eles alfa-amino ácidos. Diferentes metodologias têm sido usadas para preparação de alfa-aminoácidos. Dentre as mais utilizadas estão a redução de pró-aminoácidos em meio homogêneo (químico e enzimático). De posse destas diferentes metodologias para a preparação de alfa-aminoácidos, decidiu-se abordar a produção enantiosseletiva da L-Dopa, medicamento amplamente usado em terapêutica contra o mal de Parkinson. O substrato escolhido para este trabalho foi o catecol. Assim, inicialmente, fez-se a proteção das hidroxilas deste substrato com o grupamento benzila. Em seguida, realizou-se a introdução de um grupo formila no anel aromático, via reação de Vilsmyer-Haack. Este aldeído foi condensado com a N-benzoilglicina, formando uma azalactona que, posteriormente, foi hidrolisada para fornecer o ácido 3',4'-diidroxibenzamidocinâmico. Finalmente, este ácido foi reduzido, via catálise homogênea e heterogênea, à L-Dopa, com pureza ótica de 83% e 41%, respectivamente.

Asymmetric catalysis is a valuable instrument that allows access to many families of chiral substances of interest to the society, since most compounds having biological activity are chiral, including alpha-amino acids. Different methods have been used in the production of alfa-aminoacids. The chemical and enzymatic homogeneous reduction methodologies are the most used. In view of these different methods of preparation of alfa-aminoacids, we decided to approach the enantioselective production of L-Dopa (widely used in the treatment of the Parkinson Disease). The chosen feedstock was catechol. Initially, protection of hydroxy groups with benzyl groups was done. Next, the introduction of a formyl group in the aromatic ring by Vilsmyer-Haack reaction, was performed. This aldehyde was condensed with hypuric acid, resulting in an azalactone which was hydrolyzed to produce O-protected 3',4'-dihydroxibenzamidocinnamic acid. Finally, this acid was reduced via homogeneous and heterogeneous methodologies to L-Dopa precursors. The optical purity of isolated L-Dopa was 83%, and 41%, respectively.

Introdução

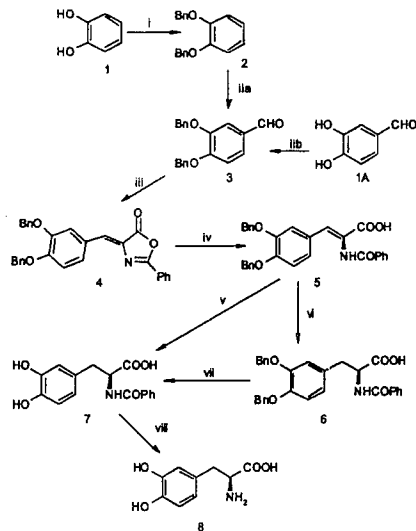
Até a primeira metade do século XX, o aminoácido 3,4-diidroxifenilalanina era visto apenas como intermediário na síntese biológica da Melanina¹ e da Epinefrina². No início dos anos 60, começaram a surgir trabalhos³ correlacionando a doença de Parkinson com uma acentuada diminuição da concentração de dopamina no cérebro e, desta forma, a administração da L-dopa foi a maneira encontrada para restabelecer a concentração cerebral de dopamina. Isto representou um grande avanço no tratamento da doença de Parkinson⁴, fazendo, com isto, aumentar a demanda por esta substância. Desde então,

algumas metodologias vêm sendo empregadas na preparação enantiosseletiva deste aminoácido.

O primeiro processo descrevendo a síntese da L-dopa foi apresentado por Waser e Lewandowski⁵ e estava baseado na utilização de um "chiral pool". Posteriormente, cientistas da Monsanto⁶, fazendo uso de hidrogenação homogênea enantiosseletiva, descreveram a preparação da L-Dopa, utilizando como substrato o produto natural vanilina. Outras alternativas para preparação da L-Dopa, via hidrogenação assimétrica, surgiram com o desenvolvimento de difosfinas quirais. Estes ligantes formaram a base de um processo alternativo,

desenvolvido pela VEB Isis-Chemie⁷, Klabunovskii e cols.⁸ também descreveram a preparação da L-Dopa utilizando um processo de hidrogenação catalisado por paládio. Mais recentemente, Maruoka e cols.⁵ descreveram a síntese do éster tbutílico da L-Dopa utilizando uma metodologia de transferência de fase quirál. Nesta metodologia, Maruoka utilizou como catalisador um sal de amônio quaternário com um centro de simetria C₂. Este processo serviu para preparar uma série de alfa-aminoácidos.

Neste trabalho propomos duas rotas para produção enantiosseletiva da L-Dopa, via hidrogenação homogênea e heterogênea, a partir do catecol (1), utilizando o grupo de proteção benziloxi (Esquema I).



i: acetona, K₂CO₃, BnCl₂, Å; ii: DMF, POCl₃; iii: DMSO, (1A), NaH (80%, óleo mineral), BnCl; iv: NaOH 5%, HCl 10%, H₂O; v: THF, H₂, [Rh(COD)₂Cl]/(+)-DIOP; vi: THF, Pd/C, Cinchonina, H₂; vii: THF, Pd/C, H₂; viii: HBr (48%), Δ Esquema I.

Experimental

1,2-dibenziloxibenzeno (2). Em um balão de 50 mL foram misturados 10 mL de acetona destilada, 3 g (21,5 mmol) de carbonato de potássio anidro e 1,5 g (9,38 mmol) de catecol. A mistura foi agitada e refluxada por 1 hora. Em seguida, adicionaram-se 2,5 mL (21,5 mmol) de cloreto de benzila e esta mistura foi refluxada por 24 horas. Deixou-se o meio reacional esfriar e filtrou-se o sólido precipitado,

lavando-o com etanol, com solução de NaOH 1M e com água. O produto foi recristalizado em etanol. Massa obtida: 1,6 g. A solução de acetona foi evaporada e o sólido formado no fundo do balão foi solubilizado em CH₂Cl₂. Em seguida, fez-se uma lavagem com água, duas com solução de NaOH 1M e mais uma com água. Evaporou-se o CH₂Cl₂ e o sólido formado foi recristalizado em etanol. Massa obtida: 0,8 g. Massa total de 1,2-dibenziloxibenzeno: 2,4 g. Rendimento: 75%. Ponto de fusão: 61-62°C (lit¹⁰, P.f = 61,5°C). IV (KBr, cm⁻¹): 1589 (Ar), 1504 (Ar), 1455 (Ar), 1206 (2x -C-O-Ar-). RMN¹H (CDCl₃, ppm): 5,16 (s, 4H, 2x -CH₂Ph), 6,86-6,97 (m, 4H, -C₆H₄), 7,29-7,48 (m, 10H, 2x -C₆H₅).

3,4-dibenziloxibenzeno (3), método A: Em um balão de 50 mL, de duas bocas, sob atmosfera de argônio e contendo 10 mL de DMF, adicionou-se 0,7 mL (7,5 mmol) de POCl₃ destilado. Esta mistura ficou por 30 minutos sob agitação em banho de gelo. Em seguida, misturou-se ao balão, uma mistura de 5 mL de DMF e 2,5 g (7,3 mol) de (2). Esta mistura ficou sob agitação por 24 h, a uma temperatura de 70°C. Após este tempo, houve a formação de um óleo negro. Então, adicionou-se ao óleo, 10 mL de NaOH 2 M. Esta solução alcalina sofreu três extrações com 10 mL de CH₂Cl₂. Em seguida, tratou-se a fase orgânica com Na₂SO₄ anidro e evaporou-se o solvente. O óleo castanho escuro formado foi tratado com etanol, fornecendo cristais castanhos claros. Massa obtida: 1,05 g (3,1 mmol). Rendimento: 42%. Ponto de fusão: 86-88°C. IV v(KBr, cm⁻¹): 2819 (OC-H), 1677 (C=O), 1512 (Ar), 1435 (Ar), 1397 (Ar), 1386 (Ar), 1350 (Ar), 1270 (2x -C-O-Ar-). RMN¹H (CDCl₃, ppm): 5,23 (s, 2H, -CH₂Ph), 5,27 (s, 2H, -CH₂Ph), 7,01-7,05 (dd, J = 8,2 Hz, 1H, -C₆H₄), 7,36-7,50 (m, 12H, 2x -C₆H₅ e -C₆H₃), 9,82 (s, 1H, -CHO).

3,4-dibenziloxibenzeno (3), método B: Em um balão de 50 mL, contendo 0,53 g (3,8 mmol) de 3,4-diidroxibenzeno (1A) em 10 mL de DMSO, adicionaram-se 0,24 g de uma dispersão 80% de NaH em óleo mineral (0,192 g de NaH, 8 mmol). Após a completa dissolução do aldeído, adicionou-se, ao meio reacional, 1 mL (8,3 mmol) de cloreto de benzila. Depois de 5 horas de reação, onde o meio ficou em agitação à temperatura ambiente, adicionaram-se 10 mL de água e transferiu-se à solução para um funil de separação. Procedeu-se, em seguida, duas extrações com 20 mL de CH₂Cl₂. Separou-se a fase orgânica e, nesta, fizeram-se lavagens com 25 mL de H₂O, 25 mL de NaOH 0,1M e mais 25 mL de H₂O. Secou-se a solução com Na₂SO₄ anidro e evaporou-se o solvente no rotavapor, o que fez surgir um óleo castanho escuro. Este óleo, sob tratamento com etanol, forneceu cristais castanhos claros. Massa obtida: 0,9 g (2,8 mmol). Rendimento: 74%. Ponto de fusão: 87-89°C. IV v(KBr, cm⁻¹): 2817 (OC-H), 1676 (C=O), 1512 (Ar), 1435 (Ar), 1396 (Ar), 1386 (Ar), 1349 (Ar), 1269 (2x -C-O-Ar-). RMN¹H

(CDCl₃, ppm): 5,23 (s, 2H, -CH₂Ph), 5,27 (s, 2H, -CH₂Ph), 7,02-7,05 (dd, J = 8,2 Hz, 1H, -C₆H₄), 7,33-7,50 (m, 12H, 2x -C₆H₅ e -C₆H₃), 9,82 (s, 1H, -CHO).

4-(3,4-Dibenziloxifenil)-2-fenil-5-oxazolona (4):

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,23 g (1,3 mmol) de benzoilglicina, 0,12 g (1,5 mmol) de acetato de sódio anidro, 0,5 g (1,6 mmol) de (3) e 5 mL de anidrido acético destilado. O meio reacional ficou sob agitação e aquecimento em banho-maria por 3 horas. Ao final deste tempo, ocorreu a precipitação de um sólido amarelo. O composto foi recristalizado em etanol. Massa obtida: 0,45 g. Rendimento: 77%. Ponto de fusão: 134-135 °C. IV v(KBr, cm⁻¹): 1793 (C=O), 1650 (N=C-), 1596 (C=C) 1511 (s, Ar), 1267 (2x -C-O-Ar-), 1162 (C-O-C), 999 (s, Ar), 696 (s, Ar). RMN¹H (CDCl₃, ppm): 5,19 (s, 2H, -CH₂Ph), 5,24 (s, 2H, -CH₂Ph), 7,07 (s, 1H, H-vinílico), 7,18-7,50 (m, 14H, 3x -C₆H₅ e -C₆H₃), 8,00-8,06 (dd, 3H, 3x -C₆H₅ e -C₆H₃).

Ácido 2-Benzamido-3-(3,4-dibenziloxifenil)-2-propenóico (5):

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,5 g (1,1 mmol) da azalactona (4), 15 mL de CH₃OH e 15 mL de CCl₄. O meio reacional foi submetido à agitação por 5 minutos, ao final dos quais, formou-se uma solução homogênea amarelada. Esta solução foi levemente aquecida em banho-maria. Em seguida, adicionou-se, gota-a-gota, 0,5 mL de NaOH 5%, o que fez a solução perder sua coloração inicial, e 1 mL de HCl 10%. Posteriormente fez-se a adição de 20 mL de H₂O. O solvente foi evaporado, recolhendo-se um sólido branco. Este composto foi recristalizado com etanol. Massa obtida: 0,49 g (1 mmol). Rendimento: 93 %. Ponto de Fusão: 176-178 °C. IV v(KBr, cm⁻¹): 1793 (C=O), 1770 (C=O), 1650 (C=C-), 1511 (s, Ar), 1267 (s, Ar), 999 (s, Ar), 696 (s, Ar). RMN¹H (CDCl₃, ppm): 5,06 (s, 2H, -CH₂Ph), 5,28 (s, 2H, -CH₂Ph), 7,19-8,16 (20H, -HC=C, 3x -C₆H₅, -C₆H₃), 10,00 (s, 1H, -NH).

(S)-3,4-dibenziloxi-N-benzamido-fenilalanina (6):

(catálise homogênea): 1 ml de uma solução 0,027 mM de Rh(COD)₂Cl em THF e 1 ml de uma solução de (+)-DIOP 1% em THF, foram colocados num reator de vidro, sob atmosfera H₂. Em seguida, adicionou-se ao reator 0,20 g (4,0 mmol) do ácido 2-N-Benzamido-3-(3,4-dibenziloxifenil)-2-propenóico e 10 mL de metanol. Ajustou-se a pressão para 5 bar. O meio reacional ficou sob agitação por 24 h. A reação foi interrompida e adicionaram-se 2 ml de água, sob forte agitação, o que fez precipitar o produto. Este foi filtrado. Massa obtida: 0,19 g. Rendimento: 96 %. Ponto de fusão: 181-183 °C, [α]²³ = -36° (1,0, MeOH). IV v(KBr, cm⁻¹): 1793 (vs, C=O), 1770 (vs, C=O), 1650 (C=C-), 1511 (s, Ar), 1267 (s, Ar), 999 (s, Ar), 696 (s, Ar). RMN¹H (DMSO, ppm): 4,04-4,10 (m, 1H, assimétrico), 4,94 (s, 2H, -CH₂Ph), 5,16 (s, 2H, -CH₂Ph), 7,06-8,04 (19H, 3x -C₆H₅, -C₆H₃), 10,00 (s, 1H, -NH).

(S)-3,4-diidroxifenilalanina (7): 0,20 g (0,0004 mol) de (S)-3,4-dibenziloxi-N-benzamido-fenilalanina, 10 mg de Pd/C e 10 mL de THF foram colocados num reator de vidro, sob atmosfera H₂, à pressão de 5 bar. O meio reacional ficou sob agitação por 24hs. Em seguida, interrompeu-se a reação e filtrou-se o catalisador. Posteriormente, evaporou-se o solvente. Massa obtida: 0,19 g. Rendimento: 96 %. Ponto de fusão: 179-180 °C (Lit¹¹ = 172°C), [α]²⁰ = -25° (1,0, MeOH) [Lit¹¹ [α]²⁰ = -30° (1,0, MeOH)]; pureza ótica = 83 %. RMN¹H (DMSO, ppm): 4,04-4,10 (m, 1H, assimétrico), 7,05-7,57 (8H, -C₆H₅, -C₆H₃), 9,84 (s, 1H, -NH).

(S)-3,4-diidroxifenilalanina (7) -

(catálise heterogênea, com modificador quirál): 0,25 g (5,0 mmol) do ácido 2-N-Benzamido-3-(3,4-dibenziloxifenil)-2-propenóico, 10 mg de Pd/C, 20 mg de Cinchonina e 10 mL de THF foram colocados num reator de vidro, sob atmosfera H₂, à pressão de 5 atm. O meio reacional ficou sob agitação por 24 h. Em seguida, interrompeu-se a reação e filtrou-se o catalisador. Adicionaram-se 10 mL de HCl 20% e fez lavagens com CH₂Cl₂. Posteriormente, evaporou-se a fase aquosa para o isolamento do produto. Massa obtida: 0,10 g. Rendimento: 65 %. Ponto de fusão: 165-169°C (Lit¹¹ = 172°C); [α]²⁰ = -15° (0,1, HCl 1N). RMN¹H (DMSO, ppm): 3,94-3,99 (m, 1H, assimétrico), 7,08-7,62 (8H, -C₆H₅, -C₆H₃), 10,03 (s, 1H, -NH).

(S)-3,4-diidroxifenilalanina (8):

Adicionaram-se em um balão de 50 mL, 0,15 g de (S)-3,4-diidroxifenilalanina e 5 mL de solução aquosa de HBr 48%. A solução foi agitada e aquecida por 3 h. Em seguida, fez-se extrações com CH₂Cl₂. A fase aquosa foi evaporada, obtendo um sólido branco com massa de 0,13 g. Rendimento: 95%. Ponto de Fusão: 280-282°C (Lit¹² = 284-286°C). [α]²³ = -5° (0,1, HCl 1N) [Lit¹²: [α]²³ = -12,2° (0,1, HCl 1N)]; pureza ótica: 41%. IV v(KBr, cm⁻¹): 3377-3129 (s, Ar), 1665 (vs, C=O), 1249 (s, Ar), 1221 (s, Ar), 821. RMN¹H (D₂O, ppm): 3,07-3,18 (dd, 2H, metilênico), 4,25 (t, 1H, assimétrico), 6,69-6,90 (3H, -C₆H₃).

Resultados e Discussão

Nossa estratégia apresenta duas etapas chaves: a preparação do ácido 2-N-Benzamido-3-(3',4'-dibenziloxifenil)-2-propenóico (5) e sua posterior redução enantiosseletiva, utilizando catálise homogênea e heterogênea.

A Tabela I apresenta os resultados experimentais obtidos nas reações do Esquema I.

Tabela I		
Substrato	Produto	Rendimento
		75 %
		42 %
		77 %
		93 %
		96 %
		96 %
		65 %

Como descrito naquele Esquema, o catecol foi utilizado como substrato de partida. A primeira etapa de nossa metodologia consistiu na proteção das hidroxilas do catecol, fornecendo o produto (2) com 75% de rendimento. Na etapa seguinte, formilação do anel aromático via reação de Vilsmeier-Haack, foi obtido o aldeído (3) com 42% de rendimento. Em virtude deste baixo rendimento, alternativamente, utilizou-se o composto 3,4-dihidroxibenzaldeído (1A), para a obtenção do aldeído (3), com 74 % de rendimento. A azalactona (4) foi preparada via reação de Erlenmeyer² que, após hidrólise, forneceu o ácido 2-Benzoilamino-3-(3',4'-dibenzoxifenil)-2-propenóico (5).

Muitas metodologias descrevem a redução enantiosseletiva de olefinas. Em nosso trabalho, foram utilizadas a hidrogenação homogênea, baseada no catalisador Rh(I)/(+)-DIOP, e a hidrogenação heterogênea, baseada no catalisador Pd/C, usando como modificador quiral o alcalóide cinchonina. Ambas as metodologias estão amplamente descritas na literatura. O (+)-DIOP foi um dos primeiros ligantes a ser utilizado em redução homogênea assimétrica e fornece rendimentos ópticos da ordem de 80%. No entanto, a literatura apresenta poucos exemplos de redução heterogênea de substratos outros que não alfa-ceto-ésteres. Os poucos relatos da redução de derivados do ácido alfa-acetamidocinâmico apresentam excessos enantioméricos menores que 10%¹⁴, o que justifica a importância deste nosso resultado.

Outro fator muito relevante e que distingue nossa metodologia das que são atualmente utilizadas para a preparação da L-Dopa, é o fato de termos realizado a hidrogenação heterogênea, com uma boa pureza ótica, em relação aos resultados apresentados pela literatura,

concomitantemente à hidrogenólise dos grupos protetores. Isto elimina uma etapa no processo, que seria a desproteção das hidroxilas.

Conclusões

O rendimento total obtido em nossa metodologia foi de 21 % (pureza ótica = 83%), para a rota via catálise homogênea, e de 14% (pureza ótica = 41%), para a rota via catálise heterogênea. Levando em consideração que partimos de um substrato de baixo custo e fácil acessibilidade, pois o catecol é um derivado secundário do petróleo, podemos vislumbrar a possibilidade de produção da L-Dopa em grande escala.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, FioCruz, FUJB, PRONEX.

Referências Bibliográficas

- Raper, H. S.; *Biochem. J.*, **20**, 735, 1926.
- Funk, C.; *J. Chem. Soc.*, **99**, 55, 1911.
- a) Sletzing, M.; Chemerda, J. M. e Bollinger, F. W.; *J. Med. Chem.* **6**, 101, 1963. b) Porter C. C.; *Biochem. Pharmacol.*, **11**, 1067, 1962.
- Cotizias, G. C.; Papavasiliou, P. S. e Gellene, R.; *New Engl. J. Med.* **280**, 337, 1969.
- Waser, E. e Lewandowski, N.; *Helv. Chim. Acta*, **4**, 657-666, 1921.
- a) Knowles, W. S. e Sabacky, M. J.; *J. chem. Soc., Chem. Commun.* **1445**, 1966. b) Knowles, W. S.; *J. Chem. Educ.* **63** (3), 222-225, 1986.
- Vocke, W.; Hänel, R. e Flöther, F. U.; *Chem Techn.*, **39** (3), 123-5, 1987.
- Karpeiskaya, E. I.; Neupokoeva, E. S.; Gudonova, L. F.; Murina, I. P.; Kharchevnikov, A. P. e Klabunovskii, E. I.; *Bull. Acad. Sci. USSR*, **27** (6), 1190-1194, 1978.
- Ooi, T.; Kameda, M.; Tannai, H. e Maruoka, K.; *Tetrahedron Letters*, **41**, 8339-8342, 2000
- Burton, H. e Prail, P. F.; *J. Chem. Soc.*, 522-528, 1951
- Shubel, H. et al.; U. S. 3,794,655; 26 de fevereiro de 1974
- Boll, P. M.; Tyagi, O. D.; *Indian J. Chem.*, **31B**, 851-854, 1992.
- Erlenmeyer, R.; *Ann. Chem.*, **271**, 137, 1892. Erlenmeyer, E. e Früstück, E.; *Ann. Chem.*, **284**, 48, 1895.
- a) Baser, H. U.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **2**, 843., 1991; b) Tungler, A.; Fürcht, A.; Karancsi, Z. P.; Tóth, G.; Máthé, T.; Hegedús, L. e Sándi, A.; *J. Mol. Cat., A Chemical*, **139**, 239, 1999.



Hidrogenação de Olefinas Catalisada por Complexos de Ródio em meio Líquido Orgânico Bifásico

Ricardo Gomes da Rosa* e Laura Martinelli

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, C. P. 15003. E-mail: rgomes@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Este trabalho descreve os resultados obtidos no emprego de sistemas líquidos orgânicos formados por n-heptano, diclorometano ou metanol e polióxido de etileno, como meio reacional na hidrogenação do 1-hexeno e do óleo de soja catalisada por complexos de ródio. Este meio reacional permite a fácil separação entre catalisador e produtos e o reciclo do catalisador por no mínimo 8 vezes, no caso do 1-hexeno. Também foi observada atividade catalítica (37 min⁻¹) e seletividade elevadas (>99%) para a hidrogenação do 1-hexeno sob fluxo de H₂ e temperatura ambiente. O óleo de soja foi hidrogenado com 70% de conversão em 24 horas de reação e 10 bar de H₂ e temperatura ambiente.

This work describes the results obtained from rhodium catalysed hydrogenation of hex-1-ene and soybean oil using a organic liquid biphasic system containing poly(ethyleneoxide), n-heptane and either CH₂Cl₂ or methanol. High activity (37 min⁻¹) and selectivity (>99%) to the hydrogenation of hex-1-ene under hydrogen flux at room temperature was obtained. The catalyst was recycled 8 times with no activity or selectivity changes. Soybean oil was hydrogenated at 70% conversion in 24 hours at 10 bar of H₂ at room temperature.

Introdução

O estudo de sistemas líquidos bifásicos tem sido de grande importância para a viabilização tecnológica da catálise homogênea no que se refere aos processos de separação dos produtos e reciclo do catalisador¹. Pode-se citar o processo de síntese de álcoois de cadeias na faixa C12-C16 da Shell *Shell Higher Olefin Process* (SHOP)² e o processo de hidroformilação da Ruhrchemie-Rhone Poulenc a base de complexos de ródio com o ligantes TPPTS (P(C₆H₄-m-SO₃Na)₃)³. Nestes sistemas, as espécies ativas ficam na fase aquosa e produtos e reagentes em uma fase apolar, geralmente formada por hidrocarbonetos. Recentemente, outra importante forma de obter-se catálise bifásica foi desenvolvida pela Exxon e consiste em um sistema bifásico formado por uma fase composta pelo catalisador contendo ligantes fluorados dissolvido em um solvente perfluorado e outra composta por um solvente orgânico, produtos e reagentes⁴. Outra forma de obter-se sistemas líquidos bifásicos consiste na utilização de polímeros solúveis em água funcionalizados com ligantes onde o complexo metálico irá se coordenar e formar, assim, um sistema cataliticamente ativo solúvel em água. A separação do catalisador ocorre pela coagulação do polímero induzida por variação térmica. Os produtos orgânicos são recuperados por extração da fase aquosa ou pela utilização de um solvente orgânico como fase apolar⁵.

Sistemas de fases onde o catalisador encontra-se dissolvido em um líquido iônico como os sais fundidos derivados de imidazóis têm se mostrado uma alternativa muito interessante e aplicável a uma ampla gama de reações^{6,7,8}.

Todos estes sistemas apresentam vantagens e desvantagens, dentre as últimas pode-se citar a lixiviação do catalisador, as dificuldades inerentes à síntese dos suportes poliméricos e ligantes ou de manipulação, no caso dos líquidos iônicos. Estudos recentes, utilizando o sistema formado por n-heptano / PEO + CH₂Cl₂ mostraram uma forte segregação entre o polímero e o hidrocarboneto, ficando o primeiro na fase inferior juntamente com o CH₂Cl₂. Além do diclorometano, solventes como o metanol, o clorofórmio e a acetonitrila apresentaram o mesmo comportamento e devido às suas características, esta mistura ternária pode ser homogênea ou bifásica pela mudança de temperatura ou de composição⁹. Este controle permite que se antecipe uma ampla aplicação em processos catalíticos tipicamente homogêneos onde os produtos sejam apolares ou de baixa polaridade como é o caso da hidrogenação de olefinas¹⁰ e óleos vegetais que foi o objetivo deste trabalho.

Experimental

Hidrogenação do 1-hexeno

Dois sistemas foram testados para a hidrogenação catalítica do 1-hexeno, empregando-se os precursores $RhCl(PPh_3)_3$ e $[Rh(1,5-COD)(1,2-difos)]PF_6$.

$RhCl(PPh_3)_3$. Transfere-se 0,032 mmol (0,030 g) do complexo $RhCl(PPh_3)_3$, 15 mL de CH_2Cl_2 , 25 mL de heptano, 1 mL (8,012 mmol) de 1-hexeno e 2,81 g de PEO para um reator de aço inox de 135 mL previamente purgado por ciclos de vácuo / argônio. Este então é fechado e pressurizado com 10 bar de H_2 . Com a temperatura mantida ambiente, após 4 horas sob agitação por barra magnética, o reator é despressurizado e aberto, e a amostra é transferida sob atmosfera inerte para um tubo de Schlenk. Para separar as fases, então, congela-se o sistema com nitrogênio líquido. Com isso, todo o ródio é transferido para a fase do polímero, sendo que na fase superior encontra-se apenas o produto e o heptano. Assim uma amostra desta fase pode ser analisada por cromatografia em fase gasosa (CG) utilizando-se um cromatógrafo Varian Star CX, equipado com uma coluna apolar, LM-1(30 m X 0,25 mm), a 50°C e fluxo de hidrogênio (Air Liquide, 99,999%) de 1 mL/min (P = 10 psi).

$[Rh(1,5-COD)(1,2-difos)]PF_6$ a) Sistema Bifásico. Utilizando-se o mesmo reator, transfere-se 0,0335 mmol do complexo catiônico $[Rh(1,5-COD)(1,2-difos)]PF_6$, 14 mL de heptano, 14 mL de metanol, 1 mL de 1-hexeno e 3,6 g de PEO. Fecha-se o reator e então este é pressurizado com 10 bar de hidrogênio. Após quatro horas o reator é despressurizado, aberto e, depois das fases separadas, uma amostra é analisada por cromatografia gasosa da mesma forma como descrito anteriormente.

b) Sistema Homogêneo. Mantendo-se os mesmos componentes e respectivas quantidades que no sistema bifásico exceto pelo n-heptano, obtém-se um sistema homogêneo. A hidrogenação do 1-hexeno processa-se sob fluxo de H_2 , a temperatura ambiente por 1 hora. Ao final, realiza-se extrações com n-heptano (3 X 4 mL) e analisa-se por CG.

Hidrogenação do Óleo de Soja

Transfere-se para o reator de aço inox o sistema líquido bifásico formado por 0,037 mmol (0,020g) do complexo $[Rh(Cp^*)(MeCN)_2](BF_4)_2$, 14 mL de MeOH, 14 mL de heptano, 3,6g de PEO e 2 g de óleo de soja. Pressuriza-se com 10 bar de hidrogênio, mantendo-se a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Após 24 horas o reator é despressurizado, aberto, e depois das fases separadas, uma amostra é retirada para ser analisada por RMN de 1H a fim de determinar-se a taxa de conversão.

Precursores Catalíticos

Os complexos $RhCl(PPh_3)_3$ ¹¹, $[Rh(1,5-COD)(1,2-difos)]PF_6$ ¹² e $[Rh(Cp^*)(MeCN)_2](BF_4)_2$ ¹³ foram sintetizados conforme a literatura.

Determinação da perda de ródio por Lixiviação

A quantificação das perdas de ródio por lixiviação durante os processos de separação de fases foi

realizada por espectrometria de emissão atômica (ICP) em um equipamento Optima 3000, Perkin Elmer, Newark, CT. As condições de operação foram as seguintes: fluxo auxiliar de argônio: 0,5 L.min⁻¹, fluxo do plasma de argônio: 15 L.min⁻¹, fluxo do nebulizador de argônio: 0,8 L.min⁻¹, potência incidente variável: 0,75-1,5 kW, nebulizador de fluxo cruzado e observação axial. Amostras em duplicata da fase apolar foram atacadas com água-régia por 12h tendo, posteriormente, suas concentrações ajustadas para aproximadamente 0,1 ppm. A perda de ródio foi determinada como sendo 0,083 ± 0,001 % por reciclo.

Resultados e Discussão

Hidrogenação do 1-hexeno

Os resultados dos testes catalíticos para hidrogenação do Hexeno utilizando o catalisador de Wilkinson como precursor são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Hidrogenação do 1-hexeno utilizando o sistema $RhCl(PPh_3)_3 / CH_2Cl_2 / PEO / n$ -heptano^a

#	Conv.%	Hidrog.%	Isomer.%
1	100	52	48
2	100	63	37
3	100	83	17
4	100	84	16
5 ^b	94	83	17

^a $[Rh] = 3,24 \times 10^{-6}$ mola (30mg); $CH_2Cl_2 = 15$ mL; n-heptano = 25 mL; PEO = 2,81 g; $H_2 = 10$ bar; 4 horas.

^b t = 30 min; F.R. = 7,9 min⁻¹.

Pode-se observar na Tabela 1 as cinco corridas realizadas com o mesmo catalisador (4 reciclos), sem perda de atividade e com pequena modificação de seletividade após o segundo reciclo (terceira corrida), o que mostra a capacidade do catalisador em ser reciclado, apesar de um considerável tempo de indução necessário à formação da espécie ativa mais seletiva à hidrogenação do 1-hexeno. Após cada separação de fases observou-se que a fase apolar (superior) encontrava-se incolor e límpida, indicando não haver uma perda significativa de ródio. Uma amostra coletada após 30 min de reação e analisada por cromatografia gasosa revelou 94% de conversão e uma F.R. de 7,9 min⁻¹. Entretanto, após 4 reciclos, uma queda acentuada na atividade catalítica foi observada. Isto pode estar relacionado com o processo de reciclos, que induz a uma perda contínua do ligante trifenilfosfina em equilíbrio com o ródio, gerando espécies inativas. Para solucionar este problema foi testado um complexo catiônico de ródio contendo uma fosfina quelatante, $[Rh(1,5-COD)(1,2-difos)]PF_6$. Entretanto este complexo apresentou uma atividade catalítica baixa usando a mistura ternária contendo CH_2Cl_2 . Utilizando-se metanol como um componente polar na mistura ternária, podemos notar um acréscimo

significativo na atividade catalítica. Esta reação foi conduzida em um sistema homogêneo contendo 14 mL de CH_3OH , 3,6 g de PEO, 0,0335 mmol do complexo de ródio e 8,01 mmol de 1-hexeno, à temperatura ambiente e sob fluxo de hidrogênio. Este sistema requer um período de ativação de 2,5 horas para alcançar sua máxima atividade. Após este período, depois de 1 hora de reação uma amostra foi analisada por CG, tendo apresentado 100% de conversão e seletividade. Sob essas condições, a F.R. foi 4 min⁻¹, sendo mantida por, no mínimo, 8 reciclos. Procurando maximizar o número de rotação (N.R.), para este sistema, aumentou-se a relação substrato/catalisador de 239 para 2220. Verificou-se a conversão completa do substrato e seletividade >95% para o n-hexano após 1 hora de reação, correspondendo a uma frequência de rotação (F.R.) de 37 min⁻¹. Novamente o catalisador foi diluído, chegando-se a uma relação substrato/catalisador de 31000. Com esse sistema obtivemos em 12 horas, aproximadamente 50% de conversão e 89% de seletividade. Assim, prevendo um tempo de 24 horas para a conversão completa, estimou-se uma F.R. de 21,5 min⁻¹.

Esta reação mostrou-se eficiente também em condições bifásicas utilizando um sistema composto por 14 mL de CH_3OH , 3,6 g de PEO, 14 mL de heptano e as mesmas quantidades de ródio e olefina, sob 10 bar de H_2 . Os resultados dos testes podem ser vistos na Tabela 2. Nestas condições, cinco corridas foram feitas com completa conversão do substrato no produto da hidrogenação e sem perda da atividade catalítica ou da seletividade. Um estudo cinético do sistema permitiu a determinação de um tempo de indução de 50 minutos. Após este tempo, analisando-se uma amostra por CG, observou-se a completa conversão do 1-hexeno em n-hexano em 15 minutos, permitindo a determinação da F.R. com sendo 16 min⁻¹. Este sistema pode ser reciclado por no mínimo 8 vezes, sem perda de atividade ou seletividade.

Tabela 2. Hidrogenação do 1-hexeno utilizando o sistema $[Rh(COD)(1,2-difos)]PF_6 / MeOH / PEO / n$ -heptano^a

#	Conv.%	Hidrog.%	Isomer.%
1	98,8	100	-
2	98,9	100	-
3	98,9	100	-
4	98,7	100	-
5	99,1	98,7	1,3

^a $[Rh] = 3,31 \times 10^{-6}$ mola (25,0mg); MeOH = 14 mL; n-heptano = 14 mL; PEO = 3,6 g; $H_2 = 10$ bar; 4 horas.

Hidrogenação do Óleo de Soja

As reações foram feitas utilizando-se o precursor catalítico dicatiónico $[Rh(Cp^*)(MeCN)_2](BF_4)_2$

dissolvido em diclorometano. Com este solvente não observamos a hidrogenação do óleo. Portanto, removeu-se o diclorometano sob vácuo e redissolveu-se o complexo em metanol. Com o sistema composto por metanol, PEO e heptano obtivemos 70% de conversão na primeira reação; entretanto, observou-se uma queda de 50% na conversão a cada reciclo, tendo sido realizados 3 reciclos. Uma possível explicação para esta queda de atividade catalítica seria a perda de catalisador durante o processo de separação de fases. Este processo de lixiviação pode estar sendo promovido pelo óleo de soja que atuaria como um agente de transferência de fases, uma vez que apresenta uma longa cadeia alifática (18 carbonos) e uma extremidade polar (carboxila ligada ao glicerol).

Conclusões

Tendo em vista os resultados obtidos, concluímos que o uso do sistema de fases desenvolvido apresenta grande potencial na hidrogenação de diversos substratos dada a facilidade na preparação do sistema na recuperação dos produtos e na eficiência dos reciclos do catalisador, mantendo sempre uma elevada atividade mesmo com elevadas relações molares substrato/catalisador. Testes utilizando outro polímero polar (como o polivinilpirrolidona) estão em curso, assim como outras reações que ocorrem tipicamente em condições homogêneas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PROPESQ/FAURGS pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Reatividade e Catálise/IQ-UFRGS pelas análises de CG e CG/MS. Os autores agradecem, também aos professores Watson Loh e Luis H. M. da Silva pelo desenvolvimento do sistema de fases e à UNICAMP pelas análises de ICP. Laura Martinelli agradece à FAPERGS e ao PIBIC/CNPq pelas bolsas de iniciação científica.

Referências Bibliográficas

- W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- W. Keim, F. H. Kowald, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 466.
- E. G. Kuntz, *Chemtech*, **1987**, *570*.
- I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.
- T. Malmström, C. Andersson, J. Hjortkjaer, *J. Mol. Catal.* **1999**, *139*, 139.
- P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- L. A. Müller, J. Dupont, R. F. de Souza, *Macromol. Rapid Commun* **1998**, *19*, 409.
- L. C. Simon, J. Dupont, R. F. de Souza, *Appl. Catal. A General* **1998**, *175*, 215.
- L. H. M. da Silva, W. Loh, *Chem. Commun.* **1998**, 787.

10. R. G. da Rosa, L. Martinelli, L. H. M. da Silva, W. Loh, *Chem. Commun.* **2000**, 33.
11. J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 67.
12. R. R. Schrock; J. A. Osborn; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397.
13. C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1654.



Síntese de Novos Diterpenos via Acoplamento Oxidativo/Oxidação do Canfeno Catalisados por Complexos de Paládio (II)

Márcio José da Silva e Elena V. Gusevskaya*

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil e-mail: elena@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo - Abstract

O acoplamento oxidativo estereosseletivo do (-)-canfeno catalisado por paládio (II) forneceu principalmente um dieno conjugado com configuração (E,E), i.e., bis(3,3-dimetil-2-norbornilideno)etano, o qual foi convertido por oxidação em uma cetona α,β -insaturada, i.e., (3,3-dimetil-2-norbornil)(8-canfenil)cetona, utilizando-se LiNO_2 como reoxidante e dióxigênio como oxidante final; estas duas reações foram realizadas em "one pot" com seletividade acima de 90% para a cetona.

The Pd catalyzed stereoselective oxidative coupling of (-)-camphene gives mainly (E,E)-diene, i.e., bis(3,3-dimethyl-2-norbornylidene)ethane, which can be oxidized into the corresponding α,β -unsaturated ketone, i.e., (3,3-dimethyl-2-norbornyl)(8-camphenyl)ketone, with LiNO_2 being used as a reoxidant and dioxygen as a final oxidant; these two reactions are performed in a one pot process with up to 90% selectivity for ketone.

Introdução

A funcionalização de monoterpenos de baixo custo e de grande ocorrência natural catalisada por complexos de metais de transição pode ser uma interessante rota de obtenção de produtos oxigenados, úteis para as indústrias farmacêuticas e de perfumaria. A oxidação e carbonilação de monoterpenos como limoneno, β -pineno e canfeno vem sendo por nós estudada, resultando em alguns trabalhos científicos [1-3]. Apesar das reações de oxidação de olefinas por dióxigênio catalisadas por paládio (II) terem sido desenvolvidas como um importante método de síntese, suas aplicações na química dos produtos naturais ainda são relativamente pouco exploradas [4-7]. A oxidação alílica do limoneno por dióxigênio catalisada por $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ (sistema Wacker) já foi descrita anteriormente [1]. Porém, esta metodologia falhou ao ser estendida à oxidação de monoterpenos bicíclicos, devido à ocorrência de rearranjos promovidos pelo CuCl_2 , que atua como ácido de Lewis. Devido a isso, foi desenvolvido um sistema livre de CuCl_2 para a oxidação seletiva do β -pineno e do canfeno, em reações que forneceram derivados alílicos e de glicóis respectivamente, utilizando-se H_2O_2 como oxidante final e $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalisador [2]. Neste

trabalho, está descrita a aplicação do sistema catalítico $\text{Pd}(\text{II}) / \text{NO}_2^-$ na oxidação do canfeno por dióxigênio, o qual, em alguns casos, oferece uma preciosa alternativa ao catalisador Wacker [8-12]. Está aqui relatada uma inédita química e estereosseletiva reação de acoplamento oxidativo do (-)-canfeno 1 (C_{10}) resultando em um dieno 2 (C_{20}), e sua posterior oxidação em um mesmo pote, à cetona α,β -insaturada 3. Em ambas as reações formaram-se novos diterpenos e como oxidante final utilizou-se o dióxigênio.

Experimental

As reações foram conduzidas em um reator de vidro, sob aquecimento e com agitação magnética, conectado à uma bureta para monitorar volumetricamente o consumo de oxigênio. As reações foram também acompanhadas por cromatografia gasosa (CG), (Shimadzu 14B, equipado com coluna Carbowax 20M). Os complexos $\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $n = 2,3$) foram sintetizados de acordo com a referência 13, partindo-se do complexo PdCl_2L_2 e AgNO_3 . Os produtos 2 e 3 foram isolados do meio de reação por cromatografia líquida em coluna (sílica) e identificados por: CG/EM (cromatografia gasosa acoplada à

espectrometria de massas) (Hewlett-Packard MSD 5890/Series II, 70eV), espectroscopia na região do infravermelho (IV) (Mattson FTIR 3000/Galax Series), e por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C (Bruker DRX-400 MHz), utilizando-se tetrametilsilano como referência interna e CDCl_3 como solvente. Foram obtidos sub-espectros de DEPT 135 e realizados experimentos de RMN como COSY e HMQC. A estereoquímica destes produtos foi determinada utilizando-se experimentos de NOESY.

Dados espectroscópicos selecionados para o dieno 2:

IV: ν_{max} (KBr) / cm^{-1} : 3020 [ν (=C-H)], 1625 [ν (C=C)], 810 [δ (=C-H)];

EM: ((m/z) / intensidade relativa.): 2a (menor tempo de retenção na CG): 270 / 70 [M^+], 255 / 100 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$; 2b: 270 / 79 [M^+], 255 / 100 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$;

RMN:

δ para 2a: 1,06 (s, 6H, Me), 1,02 (s, 6H, Me), 5,73 (s, 2H, =C-H); δ para 2b: 1,05 (s, 6H, Me), 1,03 (s, 6H, Me), 5,71 (s, 2H, =C-H); δ para 2a: 26,05 (Me), 29,31 (Me), 113,30 (C=C-H), 155,44 (C=C-H); δ para 2b: 26,00 (Me), 29,25 (Me), 113,22 (C=C-H), 155,44 (C=C-H).

Temperatura de fusão = 182-184°C

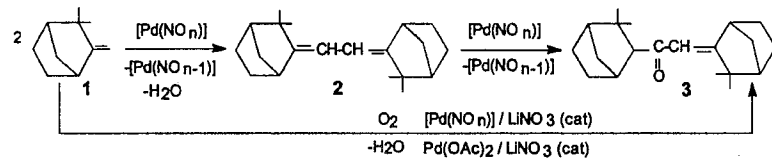
Dados espectroscópicos selecionados para a cetona $\alpha\beta$ -insaturada 3:

IV: ν_{max} (filme / cm^{-1}): 3025 [ν (=C-H)], 1700 [ν (C=O)], 1630 [ν (C=C)], 800 [δ (=C-H)];

EM: ((m/z) / intensidade relativa.): 3a (exo, menor tempo de retenção na CG): 67 / 100, 286 / 70 [M^+], 271 / 35 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$; 3b (endo): 286 / 100 [M^+], 67 / 98, 271 / 44 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$;

RMN:

δ para 3a: 0,84 (s, 3H, Me), 0,96 (s, 3H, Me), 1,04 (s, 3H, Me), 1,09 (s, 3H, Me), 2,99 (d, 1H, $^4J_{\text{H-H}} = 9,6$ Hz, CH-COCH=), 4,97 (d, 1H, $^4J_{\text{H-H}} = 9,6$ Hz, CH-COCH=); δ para 3b: 0,80 (s, 3H, Me), 0,95 (s, 3H, Me), 1,01 (s, 3H, Me), 1,11 (s, 3H, Me), 2,95 (d, 1H, $^4J_{\text{H-H}} = 9,6$ Hz, CH-COCH=), 4,97 (d, 1H, $^4J_{\text{H-H}} = 9,6$ Hz, CH-COCH=); δ para 3a: 23,13 (Me), 26,34 (Me), 27,33 (Me), 29,68 (Me), 53,81 (CH-COCH=C), 109,25 (CH-COCH=C), 158,87 (CH-COCH=C), 214,73 (CH-COCH=C); δ para 3b: 22,85 (Me), 25,82 (Me), 26,15 (Me), 29,68 (Me), 53,38 (CH-COCH=C), 109,00 (CH-COCH=C), 158,81 (CH-COCH=C), 214,68 (CH-COCH=C).



$[\text{Pd}(\text{NO})_n] = \text{Pd}(\text{NO})_n(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ($n=2,3$)

Figura 1. Reações consecutivas de acoplamento oxidativo do canfeno / oxidação do dieno em cetona $\alpha\beta$ -insaturada.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na oxidação do (ϵ)-canfeno 1 estão apresentados na Tabela 1. Inicialmente, foram estudadas as reações com $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{CIL}_2$ e $\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{CIL}_2$ ($L = \text{CH}_3\text{CN}$) em soluções de clorofórmio e ácido acético, na ausência e na presença de dioxigênio. O canfeno reagiu com ambos os complexos fornecendo dois produtos majoritários, identificados como bis(3,3-dimetil-2-norbornilideno)etano 2 e (3,3-dimetil-2-norbornil-)(8-canfenil)cetona 3. A proporção entre 2/3 e a velocidade da reação foram fortemente dependentes do ligante do complexo de paládio e da natureza do solvente utilizado (Exps. 1-6). O dieno 2 resultou do acoplamento oxidativo do canfeno e a posterior oxidação de uma de suas duplas ligações forneceu a cetona $\alpha\beta$ -insaturada 3 (Figura 1). Até onde se sabe, este é o primeiro exemplo de oxidação catalisada por paládio de um dieno resultando em uma cetona $\alpha\beta$ -insaturada.

O acoplamento direto de alquenos não é uma reação muito comum e somente poucos exemplos foram relatados [14]. Até onde é conhecido, os diterpenos 2 e 3 são produtos inéditos e a reação descrita na Figura 1 não foi relatada anteriormente. Em HOAc, a reação apresentou alta seletividade (98%) para 2 (Exps. 5 e 6), e somente traços de acetato de bornila e tricliceno foram detectados. Os produtos 2 e 3 não são formados na presença do complexo PdCl_2 em clorofórmio ou HOAc, mesmo quando água ou dioxigênio estão presentes. A cetona $\alpha\beta$ -insaturada 3 foi formada na ausência de dioxigênio em clorofórmio (Exp. 3), indicando que aparentemente ocorre a transferência direta do átomo oxigênio do grupo nitro ou nitrato para o dieno. Porém, para confirmar esta suposição serão necessários experimentos utilizando-se íons nitrato ou nitro enriquecidos com isótopos de oxigênio. Na ausência de dioxigênio, a quantidade total de produtos formados correspondeu à redução completa dos ligantes nitro ou nitrato a grupos nitrosila. Posteriormente formou-se um precipitado negro de Pd (0) devido à redução do Pd (II). Na presença de dioxigênio, a reação de oxidação do canfeno torna-se catalítica tanto em relação ao paládio quanto ao nitrogênio.

Tabela 1. Oxidação do canfeno na presença de complexos de paládio (II) ($L = \text{CH}_3\text{CN}$)^a

Exp.	Complexo Paládio	de Reoxidante (mol/L)	Canfeno (mol/L)	Tempo (h)	Conv. (%)	TON ^b	Seletividade ^c	
							2	3
<i>Solvente - Clorofórmio</i>								
1 ^d	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	-	0.1	1.0	11	0,7	78	22
2	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	-	0.1	1.0	18	1.5	34	66
3 ^d	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	-	0.1	1.0	29	1.5	95	5
4	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	-	0.1	1.0	40	2.5	77	23
<i>Solvente - Ácido Acético</i>								
5	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	-	0.2	1.5	40	4.0	98	Traços
6 ^e	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	-	0.2	1.5	25	2.5	98	Traços
		LiNO_3 (0.18)	0.2	3.0	60	11.4	6	92
7	$\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2$	LiNO_3 (0.18)	0.2	1.5	54	9.0	22	76
8	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	LiNO_3 (0.18)	0.25	1.0	27	5.9	18	78
				6.0	77	17.7	12	86
9	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	LiNO_3 (0.36)	0.5	1.0	46	21.2	8	88
				8.5	80	33.4	traços	92
10	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	0.5	1.5	4	0.9	94	0
11	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Benzoquinona (0.05)	0.5	6	22	5	96	0
12 ^f	PdCl_2	CuCl_2 (0.2)	0.5	3	10	0	0	0
		LiCl (0.5)						

^a Condições: [complexos de Pd(II)] = 0.01 mol/L, 60°C, 1 MPa de O_2 .

^b Turnover number (TON) é calculado como a razão entre as quantidades (mol) de 2 e 3 formados e a quantidade de complexo, considerando-se que 3 é formado a partir de 1 via 2 e ambas as etapas são catalisadas por Pd (TON = $([2] + 2[3]) / [\text{Pd}]$).

^c Determinado por CG e baseado no canfeno consumido. Em HOAc o produto principal foi o acetato de bornila.

^d Nitrogênio foi utilizado como fase gasosa.

^e Depois de 1.5 h LiNO_3 foi adicionado.

^f Os produtos principais foram os de adição nucleofílica (acetato de bornila) e de isomerização (tricliceno).

O dieno 2 que é o produto primário da oxidação do canfeno pode ser rápida e seletivamente convertido em 3, pela adição de LiNO_3 à solução remanescente contendo íons Pd(II) (Exp. 6). Isto mostra claramente o caráter consecutivo destas reações. A síntese da cetona $\alpha\beta$ -insaturada 3 foi realizada em "um pote" com as reações simultâneas de acoplamento oxidativo do canfeno e oxidação do dieno formado, utilizando-se sistema

catalítico $\text{PdCl}(\text{NO}_2)_2/\text{LiNO}_3$ ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{LiNO}_3$ e dioxigênio como oxidante final (Exps. 7-9). A seletividade obtida foi acima de 92 % para a cetona com uma taxa de conversão de 80% do substrato. É conveniente mencionar que, com o decréscimo da concentração do canfeno, uma diminuição significativa na velocidade da reação é observada uma vez que espera-se que esta seja de segunda ordem em relação ao canfeno.

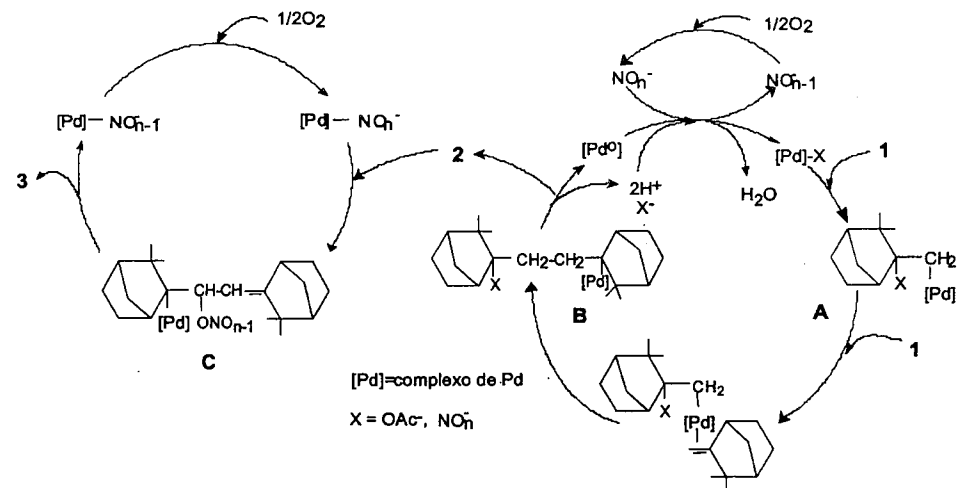


Figura 2. Mecanismo proposto para a reação de oxidação do canfeno por dioxigênio catalisado por complexos de paládio (II)

O mecanismo da reação é proposto na Figura 2. O único hidrogênio alílico da molécula do canfeno está em posição de cabeça de ponte, o que dificulta sua abstração para formar um possível complexo π -alílico. Além disso, não existem hidrogênios no carbono β da dupla ligação. Assim, o intermediário σ -organopaládio A, formado via uma paladação do canfeno π -coordenado, parece ser estável o suficiente para reagir com outra molécula de canfeno, a qual se insere na ligação Pd-C em uma adição anti-Markovnikov devido ao grande impedimento estereoquímico do fragmento bicyclico. O complexo resultante B decompõe-se via eliminação de hidreto β e HX (X = OAc⁻, NO₂⁻), resultando no dieno 2 e em espécies reduzidas de Pd. Posteriormente recupera-se o Pd (II) utilizando-se grupos nitro ou nitrato e estes por sua vez podem ser reoxidados pelo dioxigênio. A formação de 3 pode ser racionalizada como sendo uma oxidação anti-Markovnikov de uma das duas duplas ligações de 2, restando a outra intacta, via a formação de intermediário σ -organopaládio C e o subsequente deslocamento de hidrogênio β .

O acoplamento oxidativo do canfeno foi altamente estereosseletivo e resultou principalmente em isômeros de 2 com configuração (E,E) (ca. 90%). Foram detectados dois atropisômeros 2a e 2b (ca. 40/60), os quais puderam ser separáveis devido à restrição estereoquímica na rotação da ligação central C-C. A estereosseletividade da oxidação do dieno 2 foi relativamente menor; dois isômeros da cetona α,β -insaturada foram detectados: (E)-

exo 3a e (E)-endo 3b (ca. 40/60). Nas reações onde foi utilizado apenas Pd(OAc)₂ conseguiu-se obter o dieno, via acoplamento oxidativo do canfeno, em quantidades estequiométricas em relação ao paládio (Exp.10), diferentemente daquelas onde foi empregado o complexo PdCl₂L₂, onde nenhum traço de 3 foi detectado mesmo na presença de água e ou dioxigênio.

A função específica dos grupos nitro/nitrato na oxidação de 2 foi demonstrada pelas experiências nas quais outros reoxidantes para o paládio foram utilizados. Com benzoquinona (Exp.11), o acoplamento oxidativo do canfeno catalisado por paládio ocorreu com elevada seletividade (96%) e resultou na formação do dieno em quantidade estequiométrica em relação à benzoquinona, enquanto que com CuCl₂ como reoxidante (Exp.12), predominou a ocorrência de rearranjos do esqueleto carbônico do canfeno, sendo que nenhum traço de 2 ou 3 foi detectado. Logo, os grupos nitro/nitrato mostraram ser muito mais do que simples agentes reoxidantes. Como confirmado anteriormente em experimentos realizados utilizando-se reagentes enriquecidos com isótopos do oxigênio [13], um aspecto característico destas reações em sistemas baseados no par redox paládio-nitro/nitrosil, é que um átomo de oxigênio transfere-se do grupo nitro (nitrato) para a molécula da olefina. De acordo com os resultados preliminarmente obtidos isto também parece estar ocorrendo nas reações com o canfeno.

Conclusões

Foi desenvolvido um sistema no qual em um mesmo pote, conseguiu-se realizar um processo inédito que consiste no acoplamento oxidativo do canfeno por dioxigênio catalisado por paládio (II) e LiNO₃, e uma seletiva oxidação anti-Markovnikov de uma das duplas ligações do dieno obtido, resultando na formação de cetona α,β -insaturada. Os isômeros (E)-exo e (E)-endo da cetona são formados exclusivamente. O acoplamento oxidativo do canfeno é altamente químico e estereosseletivo e resulta principalmente em um dieno com configuração (E,E). Esta reação foi realizada tanto na presença de reoxidantes inorgânicos (NO₂⁻, NO₃⁻) como na presença de um reoxidante orgânico (benzoquinona).

Agradecimentos

Nossos agradecimentos pelo suporte financeiro fornecido pelo CNPq e pela FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. E. V. Gusevskaya, J. A. Gonçalves *J. Mol. Catal.*, **1997**, *121*, 131.
2. E. V. Gusevskaya, V. S. Ferreira, P. A. Robles-Dutenhfefer *Appl. Catal.*, **1998**, *174*, 177.

3. A. O. Dias, R. Augusti, E. N. Santos, E. V. Gusevskaya *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *31*, 41.
4. J. L. Malleron, J. C. Fiaud, J. Y. Legros, *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*, Academic Press, London, **1997**.
5. J. Tsuji *Top. Curr. Chem.*, **1980**, *91*, 29.
6. L. E. Firdoussi, A. Benhafref, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit *J. Mol. Catal.*, **1992**, *72*, 11.
7. L. E. Firdoussi, A. Baqqa, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux *J. Mol. Catal.*, **1998**, *135*, 11.
8. M. A. Andrews, T. C. - T. Chang, W. F. Cheng, K. P. Kelly *Organometallics*, **1984**, *3*, 1777.
9. F. Chaulet, A. Heumann, B. Waegell *J. Org. Chem.*, **1987**, *42*, 1916.
10. T. T. Wenzel *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 932.
11. N. H. Kiers, B. L. Feringa *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 2403.
12. I. E. Beck, E. V. Gusevskaya, A. G. Etepanov, V. A. Likhobolov *J. Mol. Catal.*, **1992**, *73*, 115.
13. M. A. Andrews, K. P. Kelly *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 2894.
14. R. F. Heck *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**, p. 204.



Utilização do Catalisador Wacker PdCl₂-CuCl₂ na Oxidação do Limoneno

Alexandre Duarte da Silva¹; Octávio A. C. Antunes^{1,2}; Eliane D'Elia¹; Maria Lúcia Patitucci³; Humberto Ribeiro Bizzo⁴;

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, Lab. 641, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21949-900

²Farmanguinhos/Fiocruz

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, Sala 622, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21949-900

⁴Embrapa, Avenida das Américas, 29501, Guaratiba, Rio de Janeiro, RJ, 23020-470

* octavio@iq.ufrj.br

Resumo - Abstract

O limoneno foi oxidado por dióxigênio a 29°C em ácido acético glacial, durante 24h na presença do catalisador Wacker PdCl₂-CuCl₂ com razão molar 1:2. De acordo com a análise de CGAR-EM, os produtos de oxidação obtidos foram *cis*-acetato de carvila, *trans*-acetato de carvila, *trans*-carveol, carvona e acetato de α -terpinila. O catalisador PdCl₂ é regenerado in situ pelo agente oxidante CuCl₂ que é reoxidado por dióxigênio. A oxidação do limoneno também foi estudada em *t*-butanol a 29°C usando o catalisador Wacker PdCl₂-CuCl₂, hidroperóxido de *tert*-butila e LiCl com razão molar 1:2:360:4. As taxas de conversão foram estudadas na ausência e presença de LiCl. Foi observado, na presença de LiCl, com taxas de conversão em torno de 80% à 36h de tempo de reação. De acordo com a análise de CGAR-EM, a oxidação forneceu majoritariamente produtos oriundos do processo de peroxipaladação, além de produtos de oxidação de intermediários η^3 -alil-paládio.

Limonene was oxidized by dioxygen at 29°C in acetic acid during 24 h in the presence of the Wacker catalyst PdCl₂-CuCl₂ with molar ratio 1:2. According to the GC-MS analyses, the oxidation products were *cis*-carvyl acetate, *trans*-carvyl acetate, *trans*-carveol, carvone and α -terpenyl acetate. The PdCl₂ catalyst is regenerated in situ by CuCl₂ oxidant agent which is reoxidized by dioxygen. The oxidation of limonene was also studied in *tert*-butanol at 29°C using Wacker catalyst PdCl₂-CuCl₂, *tert*-butylhydroperoxide and LiCl with molar ratio 1:2:360:4. The conversion rates were studied in the absence and presence of LiCl. A great increment was observed in the presence of LiCl with conversion rates of about 80% at 36 h of reaction time. According to the GC-MS analyses, the oxidation products resulted from peroxipaladation process, beyond products of η^3 -alil-palladium intermediaries.

Introdução

A oxidação de etileno a acetaldeído catalisada por sais de paládio, é conhecida como processo Wacker¹. Este processo é um dos processos industriais mais importantes envolvendo metais de transição. Neste processo o Pd(II) é reduzido a Pd(0), que é reoxidado a Pd(II) por Cu(II). O Cu(I) produzido é então reoxidado a Cu(II) por O₂.

O processo Wacker tanto pode ser conduzido em água, como em solventes orgânicos², e tem sido aplicado com sucesso na oxidação de limoneno, com bons rendimentos em direção ao acetato de *trans*-carvila^{3,7}. Aspectos mecanísticos de Pd(II) na oxidação de limoneno foram investigados usando diferentes oxidantes terminais para oxidar o Pd(0), como CuCl₂ e benzoquinona. Verificou-se que a acetoxilação⁶, metoxilação⁸ e oxidação do limoneno⁸

catalisadas por Pd(II) são reações altamente regio e estereoseletivas, sendo a seletividade fortemente dependente das condições reacionais.

Os peróxidos de alquila de paládio são reagentes eficientes para transformação seletiva de olefinas terminais em metil-cetonas em solventes orgânicos anidros à temperatura ambiente. Quando um excesso de *t*-BuOOH é usado, metil cetonas podem ser produzidas cataliticamente em *t*-BuOH⁹. Baseados nestes resultados, Muzart *et al*¹⁰ desenvolveram o primeiro protocolo de oxidação alílica de alquenos terminais por *t*-BuOOH usando Pd(II).

O *t*-BuOOH é um oxidante relativamente barato, com boa solubilidade em solventes orgânicos, e seu sub-produto, o *t*-BuOH possui baixa toxicidade e um ponto de ebulição relativamente baixo, podendo ser removido por destilação^{11,12}.

Um estudo de oxidação de álcoois revelou que os primários e secundários são oxidados a acetais e cetonas por sais de Pd(II), sendo que esta reação, torna-se catalítica na presença de dióxigênio e CuCl₂ como reoxidantes. Os álcoois terciários não reagem sob estas condições¹³.

Devido à disponibilidade do (R)-limoneno no mercado brasileiro e à importância econômica dos monoterpênicos oxidados nas indústrias de aditivos aromatizantes/saborizantes, nosso grupo tem desenvolvido e aplicado sistemas de oxidação em monoterpênicos¹⁴⁻¹⁷. O presente trabalho estudou a utilização do PdCl₂ como catalisador na oxidação do (R)-limoneno por *t*-BuOOH em *t*-BuOH e aplicou o sistema Wacker na oxidação do (R)-limoneno em ácido acético, a fim de obter derivados oxigenados do limoneno.

Experimental

A carvona e as misturas *cis/trans*-óxido de limoneno e *cis/trans*-carveol utilizadas como padrão foram adquiridos da Aldrich. A mistura *cis/trans*-acetato de carvila utilizada como padrão foi produzida a partir da acetilação de mistura de carveóis *cis/trans*.

O (R)-limoneno (Mahe), o PdCl₂ (VETEC), o CuCl₂.2H₂O (VETEC), a solução aquosa 70% p/p de *t*-BuOOH, o *t*-BuOH, o ácido acético glacial, o Fe₂SO₄.7H₂O, o Na₂SO₄ anidro e o diclorometano foram usados sem tratamento prévio.

A mistura reacional foi analisada em cromatógrafo HP5890, equipado com detector FID usando uma coluna capilar de 30m (0,32mm de DI) com fase SE-54 (0,25 μ m). As seguintes condições foram empregadas: 4,0mL/min de H₂ usado como gás carreador, 220°C a temperatura do injetor, 260°C como a temperatura do detector, 40 e 220°C como respectivamente, as temperaturas inicial e final do forno com taxa de aquecimento de 5°C/min e 1:20 de razão de split. A análise de CGAR-EM foi conduzida em Espectrômetro de Massas HP5972 com ionização por

impacto de elétrons a 70eV, com o cromatógrafo nas mesmas condições que a análise de CGAR.

Oxidação do limoneno pelo sistema PdCl₂-CuCl₂-O₂

O sistema reacional constituiu-se de um balão redondo de duas bocas contendo um agitador magnético. Foram adicionados ao balão, sucessivamente, PdCl₂ (0,1mmol, 18mg), CuCl₂.2H₂O (0,2mmol, 34mg) e ácido acético glacial (25mL). As bocas do balão foram adaptadas com septos. A seguir, adiciona-se (R)-limoneno (10mmol, 1,3624g) via seringa. Inseriram-se, então, agulhas (entrada e saída de O₂) nos septos. Os reagentes foram mantidos sob agitação com fluxo de dióxigênio. Esgotado o tempo de reação, o pH foi ajustado para 6,0 com solução saturada de NaOH. A fase orgânica foi extraída, submetendo-se a mistura ao processo de extração contínua com acetato de etila por um período de 15h. Todo o solvente foi evaporado. Adicionou-se o padrão interno bromobenzeno (4,76mmol, 748mg) ao concentrado. A solução foi então avolumada para 25mL com *t*-BuOH e analisada por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), sendo injetado μ L desta solução.

Dados dos produtos da oxidação

- i) *Trans*-carveol 3b
EM (m/z): 109(100%), 84, 119, 137, 134, 152 (M+)
 $t_R = 14,957$ min - IK = 1217
- ii) Carvona 4
EM (m/z): 82 (100%), 54, 108, 132, 135 e 150 (M+)
 $t_R = 15,650$ min - IK = 1242
- iii) Cloreto de Carvila 8
EM (m/z): 93 (100%), 91, 119, 134 e 135
 $t_R = 17,349$ min - IK = 1299
- iv) *Trans*-Acetato Carvila 2b
EM (m/z): 119 (100%), 84, 91, 109, 119, 134, 152
 $t_R = 18,411$ min - IK = 1339
- v) Acetato de α -Terpinila 9
EM (m/z): 93 (100%), 91, 107, 121, 136
 $t_R = 18,695$ min - IK = 1349
- vi) *Cis*-Acetato Carvila 2a
EM (m/z): 119 (100%), 84, 91, 109, 119, 134, 152
 $t_R = 19,086$ min - IK = 1364

Oxidação do limoneno pelo sistema PdCl₂-CuCl₂-*t*-BuOOH-LiCl

O sistema catalítico foi constituído de 0,1mmol (18mg) de PdCl₂ e 0,2mmol (34mg) de CuCl₂.2H₂O, tendo sido usados 36mmol de *t*-BuOOH (5mL da solução 70% p/p de *t*-BuOOH) como oxidante terminal. As reações foram conduzidas sob agitação magnética, a 29°C e à pressão atmosférica, por tempos de reação de 2, 24, 36, 48, 60, 72 e 96 h. Na presença de LiCl (0,4mmol; 17mg), as reações foram conduzidas nas mesmas condições e por tempos de reação de 2, 6, 24, 36, 48, 60, 72 e 96 h.

Procedimento Típico

O sistema reacional constituiu-se de um balão redondo de uma boca contendo PdCl₂, CuCl₂·2H₂O, (R)-limoneno, 5mL da solução a 70% p/p de *t*-BuOH e um agitador magnético. A boca do balão foi fechada com um septo de borracha, onde uma agulha, conectada a um bolbômetro, for inserida. Esgotado o tempo de reação, a fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro. Parte do solvente foi evaporado sob pressão reduzida, tendo sido adicionado ao concentrado 0,952mmol (149mg) de bromobenzeno (padrão interno). A solução foi então avolumada para 25mL com *t*-BuOH e analisada por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), sendo injetado 1μL desta solução.

Dados dos produtos da oxidação

- i) *p*-Menta-2,8-dien-1-ol 11
EM (m/z): 79 (100%), 91, 94, 109, 119, 134 e 137
t_R = 11,944 min - IK = 1119
- ii) *p*-Menta-1(7),8-dien-2-ol 10
EM (m/z): 109 (100%), 77, 91, 95, 109, 119, 123 e 137
t_R = 12,398 min - IK = 1134
- iii) *p*-Menta-1,8-dien-4-ol 12
EM (m/z): 69 (100%), 84, 109, 137, 152 (M+)
t_R = 13,659 min - IK = 1175
- iv) *Cis*-carveol 3a
EM (m/z): 109 (100%), 84, 69, 119, 137, 134, 152 (M+)
t_R = 14,954 min - IK = 1217
- v) *Trans*-carveol 3b
EM (m/z): 84 (100%), 109, 134, 91 e 119.
t_R = 15,288 min - IK = 1229
- vi) Carvona 4
EM (m/z): 82 (100%), 54, 108, 132, 135 150 (M+)
t_R = 15,644 min - IK = 1242
- vii) Perilaldeído 13
EM (m/z): 68 (100%), 79, 107, 121, 122, 135, 150 (M+)
t_R = 16,444 min - IK = 1269
- viii) *Cis/trans*-2-*t*-butil-peroxi-*p*-menta-1(7),8-dieno 14
EM (m/z): m/z 93 (100%), 67, 79, 107, 119, 135, 151, 166
t_R = 17,381 min - IK = 1300
t_R = 18,777 min - IK = 1352
- ix) *Cis/trans*-1-*t*-butil-peroxi-*p*-menta-2,8-dieno 15
EM (m/z): 93 (100%), 67, 79, 107, 119, 135, 151, 166
t_R = 19,318 min - IK = 1372
t_R = 20,076 min - IK = 1398
- x) 6-*t*-butil-peroxi-*p*-menta-1,8-dieno 16
EM (m/z): 84 (100%), 57, 93, 109, 119, 137, 124, 152, 166
t_R = 18,100 min - IK = 1327

Síntese da Mistura *cis/trans* Acetato de Carvila

O acetato de carvila foi preparado pelo tratamento do *cis/trans*-carveol (Aldrich, 9,8mmol, 1mL) com anidrido acético (53mmol, 5mL) em piridina (1mL) por 2h15min, com agitação magnética, à temperatura ambiente. Esgotado o tempo de reação, uma solução de HCl foi adicionada, e a mistura foi extraída por acetato de etila. A fase orgânica

foi seca com Na₂SO₄ (anidro) e o solvente evaporado por meio de destilação à vácuo no evaporador rotatório. Obteve-se 1g de óleo.

Dados da Mistura *Cis/Trans* Acetato de Carvila

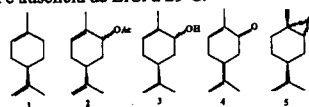
RMN¹H (200 MHz, CDCl₃): δ 1,9 (s, 6H, OAc); 1,73 (s, 12H, CH₃); 2,1-2,42 (m, 1H, C=CH); 4,73 (t, 4H, C=CH₂); 5,45 (m, 1H, CHOAc); 5,76 (m, 1H, C=CH); e 5,60 (m, 1H, C=CH) ppm.

IV (filme): 2969 (CH); 1645 (C=C₂), 1735 (C=O); 1439 (CH₂); 1370 (CH₃); 1240 (C-C(=O)-O); 1025 (C=C₂) e 967 (C=CH) cm⁻¹.

EM (m/z): 43 (100%); 55; 77; 84; 91; 109; 119; 134; 152; 194 (M+).

Resultados e Discussão

O estudo começou pela padronização por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) dos t_R do limoneno 1, mistura *cis/trans* acetato de carvila 2, mistura *cis/trans* carveol 3, carvona 4 e mistura *cis/trans* 1,2-epóxido de limoneno 5. Este estudo possibilitou uma programação de temperatura capaz de separar o limoneno, a carvona e os isômeros das misturas *cis/trans*. Partiu-se então para a oxidação do limoneno catalisada pelos sistemas PdCl₂-CuCl₂-O₂ em ácido acético e PdCl₂-CuCl₂-*t*-BuOOH na presença e ausência de LiCl a 29°C.



Oxidação do limoneno pelo sistema PdCl₂-CuCl₂-O₂

Os produtos que foram caracterizados na oxidação do limoneno usando o sistema catalítico PdCl₂/CuCl₂/O₂ em meio de ácido acético a 29°C durante 24h são apresentados na Figura 1.

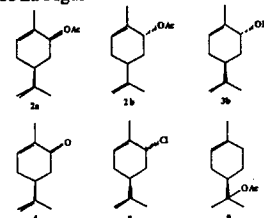


Figura 1. Produtos da oxidação do limoneno usando o sistema catalítico PdCl₂-CuCl₂-O₂ a 29°C em ácido acético.

Este sistema catalítico nas condições dadas (Tabela 1), fornece preferencialmente *trans*-carveol 3b,

diferentemente do relatado na literatura onde um processo semelhante catalisado por sais de Pd(II) não produz carveol, mas sim *trans*-acetato de carvila 2b como produto majoritário nos sistemas conduzidos a 20^o e 50-80^oC¹⁸.

O acetato de α-terpinila 9 também foi encontrado usando este sistema catalítico nas temperaturas de 50-80^oC, sendo formado preferencialmente na ausência de Pd(II) e na presença de LiCl.

Tabela 1. Distribuição dos Produtos (%) na Oxidação do Limoneno.

Produtos ^b	4	3b	2a	2b	8	9
%	6	33	t	t	5	15

Condições: 10mmol de limoneno, 0,1mmol de PdCl₂, 0,2mmol de CuCl₂·2H₂O, 25mL de AcOH, 29^oC e 24h de agitação. Determinado via áreas relativas por CGAR, resultados representativos de duas análises cromatográficas; t < 1%. ^bProdutos caracterizados

A baixa conversão (17%) encontrada parece estar relacionada à baixa solubilidade do PdCl₂ em ácido acético. Allal *et al*⁸ e Ferreira *et al*¹⁸ obtiveram conversões altas, contudo, adicionaram LiCl que aumenta a solubilidade do PdCl₂ em ácido acético¹⁹.

Oxidação do limoneno pelo sistema PdCl₂-CuCl₂-*t*-BuOOH-LiCl

Este sistema apresentou aumento da conversão com o aumento do tempo de reação, como pode ser visto na Figura 3. Observa-se que com a adição de LiCl, ou seja, com aumento da concentração de íons cloreto no meio, a conversão sofre um grande incremento em todos os tempos de reação, o que evidencia um melhor desempenho do catalisador PdCl₂ nesta condição. Este resultado é devido a uma eficiência maior do mecanismo

de oxidação do Pd(0) por Cu(II) na presença do íon cloreto.

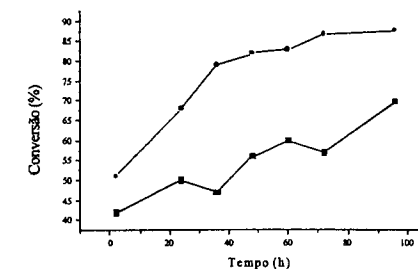


Figura 3. Influência da adição de LiCl na conversão do limoneno: % sem LiCl e • com LiCl. Condições: % 10 mmol de limoneno, 0,1mmol de PdCl₂, 0,2mmol de CuCl₂·2H₂O, 36mmol de *t*-BuOOH, 25mL de *t*-BuOH, a 29^oC, com agitação; • 10mmol de limoneno, 0,1mmol de PdCl₂, 0,2mmol de CuCl₂·2H₂O, 0,4mmol de LiCl, 36mmol de *t*-BuOOH, 25mL de *t*-BuOH, a 29^oC, com agitação.

A presença do íon cloreto parece influenciar o processo de oxidação do Pd(0). O potencial de eletrodo padrão do par Pd(II)/Pd(0)²⁰ é 915mV_{EHP} e do par Cu(II)/Cu(I)²⁰ é 159mV_{EHP}, o que mostra que não há tendência do Cu(II) em oxidar o Pd(0). Contudo o potencial redox do par Pd(II)/Pd(0) decresce e do Cu(I)/Cu(II) cresce na presença de íons cloreto que dependendo da concentração de íons cloreto, o potencial do par Cu(I)/Cu(II) pode superar o potencial do par Pd(II)/Pd(0) regenerando então, o Pd(II) no meio reacional.

Baseando-se na proposta de Jia *et al*²¹ e Muzart *et al*¹⁰ para oxidação de alquenos terminais por peróxidos de paládio, a oxidação do limoneno parece ocorrer através

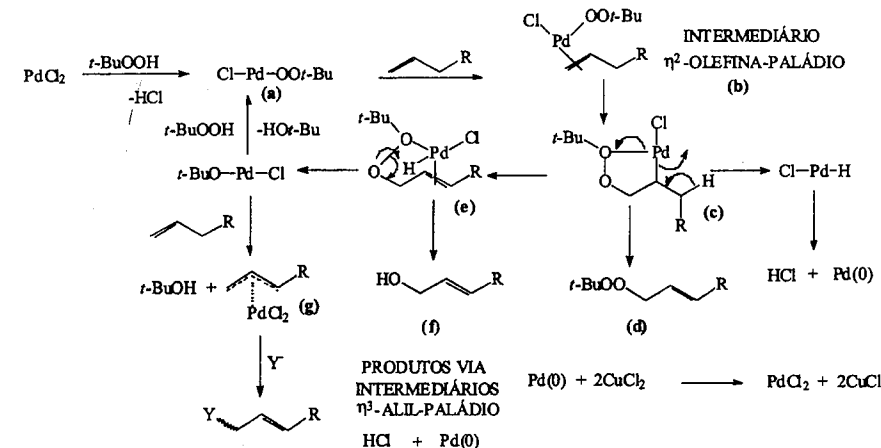


Figura 4. Mecanismo da oxidação de olefinas por *t*-BuOOH catalisada por PdCl₂.

da peroxipaladação intramolecular da olefina coordenada. A Figura 4 mostra este mecanismo, onde ocorre a formação da forma ativa do catalisador da peroxipaladação (a) e a formação do intermediário η^2 -olefina-paládio (b), seguida da inserção da ligação dupla na ligação peróxipaládio (c) que, com a eliminação- β , fornece (d) e Pd(O). A formação do composto hidroxilado (f) a partir do intermediário (e) envolve a quebra da ligação O-O e eliminação das espécies *t*-Bu-O-Pd-Cl que, em presença de *t*-BuOOH fornece a forma ativa do catalisador. Além deste mecanismo, outro pode ocorrer, que é a formação de intermediários π -alil-paládio (g) com posterior ataque nucleofílico (Y) de OH.

Os produtos que foram caracterizados na oxidação do limoneno usando o sistema catalítico PdCl₂-CuCl₂-*t*-BuOOH em *t*-BuOH a 29°C são apresentados na Figura 5. A tabela 2 mostra o resultado dos produtos obtidos com 24h de reação na presença e ausência de LiCl, os outros tempos de reação estudados apresentaram resultados semelhantes ao de 24h.

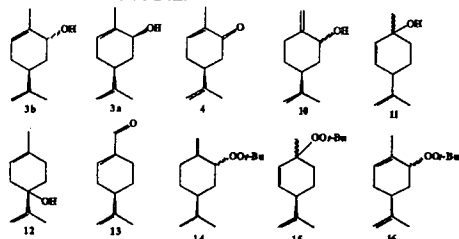


Figura 5. Produtos da oxidação do limoneno usando o sistema catalítico PdCl₂-CuCl₂-*t*-BuOOH, a 29°C, em *t*-butanol.

A oxidação do carveol 3 a carvona 4 e a ausência do 6-hidroxi-*p*-menta-1,8-dien-3-ona 17, demonstra uma probabilidade menor de funcionalização de álcoois do limoneno com mais de um grupo através deste sistema catalítico, uma vez que há preferência pela oxidação dos álcoois a cetonas.

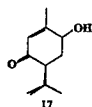
Tabela 2 Distribuição dos produtos (%)^a na oxidação do limoneno.

Produtos	4	3a	3b	10	11	12	13	14	15	16		
%	8	3	10	2	3	2	2	13	18	12	5	
% ^c	9	1	3	1	1	t	2	2	17	23	14	5

Condições: 10mmol de limoneno, 0,1mmol de PdCl₂, 0,2mmol de CuCl₂.2H₂O, 36mmol de *t*-BuOOH, 25mL de *t*-BuOH, a 29°C, 24h, agitação. ^aDeterminado via áreas relativas por CGAR, resultados representativos de três análises cromatográficas, t < 1%. ^bProdutos caracterizados. ^c0,4mmol de LiCl

O mecanismo dominante da oxidação parece ser a peroxipaladação, evidenciada pela maior participação das substâncias 14 e 15 na distribuição dos produtos da reação (Tabela 2). Este predomínio é devido à presença do *t*-BuOOH, que foi usado em excesso, inibiu a formação de complexos π -alil paládio, e favorecendo a formação de espécies Cl-Pd-OO-*t*-Bu.

Conforme já foi comentado, o tempo não influencia a distribuição dos produtos da reação, com exceção do carveol 3 (Tabela 2), cuja participação diminui. Observa-se que o carveol é encontrado majoritariamente com isomeria *trans* 3h, indicando ser obtido preferencialmente por um intermediário π -alil- π -olefina paládio, como sugerido por Allal *et al*⁸ (1998). Baseado nesta proposta, o processo de inibição dos intermediários π -alil paládio pelo *t*-BuOOH aumenta com o tempo de reação. Contudo a diminuição da participação do carveol com o tempo pode também ser provocada pela sua oxidação a carvona 4, verificada na presença de Li₂PdCl₄ por Allal *et al*⁸.



Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que o sistema PdCl₂-CuCl₂-O₂ nas condições estudadas é de baixa atividade, o que pode ser devido à ausência de LiCl, o qual aumenta a solubilidade do catalisador PdCl₂, contudo este sistema possui a vantagem de ser conduzido à baixa temperatura. A presença do *trans*-carveol como produto majoritário diferencia este método do encontrado na literatura⁷, que produz preferencialmente o *trans*-acetato de carvila.

O sistema catalítico PdCl₂-CuCl₂-*t*-BuOOH mostrou ser efetivo e pouco ativo para a oxidação alílica do limoneno, uma vez que são necessárias 96h para uma conversão de 70% e 36h para uma conversão de aproximadamente 80% com adição de LiCl.

O sistema é pouco seletivo, contudo o processo é conduzido à temperatura ambiente e é mais seletivo ao carveol que o encontrado na literatura (3%) a 80°C em acetona/água⁸.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FUJB; CNPq; FINEP; PRONEX e o suporte nas análises dado por NPPN/UFRJ; IQ/UFF; Fiocruz; DQO/IQ/UFRJ; LADETEC/IQ/UFRJ, PEQ/COPPE/UFRJ e DQI/IQ/UFRJ.

Referências Bibliográficas

- W. Hafner; R. Jira; H. Kojer; R. Rüttinger; J. Sieber; J. Smidt *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176.
- W. Hafner; R. Jira; H. Kojer; A. Sabel; J. Sedlmeir; J. Sieber; J. Smidt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 80.
- R. Jira; J. Sedlmeir; J. Smidt *Justus. Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *693*, 99.
- J. Tsuji *Synthesis* **1984**, 369.
- A. Heumann; M. Reglier; B. Waegell *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 366.
- S. Allaoud; A. Benharref; Y. Castanet; L.E. Firdoussi; A. Karim; F. Petit *J. Mol. Cat.* **1992**, *72*, L1.
- J.A. Gonsalves; E. Gusevskaya *J. Mol. Cat.:Chem.* **1997**, *121*, 131.
- B. A. Allal; S. Allaoud; S. Baqqa; L.E. Firdoussi; A. Karim; A. Mortreaux *J. Mol. Cat.* **1998**, *135*, 11.
- R. Charpentier; J. Fischer; H. Mimoun; A. Mitschler; R. Weiss; F. Petit *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1047.
- J. Muzart; J.P. Pate; A. Riachi *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 113.

- R.A. Sheldon *J. Mol. Cat.* **1983**, *20*, 1.
- J.G. Hill; B.E. Rossiter; K.B. Sharpless *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3607.
- W.G. Lloyd *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2816.
- O.A.C. Antunes; C.R.D. Correia; A.C. Pinto; C. M. Rezende *Rev. Univ. Rural. Sér. Ciênc. Exatas e da Terra* **1995**, *17*, 15.
- O.A.C. Antunes; M.F.T. Gomes *Cat. Lett.* **1996**, *38*, 133.
- O.A.C. Antunes; M.F.T. Gomes *Cat. Lett.* **1996**, *42*, 213.
- O.A.C. Antunes; M.F.T. Gomes *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1997**, *121*, 145.
- M.S.V. Ferreira; E. Gusevskaya; P.A. Robles-Dutenhefner *Appl. Cat. A* **1998**, *174*, 177.
- P.M. Henry; O.W. Marks *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 373.
- A. J. Bard; J. Jordan; R. Parsons *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Marcel Dekker, Inc, **1985**.
- C. Jia; H. Mimoun *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1995**, *101*, 127.

Hidroformilação do Mirceno Catalisada por Complexos de Platina(II)/Estanho(II) e Ródio(I)

Humberto J. V. Barros^{1*}, Cláudia M. Foca², Eduardo N. dos Santos¹, Juan C. Bayón², Elena V. Gusevskaya¹

¹Departamento de Química-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

hames@dedalus.icc.ufmg.br

²Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193 Barcelona, Espanha.

Resumo - Abstract

Neste trabalho foi estudada a hidroformilação do mirceno catalisada por sistemas Pt/Sn e Rh. Os sistemas utilizados com Pt foram: [Pt(PhCN)₂Cl₂]/SnCl₂·2H₂O com PPh₃ e difosfinas quelantes: 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (DPPP) e 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB). Os sistemas utilizados com Rh foram: [Rh(CO)(PPh₃)₃]/PPh₃, [Rh(COD)OAc]₂/PPh₃, e [Rh₂μ(OAc)₂(COD)] com difosfinas: DPPE, DPPP, DPPB, 1,2-bis(difenilfosfinometil)benzeno (DPPMB), 2,2'-bis-((difenilfosfino)metil)-1-1'-bifenila (BISBI), 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno (XANTPHOS), BIPHOS, e tris-*o-tert*-butilfosfito (P(OPh)₃). Dependendo da composição do catalisador e da natureza do ligante, os mecanismos reacionais podem ser diferentes. Com catalisadores de ródio, é obtida uma mistura entre aldeídos linear e ramificado com 99% de quimiosseletividade em uma conversão quase que completa. Os catalisadores de platina promovem a formação, quase que exclusivamente, de produtos lineares.

In this work, the platinum/tin and rhodium catalysed hydroformylation of mircene has been studied. The following systems were used as catalysts: [Pt(PhCN)₂Cl₂]/SnCl₂·2H₂O with PPh₃ and chelate diphosphines: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (DPPE), 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (DPPP) and 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (DPPB); [Rh(CO)(PPh₃)₃]/PPh₃; [Rh(COD)OAc]₂/PPh₃; and [Rh₂μ(OAc)₂(COD)] with diphosphines: DPPE, DPPP, DPPB, 1,2-bis(diphenylphosphinomethyl)benzene (DPPMB), 2,2'-bis-((diphenylphosphino)methyl)-1-1'-diphenyle (BISBI), 9,9-dimethyl-4,6-bis(diphenylphosphino)xantene (XANTPHOS), BIPHOS and tris-*o-tert*-butylphosphite (P(OPh)₃). Depending on the catalyst composition and ligand nature, the reactions pathways are quite different. With rhodium catalysts, a mixture of linear and branched aldehydes was obtained with 99% chemoselectivity at nearly complete conversion. The platinum catalysts promote the formation of almost exclusively linear products.

Introdução

A família dos terpenos é diversa e largamente encontrada nas regiões tropicais como no Brasil, um dos maiores produtores mundiais. Por serem produtos naturais renováveis são baratos e abundantes. Atualmente, na química fina, os terpenos são utilizados em fragrâncias, aromas e em fármacos pela funcionalização das olefinas para a obtenção de derivados oxigenados, produtos de elevado valor agregado, e portanto, comercialmente viáveis^(1,2). Alguns exemplos são o geraniol, apreciado na perfumaria e o taxol, um diterpeno funcionalizado, com atividade anticancerígena.

O mirceno, um monoterpene encontrado no extrato de louro, verbena e húpulo, possui três insaturações, sendo duas terminais e conjugadas, o que dificulta a

regiosseletividade⁽³⁾ podendo gerar um elevado número de produtos de hidroformilação, além de isômeros estruturais e produtos hidrogenados. Em contrapartida a facilidade de funcionalização da dupla ligação carbono-carbono representa uma importante rota para a obtenção de produtos oxigenados.

Na hidroformilação, os catalisadores de ródio e cobalto são mais comumente utilizados nos processos industriais, e portanto são bastante estudados^(2,4-8). Entre os sistemas alternativos os catalisadores de platina em presença de SnCl₂ são mais promissores, uma vez que, frequentemente levam a melhores regio- e estereosseletividades, apesar de catalisadores de ródio serem muito mais ativos. Recentemente descrevemos a hidroformilação de alguns monoterpeneos, tais como β-pineno, limoneno e canfeno⁽⁹⁾.

O objetivo do presente estudo foi desenvolver sistemas ativos e seletivos para a hidroformilação do mirceno visando obter novos aldeídos atrativos para a indústria de química fina.

Este trabalho descreve a hidroformilação do mirceno catalisada por sistemas de Pt(II)/Sn(II)/ligantes fosforados e Rh(I)/ligantes fosforados. Todos os sistemas estudados se mostraram ativos para a hidroformilação, promovendo entretanto, reações concorrentes. Os sistemas com ródio foram mais ativos e com platina/estanho mais seletivos. Os efeitos da composição do catalisador, da natureza dos ligantes fosforados, da temperatura e da pressão também foram estudados.

Experimental

Todos os reagentes químicos foram obtidos comercialmente. O mirceno foi purificado por destilação a 74°C e 30mmHg. O tolueno foi purificado sob refluxo com sódio e benzofenona por 6 horas, quando então, foi destilado sob nitrogênio. Sais metálicos e fosfinas foram utilizados como recebidos.

Para os sistemas com platina, as reações foram feitas em uma autoclave de aço inox, 30 mL, com uma camisa de vidro, onde foram colocados o complexo de platina (0,05mmol), o SnCl₂·2H₂O (0,05mmol), mirceno (3,75mmol), fosfina (0-0,20mmol) e tolueno (7,5mL) sob fluxo de N₂. A autoclave foi pressurizada a uma pressão total de 44-80 atm (CO/H₂ = 1/1) e colocada em banho de silicone (70-100°C), sob agitação magnética. Após 48 horas, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente e o excesso de CO/H₂ despressurizado lentamente. Para os sistemas com ródio, procedeu-se de maneira análoga, mas utilizando-se uma autoclave de 80 mL, termostalizada a 70°C, com uma pressão total de 44 atm. Os tempos de reação variaram entre 12 e 40 horas.

As soluções finais foram analisadas por CG (Schimadzu GC-17A, Carbowax 20) e CG-EM (Hewlett Packard MSD 5890/Series II, à 70 eV). Os produtos foram separados por coluna cromatográfica (sílica), sendo utilizados hexano e diclorometano como eluentes. Os produtos foram identificados por CG-EM, IV (Mattson FT IR 3000/Galaxy Series) e RMN de ¹H e ¹³C (Bruker CXP-400, tetrametilsilano).

Resultados e Discussão

As reações do mirceno (1) com CO e H₂ foram investigadas sendo utilizados sistemas catalíticos com a Pt/Sn e com o Rh. Os sistemas utilizando a Pt foram:

[Pt(PhCN)₂Cl₂]/SnCl₂·2H₂O com PPh₃ e difosfinas quelantes - Figura 1: 1,2-bis(difenilfosfino)etano (DPPE), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (DPPP) e 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB). Os sistemas utilizando o Rh foram: [Rh(CO)(PPh₃)₃]/PPh₃, [Rh(COD)OAc]₂/PPh₃, e [Rh₂μ(OAc)₂(COD)] com difosfinas: DPPE, DPPP, DPPB, 1,2-bis(difenilfosfinometil)benzeno (DPPMB), 2,2'-bis-((difenilfosfino)metil)-1-1'-bifenila (BISBI), 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno (XANTPHOS), BIPHOS, e tris-*o-tert*-butilfosfito (P(OPh)₃).

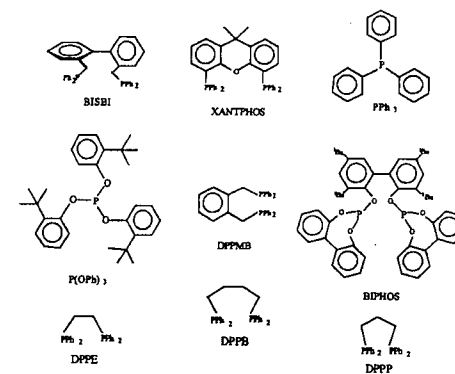
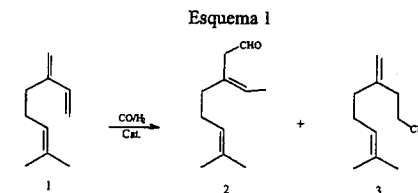
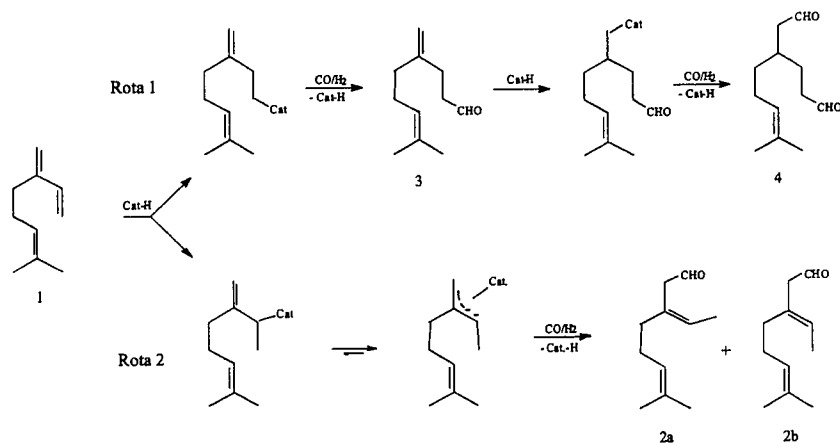


Figura 1 - Difosfinas quelantes

O tolueno foi utilizado como solvente. No Esquema 1 são mostrados os principais aldeídos obtidos na hidroformilação do mirceno.



Assim como esperado de um substrato com três insaturações, vários produtos foram detectados após a hidroformilação do mirceno. A principal reação que compete com a hidroformilação é a hidrogenação das duplas olefinas. A hidroformilação de substratos conjugados, assim como os possíveis mecanismos de reação têm sido estudados no meio acadêmico.⁽³⁾ O Esquema 2 mostra os principais aldeídos formados, assim como os possíveis intermediários. Pode-se observar que, nas condições de reação empregadas, a dupla ligação trissubstituída não reage ou se o faz, apenas resulta em produtos minoritários. De fato, os principais aldeídos, os isômeros *cis* e *trans* do produto ramificado,



Esquema 2

3-(1-etilideno)-7-metil-6-octenal, **2a** e **2b**, e o aldeído linear, 4-metileno-8-metil-7-nonenal, **3**, são resultados da hidrogenação das duplas olefinicas terminais.

O Esquema 2 mostra, também, que os produtos majoritários da reação provêm de duas possíveis rotas. Ambas iniciam-se previsivelmente pela coordenação do metal à dupla ligação menos substituída e diferem na direção da adição do hidreto metálico, resultando em alquil complexo linear ou ramificado.

A primeira rota envolve a formação do alquil complexo linear, levando ao aldeído linear, **3**. O aldeído insaturado, **3**, por sua vez, pode reagir através da posição menos

impedida da dupla ligação terminal formando o dialdeído **4**. A segunda rota possível passa pela formação de um alquil complexo intermediário ramificado, que se isomeriza no complexo π -alílico, que deve ser mais estável, uma vez que não foram detectados aldeídos ramificados provenientes do intermediário metal alquil ramificado. A carbonilação do complexo π -alílico pelo carbono menos impedido resulta em dois isômeros do aldeído ramificado, **2a** e **2b**.

Nas Tabelas 1 e 2 são mostrados os resultados obtidos na hidrogenação do mirceno com catalisadores de Pt e Rh, respectivamente. É interessante ressaltar que a

Tabela 1: Hidrogenação do mirceno catalisada pelo sistema [Pt(PhCN)Cl₂]/SnCl₂/ligantes fosforados

Exp.	Ligante	P/Pt	Temp. (°C)	P (atm)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)				S ₁ ^c (%)	S ₂ ^d (%)
						2(a/b)	3	Hid. ^a	Outros ^b		
1	PPh ₃	2	70	44	60	tr.	66	19	15	81	81
2	DPPE	2	70	44	28	tr.	18	62	20	38	47
3	DPPP	2	70	44	30	tr.	30	46	24	54	56
4	DPPB	2	70	44	27	tr.	35	51	14	49	71
5	PPh ₃	2	70	80	52	2	70	3	25	97	72
6	PPh ₃	4	70	80	15	tr.	52	3	45	97	54
7	PPh ₃	4	70	44	18	tr.	68	7	25	93	73
8	PPh ₃	4	100	44	83	tr.	49	26	25	74	66

Condições das reações: [Pt] = [SnCl₂] = 6,7mmol/L, Substrato/Pt = 75, tolueno, 48 horas.

^a Produtos de hidrogenação.

^b Outros aldeídos.

^c Seletividade para produtos de hidrogenação.

^d Regiosseletividade para aldeído 3 na hidrogenação.

Tabela 2: Hidrogenação do mirceno catalisada pelo sistema Rh/ligantes fosforados

Exp.	Catalis.	Ligante	P/Rh	T (h)	Conv. (%)	Distribuição dos produtos (%)					S ₃ ^c (%)	S ₄ ^d (%)
						2(a/b)	3	4	Hid. ^a	Outros ^b		
9	[Rh(CO)(PPh ₃) ₃]	PPh ₃	6	24	99	65 (46/54)	6	9	1	19	99	66
10	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	P(OPh) ₃	6	40	17	56 (48/52)	9	0	14	21	86	65
11	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	DPPE	2	24	94	64 (47/53)	8	1	2	25	98	65
12	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	DPPP	2	24	43	70 (51/49)	10	0	1	18	99	71
13	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	DPPB	2	24	74	57 (51/49)	28	2	2	11	98	58
14	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	DPPMB	2	24	62	42 (58/42)	42	1	2	12	98	43
15	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	BISBI	2	24	99	68 (44/56)	15	1	1	14	99	69
16	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	XANTPHOS	2	24	62	26 (47/53)	55	3	3	13	97	27
17	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	BIPHOS	2	17	99	60 (42/48)	2	18	5	15	95	63
18	[Rh ⁺ (OMe)(COD)] ₂	BISBI	6	24	96	67 (44/56)	14	0	1	18	99	68
19 ^e	[Rh(CO)(PPh ₃) ₃]	PPh ₃	6	24	99	59 (44/56)	1	11	1	28	99	60
20 ^f	[Rh(COD)OAc] ₂	PPh ₃	6	12	100	81 (42/58)	16	0	1	2	99	82
21 ^g	[Rh(COD)OAc] ₂	PPh ₃	6	13	100	79 (43/57)	2	0	2	17	98	81
22 ^h	[Rh(COD)OAc] ₂	PPh ₃	6	24	100	61 (43/57)	0	0	8	31	93	66

Condições da reação: [Rh] = 1,7mmol/L, Substrato/Rh = 200, tolueno, 44atm(CO/H₂=1), 70°C.

^a Produtos de hidrogenação.

^b Outros Aldeídos.

^c Seletividade para produtos de hidrogenação.

^d Regiosseletividade para aldeídos 2 na hidrogenação.

^e Substrato/Rh = 50.

^f Pressão a 8,0 MPa.

^g Pressão a 8,0 MPa; Temperatura a 85°C.

^h Temperatura a 100°C.

regiosseletividade da hidrogenação foi distinta para estes sistemas. Com a maioria dos complexos de ródio, os aldeídos **2a** e **2b** foram formados preferencialmente, enquanto para os sistemas de platina, **3** foi um produto predominante, sendo que os aldeídos ramificados **2**, foram detectados apenas como traços.

O impedimento estérico ao redor da platina, devido à presença de ligantes volumosos: SnCl₂ e os fosforados, favorece a adição anti-Markovnikov de hidreto metálico (Esquema 2, rota 1). Isto resulta no intermediário alquil metálico linear, menos impedido estericamente, levando à formação do aldeído linear. O efeito do ligante (Tabela 1, exp. 1 a 4), mostrou-se bastante importante e a PPh₃ se destacou como ligante mais eficiente. A regiosseletividade para aldeído **3** de 81% foi alcançada na conversão do mirceno de 60%, sendo que a quimiosseletividade da hidrogenação (vs. hidrogenação) foi de 81%, e os aldeídos **2** não foram detectados. Além do aldeído principal, apenas dois aldeídos minoritários foram observados. Ambos apresentaram espectros de massas diferentes dos aldeídos **2**, porém com picos moleculares de m/z = 166. Suas estruturas estão sendo elucidadas por espectroscopia de RMN e provavelmente são aldeídos resultantes da isomerização da dupla ligação terminal do aldeído **3**. Neste caso a regiosseletividade da hidrogenação atinge valores ainda mais altos do que os

apresentados na Tabela 1. Visando melhorar o rendimento, foram alteradas as condições reacionais. A 100°C (exp. 8), a conversão superou 80%, apesar da regiosseletividade ter sido apenas mediana (74%). Sob pressões mais elevadas (80 atm, exp.5-6), atingiu-se uma quimiosseletividade para os aldeídos de 97% e conversão de 52% em 48 horas de reação. A adição de ligantes bidentados (exp. 2, 3 e 4) favorece a hidrogenação do substrato e diminui sensivelmente a atividade e a quimiosseletividade do catalisador, obtendo-se aproximadamente 30% de conversão. Pelos dados da Tabela 1 observamos que o aumento da concentração de PPh₃ (exp. 1 vs. 7) eleva a seletividade, porém diminui a rapidez da reação, enquanto o aumento da temperatura e da pressão resultam num efeito inverso.

Os sistemas contendo ródio, por sua vez, na sua grande maioria levam a formação predominante dos aldeídos ramificados, **2a** e **2b**, via adição Markovnikov de hidreto metálico (Esquema 2, rota 2). A natureza dos ligantes tem grande influência na atividade e regiosseletividade do catalisador. A PPh₃ (Tabela 2, exp. 20-21) promoveu seletividade de 80% para **2**, a DPPP (exp. 12) de 70%, a BISBI (exp. 15) de 68%, a DPPE (exp. 11) de 64% e a BIPHOS (exp. 17), de 60%. Entretanto, para os ligantes XANTPHOS e DPPMB (exp. 14 e 16), observou-se maior proporção dos produtos provenientes do alquil complexo

linear (55% e 42%). Isto se deve, provavelmente, à rigidez de seus anéis quelatos e ao grande impedimento estérico gerado por eles.

Foi relatado que o catalisador RhP(OPh)₃ é muito mais ativo que o clássico [RhH(CO)(PPh₃)₃] na hidroformilação de olefinas substituídas^[10]. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o sistema com este ligante foi menos ativo na hidroformilação do mirceno nas condições utilizadas (conv. 17%, exp. 10) em comparação com os outros. Uma explicação razoável é que o catalisador não é ativo na hidroformilação de dienos conjugados por causa da formação de um intermediário alílico inerte à inserção de CO. Esta baixa atividade do catalisador RhP(OPh)₃ na hidroformilação dos dienos não foi descrita previamente e merece uma investigação mais detalhada.

A hidroformilação de dienos conjugados é mais lenta que a de olefinas simples. Por este motivo, foram empregadas relações molares substrato/catalisador de 200. Em 24 horas apenas alguns catalisadores apresentaram conversão completa. Os sistemas mais ativos foram os contendo ligantes PPh₃, BIPHOS, BISBI e DPPE (exp. 20, 17, 18 e 11), sendo que o sistema com PPh₃ apresentou conversão completa em apenas 12 horas de reação.

Conclusões

O mirceno foi hidroformilado em sistemas catalíticos de Pt/Sn e Rh resultando em vários aldeídos inéditos. A atividade, quimo- e regioseletividade dependem fortemente da natureza do catalisador. Os catalisadores de ródio, como esperado, mostraram-se mais ativos. A regioseletividade dos sistemas de Rh é influenciada pela natureza do ligante, entretanto, a maioria leva à formação de uma mistura de aldeídos ramificados e lineares. O melhor resultado foi obtido com o ligante PPh₃.

Os sistemas de Pt/Sn, por sua vez, têm como principal vantagem a melhor regioseletividade da hidroformilação. Os sistemas de Pt/Sn/PPh₃ permitem obter principalmente o aldeído linear e seus isômeros. Ligantes fosforados bidentados diminuem significativamente a atividade catalítica deste sistema.

Agradecimentos

CNPq, PADCT II e FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985.
2. A. J. Chalk in *Catalysis of Organic Reactions*, P. N. Rylander, H. Greenfield, R.L. Augustine Eds, Marcel Dekker, New York, 1988, Vol. 22, 43.
3. Y. Ohgomi, N. Susuki, N. Sumitani, *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **1998**, *133*, 289.
4. C. K. Brown, G. Wilkinson, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *22*, 1725.
5. I. Ciprés, Ph. Kalck, D. C. Park, F. Serein-spirau, *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 399.
6. S. Sirol, Ph. Kalk, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1129.
7. E. N. dos Santos, C. U. Pittman Jr., H. Toghiani, *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 51.
8. J. Hagen, K. Bruns, Henkel, Patent DE 2849742, 1980.
9. E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos, R. Augusti, A. O. Dias, C. M. Foca, *J. Mol. Catal.* **2000**, *152*, 15.
10. A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, F. van den Aardweg, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Commun.* **1991**, 1096.



Seletividade em Monoésteres no Processo Catalítico de Esterificação da Sacarose em Meio Aquoso

Claudia F. Braga, Cesar Augusto Moraes de Abreu, Nelson Medeiros de Lima Filho, Yves Queneau, Gerard Descotes, J. Gagnaire.

^{*} Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, 50740-521 Recife, PE, Brazil.

^{**} Unité Mixte de Sucochimie CNRS - Béghin-Say (UMR143), B.P. 2132, 69603 Villeurbanne Cedex, France.

Resumo - Abstract

Desenvolveu-se o processo de esterificação da sacarose em presença de um catalisador homogêneo procurando direcionar a reação para a formação de monoésteres de sacarose. Estes produtos têm propriedades tensoativas, emulsificantes e são biodegradáveis. Processou-se a esterificação da sacarose com cloreto de octanoila (RCOCl) em um reator descontínuo, em presença do catalisador dimetilaminopiridina (DMAP). Os ensaios foram realizados em intervalo de tempo de 0 minutos a 80 minutos; com variação de temperatura de 15°C a 30°C; à pressão atmosférica; em meio aquoso alcalino, mantendo-se o pH=10. Obteve-se conversão do reagente graxo, cloreto de octanoila, de 11% a 84%, com rendimento em monoésteres primários de 9% a 67% e monoésteres secundários de 1,3% a 17%. Energias de ativação em ordem de grandeza de 38 kcal/mol a 72 kcal/mol caracterizaram as etapas do processo, dentre elas a etapa de formação do complexo DMAP/RCOCl (38,86 kcal/mol). O aumento do rendimento em monoésteres primários, pela elevação da temperatura, provoca um aumento da velocidade da reação direta e da conversão de monoésteres secundários a monoésteres primários, quantificando uma seletividade em favor dos isômeros primários na seguinte seqüência de posições: 6>1'>6'.

The sucrose esterification process in presence of a homogeneous catalyst was developed focussing on directing the reaction to the esters weakly substituted formation. Esterification of sucrose was processed with octanoyl chloride in a discontinuous reactor, in presence of 4-dimethylaminopyridine catalyst. Operating the process in an interval ranging from 0 minutes to 80 minutes, temperature from 15°C to 30°C, in pH=10 and the atmospheric pressure. It was found conversion levels: octanoyl chloride of 11-84%, primary monoester production of 9-67%, secondary monoesters of 1.3-17%. Activation energies ranging from 38 kcal/mol to 72 kcal/mol had characterized the stages of the process, amongst them the stage of formation of the DMAP/RCOCl complex (38.86 kcal/mol). The increasing in primary monoesters yield due to the rising up of the temperature, leads to an increase in the speed of the direct reaction as well as in the speed of secondary monoester conversion the primary monoesters, quantifying a selectivity on behalf of primary isomers in the following positions sequence: 6>1'>6'.

Introdução

Os sacarídeos são detentores de grande variedade funcional, o que permite a formação de diversas estruturas químicas. Estes aspectos somados as suas disponibilidades a partir de fontes vegetais agrícolas, os qualificam como produtos possuidores de grande potencial de valorização. Dotados de um grande número de grupos hidroxilas livres, suas reações com ácidos orgânicos permitem a produção de ésteres de açúcares com um ou mais de seus grupos acila. Os ésteres de açúcares têm sido encontrado naturalmente em plantas e

vêm sendo produzidos comercialmente para a indústria de alimentos e como tensoativos¹.

Abordando as peculiaridades relativas à reatividade das soluções aquosas de sacarose, empreendeu-se, no presente trabalho, o desenvolvimento do processo de esterificação da sacarose em presença de um catalisador homogêneo (dimetilaminopiridina) procurando direcionar a reação para a formação de monoésteres de sacarose. A tendência natural de uma reação entre um substrato hidrófobo e uma solução aquosa de sacarídeo é aumentar a polissubstituição na proporção do crescimento da concentração do carboidrato. A utilização do catalisador

permite limitar as hidrólises concorrentes e os derivados com menor grau de substituição podem ser obtidos a partir de soluções mais diluídas. A acilação da sacarose pelo cloreto de octanoila está representada na figura 1.

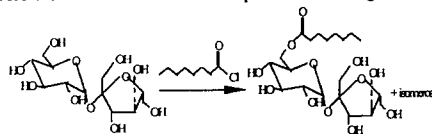


Figura 1 – Reação esquemática da Esterificação da Sacarose.

Tendo-se observado a evolução do processo de esterificação através da análise quantitativa dos meios reacionais, constatou-se modificações dependentes dos parâmetros racionais. Na perspectiva de valorização dos ésteres monossustituídos, empreendeu-se uma avaliação cinética das reações com a descrição do comportamento dos reagentes e dos produtos.

Aplicou-se uma modelagem cinética das etapas do processo reativo, com base em uma proposta mecanística, procurando quantificar as velocidades de formação dos ésteres e de suas interconversões por migração intramolecular.

Experimental

As reações de esterificação da sacarose em meio aquoso foram processadas em reator descontínuo, constituído de um balão de vidro sob agitação, com controle de temperatura e de pH. Os reagentes (sacarose, VETEC; cloreto de Octanoila, 99%-Aldrich; dimetilaminopiridina, 99%-Aldrich) foram utilizados como recebidos. Os solventes utilizados (diclorometano, metanol, acetona, acetato de etila, acetonitrila, butanol, hexano, etanol, tolueno) foram de fabricação VETEC. Alguns solventes foram submetidos a destilação complementar.

Foram realizadas experimentos a partir de uma solução de sacarose a 10% catalisada por dimetilaminopiridina (DMAP), a fim de promover uma maior formação de ésteres monossustituídos². Esta reação conduziu a uma minimização das interações hidrófobas, reduzindo as polissustituições.

A uma solução de sacarose SuOH 10% (13,4 g de sacarose, 39 mmol, 10 eq., 120 g de água) foi adicionado o DMAP (48 mg, 0,4 mmol, 0,1 eq), em seguida fez-se a adição do cloreto de octanoila (RCOCl) (0,7 mL, 4 mmol, 1 eq.) a uma taxa de 0,1 mL/min. As variações de pH do meio foram controladas manualmente com adição de NaOH (8N), a fim de mantê-lo em 10. Após a estabilização do pH, o meio reacional foi neutralizado adicionando-se ácido clorídrico². Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas de operação (30°C, 20°C, 15°C).

Testes complementares foram efetuados na ausência do catalisador DMAP.

As amostras tomadas em intervalos regulares de tempo foram analisadas por cromatografia líquida de alta performance, (HPLC) com detecção a índice de refração, utilizando a seguintes coluna cromatográficas: NH2-NUCLEOSIL (Touzart & Matignon, 18614255H); Nucleosil C₈ (Touzart & Matignon, 18602255); DIOL (CG 041-22-01) e o acetonitrila/água 90:10 e 80:10.

Resultados e Discussão

Os resultados experimentais em termo da seletividade em monoésteres primários e influência da temperatura de reação são apresentados nas figuras 2, 3 e 4.

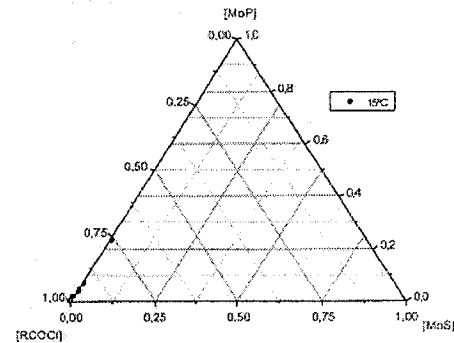


Figura 2 – Influência da Temperatura sobre a Seletividade em Monoésteres na Esterificação Catalítica da Sacarose. Condições operacionais: [SuOH]/[RCOCl]=10/1; T=15°C; [RCOCl]/[DMAP]=10/1; pH=10; P=1atm.

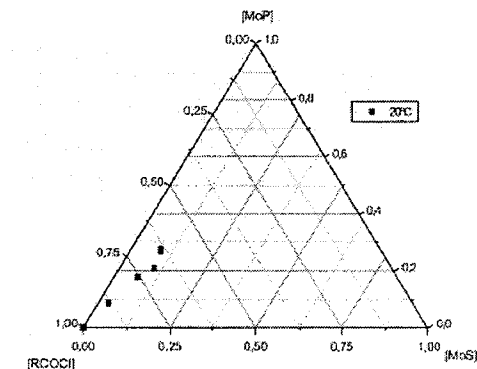


Figura 3 – Influência da Temperatura sobre a Seletividade em Monoésteres na Esterificação Catalítica da Sacarose. Condições operacionais: [SuOH]/[RCOCl]=10/1; T=20°C; [RCOCl]/[DMAP]=10/1; pH=10; P=1atm.

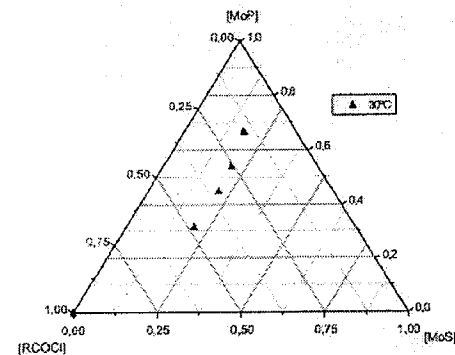


Figura 4. Influência da Temperatura sobre a Seletividade em Monoésteres na Esterificação Catalítica da Sacarose. Condições operacionais: [SuOH]/[RCOCl]=10/1; T=30°C; [RCOCl]/[DMAP]=10/1; pH=10; P=1atm.

Elevados teores de sacarose em meio aquoso justificam a aproximada constância de sua concentração no meio de reação. Seletividades entre os monoésteres estão ressaltadas na figura 5a e 5b.

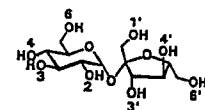


Figura 5a. Estrutura Molecular da Sacarose

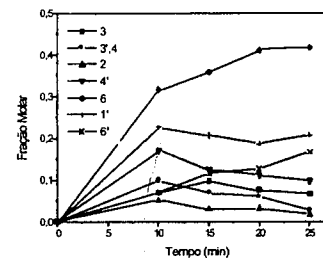
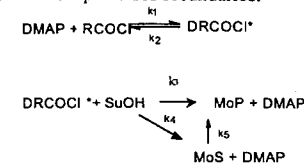


Figura 5b Distribuição molar dos monoésteres e representação estrutural da sacarose.

A seletividade em monoésteres primários foi mais acentuada à temperatura de 15°C, no entanto, nesta temperatura o rendimento total em monoésteres foi de apenas 11%. Com o aumento da temperatura, há uma considerável perda na seletividade em monoésteres primários, devido a uma certa elevação da concentração em monoésteres secundários favorecida pela maior conversão da sacarose.

Procurou-se representar os resultados em relação a formação do intermediário reacional DRCOCl*. Este complexo é formado entre o cloreto de octanoila (RCOCl) e o catalisador (DMAP), permitindo a interação com a sacarose. Os ésteres produzidos podem ser primários e secundários, com predominância de primários devido a interconversão a partir dos secundários.



As etapas de hidrólise do cloreto de octanoila, interações entre os ésteres e as reações com a água, não foram consideradas. Devido a relação sacarose/RCOCl = 10/1, considera-se a concentração de sacarose aproximadamente constante durante a reação.

Os balanços de massa dos monoésteres primários e secundários e do cloreto de octanoila, incluindo leis cinéticas de primeira ordem para estes componentes, permitem formular as equações do modelo.

$$\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = -k_1 [\text{RCOCl}][\text{DMAP}] + k_2 [\text{DRCOCl}^*] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{MoP}]}{dt} = k_3 [\text{SuOH}][\text{DRCOCl}^*] + k_5 [\text{MoS}][\text{DMAP}] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{MoS}]}{dt} = k_4 [\text{SuOH}][\text{DRCOCl}^*] - k_5 [\text{MoS}][\text{DMAP}] \quad (3)$$

A condição de estado quase-estacionário aplicada ao intermediário DRCOCl*, associada dos componentes cloreto de octanoila, monoésteres primários e monoésteres secundários permitem as equações de balanço formulação do modelo cinético em termos de concentrações observáveis experimentalmente equações 4, 5, 6:

$$\frac{d[\text{MoP}]}{dt} = k_5 [\text{DMAP}]_0 [\text{MoS}] + (k_3 [\text{SuOH}] - k_5 [\text{MoS}]) \times \left(\frac{k_1 [\text{DMAP}]_0 [\text{RCOCl}]}{k_1 [\text{RCOCl}] + k_2 + (k_3 + k_4) [\text{SuOH}]} \right) \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{MoS}]}{dt} = -k_5 [\text{DMAP}]_0 [\text{MoS}] + (k_4 [\text{SuOH}] + k_5 [\text{MoS}]) \times \left(\frac{k_1 [\text{DMAP}]_0 [\text{RCOCl}]}{k_1 [\text{RCOCl}] + k_2 + (k_3 + k_4) [\text{SuOH}]} \right) \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{RCOCl}]}{dt} = -k_1[\text{DMAP}]_0[\text{RCOCl}] + (k_1[\text{RCOCl}] + k_2) \left(\frac{k_1[\text{DMAP}]_0[\text{RCOCl}]}{k_1[\text{RCOCl}] + k_2 + (k_3 + k_4)[\text{SuOH}]} \right) \quad (6)$$

O sistema de equações diferenciais 4, 5, 6 é resolvido numericamente por um método de integração do tipo Runge Kutta de 4ª ordem, seguido da aplicação de um método de otimização Box³, procurando-se minimizar a função objetiva entre os valores experimentais e calculados das concentrações dos componentes da reação.

As constantes de velocidade das etapas do processo quantificadas são mostradas na tabela 1 para as três temperaturas estudadas.

Tabela 1. Constantes de Velocidade da Reação de Esterificação da Sacarose na Presença de DMPA.

T (°C)	Constante de Velocidade (min ⁻¹)				
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅
15	0,76	0,0002	0,13	0,017	0,014
30	5,84	0,0013	0,93	0,35	0,120
30	24,15	0,171	9,85	9,292	1,672

As figuras de 6 a 11 ilustram comparações entre os valores teóricos e experimentais para as famílias dos produtos MoP, MoS e do reagente ROCCI na temperatura considerada, indicando bom ajuste do modelo proposto quantificando-se desvios médios da ordem de 10⁻².

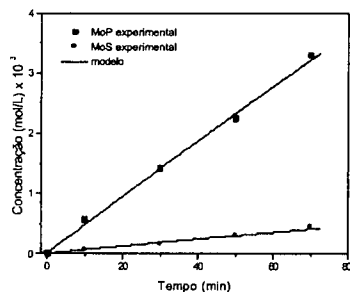


Figura 6. Comparação entre as Concentrações Experimentais e Calculadas a partir do Modelo Cinético. Produção de Monoésteres de Sacarose. [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=15°C; pH=10; P=1atm.

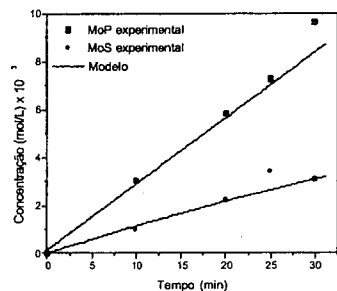


Figura 7. Comparação entre as Concentrações Experimentais e Calculadas a partir do Modelo Cinético. Produção de Ésteres de Sacarose. [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=20°C; pH=10; P=1atm.

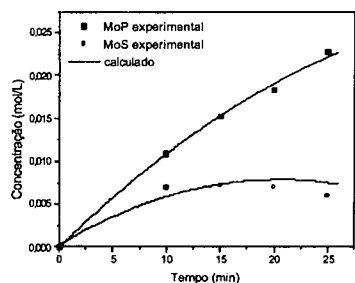


Figura 8. Comparação entre as Concentrações Experimentais e Calculadas a partir do Modelo Cinético. Produção de Ésteres de Sacarose. [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=30°C; pH=10; P=1atm.

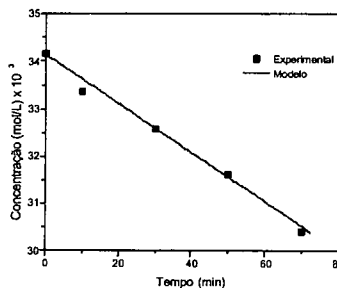


Figura 9. Comparação entre as Concentrações Experimentais e Calculadas a partir do Modelo Cinético. Consumo de Cloreto de Octanoila. [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=15°C; pH=10; P=1atm.

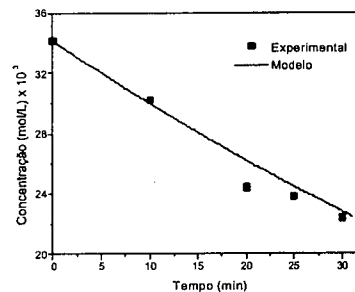


Figura 10. Comparação entre as Concentrações Experimentais e Calculadas a partir do Modelo Cinético. Consumo de Cloreto de Octanoila. [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=20°C; pH=10; P=1atm.

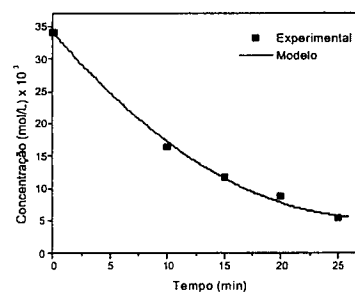


Figura 11. Comparação entre as Concentrações Experimentais e Calculadas a partir do Modelo Cinético. Consumo de Cloreto de Octanoila. [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=30°C; pH=10; P=1atm.

A temperatura de operação teve um papel importante sobre a seletividade interna na mistura de monoésteres de sacarose. Nas tabelas 3, 4 e 5 estão relacionadas as concentrações molares dos monoésteres segundo seus isômeros de posição, nas temperaturas de reação.

Tabela 2. Esterificação Catalítica da Sacarose em Meio Aquoso. Isômeros de Monoésteres; [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=15°C; pH=10; P=1atm.

t (min)	[MoP] (mol/L)			[MoS] (mol/L)			[RCOCl] (mol/L)
	6	1'	6'	3	3', 4	2	4'
0	0	0	0	0	0	0	34,17
10	0,25	0,2	0,12	0,07	0	0	33,35
30	0,68	0,42	0,33	0,05	0	0,09	32,57
50	1,22	0,34	0,68	0,21	0	0	31,63
70	1,88	0,57	0,87	0,44	0	0	30,42

Tabela 3. Esterificação Catalítica da Sacarose em Meio Aquoso. Isômeros de Monoésteres; [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=20°C; pH=10; P=1atm.

t (min)	[MoP] (mol/L)			[MoS] (mol/L)			[RCOCl] (mol/L)
	6	1'	6'	3	3', 4	2	4'
0	0	0	0	0	0	0	34,17
10	1,41	1,21	0,4	0,2	0,2	0,08	30,2
20	2,8	2,0	1,02	0,7	0,4	0,2	24,44
25	4,0	2,0	1,25	1,0	0,6	0,41	23,82
30	5,4	2,2	2,02	0,68	0,76	0,5	22,41

Tabela 4. Esterificação Catalítica da Sacarose em Meio Aquoso. Isômeros de Monoésteres; [SuOH]/[RCOCl]; [RCOCl]/[DMAP] = 10/1; T=30°C; pH=10; P=1atm.

t (min)	[MoP] (mol/L)			[MoS] (mol/L)			[RCOCl] (mol/L)
	6	1'	6'	3	3', 4	2	4'
0	0	0	0	0	0	0	34,17
10	5,6	4,0	1,25	1,24	1,75	0,9	16,8
15	8,0	4,6	2,6	2,16	1,56	0,65	12,5
20	10,4	4,7	3,2	1,9	1,5	0,78	8,74
25	12,0	5,98	4,8	1,92	0,77	0,52	2,8

A formação dos monoésteres primários favorecida com o aumento da temperatura, pela reação direta e pela conversão de monoésteres secundários a monoésteres primários, observa-se uma seletividade em favor dos isômeros primários na seguinte sequência de posições: 6>1>6'. A distribuição da regioseletividade em isômeros secundários, a temperatura de operação de 30°C, teve a seguinte sequência: 4'>3>3',4>2, como mostra a figura 12.

Conclusões

O modelo cinético proposto, considerando estado estacionário complexo catalisador-cloreto de octanoila. Se ajustou aos resultados experimentais obtendo-se uma função objetiva de ordem 10⁻², proporcionando a quantificação das constantes de velocidade das etapas reacionais.

A seletividade em monoésteres primários, foi mais acentuada a temperatura de 15°C, no entanto com rendimento global de apenas 11%. O aumento da temperatura acarreta em uma considerável perda na seletividade em monoésteres primários, devido a uma certa elevação da concentração em monoésteres secundários favorecida pelo aumento da conversão da sacarose. O aumento do rendimento em monoésteres primários, pela elevação da temperatura, provoca um aumento de velocidade da reação direta e da velocidade

de conversão de monoésteres secundários a monoésteres primários. Com isto, foi quantificado uma seletividade em favor dos isômeros primários na seguinte sequência de posições: 6>1>6'.

Esterificações catalíticas com DMAP da sacarose em meio aquoso proporcionaram formação seletiva de monoésteres entre 15°C e 30°C.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida a Mestrada Claudia Figueiredo Braga e ao intercâmbio CAPES-COFECUB.

Referências Bibliográficas

1. H. Schiweck; K. Rapp and M. Vogel: *Chemistry and Industry*, 228 (1988).
2. I. R. Vlahov; P. I. Vlahova: *J. Carbohydr. Chem.*, 16(1), 1 (1997).

3. T. Kosaka, T. Yamada: *Acs Symp.*, 41, 84(1977).
4. S. Thévenet: *Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France* (1997).
5. P. Box: *Computer Journal*, 8,42(1969).
6. H. J. Bart, W. Kaltenbrunner, H. Landschutzerinter: *J. Chem. Kinetics*, 28 (9), 649(1995).
7. J. Giacometti, M. Wolf, Z. Gomzi, C. Milin: *React. Kint. Catal. Lett.*, 59,Nº2, 235(1996).



Estudo do Potencial Catalítico de Complexos de Ródio com Aminoácidos

Marisa Tsao*¹, Renato Najjar², Roberto Fernando de Souza³

¹ Departamento de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologia, Centro Universitário La Salle, Av. Victor Barreto, 2288, Canoas, RS, Brasil. CEP 92010-000.

² Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900.

³ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brasil. CEP: 91501-970

e-mail: tsao@uol.com.br

Resumo - Abstract

Neste estudo, foram sintetizados complexos de ródio (II) utilizando aminoácidos N-bloqueados. A atividade catalítica dos compostos sintetizados: $[\text{Rh}_2(\text{Boc-Gly})_4](\text{I})$, $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4](\text{II})$, $[\text{Rh}_2(\text{Boc-D-Phe})_4](\text{III})$, $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Val})_4](\text{IV})$ and $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Leu})_4](\text{V})$ foi testada em reações de hidrogenação. Os resultados foram expressos na forma de conversão de substrato em função do tempo, número de rotação, frequência de rotação e curvas de distribuição de produtos X conversão (TT x TTG). O complexo (I) apresentou uma atividade catalítica semelhante ao do acetato de ródio (II), que foi usado como composto de referência. Os outros compostos exibiram comportamento catalítico superior ao do acetato de ródio (II) nas reações de hidrogenação do 1-hexeno.

In this study, rhodium complexes were obtained using N-protected amino acids as ligands. The synthesized compounds: $[\text{Rh}_2(\text{Boc-Gly})_4](\text{I})$, $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4](\text{II})$, $[\text{Rh}_2(\text{Boc-D-Phe})_4](\text{III})$, $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Val})_4](\text{IV})$ and $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Leu})_4](\text{V})$ were tested in catalytic hydrogenation reactions. The catalytic results were expressed in terms of substrate conversion, turnover number, turnover frequency and TT x TTG curves. The complex (I) presented catalytic activity similar to the rhodium (II) acetate, that was used as reference complex. The other compounds exhibited improved catalytic behavior compared to rhodium (II) acetate in hydrogenation reactions using 1-hexene as substrate.

Introdução

Carboxilatos de ródio (II) têm despertado grande interesse na área da pesquisa, desde a descoberta em 1972, feita por Bear e colaboradores¹ das propriedades antitumorais destes compostos. Tais complexos encontraram grande diversidade de aplicações práticas, das quais podemos citar atividade carcinostática sobre tumor ascite de Ehrlich e leucemia linfóide L1210²⁻⁴, assim como a atividade catalítica apresentada em reações de hidrogenação⁵ e ciclopropanação de olefinas⁶⁻⁷, características que têm impulsionado as pesquisas mais recentes⁸⁻¹⁰.

Neste estudo, foi sintetizada uma série de compostos de ródio (II), utilizando os seguintes aminoácidos como ligantes: Boc-glicina, Boc-L-alanina, Boc-L-valina, Boc-L-leucina e Boc-D-fenilalanina (onde Boc é o grupamento

tert-butoxicarbonil). O bloqueio do grupamento amino foi realizado para diminuir a basicidade deste grupamento e direcionar a coordenação do aminoácido aos átomos de ródio através dos dois oxigênios da carboxila.

O potencial catalítico destes complexos foi avaliado em reações de hidrogenação do 1-hexeno, ciclohexeno e α -fenilacrilato de metila, utilizado como substrato pró-quiral. Foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros reacionais (solvente, temperatura e natureza do substrato) sobre o desempenho dos sistemas. Os resultados obtidos são descritos através variação da conversão, do número de rotação (NR) e da frequência de rotação (FR), em função do tempo, assim como curvas de correlação entre a taxa de transformação individual (TT) e taxa de transformação global (TTG), ou seja, curvas de distribuição de produtos X conversão..

Parte Experimental

Os complexos de ródio foram sintetizados a partir do $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (Fluka AG) sem tratamento prévio. O bloqueio do grupamento amino do aminoácido foi realizada de acordo com métodos descritos na literatura, através da reação do respectivo aminoácido com o reagente protetor di-*tert*-butildicarbonato, 97% (Aldrich)¹¹⁻¹³. Os solventes e olefinas utilizadas nos testes catalíticos, com exceção do α -fenilacrilato de metila (preparado conforme método da literatura¹⁴), foram previamente tratados com agentes dessecantes específicos, destilados sob atmosfera inerte de argônio e armazenados em tubos de Schlenk.

2.1. Síntese dos complexos de ródio (II) com aminoácidos *N*-protegidos

Preparou-se uma solução de 500 mg de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (1,90 mmols) em 100 mL de etanol absoluto. A esta adicionou-se uma solução contendo 5,70 mmols de aminoácido *N* bloqueado em aproximadamente 50 mL de água destilada. A mistura das duas soluções foi então levada ao refluxo sob atmosfera inerte por aproximadamente 60 minutos. A solução obtida foi filtrada por papel filtro a fim de remover resíduos de ródio metálico formado e os solvente foi removido sob pressão reduzida. O produto verde bruto foi redissolvido em acetato de etila e eluído através de uma coluna de Alumina 90, para purificação, utilizando como eluente uma mistura de 1:1 de acetato de etila e metanol. A fração contendo o produto foi recolhida e o solvente retirado, obtendo-se o produto final purificado.

Rendimentos: $[Rh_2(Boc-Gly)_4]$: 111 mg, 13%; $[Rh_2(Boc-L-Ala)_4]$: 191 mg, 21%; $[Rh_2(Boc-L-Val)_4]$: 336 mg, 33%; $[Rh_2(Boc-L-Leu)_4]$: 321 mg, 30% e $[Rh_2(Boc-D-Phe)_4]$: 312 mg, 26%.

2.2. Acetato de ródio (II)

A preparação deste composto seguiu o método descrito na literatura¹⁵. Rend.: 0,665g (80 %).

2.3. Aduto $[Rh_2(O_2CCH_3)_4](PPH_3)_2$

Foi preparado de acordo com método descrito na literatura¹⁶. Rend.: 203 mg (93%).

2.4. Testes Catalíticos

Em um experimento típico foi adicionado a um reator de aço inoxidável, com capacidade interna de 100 mL, dotado de dupla camisa e isolamento interno de vidro, previamente purgado com argônio, a solução de complexo de ródio em um determinado volume de solvente e do substrato, com auxílio de seringas (todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte com o uso de tubos Schlenk). O reator foi então fechado e purgado três vezes com hidrogênio ultra-puro e então carregado com uma pressão de 16 atmosferas de H_2 . Ligou-se a agitação magnética, sendo a temperatura da reação controlada através de um banho termostático. Acompanhou-se a

variação da pressão de hidrogênio em função do tempo de reação. As reações foram conduzidas de duas maneiras: as de retirada única (RU) ou por retirada de alíquotas (Raliq).

2.4. Análise dos Produtos Reacionais

Os produtos obtidos nas reações de hidrogenação do 1-hexeno, ciclohexeno e α -fenilacrilato de metila foram analisados por cromatografia em fase gasosa, em cromatógrafos HP 5890 ou Varian Star 3400 CX, empregando colunas capilares:

a) LM-1 (polidimetilsiloxano), de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 μ m de espessura de filme, nos sistemas com 1-hexeno/*i*-PrOH, ciclohexeno/EtOH e α -FAM/EtOH;

b) LM-100 (polietileno glicol) de 50m de comprimento, 0,25 mm de d. i. e 0,25 μ m de espessura de filme, DB-1 (RSL⁵⁰-polidimetilsiloxano) de 30m de comprimento, 0,25 mm de d. i. e 0,25 μ m de espessura de filme, no sistema 2/3-hexeno/*i*-PrOH;

c) OV 1710 (2,3-metil-3-pentil- β -ciclodextrina, quiral) de 30m de comprimento, 0,25 mm de d. i. e 0,25 μ m de espessura de filme, na separação dos enantiômeros produzidos na reação do α -FAM/EtOH.

Todos os produtos foram identificados por co-injeção de padrões autênticos e quantificados pelo método do padrão externo (2,3-dimetil-1-buteno).

Os resultados obtidos nos testes catalíticos são expressos em termos de conversão de substrato e seletividade do sistema em hexano, quando da hidrogenação do 1-hexeno:

$$C = \frac{[\text{olefina}]_i}{[\text{olefina}]_o} = \frac{A(\text{olefina})_i}{\Sigma A(\text{olefina} + P)} \times 100\% \quad (1)$$

C: conversão do substrato;

[olefina]_i, [olefina]_o: concentrações do substrato olefina final (no tempo t) e inicial, respectivamente;

A(olefina): área (cromatográfica) do substrato olefinico no tempo t;

A(olefina + P): áreas (cromatográficas) do substrato olefinico e produtos (P).

$$S_A = \frac{[P_A]}{[P]} = \frac{A(P_A)}{\Sigma A(P)} \times 100\% \quad (2)$$

$\Sigma [P]$, $\Sigma A(P)$

S_A : seletividade no produto A;

[P_A], A(P_A): concentração e área (cromatográfica) do produto A, respectivamente;

[P], A(P): concentração e área (cromatográfica) de todos os produtos, respectivamente.

Os resultados das reações de hidrogenação do 1-hexeno catalisadas pelos complexos $[Rh_2(\text{acetato})_4]$, $[Rh_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$ e $[Rh_2(\text{Boc-D-Phe})_4]$ também foram expressos na forma de curvas TT x TTG, que representam a distribuição de produtos em função da conversão do substrato e que forneceram algumas informações quanto ao caminho seguido pelo sistema catalítico em estudo.

$$TTG = \frac{[\text{hex-1}]_o - [\text{hex-1}]_i}{[\text{hex-1}]_o} \times 100\% \quad (3)$$

$$TT_p = S_p \times TTG = \frac{[P]}{[\text{hex-1}]_o} \times 100\% \quad (4)$$

TTG: a taxa de transformação global ou conversão em relação ao 1-hexeno;

[hex-1]_o, [hex-1]_i: concentração inicial e final de 1-hexeno, respectivamente;

TT_p: taxa de transformação do 1-hexeno no produto P;

S_p: seletividade da reação no produto P;

[P]: concentração do produto P, no tempo t

Tabela 1: Resultados de conversão dos testes catalíticos, utilizando os seguintes complexos: $[Rh_2(\text{BocGly})_4]$ (I), $[Rh_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$ (II), $[Rh_2(\text{Boc-D-Phe})_4]$ (III), $[Rh_2(\text{Boc-L-Val})_4]$ (IV), $[Rh_2(\text{Boc-L-Leu})_4]$ (V) e $[Rh_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (VI).

N	Complexo	Substrato	Solvente	T	t	C	S
01	I	ciclohexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	10	
02	I	ciclohexeno	EtOH	40	60	31	
03	I	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	35	38	78
04	I	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	51	
05	I	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	90	57	75
06	II	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	79	
07	II	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	90	62	85
08	II	1-hexeno	EtOH	40	60	29	68
09	II	1-hexeno	PhMe	40	95	5	
10	II	1-hexeno	EtOH	50	32	79	46
11	II	1-hexeno	EtOH	50	60	97	65
12	II	2/3-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	19	
13	II	ciclohexeno	EtOH	40	60	25	
					71	56	
					90	72	
					160	96	
14	III	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	30	34	87
15	III	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	40	46	89
16	III	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	52	84
17	III	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	90	53	81
18	III	1-hexeno	PhMe	40	90	37	
19	III	1-hexeno	EtOH	40	40	55	73
20	IV	ciclohexeno	EtOH	40	60	82	
21	IV	ciclohexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	28	
22	IV	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	30	97	82
23	IV	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	98	98
24	IV	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	90	100	100
25	IV	2/3-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	90	14	
26	V	ciclohexeno	EtOH	40	25	23	
27	V	ciclohexeno	EtOH	40	60	74	
28	V	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	60	35	58
29	V	1-hexeno	<i>i</i> -PrOH	40	90	69	65
30	V	1-hexeno	EtOH	50	25	100	79
31	VI	1-hexeno	EtOH	53	20	80	73
32	VI	ciclohexeno	EtOH	40	30	17	
					60	21	
					70	27	
					90	32	
					120	43	
33	VI	1-hexeno	EtOH	40	20	9	79
					26	26	84
					38	40	82
					43	51	84
					1 dia	100	99

Todas as reações foram conduzidas em 20 mL de solvente e RU, exceto as N= 13, 32 e 33, que seguiram Raliq em 30 mL de solvente; T= temperatura da reação (°C); t= tempo de reação (min); C = conversão (%); S= seletividade em hexano (%); *i*-PrOH= isopropanol; EtOH= etanol, PhMe= tolueno

Resultados e Discussão

Analisando os dados da Tabela 1 podemos observar que os complexos de ródio (II) sintetizados apresentam maior atividade em reações de hidrogenação do 1-hexeno do que na redução do cicloexeno (reações 01,04; 21,23; 26,30). A ordem observada de atividade do sistema em função do solvente foi: etanol \approx isopropanol > tolueno (reações 17-19). Contudo, para o complexo $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$ a hidrogenação do 1-hexeno é mais favorecida em meio isopropanol do que em etanol (reações 06 e 08). Atribui-se às diferenças de polaridade, habilidades distintas de cada solvente em estabilizar a espécie cataliticamente ativa, formada quando na presença de H_2 .

Em todas as reações, observou-se uma elevada seletividade para o 1-hexeno (reações 06,12; 24, 25), ou seja, uma baixa taxa de isomerização de 1-hexeno em hexeno-2 ou hexeno-3. A ocorrência de reações de isomerização do 1-hexeno a hexenos internos com complexos de ródio já havia sido descrito por Rempel e colaboradores, para o caso do acetato de ródio (II), apresentando uma taxa de isomerização de 15 a 20%, que não foram hidrogenadas à baixa pressão (pressão de H_2 inferior a 1 atm)⁵.

Nas reações onde utilizou-se o α -fenilacrilato de metila (substrato pró-quiral), conforme apresentado na Tabela 2, as conversões observadas foram altas (94-95%), dependendo da temperatura da reação; contudo, o excesso enantiomérico foi de no máximo 3%.

Tabela 2: Resultados dos testes catalíticos realizados utilizando α -fenilacrilato de metila como substrato pró-quiral

N	Complexo	T (°C)	t (h)	Conversão (%)	ee (%)
01	II	70	48	94,2 \pm 0,1	1,0 \pm 0,2
02	III	70	22	94,2 \pm 0,1	1,6 \pm 0,2
03	III	70	2,5	94,2 \pm 0,1	1,32 \pm 0,02
04	III	50	2,5	94,3 \pm 0,1	1,4 \pm 0,4
05	III	40	18,5	95,0 \pm 0,1	-3 \pm 1
06	III	40	3,3	95,2 \pm 0,1	-2,2 \pm 0,6
07	VI	41	2	10,6 \pm 0,1	0,7 \pm 0,2
08	VI	70	2	76,0 \pm 0,3	-0,18 \pm 0,1
09	VII	70	3	24 \pm 1	0,36 \pm 0,08

I: $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$, III: $[\text{Rh}_2(\text{Boc-D-Phe})_4]$, VI: $[\text{Rh}_2(\text{acetato})_4]$, VII: $[\text{Rh}_2(\text{acetato})_4(\text{PPh}_3)_2]$

Os cromatogramas obtidos apresentaram dois picos, nomeados pico 1 e pico 2. Os excessos enantioméricos foram calculados em relação à porcentagem da área do pico 1, de modo que valores negativos de excesso enantiomérico indicam que a área do pico 2, naquelas

reações, foram maiores que a área do pico 1, ou seja, houve a formação de diferentes proporções de enantiômeros R ou S.

Através dos valores de frequência de rotação, (Tabela 3) verificamos que os nossos complexos, à exceção do $[\text{Rh}_2(\text{BocGly})_4]$, apresentam uma atividade catalítica bastante superior a do acetato de ródio (II), utilizado como composto de referência.

$$\text{NR} = \frac{n(\text{P})}{n(\text{Rh})} \quad (5)$$

NR: número de rotação;
n(P): número de mols de produto hidrogenado;
n(Rh): número de mols de catalisador (complexo de ródio).

$$\text{FR} = \frac{\text{NR}}{t} \quad (6)$$

FR: frequência de rotação;
t: tempo de reação.

Tabela 3: Número de rotação e frequência de rotação de complexos de ródio (II), obtidos em reações de hidrogenação do 1-hexeno em etanol.

Rh	t (min)	C (%)	FR (min ⁻¹)
I	60	9,6	2,0 \pm 0,2
II	30	40	5,2 \pm 0,3
III	30	100	9,9 \pm 0,5
V	25	100	15 \pm 1
VI	30	52	3,4 \pm 0,3

Rh = complexo de ródio utilizado: $[\text{Rh}_2(\text{BocGly})_4]$ (I), $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$ (II), $[\text{Rh}_2(\text{Boc-D-Phe})_4]$ (III), $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Leu})_4]$ (V) e $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ (VI).

Através dos valores de frequência de rotação verificamos que os nossos complexos, à exceção do $[\text{Rh}_2(\text{BocGly})_4]$, apresentam uma atividade catalítica bastante superior a do acetato de ródio (II), utilizado como composto de referência.

Aplicando as equações 3 e 4 aos dados da Tabela 1 foram construídas as curvas TT x TTG referentes às reações de hidrogenação do 1-hexeno, catalisadas pelos complexos $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$, $[\text{Rh}_2(\text{acetato})_4]$ e $[\text{Rh}_2(\text{Boc-D-Phe})_4]$, a 40°C e a 50 °C. Nas Figuras 1 a 3 podemos destacar alguns exemplos típicos.

A partir das curvas de distribuição de produtos x conversão da Figura 1, observou-se que as reações de hidrogenação e a isomerização do 1-hexeno com o complexo $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$ ocorrem paralelamente, com uma reatividade relativa k_1/k_2 de 2,2, de acordo com o caminho proposto no Esquema 1:

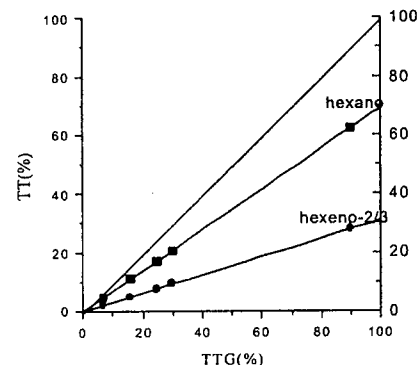
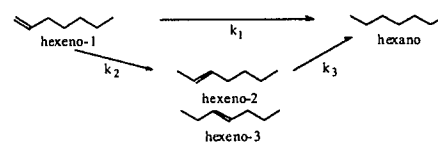


Figura 1: Curva TT x TTG referente à reação de hidrogenação do 1-hexeno, em 30 mL de etanol, catalisada pelo complexo $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$, a 40°C (RU).



Esquema 1: Rotas para hidrogenação do 1-hexeno, catalisada por complexos de ródio (II).

O mesmo comportamento foi observado para o composto $[\text{Rh}_2(\text{Boc-D-Phe})_4]$, porém com razão de reatividade k_1/k_2 igual a 2,6.

Já no caso do complexo acetato de ródio (II), a situação é ligeiramente diferente. A razão de reatividade é de 4,0 e além disto o sistema mostrou uma tendência de completar a hidrogenação, transformando o hexeno-2 e o hexeno-3, em etapas de alta conversão, em hexano, mostrando a existência da etapa k_1 (Figura 2).

Mais interessante é a situação evidenciada pelas curvas TT x TTG para a hidrogenação do 1-hexeno com $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$ a 50°C, mostrada na Figura 3. Agora não ocorre mais a existência de um simples sistema de reações paralelas mas sim a formação de uma mistura de hexeno-2 e hexeno-3, como intermediário e sua posterior hidrogenação a hexano, com a razão k_1/k_2 igual a 1,3. Uma situação semelhante ocorre para a hidrogenação do 1-hexeno com acetato de ródio a 50°C, só que neste caso a quantidade máxima de hexenos internos diminuiu de 53% (no caso do $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$) para 40%, mostrando a diferença nas constantes de velocidade das reações apresentadas no Esquema 1.

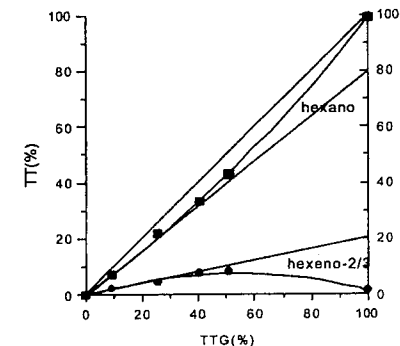


Figura 2: Curva TT x TTG referente à reação de hidrogenação do 1-hexeno, em 30 mL de etanol, catalisada pelo complexo $[\text{Rh}_2(\text{acetato})_4]$, a 40°C (RU).

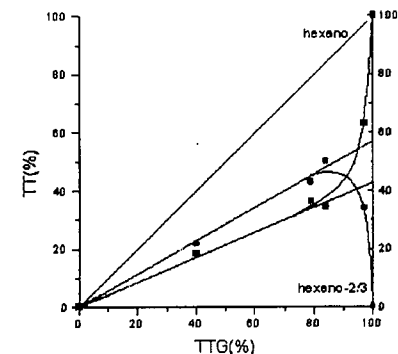


Figura 3: Curva TT x TTG referente à reação de hidrogenação do 1-hexeno, em 20 mL de etanol, catalisada pelo complexo $[\text{Rh}_2(\text{Boc-L-Ala})_4]$, a 50°C (RU).

Foram obtidos os espectros eletrônicos das soluções reacionais finais e foram observadas duas bandas, características de carboxilatos de ródio (II), devido às transições $\pi^*(\text{Rh-Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-Rh})$ e $\pi^*(\text{Rh-Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$, em ~ 590 nm e ~ 444 nm, respectivamente, indicando que os complexos mantêm a mesma estrutura do composto inicialmente introduzido na reação¹⁷. Estes dados estão de acordo com espectro de absorção inicial do acetato de ródio em DMF, obtido por Rempel e colaboradores⁵, que permaneceu inalterado durante todo o curso da reação, mesmo com a adição de olefina e/ou hidrogênio, corroborando com o mecanismo proposto por estes autores.

Conclusões

Os complexos de ródio contendo aminoácidos Boc-protetidos, testados em reações de hidrogenação de alcenos, em geral apresentaram atividade catalítica semelhante ou superior ao acetato de ródio, complexo já conhecido na literatura e que foi utilizado como referência. Entretanto, o sistema apresentou uma pequena diminuição na seletividade, ou seja, observou-se uma taxa de isomerização em torno de 30%, comparados aos 20% observados nas reações catalisadas pelo acetato de ródio (II). Ao final da reação, com exceção do complexo $[Rh_2(Boc-D-Phe)_4]$, todos os complexos converteram 100% do substrato no seu respectivo produto hidrogenado. Quando na presença de um substrato pró-quiral (α -fenilacrilato de metila) não foi observada indução assimétrica significativa.

O mecanismo de reação seguido pelos complexos testados parece ser o mesmo proposto por Rempel, visto que, ao final da reação, o espectro eletrônico da solução foi o mesmo do complexo de partida.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida à Marisa Tsao e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. R.G. Hughes, J.L. Bear e A.P. Kimball, *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.* **1972**, 13, 120
2. A. Erck, L. Rainen, J. Whitleyman, I.M. Chang, A.P. Kimball e J.L. Bear, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **1974**, 145, 1278.
3. J.L. Bear, H.B. Gray, Jr., L. Rainen, I.M. Chang, R. Howard, G. Serio e A.P. Kimball, *Cancer Chemother. Rep.* **1975**, 59, 611.
4. L.M. Dikareva, M.A. Porai-Koshits, G.G. Sadokov, I.B. Baranovskii, M.A. Golubnichaya e R.N. Shechelokov, *Russ. Inorg. Chem.* **1978**, 23, 578.

5. B.C.Y. Hui, W.K. Teo e G.L. Rempel, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 757.
6. a) A.J. Hubert, A.F. Noels, A.J. Anciaux e Ph. Teyssié, *Synthesis* **1976**, 600. b) N. Petiniot, A.J. Anciaux, A.F. Noels, A.J. Hubert e Ph. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 1239.
7. a) Demonceau, A.F. Noels e A.J. Hubert, *Tetrahedron* **1990**, 11, 3889. b) Doyle, M.P., *Aldrichimica Acta* **1996**, 29(1), 3. c) Padwa, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1797.
8. A.R. de Souza, R. Najjar, E. de Oliveira e S.B. Zyngier, *Metal-Based Drugs*, **1997**, 4, 39.
9. B.P. Espósito, S.B. Zyngier, R. Najjar, R.P. Paes, S.M.Y. Ueda e J.C.A. Barros, *Metal-Based Drugs*, **1999**, 6, 17.
10. E.M. Reibschneid, S.B. Zyngier, D.A. Maria, R.J. Mistrone, R.D. Sinisterra, L.G. Couto, R. Najjar, *Braz. J. Med. Biol. Res.*, **1994**, 27, 91.
11. L. Moroder, A. Hallet, E. Wünsch, O. Keller & G. Wersin, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. Bd.* **1976**, 357, 1651.
12. G.M. Coppola & H.F. Schuster, *Asymmetric Synthesis - Construction of Chiral Molecules Using Amino Acids*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1987.
13. P.J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme Medical Publishers, Inc. 1994.
14. Y. Kushino, K. Itoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Mol. Cat.* **1994**, 89, 151.
15. G.A. Rempel, P. Legzdins, H. Smith e G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 90.
16. T.A. Stephenson, S.M. Morehouse, A.R. Powell, J.P. Heffer e G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632.
17. J.G. Norman, Jr e H.J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 791.



Otimização Empírica do Sistema $MoO_2(acac)_2$ -TBHP para a Epoxidação do Poli(isopreno)

Annelise E. Gerbase*, José R. Gregório, Márcia L. Pires

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS
e-mail: agerbase@vortex.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foi estudado e otimizado o sistema catalítico $MoO_2(acac)_2$ na epoxidação parcial do poli(isopreno), utilizando-se o Planejamento Fatorial Fracionário. As variáveis consideradas foram as concentrações de molibdênio e de oxidante, a temperatura e o tempo de reação. Os resultados obtidos mostram que as variáveis estudadas possuem efeito principal significativo sobre o rendimento da reação, não possuindo interação entre si.

In this work we have studied and optimized the catalytic system $MoO_2(acac)_2$ for the partial epoxidation of polyisoprene, using the Fractionary Fatorial Planning. The parameters considered were molibdenum and oxidant concentrations, temperature and time of the reaction. The results show that this parameters have important principal effect over the yield, but they do not interfere over each other.

Introdução

Polímeros tais como poli(butadieno), poli(isopreno) e SBR possuem algumas desvantagens na sua aplicação devido à alta permeabilidade a gases e à baixa resistência a óleos. Para superar estas desvantagens, modificações químicas na estrutura polimérica têm sido propostas, tais como a introdução de diferentes grupos funcionais. A introdução de grupos epóxi ao longo da cadeia polimérica é um dos métodos mais promissores na modificação de polidienos. Como resultado, obtêm-se materiais com reduzidos níveis de insaturação, apresentando propriedades tais como baixa permeabilidade ao ar, maior resistência a óleos e solventes, compatibilidade com outros polímeros e alta resistência ao cisalhamento, podendo então serem utilizados na fabricação de pneus, adesivos de elevada temperatura de fusão, materiais de engenharia e revestimentos superficiais¹. De acordo com o grau de epoxidação atingido, pode-se obter uma borracha com diferentes propriedades. Para isso a porcentagem de epóxido deve ser mantida entre 25 e 50%, pois acima deste valor o polímero passa a ser insolúvel em muitos solventes orgânicos, devido ao aumento da polaridade da cadeia.

A epoxidação de polímeros insaturados é uma reação bem estudada, onde perácidos têm sido os agentes mais comumente empregados². Peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos como o TBHP (hidroperóxido de *terc*-butila) são capazes de epoxidar olefinas na presença de catalisadores metálicos³. Os métodos clássicos, que utilizam perácidos, apresentam

problemas no que se refere à grande quantidade de oxidante empregada e seu difícil manuseio, ao volume de rejeitos gerados (o que provoca a contaminação do meio ambiente) e a problemas de corrosão, devido à acidez dos ácidos percarboxílicos usados na epoxidação.

Este trabalho teve por objetivo testar a atividade catalítica do [bis-(2,4-pentanodionato)dioxomolibdênio (VI)], $MoO_2(acac)_2$, na epoxidação do poli(isopreno), utilizando TBHP como oxidante, a fim de se atingir uma epoxidação parcial da cadeia polimérica.

Para a otimização experimental e determinação da influência das variáveis empregou-se o método de Planejamento Fatorial Fracionário⁴.

Experimental

1) Purificação do Poli(isopreno)

O polímero utilizado foi o poli(isopreno) comercial, composto por 10% de unidades 3,4, e 90% de unidades 1,4, sendo 20% destas *trans* e 70% *cis*. O produto foi previamente purificado por lenta coagulação em etanol comercial e seco em estufa a vácuo, à temperatura ambiente, sendo em seguida caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) e de carbono (RMN de ¹³C). Os espectros estão de acordo com os dados da literatura⁵⁻⁷.

2) Preparação da Solução-mãe

Os testes catalíticos foram realizados partindo-se de uma solução-mãe a 5% de poli(isopreno) em tolueno. Esta solução foi preparada pela dissolução de 1 g do polímero em 20 mL de tolueno para cada reação. Considerando-se que no processo de polimerização, sempre resta uma ligação dupla em cada monômero de isopreno, o número de mols de ligações duplas foi de 0,015.

3) Preparação da Solução de TBHP

O oxidante utilizado é comercialmente fornecido em fase aquosa, sendo então necessária a extração com tolueno e determinação da concentração, a partir do espectro de RMN de ¹H e da medida de densidade da solução.

4) Preparação da Solução do Catalisador

Em um balão volumétrico de 10 mL, foram dissolvidos 40,1mg (150 mmol) de catalisador em tolueno previamente mantido sob fluxo de argônio. A solução foi mantida sob refrigeração e atmosfera inerte.

5) Planejamento Fatorial Fracionário

Devido à necessidade de se investigar a influência das variáveis no sistema em estudo, e com o objetivo de minimizar o esforço experimental necessário e o custo dos experimentos, foi empregado um planejamento fatorial fracionário 2ⁿ⁻¹, onde n é o número de variáveis a serem estudadas. Neste trabalho, as variáveis avaliadas foram: concentração do catalisador, concentração do oxidante, temperatura e tempo de reação. Sendo assim, foi realizado um fatorial fracionário 2⁴⁻¹, totalizando oito experimentos.

Para cada uma das variáveis foram escolhidos dois níveis, ou seja, dois valores de concentração para oxidante e catalisador, temperatura e tempo para se avaliar a influência que estas têm sobre os resultados estudados.

A escolha preliminar dos níveis para cada uma das variáveis foi baseada em estudos anteriores com VO(acac)₂, onde as melhores condições de reação foram 150% de TBHP e 1% de catalisador (em relação ao número de ligações duplas presentes), tolueno como solvente, temperatura de refluxo e agitação magnética durante uma hora⁸. Os resultados obtidos quando estas condições foram aplicadas ao catalisador em estudo, MoO₂(acac)₂, mostraram um alto grau de epoxidação, porém com reticulação do polímero, não permitindo a quantificação e caracterização dos produtos. Foram então, realizadas reações em condições menos drásticas: 0,1% e 0,05% de MoO₂(acac)₂, 50% e 70% de TBHP, 60°C e 80°C e tempos de reação de 1 e 5 horas. Porém, os experimentos realizados com menor quantidade de catalisador apresentaram problemas na reprodutibilidade das reações.

A partir destes resultados foram determinados os níveis utilizados para cada uma das variáveis que estão apresentados na tabela 1, abaixo:

Tabela 1: Níveis utilizados para cada uma das variáveis nas reações.

Variáveis	Nível (+)	Nível (-)
Concentração de Catalisador - [Mo] (mol%)	0,1	0,5
Concentração de TBHP - [ox] (mol%)	70	50
Temperatura - T (°C)	80	60
Tempo de reação - t (h)	5	1

A quantidade de catalisador e oxidante utilizados foram calculados em proporção molar em relação ao número de ligações duplas presentes no polímero.

Assim, a partir do planejamento fatorial fracionário foi construída a seguinte matriz de planejamento de reações (Tabela 2):

Tabela 2: Planejamento das reações com MoO₂(acac)₂ e TBHP

Reação	[Mo]	[ox]	T	t
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

6) Reações Catalíticas

As reações foram realizadas a partir de 20 mL da solução-mãe, anteriormente preparada. Esta solução foi mantida sob fluxo de argônio, a fim de eliminar a interferência do oxigênio. Foi, então, adicionado o volume necessário da solução de catalisador (15 mmol/mL) ou a quantidade pesada, para o caso de concentrações maiores. Em seguida foi adicionado o oxidante, em banho de gelo, sendo o sistema mantido em uma camisa de circulação de água conectada a um banho termostático, para controle da temperatura. As reações foram conduzidas sob fluxo de argônio e agitação magnética, e em duplicata.

Os produtos foram filtrados e precipitados em etanol gelado na proporção de 1:10, contendo estabilizante (BHT). Após secagem sob vácuo, foram caracterizados por IV, RMN de ¹H e ¹³C e cromatografia por permeação em gel (GPC).

Resultados e Discussão

Os espectros de RMN de ¹H indicam que a reação é bastante seletiva, pois geralmente o único novo sinal observado é o característico de grupos epóxido. A quantidade de epóxido (mol%), foi obtida através da razão entre a área do sinal relativo aos hidrogênios do anel oxirano e as áreas dos sinais relativos aos hidrogênios de carbonos insaturados. Os resultados obtidos nas reações realizadas estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Resultados obtidos nos testes catalíticos com MoO₂(acac)₂ e TBHP.

Reação	Epóxido (mol%) ^a
1	14 ± 2
2	21 ± 1
3	44 ± 0
4	7 ± 2
5	47 ± 0
6	16 ± 1
7	43 ± 2
8	54 ± 2

a) determinado por RMN de Hidrogênio

O efeito que cada uma das variáveis exerce sobre o rendimento das reações, foi calculado segundo planejamento fatorial fracionário, determinando-se assim, o efeito principal (EP) de cada uma das variáveis, bem como seus efeitos de interação (EI):

Efeitos = M(+) + M(-), onde M(+) e M(-) são a média das mudanças no rendimento da reação, quando utilizados os níveis alto (+) e baixo (-) de cada uma das variáveis, respectivamente.

Para o cálculo do efeito principal do catalisador (EPc), oxidante (EPo), temperatura (EPT) e tempo de reação (EPt), o valor médio do rendimento em epóxido das reações (Mr), foi determinado:

$$Mr = 1/8 (14 + 21 + 44 + 7 + 47 + 16 + 43 + 54) = 30,75$$

a) Efeito principal das variáveis

$$EPc = 1/4 (21 + 7 + 16 + 54) + 1/4(-14 - 44 - 47 - 43) = -12,50$$

$$EPo = 1/4 (44 + 7 + 43 + 54) + 1/4(-14 - 21 - 47 - 16) = 12,50$$

$$EPT = 1/4 (47 + 16 + 43 + 54) + 1/4(-14 - 21 - 44 - 7) = 18,50$$

$$EPt = 1/4 (21 + 44 + 47 + 54) + 1/4(-14 - 7 - 16 - 43) = 22,25$$

A partir destes resultados, pode-se observar que todas as variáveis possuem efeitos significativos sobre a resposta (rendimento da reação), pois todos os valores obtidos, foram aproximadamente a metade do valor médio das respostas (Mr).

Também pode ser observado que as variáveis possuem um efeito positivo sobre o rendimento da reação, ou seja, há um aumento na quantidade de epóxido quando as reações são realizadas nos níveis altos (+), de cada variável, sendo que para o caso da quantidade de catalisador, o nível (-) refere-se à maior proporção deste (0,5 mol%)

b) Efeito de interação entre as variáveis

Para efetuar esse cálculo foi utilizada a mesma relação do cálculo dos efeitos principais:

EI = M(+) + M(-), onde o sinal é determinado multiplicando os sinais nas colunas (tabela 2) das variáveis envolvidas, como mostra a tabela 4.

Tabela 4: Cálculo dos efeitos de interação entre as variáveis.

[Mo]x[ox]	[Mo]xT	[Mo]xt	[ox]xT	[ox]xt	Txt
+	+	+	+	+	+
-	-	+	+	+	-
-	+	-	-	-	-
+	-	-	-	-	+
+	-	-	-	-	+
-	+	-	-	-	-
-	-	+	+	+	-
+	+	+	+	+	+

Obtém-se, então:

$$EI[Mo] \times [ox] = 1/4 (14 + 7 + 47 + 54) + 1/4 (-21 - 44 - 16 - 43) = -0,50$$

$$EI[Mo] \times T = 1/4 (14 + 44 + 16 + 54) + 1/4 (-21 - 7 - 47 - 43) = 2,50$$

$$EI[Mo] \times t = 1/4 (14 + 21 + 43 + 54) + 1/4 (-44 - 7 - 47 - 16) = 4,50$$

$$EI[ox] \times T = 1/4 (14 + 21 + 43 + 54) + 1/4 (-44 - 7 - 47 - 16) = 4,50$$

$$EI[ox] \times t = 1/4 (14 + 21 + 43 + 54) + 1/4 (-44 - 7 - 47 - 16) = 4,50$$

$$EIT \times t = 1/4 (14 + 7 + 47 + 54) + 1/4 (-21 - 44 - 16 - 43) = -0,50$$

Pode-se observar que os efeitos de interação entre as variáveis são pouco significativos, uma vez que a média das respostas obtidas para as reações foi de 30,75. Sendo assim, os efeitos principais podem ser interpretados individualmente, uma vez que não houve interação entre as variáveis.

Através dos espectros de infravermelho dos produtos das reações pôde ser feita uma análise qualitativa de cada uma das reações realizadas. A absorção do anel oxirano é observada em 881 cm⁻¹, confirmando dados da literatura⁹.

Nas reações 1 e 2, onde se utilizou simultaneamente, oxidante e temperatura em seus níveis baixos, foi observado o surgimento de bandas na região de 3500 cm⁻¹ e em aproximadamente 1720 cm⁻¹, características dos grupos hidroxila e carbonila, respectivamente⁷, com intensidades muito fracas. A presença destes grupamentos é devido à ocorrência de reações secundárias ou da abertura do anel epóxido, provavelmente favorecidas nestas condições.

Nos espectros dos produtos das reações 3, 5, 7 e 8, foi observada apenas a presença de grupos hidroxila, porém apenas nas reações 5 e 7 a intensidade de absorção foi significativa. Provavelmente, a utilização de alta temperatura juntamente com uma baixa quantidade de oxidante favorece a formação de grupamentos hidroxila.

Nas análises dos produtos das reações 4 e 6 não foram observadas as bandas características de carbonila e hidroxila, mostrando que estas reações foram seletivas.

Nos espectros de RMN de ¹³C, não foi observada a presença de sinais característicos de outras funcionalidades, mostrando mais uma vez, a seletividade das reações realizadas.

A fim de determinar se houve quebra da cadeia polimérica nas condições experimentais utilizadas, os produtos das reações foram analisados por GPC. Os dados obtidos mostram uma diminuição da massa molecular dos produtos de algumas das reações, indicando que houve quebra da cadeia polimérica ou, mais provavelmente, por uma diminuição do volume hidrodinâmico das cadeias devido à presença dos grupos epóxido.

Conclusões

Os resultados obtidos, mostraram que o [bis-(2,4-pentanodionato)dioxomolibdênio(VI)], $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, foi ativo e seletivo na epoxidação do poli(isopreno), nas condições estudadas.

Através das análises de infravermelho, pôde-se observar a presença de bandas características de grupos hidroxila e carbonila nos espectros de alguns dos produtos das reações, porém com intensidades de absorção muito baixas. A pequena quantidade desses grupamentos, foi comprovada pelas análises de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio, onde os sinais característicos desses grupamentos não foram observados. Estes resultados, mostram a seletividade da reação de epoxidação utilizando-se o sistema $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ -TBHP.

Os resultados obtidos através do Planejamento Fatorial Fracionário, mostram que as variáveis estudadas, possuem efeito principal significativo quando comparado com a estimativa da média da resposta (rendimento da reação). Este efeito pode ser interpretado individualmente, uma vez que estas variáveis não possuem interação entre si.

A fim de atingir um alto grau de epoxidação do poli(isopreno), o método sugere a utilização de níveis mais altos para cada variável, pois estas possuem efeito positivo sobre a resposta. Porém, estes níveis devem ser controlados, devido à baixa solubilidade do polímero altamente epoxidado.

Agradecimentos

À FAPERGS pela bolsa para MLP e ao Professor Ricardo Baunhardt Neto pelas discussões sobre planejamento fatorial.

Referências Bibliográficas

1. R. Sanjoy; B. R. Gupta; S. K. De in *Elastomer Technology Handbook*, N. P. Cheremisinoff, CRC Press, Boca Ratón, 1993; 635-659.
2. J. Xigao; A. S. Hay *J. Polym. Sci.: Pol. Chem.* 1991, 29, 547.
3. M. L. A. Holleben; C. M. Schuch *Química Nova* 1997, 20, 58.
4. R. B. Neto; I. S. Scarminio; R. E. Bruns *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora Unicamp, São Paulo, 1996.
5. G. V. Thomas; M. R. G. Nair *Elastomers and Plastics* 1997, 50, 398.
6. F. C. Stehling; K. W. Bortz, *Anal. Chem.* 1966, 38, 1477.
7. J. H. Bradbury; M. C. S. Perera *J. App. Polym. Sci.* 1985, 30, 3347.

8. A. E. Gerbase; J. R. Gregório; M. Martinelli; M. L. A. von Holleben; M. A. M. Jacobi; L. L. L. Freitas; C. I. W. Calcagno; A. N. F. Mendes; M. L. Pires in *Anais do 3º International Symposium on Group Five Elements*, Rio de Janeiro, 1999, 75.

9. H. F. Mark; N. M. Bikales *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1987.



Catálisis Ácida Homogénea y Heterogénea en la Reacción de Diels-Alder entre el Cinamato de Metilo y el Ciclopentadieno.

Nakédia M. F. Carvalho; Humberto R. Bizzo; Claudio J. A. Mota; Marcelo M. Pereira; Heiddy M. Alvarez; Octávio A. C. Antunes*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A, Lab. 641, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ 21945-970.

maciel@iq.ufrj.br

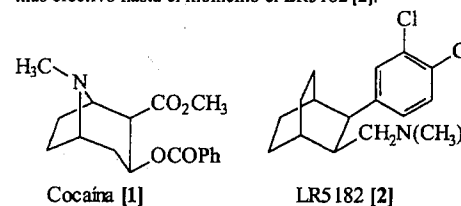
Resumo - Abstract

La cicloadiación Diels-Alder entre el cinamato de metilo [4] y el ciclopentadieno [5], fue llevada a cabo utilizando catálisis homogénea (AlCl_3Et y AlClEt_2) y/o heterogénea (zeolita, NaY, intercambiada con diferentes cationes) bajo presión de argón en reactores de vidrios sellados. Las condiciones de reacción (T, P y t) fueron variadas para mejorar la selectividad y los rendimientos. La mezcla diastereoisomérica de 3-fenil-biciclo [2.2.1]hept-5-eno-carboxilato de metilo [6a, 6b] fue identificada por cromatografía gaseosa de alta resolución (CG-HR). La relación diastereoisomérica, en cada caso, aparentemente no depende de la temperaturas del sistema (desde 273 a 305 K). Rendimientos de reacción de alrededor de 80% (endo/exo 86/14) fueron obtenidos bajo condiciones homogéneas (P = 2 psig, t = 24h); las cuales fueron mucho mejores que bajo condiciones heterogéneas (15% con FeY, endo/exo de 39/61, T = 353K, t = 4 h).

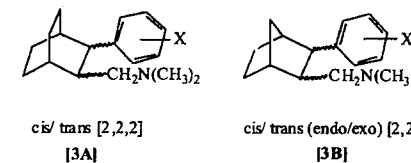
Diels-Alder cycloaddition between methyl cinnamate [4] and cyclopentadiene [5], under either homogeneous (AlCl_3Et and AlClEt_2) or heterogeneous (Na-zeolite exchanged with different cations) catalysis, was carried out, under argon pressure in glass sealed reactors. Reaction conditions (T, P and t) were varied to improve selectivities and yields. Diastereoisomeric mixtures of methyl 3-phenyl-bicyclo [2.2.1]hept-5-en-carboxylate [6a, 6b] were identified by HRGC. The diastereoisomeric ratio, in either case, appeared not to be dependent on the system temperature (from 273 to 305K). Reaction yields of around 80% (endo/exo 86/14) were obtained under homogeneous (P = 2 atm, t = 24h) conditions, which were much better than those under heterogeneous conditions (15% with FeY, endo/exo 39/61, T = 353K, t = 4h).

Introducción

El abuso de fármacos estimulantes como la cocaína [1] y la metanfetamina es uno de los mayores problemas a nivel mundial. Desde 1978 se vienen sintetizando una serie de compuestos antagonistas de la cocaína, siendo el mas efectivo hasta el momento el LR5182 [2].^{1,2}



síntesis y farmacología de los 2-(aminometil)-3-fenilbicyclo[2.2.2] y [2.2.1]alcanos [3A, 3B], respectivamente, inhibidores de la Dopamina³.



X: H; 3-Cl; 4-Cl; 3,4-di Cl; 2-OCH₃; 3-OCH₃; 4-OCH₃; 4-NH₂

La síntesis de estos inhibidores se realizó a través de una reacción de Diels-Alder, utilizando derivados del ácido cinámico como dienófilo y ciclopentadieno, ciclohexadieno como dieno. Este tipo de reacción constituye uno de los métodos actuales mas poderosos para la obtención de anillos con centros asimétricos. Estas

Recientemente, como parte de un programa de desenvolvimiento para el tratamiento médico de sitios específicos de ataque de la cocaína, un grupo de científicos norteamericanos realizó un estudio de la

reacciones pueden realizarse con catalizadores homogéneos y/o heterogéneos.

Los catalizadores ácidos homogéneos (AlCl_2Et y AlClEt_2) han sido ampliamente utilizados en las reacciones de Diels Alder a temperaturas muy bajas del orden de (195 a 258K). A pesar de obtenerse buenos excesos enantioméricos o diastereoisoméricos, según sea el sustrato, resulta engorroso trabajar con este tipo de catalizador.⁴⁻⁶

Por otra parte, el campo de acción de las zeolitas, catalizador heterogéneo, ha sido ampliado; utilizándose no solo en transformaciones de química-fina (reacciones de Diels-Alder)⁷⁻⁸, sino también en procesos petroquímicos industriales.⁹

El cambio de la regioselectividad de reacciones orgánicas, en general y de las reacciones de Diels-Alder, en particular utilizando zeolitas, resulta de un gran interés para especialistas de diferentes áreas debido a la excelente actividad catalítica de estas, atribuidas a los sitios ácidos y básicos presentes en la superficie y a la definición de su estructura porosa intracristalina. Sin embargo las zeolitas tienen como inconveniente la desactivación a causa del bloqueo de los poros por la presencia de grandes oligómeros que se forman durante la reacción.¹⁰

Nuestro grupo de trabajo investiga desde hace varios años la posibilidad de catalisis asimétrica de la reacción de Diels-Alder. En este trabajo se realiza un estudio de los efectos de los catalizadores homogéneos (AlCl_2Et , AlClEt_2) y heterogéneos (zeolita sometida a cambio de catión) en la reacción de Diels-Alder con el objetivo de optimizar el rendimiento y la selectividad de la reacción a través de la variación del tiempo, la temperatura y de la presión sobre el medio reaccionante. El sistema objeto de estudio se presenta en la Figura I.

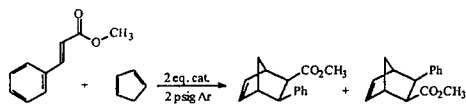


Figura I

Experimental

Los solventes fueron secados y purificados previamente.¹¹ Todos los reactivos fueron comprados de la Aldrich Chemical Co. con un 99% de pureza. El ciclopentadieno fue sometido a craqueamiento a una temperatura de 180°C, utilizando un equipo de destilación fraccionada. La fracción de interés se recogió entre 42-44°C. Las zeolitas de [FeY] y [CuY] fueron sintetizadas a partir de la zeolita (NaY), la cual presenta estructura $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{WSiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ donde $3 < W < 6$ y $X < 9$. La obtención de las zeolitas sometidas a cambio de catión se llevó a cabo en el laboratorio por agitación de una sal del metal con la zeolita [NaY] en agua desionizada por 24 horas, al cabo de este tiempo se filtra

la solución y el filtro se coloca en la estufa durante 8 horas a 673 K. La zeolita obtenida tiene las siguientes características FeY (7%), Fe_2O_3 (10%), Na_2O (13,1%). El área superficial es de $509 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y fue determinado a través del método de BET.

Las reacciones se llevaron a cabo en reactores Büchi de vidrio y de acero inoxidable de 200 ml de capacidad (cyclone 075) para realizar las reacciones de cicloadión.

Análisis Instrumental (HRGC y HRGC-MS):

Las reacciones fueron monitoreadas a través de cromatografía gaseosa de alta resolución. Se utilizó un cromatógrafo HP5890 con columna HP-5 de diámetro externo de 0,32mm, diámetro interno de 0,25mm y comprimento de 30m. Se utilizó una salida en el split/splitless de 0,05 ml/min. La salida en la cabeza de la columna fue de 2,83 ml/min. El gas de arraste fue H_2 en una salida de 50ml/min e una presión de 20psi. La temperatura inicial fue de 50°C con una isoterma inicial de 3min, la temperatura final fue de 205°C, y la taxa de variación de la temperatura fue de 5°C/min, la temperatura del inyector y del detector fue de 260°C, el tiempo total de análisis fue de 34min. Las muestras analizadas fueron alícuotas de 1 μL .

El análisis por espectrometría de masa de las muestras fue realizada en un cromatógrafo de gas HP5890 acoplado al espectrómetro de Masas HP5972 con inozación por impacto electrónico a 70 eV, usando una columna capilar de 30 m (0,25mm de diámetro interno) con fase SE-54 (0,25 μm), Helio como gas cargador, 260 como la temperatura del inyector y del detector

Obtención de los aductos 3-fenil-biciclo [2.2.1]hept-5-eno-carboxilato de metilo [6a y 6b]:

Catálisis homogénea

6 mmoles de ciclopentadieno recién destilado, 2 mmoles de cinamato de metilo y 2 equivalentes del catalizador homogéneo Et_2AlCl o AlCl_2Et en 10ml de n-hexano seco fueron agitados en un reactor de 200 ml de capacidad durante 48 horas en atmosfera de argón a una presión entre 5 y 2 psig. La temperatura de la mezcla de reacción varió entre 273, 325 y 353K. Al cabo de un tiempo la reacción fue interrumpida con la adición de $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ al 5%, se separó la fase orgánica y se realizaron lavados sucesivos con n-hexano. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se enrasó hasta 25 ml con n-hexano.

Catálisis heterogénea

6mmoles de ciclopentadieno, 2mmoles de cinamato de metilo y 330mg de zeólita MY (donde M= Cu o Fe) en 10mL de hexano fueron agitados en un reactor de 200 ml de capacidad durante 4 horas en atmosfera de argón a una presión de 2 psig y temperatura de 305 y 353K. Después de un tiempo la mezcla de reacción se filtra a presión

reducida, se lava el filtro varias veces y se enrasa el filtrado hasta 25 ml para su posterior análisis.

Todas as reacciones fueron acompañadas por blancos.

Caracterización de los productos por GC-HR y GC-MS.

a) exo-3-fenil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-carboxilato de metilo

EM (m/z): 163 (100%), 131, 103, 66, 228 (M^+)
 $t_R = 28.403 \text{ min}$

b) endo-3-fenil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-carboxilato de metilo

EM (m/z): 163 (100%), 131, 103, 66, 228 (M^+)
 $t_R = 28.717 \text{ min} - \text{IK} = 4252$

Resultados y Discusión

La reacción de Diels-Alder es uno de los métodos mas utilizados en la preparación de alquenos cíclicos de seis átomos de carbono.

El sistema objeto de estudio fue la cicloadión de ciclopentadieno con el cinamato de metilo (figura I) dando lugar a los aductos [6a] y [6b]. Como catalizadores homogéneos se utilizaron el AlCl_2Et y el AlClEt_2 . Este sistema homogéneo exigió de algunos cuidados especiales debido a la naturaleza química de los catalizadores. A pesar del cloruro dietilaluminio ser un compuesto pirofórico, fue el mas efectivo a temperaturas de 273 y 305K, tabla I.

Tabla I. Efecto de la temperatura, el catalizador homogéneo y el tiempo en la obtención de los aductos [6a] y [6b].

N ₀	Catal. (eq.)	Tiempo (h)	Temp (K)	Presión (psig)	Rend (%) ^a	endo/exo (%)
1	2 AlClEt_2	24	273-8	5	50	89:11
2		24	305	5	83	86:14
3		48	305	2	90	86:14
4		48	305	0	17	84:16
5		4	353	3	59	74:26
6	1 AlClEt_2	48	305	2	20	82:18
7	2 AlCl_2Et	24	273-8	2	5	100:0
8		24	305	2	- ^b	-
9	1 AlCl_2Et	48	305	2	41	83:17
10	-	48	305	2	2	41:59

^a El rendimiento molar de la mezcla diastereoisomérica fue determinado por cromatografía gaseosa de alta resolución (CG-HR), utilizando padronización interna.

^b No se observó la formación de los productos de reacción.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla I, la reacción de Diels-Alder entre el cinamato de metilo y el ciclopentadieno reportó mejores resultados cuando se utilizó el cloruro de dietilaluminio (AlClEt_2), como

catalizador, a una presión de 5 psig, temperatura de 305 K y 24 horas de reacción. También se puede observar que los rendimientos obtenidos dependen mas de la temperatura y de la presión sobre el medio reaccionante que del tiempo de reacción.

La regioselectividad de la reacción se ve afectada a causa del aumento brusco de la temperatura del sistema, 353K, siendo la relación endo/exo de 74:26, sin embargo a temperatura de 305K la relación endo/exo fue de 86:14 en un mayor tiempo de reacción.

Se obtuvieron muy bajos rendimientos de reacción cuando se utilizaron 2 equivalentes de cloruro de etilaluminio y temperatura de 305K, coincidiendo este resultado con lo reportado por la literatura.^{4, 12}

La cantidad de catalizador influye en el rendimiento de la reacción, consumiéndose 2 equivalentes del cloruro de dietilaluminio, sin embargo para el caso del cloruro de etilaluminio los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó un equivalente del catalizador.

La reacción representada en la figura I también se realizó utilizando zeolitas MY (donde M= Cu o Fe) como catalizadores heterogéneos.

Se utilizaron zeolitas MY como catalizadores heterogéneos debido a las ventajas operacionales que proporciona el medio heterogéneo frente al homogéneo. Por un lado la separación de los productos del medio reaccionante y el tiempo de vida del catalizador constituyen claramente grandes ventajas, sin embargo la pérdida de la selectividad y de los excesos diastereoisoméricos son problemas aún de difícil resolución.

Los resultados obtenidos utilizando las zeolitas MY como catalizador se muestran en la tabla II.

Tabla II. Reacción de Diels-Alder entre el ciclopentadieno y el cinamato de metilo catalizada por zeolitas (MY).

N ₀	Catal.	Tiempo (h)	Temp. (K)	Presión (psig)	Rend. (%) ^a	endo/exo (%)
11	CuY	24	305	2	1.4	39:61
12	CuY	48	305	2	8	39:61
13	CuY	4	353	3	17	40:60
14	FeY	48	305	2	13	39:61
15	FeY	4	353	3	15	39:61
10	-	48	305	2	2	41:59

^a El rendimiento molar de la mezcla diastereoisomérica fue determinado por cromatografía gaseosa de alta resolución (CG-HR), utilizando padronización interna.

Los resultados obtenidos utilizando zeolitas (MY, M= Cu, Fe) como catalizadores heterogéneos reportaron bajos rendimientos de reacción. No se observan cambios significativos en los excesos diastereoisoméricos al variar las condiciones de reacción ni el catalizador.

Una posible explicación a los bajos rendimientos obtenidos es la desactivación de la zeolita por la formación de oligómeros, los cuales bloquean los poros de la zeolita. El trabajo a altas temperaturas favorece la no desactivación de la zeolita, aumentando el rendimiento de la reacción.¹³

Conclusiones

El catalizador homogéneo (AlClEt₂) reportó los mejores rendimientos de reacción, así como los mayores excesos diastereoisoméricos.

Los resultados obtenidos indican que a pesar de que los rendimientos de reacción así como los excesos diastereoisoméricos no fueron los esperados, no debe descartarse la utilización de las zeolitas como catalizadores heterogéneos en las reacciones de cicloadición Diels-Alder. Estos resultados pueden ser optimizados utilizando altas temperaturas y presión en pequeños tiempos de reacción.

Agradecimientos

A PIBIC, FAPERJ, FUJB, CNPq, FioCruz, CAPES, PRONEX.

Referencias Bibliográficas

1. C. H. Cashin; J. Fairhurst; D. C. Horwell; I. A. Pullar; S. Sutton; G. H. Timms; E. Wildsmith; F. Wright; *J. Med. Chem.* **1978**, *27*, 2907
2. D. T. Wong; F. P. Bymaster; L. R. Reid *J. Neurochem.* **1980**, *34* (6), 1453.
3. H. M. Deutsch; D. M. Collard; L. Zhang; K. S. Burnham; A. K. Deshpande; S. G. Holtzman; M. M. Schweni *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 882.
4. F. Rebiere; O. Riant; H. B. Kagan; *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, *1*(3), 199.
5. K. Maruoka; S. Saito; H. Yamamoto; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1089.
6. Y. Huang; P. E. Sonnet; P. J. Carroll; D. R. Dalton; *Tetrahedron Letters.* **2000**, *41*, 2519.
7. S. Chosh and N. L. Bauld; *J. Catal.* **1985**, *95*, 300.
8. T. Onaka; Y. Izumi *J. Synth. Org. Chem.* **1989**, *47*, 233.
9. M. Terada, Y. Matsumoto; Y. Nakamura; K. Mikami *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *132*, 165.
10. G.G. Podrebarac; F.T. Ng; G. L. Rempel *Appl. Catal. A: General* **1996**, *147*, 159.
11. D.D. Perrin; W. L. F. Armaego, *Purification of Laboratory Chemicals*, New York, Pergamon Press, **1988**.
12. A. Avenoza; J. H. Bustos; M. Paris; J. M. Peregrina; C. Cativiela *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 1099.
13. D. Keissling; K. Hagenau; G. Wendt; A. Barth and R. Schoellner *React. Kinet. Catal. Lett.* **1989**, *39*.



Homoacoplamento de Haletos de Arila Catalisado por Ciclopaldato

Vanusa Regina Lando¹, Priscila Balvedi Silveira¹, Jairton Dupont¹, Adriano Lisboa Monteiro^{1*}

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química
Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91501-970 - Porto Alegre - RS - almonte@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

As bifênilas simétricas podem ser obtidas a partir de reações de homoacoplamento de haletos de arila catalisada por ciclopaldato de enxofre. Investigou-se a melhor base e o melhor solvente para este tipo de reação, tanto para iodetos como para brometos de arila. Para o homoacoplamento do iodobenzeno, para a bifênila correspondente, os melhores resultados (100% de conversão e 100% de rendimento) foram obtidos com a utilização da trietilamina como base e da dimetilformamida como solvente, em um tempo de 24 horas e uma temperatura de 130°C para a reação. Este sistema foi utilizado na obtenção de outras bifênilas simétricas a partir de outros iodetos de arila, sendo obtidas elevadas conversões e rendimentos de 54-100%. Para os brometos de arila, no entanto, a melhor base é o K₃PO₄ e o melhor solvente a dimetilformamida.

Symmetrical biaryls could be obtained from homocoupling of aryl halides catalyzed by palladacycles containing sulfur. The reaction parameters (base and solvent) was investigated for the homocoupling aryl iodides and bromides. For homocoupling of iodobenzene the NEt₃ was the base choice and DMF was the solvent choice, at 130°C for the 24 hours, giving high conversion (100%) and yields (100%). This system was utilized for wide range of aryl iodides affords the symmetrical biaryls correspondents with high conversions and yields the 54-100%. For the aryl bromides the K₃PO₄ was the base choice and DMF was the solvent choice.

Introdução

As reações de acoplamento carbono-carbono para a obtenção de bifênilas simétricas têm mostrado-se de grande importância. As bifênilas simétricas possuem um variado número de propriedades químicas e físicas, além de serem utilizadas como monômeros para a síntese de polímeros condutores¹ e ligantes de catalisadores². A rota original e mais utilizada para a síntese de bifênilas é via reação de Ullmann, que consiste na condensação de duas moléculas de haletos de arila em presença de cobre, porém requer quantidades estequiométricas de cobre³. Mais recentemente, os haletos de arila podem ser acoplados com derivados de arilestananas⁴, ácidos arilborônicos⁵ e arilzinco⁶, sendo estas reações catalisadas por Pd(0). No entanto, apesar destas metodologias serem eficientes requerem quantidades estequiométricas do intermediário organometálico. Outra rota sintética para as bifênilas é via reação de homoacoplamento de haletos de arila catalisada por acetato de paládio, mas utiliza uma proporção de catalisador elevada em relação ao substrato⁷.

Recentemente, vários resultados foram apresentados com a utilização de ciclopaldatos de enxofre nas reações

de Heck⁸ e Suzuki⁹ para a formação de ligações carbono-carbono. Estes trabalhos, que foram desenvolvidos em nosso grupo de trabalho, possibilitaram um estudo de outra aplicação do ciclopaldato: as reações de homoacoplamento de haletos de arila. Assim, neste trabalho, foi realizado um estudo de diferentes parâmetros reacionais para a reação de homoacoplamento do iodobenzeno catalisada por ciclopaldato de enxofre, sendo o melhor sistema estendido a outros iodetos de arila. No entanto, este sistema não pode ser aplicado aos brometos de arila, pois quando testado não observou-se a formação da bifênila. Desta forma, foi realizado um novo estudo dos parâmetros reacionais utilizando desta vez o 4-bromoanisol como substrato modelo para os brometos de arila.

Experimental

Para a secagem da trietilamina foi utilizado hidróxido de potássio. O fosfato de potássio foi utilizado após secagem à 170°C. Os solventes foram desaerados antes de sua utilização. O ciclopaldato de enxofre foi sintetizado

conforme descrito na literatura⁸. Os demais reagentes foram adquiridos comercialmente e usados como recebidos.

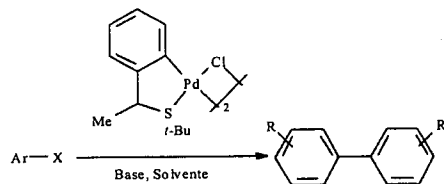
As análises cromatográficas foram obtidas utilizando-se um cromatógrafo HP-5900, munido de detector de ionização de chama, usando uma coluna capilar HP-5 (30m x 0,25mm x 0,25 µm) nas seguintes condições de análise: gás vetor N₂ (1 mL/min); 100°C (1 min), seguido de aquecimento de 15°C/min até 250°C (9 min).

As reações de acoplamento foram realizadas em um tubo do tipo Schlenk e conduzidas utilizando-se técnicas de atmosfera inerte. Em um experimento típico foram colocados 1 mmol do substrato (haleta de arila), 0,01-0,005 mmol de catalisador (C₁₂H₁₇-ClSPd)₂, 20 µL de padrão interno (undecano), 1,4 mmol de base e 5 mL de solvente. As reações foram realizadas a 130°C em um banho de óleo com agitação magnética pelo tempo desejado. Os produtos foram quantificados (rendimento, conversão) por CG e caracterizados por CG-MS, IV, RMN, ¹H e ¹³C.

Resultados e Discussão

A reação de homoacoplamento usando um haleta de arila como substrato, uma base, um solvente adequado e o ciclopaladato de enxofre conduz às bifenilas simétricas (Figura 1).

Inicialmente, investigou-se as melhores condições reacionais, base e solvente, para as reações de homoacoplamento utilizando o iodobenzeno como substrato modelo para a obtenção da bifenila (Tabela 1).



X = I, Br

Ar = C₆H₅, C₆H₄CH₃, C₆H₄OCH₃, C₆H₄COCH₃, C₆H₄F,
C₆H₄COOCH₃, naftil

Figura 1. Homoacoplamento de haletos de arila catalisado por ciclopaladato de enxofre.

Tabela 1. Efeito da base e do solvente no homoacoplamento do iodobenzeno^a:

Teste	Base	Solvente	Conv. (%) ^b	Rend. (%) ^b
1	NEt ₃	DMA	96	79
2	K ₃ PO ₄	DMA	27	9
3	Cs ₂ CO ₃	DMA	18	2
4	CH ₃ COONa	DMA	93	68
5	NEt ₃	Dioxano	39	10
6	NEt ₃	DMF	100	100
7	NEt ₃	Acetonitrila	87	34
8	NEt ₃	Tolueno	55	3

a. 1mmol de substrato, 0,005 mmol de ciclopaladato, 1,4 mmol de base, 5 mL de solvente, 24 horas, 130°C / b. Determinados por CG.

De acordo com os resultados apresentados na tabela acima, pode-se verificar que a base com o melhor desempenho foi a NEt₃ (Teste 1). O CH₃COONa mostrou uma conversão semelhante à da trietilamina, no entanto, o rendimento na obtenção da bifenila foi menor (Teste 4). O K₃PO₄ (Teste 2) e o Cs₂CO₃ (Teste 3) mostraram-se inefetivos para a reação de homoacoplamento. Em relação ao solvente, pode-se verificar que tanto com o DMF (Teste 6) como com o DMA (Teste 1) obteve-se elevada conversão, porém o melhor rendimento para o homoacoplamento foi com o DMF. Os demais solventes: dioxano, acetonitrila e tolueno (Testes 5, 7 e 8) apesar da conversão, apresentaram baixos resultados em termos de rendimento. Através destes resultados pode-se determinar que o melhor sistema para o homoacoplamento do iodobenzeno foi formado na presença de trietilamina, como base, e da dimetilformamida, como solvente (Teste 6).

Desta forma, foi possível aplicar estas condições para a obtenção de outras bifenilas a partir de diferentes iodetos de arila. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Os resultados apresentados mostram que o ciclopaladato é eficiente nas reações catalíticas de homoacoplamento de iodetos de arila com a obtenção de elevados rendimentos (54-100%). Além disto, pode-se verificar que a reação funciona tanto para substratos contendo grupos substituintes elétron-retiradores, como para substituintes elétron-doadores. Porém, com um substituinte na posição orto, onde há um impedimento espacial maior, ocorre uma diminuição significativa no rendimento da reação (Teste 14). E no caso da reação de

homoacoplamento do 1-iodonaftaleno, importante por fornecer ligantes de catalisadores quirais, obteve-se elevada conversão, porém com rendimento mais baixo do que nas demais reações (Teste 15).

Tabela 2. Homoacoplamento de iodetos de arila^a:

Teste	Substrato	Conv. (%) CG	Rend. (%) - CG (% - isolado)
9		100	100 (100)
10		99	98 (94)
11		93	94 (84)
12		99	96 (82)
13		100	97 (83)
14		100	54 ^b
15		100	63 ^c

a. 1mmol de substrato, 0,005 mmol de ciclopaladato, 1,4 mmol de trietilamina, 5 mL de DMF, 24 horas, 130°C / b. 46% de redução / c. 37% de redução

Determinadas as melhores condições reacionais para os iodetos de arila estendeu-se este mesmo sistema, base e solvente, para o homoacoplamento do bromobenzeno. No entanto, não ocorreu a formação da bifenila empregando a trietilamina como base e o DMF como solvente. Desta forma, realizou-se um novo estudo para a determinação das melhores condições reacionais para o homoacoplamento dos brometos de arila catalisado pelo ciclopaladato de enxofre.

Utilizou-se o 4-bromoanisol como substrato modelo, pois sendo um substrato menos reativo, as condições reacionais determinadas para ele poderiam ser aplicadas para outros brometos de arila.

Investigou-se, inicialmente, a utilização de diferentes bases, tais como o carbonato de potássio, fosfato de potássio, carbonato de cério e diisopropilammina. No caso da diisopropilamina, esta também foi testada com a adição de brometo de tetrabutilamônio na presença de isopropanol ou sem este. Foi somente com o fosfato de potássio que a reação apresentou conversão e produto de homoacoplamento.

Com a melhor base determinada, verificou-se o melhor solvente para as reações de homoacoplamento. Foram testados: dimetilformamida, dimetilacetamida, xileno e dioxano e as reações foram realizadas a uma temperatura de 100°C. O único solvente que apresentou resultados em termos de rendimento para a bifenila foi a dimetilformamida.

Escolhidos os melhores parâmetros reacionais em termos de base e de solvente realizou-se também um estudo com diferentes catalisadores a base de paládio e os resultados estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3. Efeito de diferentes catalisadores de paládio na reação de homoacoplamento do 4-bromoanisol^a:

Teste	Catalisador	Conv. (%) CG	Rend. Homocop. (%) - CG	Rend. Redução (%) - CG
16	Ciclopaladato	43	32	16
17	PdCl ₂ (SEt) ₂	58	30	12
18	Pd(OAc) ₂	37	45	20
19	Pd(dba) ₂	50	30	20
20	PdCl ₂ (PhCN) ₂	62	31	21

a. 1mmol de 4-bromoanisol, 0,005 mmol de ciclopaladato, 1,4mmol de K₃PO₄, 5 mL de DMF, 24 horas, 100°C.

A substituição do ciclopaladato por um catalisador de paládio contendo enxofre não apresentou mudanças significativas para a obtenção da bifenila (Teste 17). Na presença dos demais catalisadores ocorreu um aumento no produto secundário da reação: a redução à anisol (Testes 18 a 20). Para verificar se o produto de redução formado na reação poderia ser proveniente de alguma fonte de hidrogênio presente no meio reacional, realizou-se alguns testes com a adição de água. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Efeito da presença de água na reação de homoacoplamento do 4-bromoanisol¹⁰:

Teste	Catalisador	Água	Rend. Homoacop. (%) - CG	Rend. Redução (%) - CG
16	Ciclopaladato	-	32	16
21	Ciclopaladato	1 mmol D ₂ O	26	23
22	PdCl ₂ (SEt ₂) ₂	1 mmol H ₂ O	28	11
23	PdCl ₂ (SEt ₂) ₂	0,5 mmol H ₂ O	20	13

a. 1mmol de 4-bromoanisol, 0,005 mmol de ciclopaladato, 1,4mmol de K₃PO₄, 5 mL de DMF, 24 horas, 100°C.

Os testes foram realizados com os dois catalisadores que apresentaram os melhores resultados, em termos de maior rendimento e menor quantidade de produto de redução. Nos testes 22 e 23 pode-se verificar que a quantidade de água adicionada ao meio reacional não altera a redução presente na reação. E, no caso do teste 21, que foi realizado na presença de água deuterada, a redução assemelha-se aos demais. No entanto, este resultado serviu para verificar através da espectrometria de massas que não ocorreu a incorporação do deutério no anisol e, portanto, a redução presente na reação não é devido a presença de fonte de hidrogênio.

Pelos resultados obtidos verificou-se que o melhor sistema para o homoacoplamento para os brometos de arila é formado pelo K₃PO₄ como base e a dimetilformamida como solvente. Apesar, dos últimos testes apresentados terem sido realizados a uma temperatura de 100°C, para não ocorrer a decomposição dos catalisadores, a melhor temperatura é a 130°C com a utilização do ciclopaladato. Porém, para um melhor desempenho do sistema a melhor relação substrato / catalisador é de 1/ 100.

Em termos de mecanismo para as reações de homoacoplamento de haletos de arila, não existe um estudo detalhado. No entanto, estas reações diferem das reações de Heck ou das de Suzuki, porque os substratos não possuem um hidrogênio para formar haletos de hidrogênio, que podem ser utilizados para formar um sal de amônio quaternário com a amina¹⁰. Testes com tiossulfato de sódio mostraram a ausência de iodo, nas reações com iodetos de arila, que pode ser plausível de ser gerado por um caminho radicalar. Para a formação das bifênilas, ocorre duas adições oxidativas ao paládio e uma eliminação reductiva que conduz ao produto de homoacoplamento. No entanto, o papel da base não está bem claro. Luo propôs a oxidação da amina terciária pelo

ciclopaladato podendo formar um sal imínio e um complexo de paládio (0)¹⁰. A troca do iodo com o grupo amino seguida por outra adição oxidativa do iodeto de arila para formar um complexo Pd(IV). A seguir a eliminação reductiva forma a bifênila, iodeto de hidrogênio e o sal imínio (Figura 2).

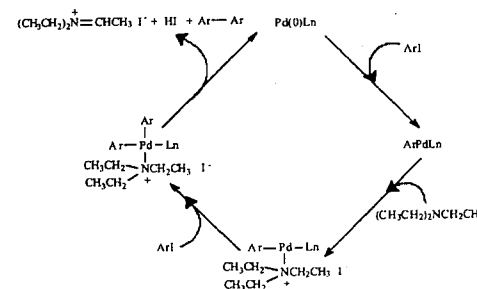


Figura 2. Mecanismo proposto para o homoacoplamento de iodetos de arila.

Conclusões

A reação de homoacoplamento de haletos de arila catalisada pelo ciclopaladato de enxofre pode ser empregada para a obtenção de bifênilas simétricas. A quantidade empregada de ciclopaladato nestas reações, não passando de 1%, mostrou resultados superiores ao da literatura, em que a quantidade de catalisador empregada em seus sistemas é maior, acima de 5%.

As condições reacionais para cada haleta de arila é diferente, sendo que há uma melhor conjunto de base e solvente para cada um. No caso, dos iodetos de arila a melhor base foi a trietilamina e o melhor solvente a dimetilformamida. Este sistema pode ser empregado para a obtenção de bifênilas simétricas a partir de diferentes iodetos de arila, obtendo-se elevadas conversões e rendimentos variando de 54-100%. Para os brometos de arila, o solvente permaneceu o DMF, porém a melhor base foi K₃PO₄.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS e ao CNPq pelas bolsas concedidas e ao PADCT-CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. T. Yamamoto; T. Maruyama; Z. Zhou; T. Ito; T. Fukuda; Y. Yoneda; F. Begum; T. Ikeda; S. Sasaki; H. Takezoe; A. Fukuda; K. Kubota *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4832.
2. Y. Chao; G. R. Weisman; G. D. Y. Sogah; d. J. Cram *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 515.
3. F. Ullman *Ber.* **1903**, *36*, 2389.
4. V. Farina *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 73.
5. N. Miyaura; A. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
6. E. Neguishi *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.
7. J. Hassan; V. penalva; L. Lavenot; C. Gozzi; M. Lemaire *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13793.
8. A. S. Gruber; D. Zim; G. Ebeling; A. L. Monteiro; J. Dupont *Org. Lett.* **2000**, *2*(9), 1287.
9. A. S. Gruber; D. Zim; G. Ebeling; A. L. Monteiro; J. Dupont *Org. Lett.* **2000**, *2*(18), 2881.
10. F-T. Luo; A. Jeevanandam; M. K. Basu *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7939.

Síntese de Intermediários de Ácidos α -Arl-Propiônicos Via Hidrovinilação Catalítica Seletiva de Aretilenos

Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Adriano Lisboa Monteiro*

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química
 Av. Bento Gonçalves, 9500 – Bairro Agronomia – Porto Alegre – RS – CEP 91501-970
 e-mail: almonte@ifufrgs.

Resumo - Abstract

A hidrovinilação catalítica de aretilenos empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ foi otimizada a fim de se obter seletivamente e em altos rendimentos os produtos 3-aryl-1-butenos, potenciais intermediários na síntese dos ácidos α -aryl propiônicos. Uma série de substratos aretilenos contendo substituintes elétron-doadores, elétron-retiradores e tipo base de Lewis puderam ser seletivamente hidrovinilados a temperatura ambiente e sob condições amenas, alterando-se as razões relativas entre os componentes do sistema e utilizando-se um protocolo adequado. Adicionalmente, a hidrovinilação de olefinas ativadas e com substituintes na porção vinílica também foi efetuada.

The hydrovinilation of aryl-ethylenes catalyzed by $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ was modulated to obtain 3-aryl-1-butenes in high yields and selectivities. A wide variety of arylethylenes containing electron-donating or electron-withdrawing groups as well as Lewis basic group can be hydrovinylated at room temperature and under mild conditions by changing the relative ratios of the three-component catalyst and using a suitable protocol. The hydrovinilation of activated olefins and with substituents in the vinyl fragment was also accomplished.

Introdução

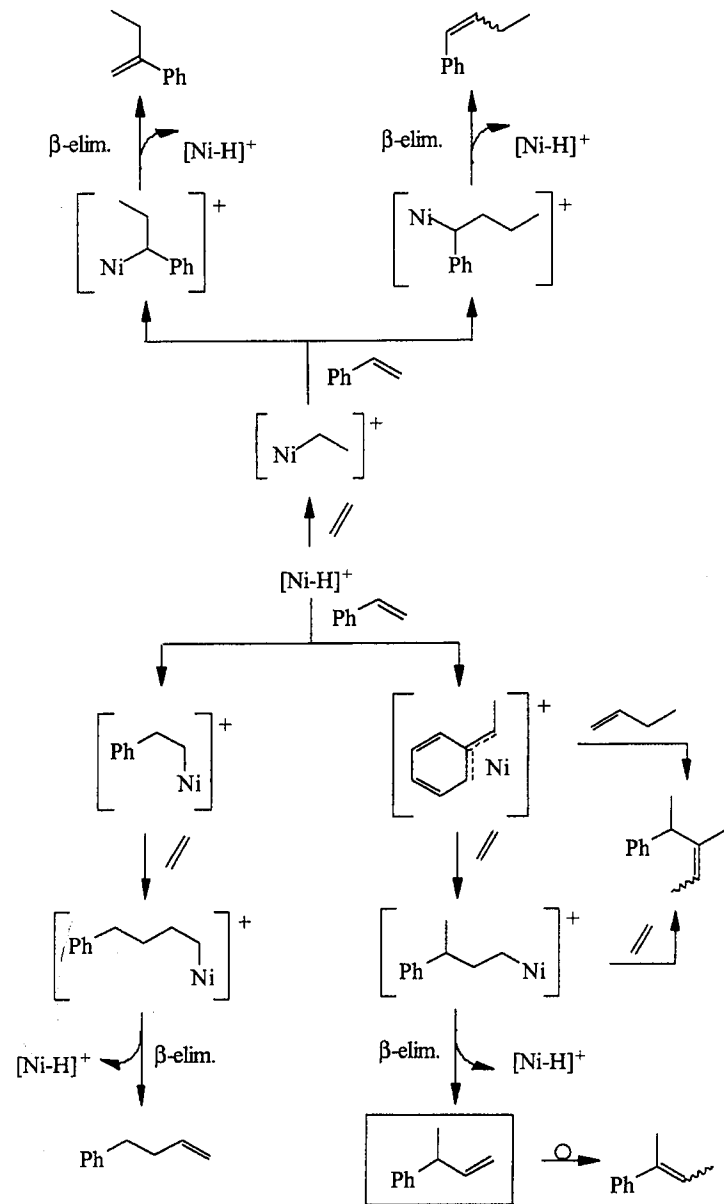
Os ácidos α -aryl-propiônicos são uma importante classe de anti-inflamatórios não esteroidais. Muitos esforços têm sido feitos a fim de sintetizar essa classe de drogas¹. A reação de codimerização de etileno com aretilenos, também conhecida como hidrovinilação de aretilenos, tem sido bastante estudada dada a importância de um dos possíveis produtos gerados nesta reação, o 3-aryl-1-buteno, como potencial intermediário na síntese desses medicamentos², uma vez que sua oxidação conduz ao respectivo ácido α -aryl-propiônico.

A obtenção seletiva destes intermediários 3-aryl-1-butenos pode ser conseguida por via catalítica empregando-se complexos de transição de Rh^3 , Ru^4 e, mais especialmente, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Pd}(\text{II})$. Tipicamente são usados complexos catiônicos do tipo $(\eta^3\text{-alil})\text{NiX}_2$ (onde X = haleto) ativados por ácidos de Lewis³, complexos catiônicos de Ni contendo ligantes do tipo mesitila⁶ e complexos do tipo $(\eta^3\text{-alil})\text{NiX}_2^+$ ou $(\eta^3\text{-$

alil) PdX_2^+ , onde o haleto é abstraído por um sal de prata com ânion não coordenante.

Em estudos anteriores aplicamos o sistema $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ à hidrovinilação catalítica do estireno^{9,10} e alguns derivados. Uma vez que acredita-se que a espécie cataliticamente ativa neste sistema é um intermediário do tipo metal-hidreto, uma série de produtos pode ser esperada a partir dos substratos estireno e eteno, conforme é mostrado no esquema 1.

Adicionalmente, além dos produtos da hidrovinilação do estireno, compostos oriundos de reações paralelas envolvendo a mesma espécie cataliticamente ativa também podem ser formados. Dentre eles destacam-se aqueles provenientes de reações de isomerização, cooligomerização de produtos e substratos, polimerização do estireno e dimerização do eteno, ficando demonstrada a necessidade da otimização do sistema para a obtenção quimio- e regioseletiva do produto desejado.



Esquema 1. Hidrovinilação do estireno catalisada por espécie $[\text{Ni-H}]^+$

Recentemente mostramos que é possível melhorar o desempenho do sistema $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ na reação de hidroviniilação do estireno trabalhando na sua composição e nas condições reacionais¹¹. De fato, altas atividades e seletividades em relação ao 3-fenil-1-buteno foram obtidas alterando-se os tempos e as temperaturas reacionais, a pressão de eteno, as razões [estireno]/[Ni] e [fosfina]/[Ni] e até mesmo a fosfina empregada. Surpreendentemente, difosfinas quelantes tais como a DPPE(1,2-bis-(difetilfosfino)etano) ou aminofosfinas, tais como a PPFA(N,N-dimetil-1-[2-(difetilfosfino)ferrocenil]-etilamina), normalmente inativas nas reações de hidroviniilação⁸, mostraram-se altamente ativas e seletivas na hidroviniilação do estireno em conjunto com $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ e AlEt_2Cl . Complexos como $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\text{COD})][\text{PF}_6]$ e $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2/\text{AgBF}_4$ testados nas nossas condições com as mesmas fosfinas não foram ativos.

Contudo, apesar deste sistema ser ativo, quimio- e regioselectivo quando estireno era usado como substrato, o mesmo não foi verificado quando se empregavam outros substratos ariltilenos, principalmente aqueles que continham substituintes do tipo base de Lewis. Como vários ácidos aril-propíonicos de interesse farmacológico possuem substituintes do tipo base de Lewis, os esforços foram direcionados para a obtenção de condições que proporcionassem a formação de 3-aril-1-butenos em altos rendimentos, não importando o tipo de substrato empregado.

No presente trabalho apresentamos os resultados obtidos a partir do sistema $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ otimizado para a hidroviniilação seletiva de estirenos substituídos e outros substratos vinil-arenos (figura 1).

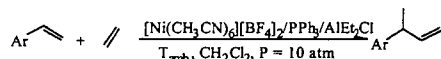


Figura 1. Hidroviniilação seletiva de ariltilenos

Experimental

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte, empregando-se a técnica do tubo de Schlenk com o auxílio de uma linha de vácuo e argônio. Os solventes empregados foram destilados sob argônio após secagem com os agentes dessecantes apropriados¹². O catalisador $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ foi sintetizado conforme descrito na literatura¹³.

Reações catalíticas

As reações catalíticas foram realizadas em um reator de aço inox de 100 mL de volume interno, sob pressão de eteno e agitação magnética. Em um ensaio típico, uma solução de $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ (27,3 mg, 0,057 mmol) e PPh_3 (60,4 mg, 0,23 mmol) em 20 mL de CH_2Cl_2 é transferida para o reator previamente purgado. Depois estireno (2,65 g, 25,44 mmol), tetradecano (0,46 g) e AlEt_2Cl (0,79 mL, solução 0,36 M em tolueno) são adicionados ao reator que então é fechado e a mistura é mantida sob agitação magnética por 1 hora a temperatura ambiente e sob 10 atm de pressão de etileno. Após esse tempo, a reação é interrompida pela depressurização do reator e adição de 1 mL de metanol e, então, os produtos são analisados. Nos casos em que foram empregados substratos contendo grupamentos tipo base de Lewis a ordem de adição foi alterada como segue: após a transferência da solução do catalisador e da fosfina para o reator sob argônio, este é purgado com etileno antes da adição da solução de AlEt_2Cl . O reator é fechado e a mistura é mantida sob agitação magnética e atmosfera de etileno por 10 minutos. Depois deste tempo, uma solução do substrato e do padrão interno é adicionada e daí a mistura resultante é pressurizada a 10 atm procedendo-se como descrito acima.

Análise dos produtos

A análise quantitativa dos produtos foi feita por cromatografia gasosa utilizando o método do padrão interno (tetradecano) em um cromatógrafo Varian 3400 CX ou HP 5890 equipado com coluna capilar L&M - 1 (Poli-dimetil-siloxana) e Simplicity - 5 (Poli-difenil-siloxana), respectivamente, usando um detector do tipo FID.

Os produtos foram isolados e caracterizados por Ressonância Magnética de ¹H e de ¹³C em um Varian VXR-200 ou Varian XL-300, por Infra-vermelho em um espectrofotômetro Bomem B-102 e por Espectrometria de Massas em um aparelho CG/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70 eV).

Resultados e Discussão

Na tabela 1 encontram-se sumarizados os resultados originários da hidroviniilação dos vários substratos testados.

Como se pode notar os resultados obtidos na hidroviniilação dos estirenos substituídos por grupamentos alquila, do vinil-naftaleno e do vinil-ferroceno (reações 2-5) são semelhantes ao obtido para a reação com o estireno. Apenas alterando-se a razão [Al]/[Ni] é possível atingir boa atividade sem perder a seletividade no produto desejado.

Tabela 1. Hidroviniilação de ariltilenos catalisada pelo sistema $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$

Reação	Substrato	Tempo(min)	[Al]/[Ni]	[Subs.]/[Ni]	Conversão(%)	Sel(%) ^f	Rendimento(%)
1	Estireno	60	5	400	100	96	96 ^d (87) ^e
2	4-metil-estireno	60	5	400	98	86	84
3	4-isobutil-estireno	30	10	200	100	95	95(68)
4	2-vinil-naftaleno	40	10	100	97	96	93(66)
5	Vinil-ferroceno	45	5	100	100	99	99(71)
6	3-benzoil-estireno	60	38	100	100	99	99(84)
7	4-benzoil-estireno	60	38	100	100	88	88(74)
8	3-cloro-estireno	60	7	400	95	98	93(75)
9	2-cloro-estireno	60	6	300	93	95	88(59)
10	4-metoxi-estireno	60	10	350	100	95	95(76)
11	2-metoxi-6-vinil-naftaleno	40	20	100	97	99	96(76)

^a Condições de reação: [Ni] = 0,025 mmol, [P]/[Ni] = 4, P_{eteno} = 10 bar, Solvente = CH_2Cl_2 (20 mL) Temp = ambiente

^b Determinado por CG

^c Seletividade em relação a 3-aril-1-buteno formado = mol de 3-aril-1-buteno / mol de aril-etileno convertido

^d Rendimento cromatográfico

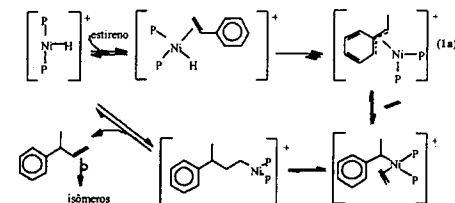
^e Rendimento isolado

Contudo, no caso dos estirenos substituídos por grupos tipo base de Lewis (reações 6-11) somente este procedimento não foi suficiente. Nestes casos foi necessária a alteração da ordem de adição dos reagentes, uma vez que os substituintes básicos poderiam estar reagindo com o ácido de Lewis usado como co-catalisador impedindo a formação da espécie cataliticamente ativa. Para estes substratos, altos rendimentos e alta seletividade foram atingidos ao se adicionar o substrato após a reação entre o cocatalisador e catalisador/fosfina (formação da espécie ativa).

Os produtos da hidroviniilação do 4-isobutil-estireno, 3-vinil-benzofenona e 2-metoxi-6-vinil-naftaleno, todos potenciais precursores de agentes anti-inflamatórios, foram obtidos com excelente rendimento (reações 3, 6, 11).

Poucas diferenças de reatividade e seletividade foram observadas entre substratos contendo substituintes tanto nas posições *meta* e *para* (reações 6 e 7) quanto em *meta* e *orto* (reações 8 e 9).

As altas seletividades obtidas nestas reações podem ser explicadas analisando-se o mecanismo proposto para a reação de hidroviniilação do estireno (esquema 1). A regioquímica desta reação tem sido creditada à maior estabilidade do intermediário catiônico η^3 -benzil-Ni (1a)^{6,7a,14} formado em relação aos demais intermediários possíveis (esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo proposto para a hidroviniilação seletiva do estireno.

Outros substratos contendo substituintes nos carbonos α e β também foram testados. O α -metil-estireno foi hidroviniilado com rendimentos moderados (58 - 68 %), observando-se a formação de grandes quantidades de butenos e a existência de níquel metálico no final das reações. Isto pode ser associado ao efeito estérico do substituinte metila que dificulta a coordenação da olefina ao centro metálico, favorecendo as reações de dimerização do etileno e proporcionando uma menor reprodutibilidade dos resultados. Além dos butenos e dos produtos de hidroviniilação, apenas produtos da reação do α -metil-estireno com duas moléculas de etileno foram observados.

A hidroviniilação do indeno conduziu a uma conversão máxima de 60 % e seletividade de 95 % em codímeros

etileno-indeno, porém apenas 60 % desta fração constituía-se do produto desejado, o 1-vinil-indano. Quando conversões maiores eram obtidas, a seletividade nos produtos de codimerização diminuía e a quantidade de 1-vinil-indano caía drasticamente.

Finalmente, as reações de hidrovilação empregando olefinas ativadas, tais como os acrilatos de butila e de metila, e a 2-vinil-piridina como substratos revelaram a formação de apenas polímeros e a ausência de produtos de codimerização.

Conclusões

Uma grande gama de substratos ariléticos e vinil-arenos contendo substituintes elétron-doadores ou elétron-retiradores e grupos tipo base de Lewis puderam ser hidrovilados utilizando o sistema $[Ni(CH_3CN)_6][BF_4]_2 / AlEt_2Cl / PPh_3$ a temperatura ambiente e sob condições amenas, apenas mudando-se as razões relativas destes três componentes e utilizando um procedimento experimental adequado. No caso de olefinas com substituintes na porção vinilica, tais como o α -metil-estireno e o indeno, os resultados foram mais modestos, embora para o α -metil-estireno sejam os melhores resultados obtidos até o momento. Apenas na hidrovilação de olefinas ativadas e da 2-vinil-piridina não foram observados produtos de codimerização, apenas de polimerização destes substratos. Dada à faixa de aplicação do nosso sistema, este pode ser proposto como um método geral para obtenção de intermediários 3-aryl-1-butenos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CAPES (V. F.) e FAPERGS e CNPq-PIBIC (C. R.) pelas bolsas concedidas e ao PADCT-CNPq e FAPERGS pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- (a) J. P. Rieu; A. Boucherle; H. Cousse; G. Mouzin *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4095. (b) H. R. Sonawane; N. S. Bellur; J. R. Ahuda; D. G. Kulkarni *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 162.
- (a) T.V. RajanBaju in " *Comprehensive Asymmetric Catalysis*" E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. A. Yamamoto Eds.; Springer: Berlin, **1999**; pp 417 - 427. (b) P. W. Jolly; G. Wilke in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* B. Cornils, W. A. Hermann Eds.; VCH: New York, **1996**; Vol. 2, pp 1024.
- T. Alderson; E. L. Jenner; R. V. Lindsey Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5638.
- H. Umezaki; Y. Fujiwara; K. Sawara; S. Teranishi *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46*, 2230.

- (a) G. Wilke *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185. (b) B. Bogdanovic *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 105.
- R. Ceder; G. Muller; J. I. Ordinas *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 127.
- (a) N. Nomura; J. Jin; H. Park; T. V. RajanBaju *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459. (b) M. Nandi; J. Jin; T. V. RajanBaju *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9899. (c) T. V. RajanBaju; N. Nomura; J. Jin *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1963.
- R. Bayersdörfer; B. Ganter; U. Englert; W. Keim; D. Vogt *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 187.
- A. L. Monteiro; M. Seferin; J. Dupont; R. F. Souza *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1157.
- M. Seferin; A. L. Monteiro; R. F. de Souza; J. Dupont in Anais do 8º Congresso Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo, 1995, Vol 2.
- V. Fassina; C. Ramminger; M. Seferin; A. L. Monteiro *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8450.
- D. D. Perrin; W. L. Armarego " *Purification of Laboratory Chemicals*" Pergamon, Oxford, 1981.
- R. F. Souza; A. L. Monteiro; M. Seferin; M. O Souza; F. C. Stedile; C. N. Wyrvalsky; I. J. R. Baumvol *J. Coord. Chem.* **1996**, *40*, 311.
- (a) J. R. Ascenso; A. R. Dias; P. T. Gomes; C. C. Romão; Q.-T. Pham; I. Tkatchenko *Macromolecules* **1989**, *22*, 1000. (b) R. Ascenso; M. A. A. F. C. T. Carrondo; A. R. Dias; P. T. Gomes; M. F. M. Piedade; C. C. Romão; A. Revillon; I. Tkatchenko *Polyhedron* **1989**, *8*, 2449



Oxidação de Álcoois e Fenóis Catalisada por $RuCl_3$ Imobilizado em líquidos iônicos

Jeane E. de L. Dullius^{1,2}, Jairton Dupont¹ e Roberto F. de Souza^{1*}

Laboratório de Catálise Molecular - Instituto de Química - UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre, 91501-970 RS.

e-mail: dullius@if.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Um sistema catalítico simples, baseado em $RuCl_3$ dissolvido no líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMLBF₄) foi desenvolvido para a oxidação catalítica de álcoois primários, secundários e fenóis por oxigênio molecular, com o intuito de obter sistemas eficientes atômica e de baixo impacto ambiental.

A simple catalytic system based on $RuCl_3$ dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid has been developed for the oxidation of primary and secondary alcohols and phenols by molecular oxygen. This system search atom efficient and low environmental impact.

Introdução

A oxidação de álcoois a aldeídos e cetonas é uma reação de grande importância na química orgânica sintética.¹ O elevado número de reagentes que vem sendo desenvolvidos e a busca constante do aprimoramento destas reações comprovam sua relevância.²

Estas reações são classicamente realizadas com quantidades estequiométricas de oxidantes inorgânicos, em particular, reagentes de cromo(VI), tanto em escala laboratorial quanto industrial.³ Estes oxidantes não somente são relativamente caros como também apresentam o agravante do efeito do metal pesado sobre o meio ambiente. Além disso, estas reações usualmente empregam solventes indesejáveis sob o ponto de vista do impacto ambiental, sendo um exemplo típico o dos hidrocarbonetos clorados.⁴

Devido ao crescente interesse por tecnologias limpas seria ideal o emprego de oxigênio molecular (O_2) como agente oxidante.⁵ Este oxidante é atômica e eficiente⁶, é barato, não é tóxico e gera como subproduto somente água.

Uma alternativa para aprimorar os processos existentes seria a transposição direta destes sistemas em grande parte efetuados em uma fase (homogênea)^{7,8} para condições de duas fases (bifásica).^{9,10} A catálise bifásica representa uma das mais importantes alternativas para o desenvolvimento e implementação da química limpa.¹¹

Nos sistemas bifásicos os produtos são facilmente separados da mistura reacional por simples decantação ou

destilação, e a solução restante contendo o catalisador pode ser reutilizada sem perdas significativas no desempenho catalítico.

Dentre os materiais empregados para imobilizar os precursores catalíticos cresce cada vez mais o interesse pelos líquidos iônicos.¹¹ Recentemente nosso grupo introduziu o composto 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMLBF₄), mostrado na figura 1. Este composto apresenta baixa temperatura de transição para fase líquida (-81°C), grande intervalo de temperatura em estado líquido (superior a 300°C), baixa viscosidade, pressão de vapor negligenciável, assim como alta estabilidade térmica e química.¹²

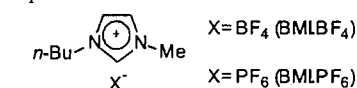
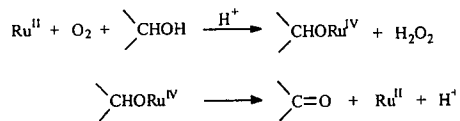


Figura 1. Líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio.

Uma vasta gama de metais vem sendo empregada como catalisadores das reações de oxidação de álcoois e fenóis, tais como, Pd, Co, Cu, Pt, Mo, Os, Zr, Rh e Ru.^{13,14}

O mecanismo mais aceito para a atuação de sais de rutênio como catalisadores na oxidação de álcoois por oxigênio molecular foi proposto por Mares e colaboradores.^{15,16} Em seus experimentos Mares constatou a formação de H_2O_2 o que confirmou o mecanismo proposto, que envolve espécies $Ru(II)/Ru(IV)$, conforme o esquema 1.¹



Esquema 1. Mecanismo proposto para a oxidação de álcoois por sais de rutênio.

A oxidação de fenóis catalisada por metais de transição é bem conhecida; entretanto, emprega peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Estes sistemas geram, na maioria dos casos, subprodutos que tornam difícil sua aplicação em síntese orgânica a nível industrial.¹⁷

Uma importante reação a ser desenvolvida é a conversão de 2,3,6 - trimetilfenol na correspondente p-benzoquinona, a qual é um intermediário chave na síntese do tocoferol (vitamina E).¹⁸

Nossas primeiras investigações empregaram RuCl₃ uma vez que este composto é conhecido como catalisador para a oxidação de álcoois sob condições homogêneas.¹⁵ Entretanto nestes sistemas é necessário um segundo componente para ter-se eficiência catalítica.^{2,7,8,19} Suportamos o catalisador no líquido iônico BMLBF₄ e empregamos oxigênio molecular como agente oxidante.

Experimental

Síntese de Líquidos Iônicos.

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMLBF₄) foi sintetizado conforme método descrito na literatura.^{12,20}

Oxidação de álcoois empregando RuCl₃ e oxigênio molecular

Os testes de oxidação foram feitos em reator em batelada, tipo autoclave, com 100 mL de volume interno e controle de pressão e temperatura. A homogeneização no interior do reator foi feita por agitação magnética. O controle térmico foi realizado com banho termostático.

O procedimento geral utilizado para os testes catalíticos foi o seguinte: o catalisador (1 mol %) foi dissolvido no líquido iônico (3 mL) e após foi adicionado o substrato (10 mmol). O reator foi carregado com a pressão desejada de oxigênio (7atm) e mantido sob agitação e temperatura constantes durante o tempo estipulado para o teste. No término da reação os produtos foram separados do líquido iônico, contendo o catalisador, por destilação.

Os produtos assim obtidos foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Varian 3400 CX equipado com uma coluna apolar modelo LM1, com 30 m x 0,25 mm x 0,2 µm, com detector tipo FID. O gás de arraste foi o N₂.

Como procedimento típico para a quantificação da ciclopentanona tem-se: temperatura inicial 50°C (5 min), seguida de uma rampa de 10°C/min até 150°C (5 min), com pressão na cabeça da coluna de 5 psi.

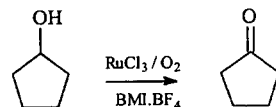
A conversão, a seletividade e o rendimento foram calculados por comparação direta da área dos picos do produto e do substrato residual.

Oxidação de fenóis empregando RuCl₃ e oxigênio molecular

Os testes de oxidação de fenóis foram feitos de forma semelhante à oxidação dos álcoois com exceção do substrato, que por ser sólido, foi dissolvido em ciclohexano (20mL). No final da reação parte do produto encontrou-se no ciclo-hexano e o restante foi extraído do líquido iônico com ciclo-hexano a quente (80 °C). O produto foi purificado por processo cromatográfico onde a fase estacionária empregada foi sílica gel e eluentes hexano e acetato de etila 10:1. A conversão, a seletividade e o rendimento foram calculados por pesagem dos produtos em comparação direta com o substrato e por RMN de ¹H onde foi empregado um instrumento Varian VXR-200.

Resultados e Discussão

O efeito das condições reacionais sobre a oxidação de álcoois e fenóis utilizando como sistema catalítico RuCl₃ imobilizado no líquido iônico BMLBF₄ foi estudado. O substrato empregado como modelo foi o ciclopentanol, conforme o esquema 2.



Esquema 2. Oxidação de ciclopentanol.

Pode-se verificar na tabela 1 que a conversão de ciclopentanol a ciclopentanona aumenta com o aumento da pressão de oxigênio (experimentos 2, 8 e 9), com o tempo de reação (experimentos 3 e 6) e com a temperatura (experimentos 4, 5 e 6). Entretanto, para pressões mais elevadas verificou-se diminuição da seletividade em acetona (experimento 9), ocorrendo formação de ciclopenteno. Pela tabela 1 pode-se concluir que dentro dos parâmetros estudados a melhor condição reacional para a formação do ciclopentanol foi 1 mol% de Ru, 100 °C, 7 atm de oxigênio e 70 horas (experimento 8).

A solução do catalisador pode ser reutilizada mantendo a seletividade em cetona, entretanto a conversão diminui gradativamente (de 97% da primeira corrida para 47% na quarta corrida). A natureza desta desativação ainda não foi esclarecida e está sob investigação.

É interessante salientar que o líquido iônico BMI.BF₄ não se decompõe durante a reação ou posterior separação dos produtos, como foi comprovado por RMN de ¹H e ¹³C.

Outros álcoois secundários podem ser oxidados às correspondentes cetonas (experimentos 10,11 e 12). Sabe-se que em condições homogêneas a oxidação do ciclohexanol por RuCl₃ (1 mol %), dissolvido em tolueno a 100 °C por 95 horas, resulta em ciclohexanona, com somente 21% de seletividade (e conversão de 92%).¹⁷ Pelo

experimento 11 verificamos uma seletividade de 100% em ciclohexanona demonstrando um efeito benéfico do líquido iônico no desempenho deste sistema catalítico.

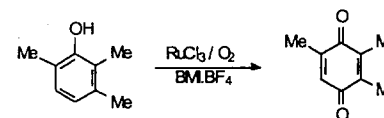
No caso da oxidação do álcool benzílico (experimentos 13 e 14) verificamos a posterior oxidação do aldeído formado em ácido benzóico, diminuindo a seletividade em aldeído. Para melhorar a seletividade em aldeído diminuímos o tempo de reação de 70 horas para 24 horas.

Tabela 1. Efeito das condições reacionais na oxidação de álcoois e fenóis por RuCl₃ dissolvido em BMI.BF₄ (3 mL).

Exp	Substrato	Produto	P O ₂ ^{a)} (atm)	RuCl ₃ (mol%)	t (h)	T (°C)	cv. ^{b)} (%)	sel. ^{c)} (%)	rend. ^{d)} (%)
1	Ciclopentanol	ciclopentanona	2	0	70	100	0	0	0
2	Ciclopentanol	ciclopentanona	2	1	70	100	35	100	20
3	Ciclopentanol	ciclopentanona	2	3	70	100	96	97	59
4	Ciclopentanol	ciclopentanona	2	3	70	25	17	100	16
5	Ciclopentanol	ciclopentanona	2	3	70	75	52	100	52
6	Ciclopentanol	ciclopentanona	2	3	24	100	56	100	36
7	Ciclopentanol	ciclopentanona	Air	1	70	100	3	100	—
8	Ciclopentanol	ciclopentanona	7	1	70	100	100	99	94
9	Ciclopentanol	ciclopentanona	10	1	70	100	100	67	69
10	2-butanol	2-butanona	2	3	70	100	70	100	61
11	ciclohexanol	ciclohexanona	2	3	70	100	82	100	75
12	1-feniletanol	acetofenona	2	3	70	100	53	100	47
13	Álcool benzílico	benzaldeído	2	3	24	100	76	88	60
14	Álcool 4-clorobenzílico	4-clorobenzaldeído	2	3	24	100	96	100	70
15	2,3,6 - trimetilfenol	p-benzoquinona	7	1	48	100	100	68	63

^{a)} Pressão inicial. ^{b)} Conversão baseada no substrato. ^{c)} Seletividade em produto carbonílico. ^{d)} Rendimento Isolado.

Também verificamos que este sistema catalítico é capaz de promover a oxidação de fenóis a p-benzoquinonas,²¹ conforme mostrado no esquema 3.



Esquema 3. Oxidação de 2,3,6-trimetilfenol.

Assim, da oxidação de 2,3,6-trimetilfenol com RuCl₃ (1mol%), dissolvido em BMLBF₄, sob 7 atm de oxigênio molecular resultou, após 48 horas, 63% de rendimento em p-benzoquinona isolada e 21% em fenol dimérico. Quando o mesmo experimento foi realizado com solvente orgânico (ciclo-hexano) no lugar do líquido iônico, o fenol de partida foi recuperado no final da reação e somente traços do dímero fenólico foram detectados por RMN de ¹H.

Conclusões

Com este trabalho demonstramos que reações de oxidação catalisadas por metais de transição podem ser efetuadas em líquidos iônicos. Este meio tem um efeito benéfico no desempenho do RuCl_3 como catalisador nas reações de oxidação de álcoois.

O fato de conseguirmos obter benzoquinonas pela oxidação de fenóis em líquido iônico e o mesmo sistema não ser ativo em solvente orgânico dá fortes indícios de que os líquidos iônicos podem promover ou mesmo aprimorar reações que usualmente sejam difíceis ou mesmo não ocorram em solventes orgânicos

Agradecimentos

CAPES, CNPq e PUCRS.

Referências Bibliográficas

1. R. A. Sheldon; J. K. Kochi *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
2. G. Procter in *Comprehensive Organic Synthesis*, S. V. Ley, Ed.; Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 7, 305.
3. S. V. Ley; A. Madin in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost; I. Fleming; S. V. Ley, Eds.; Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 7, 251-289.
4. G.-J. ten Brink; I. W. C. E. Arends; R. A. Sheldon *Science* 2000, 287, 1636.
5. B. M. Trost *Science* 1991, 254, 1471.
6. J. -E. Bäckvall; R. L. Chowdhury; U. Karlsson *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 1991, 473.
7. M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS Monograph, Washington, DC, 1990.
8. T. Naota; H. Takaya; S. I. Murahashi *Chem. Rev.* 1998, 98, 2599.
9. I. Klement; H. Lütjens; P. Knochel *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1454.
10. T. Matsushita; K. Ebitani; K. Kaneda *Chem. Commun.* 1999, 265.
11. T. Welton *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071.
12. P. A. Z. Suarez; J. E. L. Dullius; S. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont *Polyhedron*, 1996, 15, 1217.
13. K. P. Peterson; R. C. Larock *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 3185.
14. C. Y. Lorber; S. P. Smidt; J. A. Osborn *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 655.
15. R. Tang; S. E. Diamond; N. Neary; F. Mares *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 562.
16. B. S. Tovrog; S. E. Diamond; F. Mares *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5067.
17. S. Ito; K. Aihara; M. Matsumoto *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 5249.
18. P. Schudel; H. Mayer; O. Isler in *The Vitamines*, W. H. Sebrell; R. S. Harris, Eds.; Academic Press, New York, 1972; Vol. 5, 165.
19. S. V. Ley; J. Norman; W. P. Griffith; S. P. Marsden *Synthesis*, 1994, 639.
20. J. Dupont; R. F. de Souza; P. A. Z. Suarez; C. S. Consorti *Org. Synth.*, submetido.
21. S. I. Murahashi; T. Naota; N. Miyaguchi; S. Noda *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 2509.



Hidroformilação Bifásica de Olefinas Pesadas: Efeitos da Fase Móvel

Silvana Maria Silva, Roberto Fernando de Souza, Jairton Dupont^{1*}

Instituto de Química - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre - RS - Brasil.
e-mail: jairton@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

A reação de hidroformilação de olefinas superiores foi realizada em sistema bifásico, onde o complexo catalítico Rh/difosfina foi imobilizado no líquido iônico hidrofóbico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6). Através dos resultados obtidos percebe-se que a regioseletividade do sistema é fortemente dependente da natureza do líquido iônico e do co-solvente (fase móvel) envolvidos na reação. Os melhores resultados obtidos em termos de regioseletividade foram observados com a utilização do sistema catalítico $\text{Rh}(\text{acetilacetato})(\text{CO})_2/\text{xantphos}$ sulfonada imobilizado em (BMI.PF_6) puro, as seletividades em n-aldeídos foram superiores a 91%, conforme a olefina utilizada.

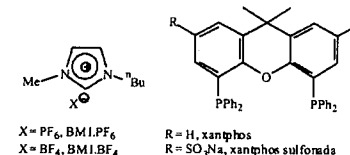
The hydroformylation reaction of higher olefins was performed in a two-phase system, where the catalytic compound Rh/diphosphine was immobilised in hydrophobic 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid (BMI.PF_6). Analyzing the results, it was observed that system's regioselectivity was strongly dependent on the nature of the ionic liquid and of the co-solvent (mobile phase). The best results were obtained with $\text{Rh}(\text{acetylacetonate})(\text{CO})_2/\text{sulfonated-xantphos}$ immobilized in pure BMI.PF_6 , the selectivities in n-aldehydes were superior to 91%, depending on the type of olefin.

Introdução

A hidroformilação de olefinas, catalisada por complexos de ródio associados a fosfinas sulfonadas, é uma das reações mais investigadas na catálise bifásica aquosa,¹ por ser altamente eficiente na separação e reciclagem do sistema catalítico.² Na indústria, este sistema é aplicado para a obtenção de produtos de hidroformilação de alquenos leves ($\text{C}_2\text{-C}_5$).³ Entretanto, estes sistemas apresentam inconvenientes devido aos problemas de transferência de fase, causados pela baixa solubilidade do substrato orgânico na fase aquosa, o que determina baixas taxas reacionais. Esta situação agrava-se quando olefinas mais pesadas ($\text{C}_8\text{-C}_{14}$) são utilizadas.⁴

Por esta razão um número cada vez maior de estudos vem sendo realizado com o objetivo de desenvolver novos sistemas catalíticos capazes de diminuir os problemas de transferência de fase. Como exemplo destes novos desenvolvimentos pode-se citar: a catálise em fase aquosa suportada^{5,6}, a catálise bifásica em meio fluorado⁷ e a catálise bifásica empregando líquidos iônicos^{8,9,10}. Este último vem sendo empregado com grande sucesso na hidroformilação de diferentes substratos orgânicos, inclusive olefinas leves^{11,12,13,14}, utilizando sistemas catalíticos a base de ródio e fosfinas.

Neste contexto o presente trabalho tem por objetivo descrever os resultados preliminares dos efeitos da fase móvel, líquido iônico/catalisador/difosfina, sobre a hidroformilação de olefinas pesadas. O sistema catalítico empregado foi $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{difosfina}$ ^{15,16} e os líquidos iônicos¹⁷ foram o hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6) e o tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4), conforme mostrado no esquema 1.



Esquema 1

Experimental

Informações Gerais.

Todas as reações catalíticas foram realizadas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio em um reator de aço inoxidável de 100 mL usando agitação magnética (800 rpm). Os solventes foram purificados de acordo com

métodos descritos na literatura¹⁸. Os ligantes Xantphos¹⁵ e Xantphos Sulfonada¹⁶ e os líquidos iônicos¹⁷ foram preparados de acordo com métodos previamente descritos. Todos os produtos químicos (Strem ou Aldrich) utilizados foram empregados sem purificação prévia. Os espectrogramas de massa foram obtidos em um aparelho GC/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70eV). A análise de cromatografia gasosa foi realizada em Cromatógrafo Varian Star 3400CX (gás de arraste hidrogênio) com coluna capilar com fase estacionária dimetilpolisiloxano e usando di-n-butil éter como padrão interno.

Imobilização do catalisador.

O catalisador foi imobilizado misturando-se Rh(acac)(CO)₂, a temperatura ambiente, com diferentes quantidades de difosfina em metanol, e posterior adição do líquido iônico. Após homogeneização do sistema evaporou-se os voláteis a 40°C, sob pressão reduzida (0.1 bar), durante 1 h.

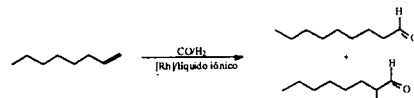
Testes catalíticos.

Os experimentos catalíticos foram realizados em reator de aço inoxidável com 100 mL de capacidade interna. A solução catalítica previamente preparada e o substrato desejado foram introduzidos no reator sob atmosfera inerte. Após, o reator foi pressurizado com a mistura gasosa CO/H₂ (1:1) na pressão desejada. A reação foi iniciada colocando o reator em um banho de óleo com

temperatura controlada, pré-aquecido à temperatura do experimento. As reações catalíticas foram finalizadas pela remoção do reator do banho aquecido e a despressurização foi realizada após o resfriamento do mesmo em banho de gelo. Ao final de todos os experimentos a camada orgânica separou-se da fase iônica. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa e GC/MS.

Resultados e Discussão

A hidroformilação do 1-octeno (Esquema 2) foi realizada com complexos de Rh/difosfina imobilizados em líquidos iônicos sob diferentes condições reacionais e os resultados obtidos estão mostrados nas Tabelas 1 e 2.



Esquema 2

A partir dos dados da tabela 1 verifica-se que o sistema catalítico formado pela imobilização de Rh(acac)CO₂/xantphos (relação molar 1:1) em BMIPF₆ é muito ativo, com valores de TOF de até 245h⁻¹ e conversões de 1-octeno superiores a 98.5%.

Tabela 1. Atividade e seletividade catalítica na hidroformilação do 1-octeno com complexos de ródio/difosfina imobilizados em BMI.PF₆ sob várias condições reacionais.^a

Exp	Rh(difosfina) [ciclo]	Razão L/Rh (molar)	t (h)	Conversão (%)	TOF (h ⁻¹) ^b	n/i	Isomer. ^c [%]	n-ald. ^d (%)
1	Rh(Xantphos)[1]	1	4	98.5	245	2.1	9.3	68.1
2	Rh(Xantphos)[1]	1	6	98.9	164	2.1	8.6	68.0
3	Rh(Xantphos)[2]	1	6	59.8	97	2.2	18.6	68.9
4	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	1	4	18.3	47	2.2	28.5	68.6
5	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	1	24	99.4	41	1.7	4.5	62.8
6	Rh(Xantphos Sulfonada)[2]	1	24	99.6	41	1.7	3.6	63.3
7	Rh(Xantphos Sulfonada)[3]	1	24	99.3	41	1.8	8.1	64.5
8	Rh(Xantphos Sulfonada)[4]	1	24	99.1	41	1.9	12.1	65.5
9	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	5	24	17.5	7	4.1	33.0	80.3
10	Rh(Xantphos Sulfonada)[2]	5	24	39.4	16	4.1	25.3	80.5
11	Rh(Xantphos Sulfonada)[3]	5	24	40.8	17	4.0	32.5	80.2
12	Rh(Xantphos Sulfonada)[4]	5	24	40.6	16	4.0	42.4	79.9
13	Rh(Xantphos Sulfonada)[5]	5	24	37.2	15	3.5	33.8	78.0
14	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	4	24	89.9	37	4.8	14.9	82.8
15	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	3	24	87.1	36	4.5	23.3	81.9
16	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	2	24	92.9	39	3.5	18.5	77.8
17	Rh(Xantphos Sulfonada)[1]	1	24	94.5	39	3.2	19.1	76.0

^aReações catalíticas realizadas a 80°C e 50 atm CO/H₂ (1:1) em 3 mL de BMIPF₆. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. [cat] = 6x10⁻³ mol.L⁻¹. ^bFrequências de rotação (TOF) calculadas como mol de 1-octeno convertido por mol de catalisador por hora, considerando o tempo total do experimento. ^c% de isomerização do 1-octeno. ^d% n-aldeído calculado como n-ald/(n-ald+i-ald).

Entretanto, este sistema não é adequado para a reciclagem, já que grande parte do complexo catalítico foi removido da fase iônica pela dissolução na fase orgânica. Este efeito já pode ser notado no primeiro reciclo, onde a conversão cai de 98.9% para 59.8% (exp. 2 e 3, Tabela. 1). Nota-se que no caso do sistema formado por Rh/Xantphos sulfonada isto provavelmente não ocorreu, pois reciclos puderam ser realizados, compare os exp. 5 a 8, Tabela 1. Ainda mais, a conversão quase total do 1-octeno, com pouca isomerização deste, foi alcançada com o aumento do tempo reacional de 4 para 24 h. A

seletividade catalítica foi mantida na ordem de 80% com razões molares difosfina/Rh não superiores a 5. Verifica-se este mesmo comportamento quando tioxantphos, em meio homogêneo, é empregado como ligante.¹⁵

A influência da temperatura e da pressão do gás sobre a atividade e seletividade do sistema foi investigada e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 2. Pelos resultados apresentados pode-se notar que a temperatura e a pressão do gás têm efeitos significativos sobre a taxa e a seletividade do sistema.

Tabela 2. Efeitos da pressão do gás de síntese e temperatura reacional sobre o sistema, utilizando Rh(acac)(CO)₂/xantphos sulfonada imobilizado em BMI.PF₆.^a

Exp.	P (atm)	T (°C)	Conversão (%)	TOF (h ⁻¹) ^b	n/i	Isomer. ^c (%)	n-ald ^d (%)
1	5	80	60.7	25	4.5	37.5	81.8
2	15	80	89.9	37	4.8	14.9	82.8
3	25	80	66.5	28	3.1	22.0	75.9
4	35	80	55.9	23	2.6	21.1	72.1
5	15	60	4.7	2	2.6	20.8	72.4
6	15	80	89.9	37	4.8	14.9	82.8
7	15	100	77.0	32	13.1	20.8	93.0
8	15	120	86.2	36	8.9	24.8	89.9
9	15	140	94.3	39	7.4	29.3	88.2

^aReações catalíticas realizadas em 3 mL de BMI.PF₆. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Razão molar ligante/catalisador igual a 4. [cat] = 6x10⁻³ mol.L⁻¹. ^bFrequência de rotação (TOF) calculada como mol de 1-octeno convertido por mol de catalisador por hora, considerando o tempo total do experimento; t=24 h. ^c% de isomerização do 1-octeno. ^d% n-aldeído calculado como n-ald/(n-ald+i-ald).

A seletividade em n-nonanal e a conversão do 1-octeno diminuem quando a pressão do gás vai de 15 para 35 atm (ver exp. 1 a 4, Tabela 2). Aumentando-se a temperatura um efeito contrário do descrito acima ocorre sobre a conversão do sistema: a conversão do 1-octeno aumenta com o aumento deste parâmetro.

Percebe-se uma melhora na seletividade em n-aldeído quando se aumenta a temperatura de 60 para 100°C. Porém, aumentando-se ainda mais a temperatura observa-se um decréscimo contínuo na quimiosseletividade do sistema.

Portanto, com as condições reacionais otimizadas, pressão de gás de síntese igual a 15 atm, temperatura reacional de 100°C, razão molar e difosfina/Rh igual a 4, a reação de hidroformilação do 1-octeno empregando diferentes fases móveis, isto é, o líquido iônico puro na presença de diferentes co-solventes, foi investigada. Este mesmo sistema também foi testado com olefinas de maior cadeia carbônica, como 1-deceno, 1-dodeceno e 1-octadeceno. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 3.

Um aspecto importante a ser enfatizado, num primeiro momento, é que nenhum produto de hidrogenação da olefina foi formado para quaisquer das condições utilizadas, ver tabela 3.

Outro fato relevante é que para a relação n/i e para a quimiosseletividade existe uma relação intrínseca entre a

natureza da fase móvel envolvida na reação de hidroformilação quando o sistema empregado foi Rh/xantphos sulfonada. As maiores razões n/i e quimiosseletividades, para qualquer olefina testada, foram alcançadas quando o líquido iônico empregado foi o BMI.PF₆ puro, o qual possui características hidrofóbicas (exp. 1,9,11,12, Tabela 3). Entretanto, quando as fases móveis utilizadas foram BMI.BF₄, um líquido iônico com maior caráter hidrofílico, água até a saturação do BMI.PF₆ e tolueno como co-solvente, os resultados foram bem inferiores quando comparados aos obtidos anteriormente, ver exp. 3 a 5 da Tabela 3.

Este comportamento pode estar associado às mudanças que ocorrem na estrutura do líquido iônico quando colocado em contato com outras espécies químicas. Líquidos iônicos puros, como BMI.PF₆, são substâncias bem organizadas que possuem uma estrutura polimérica de interações fracas; porém, quando em presença de co-solventes são mais bem representadas por "nano-estruturas" com regiões polares e apolares.¹⁹ Este tipo de não homogeneidade permite que moléculas neutras permaneçam nas regiões menos polares e facilitem a difusão de espécies polares nas regiões mais polares ou onde há a presença do co-solvente. Este comportamento muda drasticamente a miscibilidade parcial dos alquenos, do gás de síntese e, consequentemente dos produtos de

hidroformilação na fase móvel, ou seja, o líquido iônico contendo o sistema catalítico. Estudos para determinar a influência do co-solvente na miscibilidade parcial dos

substratos e do gás de síntese no líquido iônico estão sendo efetuados.

Tabela 3. Hidroformilação de olefinas pesadas usando Rh(acac)(CO)₂/difosfina imobilizados em diferentes fases móveis.^a

Exp.	Fase Móvel (mL)	Ligante	Olefina	Conversão (%)	TOF (h ⁻¹) ^d	n/i	Isomer. (%) ^e	n-ald (%) ^f
1	BMI.PF ₆ (3)	B	1-octeno	77.0	32	13.1	20.8	93.0
2	BMI.PF ₆ (6)	B	1-octeno	81.9	34	14.8	16.6	93.7
3	BMI.PF ₆ (3)/H ₂ O ^b	B	1-octeno	98.9	41	1.7	20.4	63.5
4	BMI.PF ₆ (3)/PhMe(3)	B	1-octeno	82.5	34	1.7	51.0	62.4
5	BMI.BF ₄ (3)	B	1-octeno	97.8	41	2.4	73.9	70.7
6	H ₂ O (4)	B	1-octeno	93.0	39	1.8	44.8	64.4
7	PhMe (4)	A	1-octeno	97.6	41	2.2	15.7	68.6
8	BMI.PF ₆ (3)	A	1-octeno	99.2	41	1.7	18.2	63.2
9	BMI.PF ₆ (3)	B	1-deceno	78.7	33	61.0	5.8	98.4
10	H ₂ O (3)	B	1-deceno	99.8	42	6.9	18.6	87.3
11	BMI.PF ₆ (3)	B	1-dodeceno	79.2	33	10.2	21.3	91.2
12	BMI.PF ₆ (3) ^c	B	1-octadeceno	33.6	14	49.0	41.7	98.0
13	BMI.PF ₆ (3)/PhMe(3)	B	1-octadeceno	75.8	32	3.6	67.0	78.5

^aReações catalíticas realizadas a 100°C e 15 atm de H₂/CO (1:1). Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Razão molar difosfina/catalisador igual a 4, onde A=Xantphos e B=Xantphos sulfonada. [cat] = 6x10⁻³ mol.L⁻¹. ^bSal foi saturado com água (em torno de 12% em massa). ^cO produto sólido foi extraído com tolueno. ^dFrequência de rotação (TOF) calculada como mol de 1-octeno convertido por mol de catalisador por hora, considerando o tempo total do experimento; t=24 h. ^e% de isomerização do 1-octeno. ^f% n-aldeído calculado como n-ald/(n-ald+ald).

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o uso da fase móvel empregando o líquido iônico hidrofóbico puro BMI.PF₆, onde o sistema catalítico imobilizado é Rh(acac)(CO)₂/Xantphos sulfonada apresenta os melhores resultados em termos de regioselectividade do sistema. E o efeito das nano-estruturas formadas pelo uso do co-solvente, ou mesmo pelo uso do líquido iônico hidrofílico (BMI.BF₄), é negativo sobre a regioselectividade da hidroformilação de olefinas superiores, demonstrando que o mecanismo reacional é diretamente afetado pela fase móvel utilizada.

Agradecimentos

À CAPES e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. B. Cornils; E. G. Kuntz in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis Concepts and Applications*, B. Cornils; W. A. Herrmann, Ed.; Wiley-VCH, New York, 1998, 271.
2. A. Buhling; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen; J. W. Elgersmann *J. Mol. Catal. A, Chem.* 1997, 116, 297.
3. E. G. Kuntz *Chemtech*, 1987, 17, 570.

4. M. S. Goedheijt; B. E. Hanson; J. N. H. Reek; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 1650.
5. J. P. Arhancet; M. E. Davis; J. S. Merola; B. E. Hanson *Nature* 1989, 339, 454.
6. A. J. Sandee; V. F. Slagt; J. N. H. Reek; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *Chem. Commun.* 1999, 1633.
7. I. T. Horváth; J. Rabai *Science* 1994, 266, 72.
8. T. Welton *Chem. Rev.* 1999, 99, 2071.
9. J. Dupont; C. S. Consorti; J. Spencer *J. Braz. Chem. Soc.* 2000, 11, 337.
10. P. Wasserscheid; W. Keim *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3772.
11. Y. Chauvin; L. Mussmann; H. Olivier *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 2698.
12. N. Karodia; S. Guise; C. Newlands; J. A. Andersen, *Chem. Commun.* 1998, 2341.
13. C. C. Brasse; U. Englert; A. Salzer; H. Waffenschmidt; P. Wasserscheid *Organometallics* 2000, 19, 3818.
14. W. Keim; D. Vogt; H. Waffenschmidt; P. Wasserscheid *J. Catal.* 1999, 186, 481.
15. M. Kranenburg; Y. E. M. van der Burgt; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *Organometallics* 1995, 14, 3081.
16. M. S. Goedheijt; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *J. Mol. Catal. A, Chem.* 1998, 134, 243.

17. P. A. Z. Suarez; J. E. L. Dullius; S. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont *Polyhedron* 1996, 15, 1217.
18. W. L. F. Armarego; D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford/UK 1996, 4 ed.
19. U. Schröder; J. D. Wadhawan; R. G. Compton; F. Marken; P. A. Z. Suarez; C. S. Consorti; R. F. de Souza; J. Dupont *New J. Chem.* 2000, 24, 1009.



Sais fundidos tipo Organo-zincatos como agentes de imobilização para catálise de hidrogenação do 1-hexeno

Jairton Dupont*, Paulo A. Z. Suarez[†], Alexandre P. Umptierre e Roberto F. de Souza

Laboratório de Catálise Molecular - Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil - 91501-970.

*dupont@dalton.iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

A combinação de cloreto de 1-*N*-butil-3-metilimidazólio com $ZnCl_2$ forma misturas iônicas com diferentes pontos de fusão dependendo da fração molar em cloreto de zinco. O complexo $RuCl_2(PPh_3)_3$ imobilizado em mistura (sal fundido) com baixo ponto de fusão (60°C) promove a hidrogenação de 1-hexeno (com frequências de rotação de até 44 min^{-1}) e, após a reação, a fase sólida recuperada pode ser reusada várias vezes sem perda de atividade catalítica.

The combination of 1-*N*-butyl-3-methylimidazolium chloride with $ZnCl_2$ affords ionic mixtures with different melting point temperatures depending on the zinc chloride molar fraction. $RuCl_2(PPh_3)_3$ immobilised in the low melting point (60°C) mixture (molten salt) promotes the 1-hexene hydrogenation (turnover frequencies up to 44 min^{-1}) and the recovered solid catalyst phase can be reused several times.

Introdução

Sais fundidos ("líquidos iônicos") tem sido reconhecidos como novos, simples e eficientes agentes de imobilização de precursores catalíticos formados com metais de transição.¹⁻³ Entre estes sais, aqueles que são líquidos à temperatura ambiente, em particular os cátions 1,3-dialquilimidazólio associados a ânions como $AlCl_4^-$, BF_4^- e PF_6^- , têm sido usados com sucesso como "fase âncora" em reações catalíticas bifásicas promovidas por metais de transição, como hidrogenação, hidroformilação, oligomerização, telomerização, entre outras.¹⁻³ Uma das grandes vantagens destes agentes de imobilização reside na facilidade de reciclagem do catalisador e separação dos produtos. Na catálise bifásica os produtos podem ser facilmente isolados por decantação, extração com solventes orgânicos ou destilação. Precursores catalíticos de metais de transição também podem ser imobilizados em líquidos iônicos com temperaturas de fusão ligeiramente acima da temperatura ambiente. Nestes sistemas os produtos podem ser separados do meio catalítico sólido em temperatura ambiente. Embora estes sistemas

apresentem grande potencial para aplicações tecnológicas, têm sido pouco estudados.^{4,7} Neste trabalho são apresentados os dados que evidenciam a obtenção de misturas de cloreto de 1-*N*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) com diferentes pontos de fusão em função da composição da mistura. O composto $RuCl_2(PPh_3)_3$ imobilizado nestas misturas iônicas promove a hidrogenação do 1-hexeno em regime tipicamente bifásico. Resfriando-se a mistura reacional, os produtos podem ser separados da fase iônica solidificada, que contém o catalisador, por filtração. A fase iônica recuperada pode ser reutilizada várias vezes.

Experimental

Todas as manipulações foram conduzidas sob argônio livre de oxigênio utilizando as técnicas padrões de tubo Schlenk. Todos os solventes foram previamente secos com os dessecantes adequados e destilados sob argônio. Os espectros de infravermelho (em *nujol* ou pastilhas de KBr) foram observados na região entre 4000 - 400 cm^{-1} em

um espectrômetro Mattson 3020 FTIR. Os espectros de 1H e ^{13}C RMN foram feitos a 200,13 e 50,32 Mhz, respectivamente, em um equipamento Varian VXR-200. Os deslocamentos químicos de hidrogênio e carbono são relativos a $SiMe_4$. A análise elementar foi feita pela "Central Analítica IQ/UFRGS" (Porto Alegre, Brasil). Os experimentos calorimétricos foram realizados em equipamento 1200 PL-DSC, sob nitrogênio, com taxas de aquecimento variando de 1 a 10°C. A conversão do substrato e a seletividade do produto foram determinadas por cromatografia gasosa em cromatógrafo Varian 3400 CX, equipado com coluna LM100 (20 m x 0,25 mm x 0,2 μm), equipado com detector FID, sendo usado H_2 como gás de arraste (1 mL/min). A coluna foi mantida à 35°C por 5 min e então aquecida a 10°C / min até 200°C, onde foi mantida por 15 min. O ciclo-hexano foi utilizado como padrão interno.

Materiais

O complexo $RuCl_2(PPh_3)_3$ foi preparado com reagentes comerciais de acordo com método descrito na literatura.⁸ 1-Hexeno foi destilado sob argônio e estocado sobre peneira molecular (3 Å). O cloreto de 1-butyl-3-metilimidazólio foi sintetizado conforme descrito na literatura⁹ e o cloreto de zinco comercial foi seco por destilação azeotrópica com benzeno e estocado sob argônio.

Preparação das misturas BMI.Cl/ $ZnCl_2$ e imobilização do catalisador

As misturas iônicas BMI.Cl/ $ZnCl_2$ foram preparadas pela combinação de quantidades adequadas de BMI.Cl e $ZnCl_2$ sólidos, sob argônio, e então aquecidos a 100°C, sob agitação, até a completa dissolução dos reagentes sólidos. Alternativamente, estas misturas podem ser obtidas pela adição de acetona ou acetonitrila aos reagentes sólidos, seguida de agitação por 1 hora e posterior destilação do solvente orgânico sob vácuo. Em ambos os casos obtiveram-se líquidos viscosos, translúcidos com coloração amarelo-pálido.

Soluções do catalisador foram obtidas pela adição da quantidade desejada do complexo de rutênio finamente dividido ao sal organo-zincato, em temperatura acima do ponto de fusão, em tubo de Schlenk, sob atmosfera de argônio, e agitado até a completa dissolução.

Procedimento típico para a reação de hidrogenação

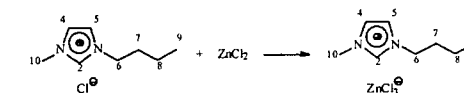
A quantidade desejada da solução do catalisador foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável de 100mL de volume interno, munida de um copo em vidro e colocada previamente sob argônio. O substrato (10 mL) foi introduzido no reator e então o sistema foi pressurizado com hidrogênio na temperatura desejada e a agitação foi iniciada. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo abaixamento da pressão no reator. Quando cessou o consumo de hidrogênio a reação foi parada. Pelo resfriamento da mistura reacional com banho de

acetona/nitrogênio líquido, a fase iônica, contendo o complexo de rutênio, solidificou e a fase orgânica, a qual continha o produto, foi separada por filtração e analisada por cromatografia gasosa. Nos casos onde a fase iônica foi reutilizada, este procedimento final foi realizado sob atmosfera de argônio.

Resultados e Discussão

Preparação das misturas iônicas

A associação de cloreto de 1-butyl-3-metilimidazólio e cloreto de zinco, como mostrado no esquema 1 para mistura com composição 50 mol%, forma um líquido translúcido, viscoso e com coloração amarelo-claro, o qual solidifica após alguns dias em repouso.



Esquema 1. Síntese de sais organo-zincatos.

As propriedades físico-químicas destas misturas dependem da sua composição, como pode ser visualizado na Tabela 1. As diferenças observadas nos pontos de transição de fase podem atribuídas a formação de diferentes ânions cloro-zincatos, como $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$ e $Zn_2Cl_7^{3-}$, análogo ao comportamento de misturas BMI.Cl/ $AlCl_3$ ¹⁰. Como acontece nos sistemas cloro-aluminatos, evidencia-se também a interação destes ânions cloro-zincatos com os hidrogênios do cátion imidazólio via ligações de hidrogênio. Particularmente, verifica-se para o hidrogênio ligado ao carbono 2 sofre uma variação no deslocamento químico por campo mais alto (de 9,05ppm para 8,73ppm) com o aumento da fração molar do cloreto de zinco. Este comportamento também pode ser verificado por espectroscopia de infra-vermelho pelo aparecimento de bandas na região de 3050-3150 cm^{-1} . Deve-se notar que, similarmente ao verificado para os sais organo-aluminatos [11-13], a banda de estiramento C-H em 3063 cm^{-1} , correspondente à interação do hidrogênio ligado ao carbono 2 com cloreto livre, somente desaparece para composições com fração molar em cloreto de zinco superiores a 0,5.

Hidrogenação de 1-hexeno

A interação do complexo $RuCl_2(PPh_3)_3$ (96 mg, 0,1 mmol) com 3 mL da mistura iônica BMI.Cl/ $ZnCl_2$ (0,33 mol% em $ZnCl_2$) produz uma solução estável com coloração marrom-avermelhado, da qual o composto metálico não é removido por solventes orgânicos.

A hidrogenação total do 1-hexeno (80 mmol) foi observada após 18 min a 60°C e 25 atm de pressão inicial de hidrogênio, atingindo uma frequência de rotação (TOF) de 44 min^{-1} . É importante salientar que esta atividade é de mesma magnitude que aquela observada usando o mesmo

[†] Endereço atual: Instituto de Química - Universidade de Brasília.

precursor catalítico de rutênio dissolvido no sal BMI.BF₄, em condições reacionais semelhantes (TOF de 38 min⁻¹). Após a reação, o sistema reacional foi resfriado ocorrendo a solidificação da fase iônica e o produto foi separado por

simples filtração. O sólido iônico recuperado foi reutilizado cinco vezes sem alteração aparente de sua atividade catalítica.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das misturas iônicas BMI.Cl/ZnCl₂.

Composição (mol% em ZnCl ₂)	Temperatura de fusão (°C)	Deslocamento químico do hidrogênio ligado ao carbono 2 (ppm relativo à CD ₃ CN)	Número de onda (cm ⁻¹) de bandas referentes ao estiramento C-H...X		
0,80	84	8,73	3149	3116	3097
0,75	105	8,74	3149	3116	
0,64	78	8,74	3148	3113	
0,50	96	8,82	3147	3110	
0,32	60	8,98	3140	3099	3061
0,26	64	8,99	3141	3100	3061
0,19	76	9,03	3140		3063
0,00	69	9,05			3063

Usando quantidades iguais de substrato, foi observado em todos os ciclos, 100% de conversão em tempos comparáveis, conforme pode ser visto na Figura 1. Este resultado representa uma produtividade de 350 g de hexano por grama de rutênio. Deve-se notar que esta produtividade não é total, uma vez que no último ciclo a atividade da solução iônica permaneceu inalterada. É importante salientar que em nenhum caso foi verificado a isomerização da olefina, mesmo em testes realizados a baixas conversões (20%).

o complexo Ru(PPh₃)₃Cl₂. A separação do produto final é altamente facilitada pelo fato do sistema solidificar a temperaturas abaixo de 60°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPERGS.

Referências Bibliográficas

1. T. Welton, *Chem Rev.* **1999**, *99*, 2071.
2. J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
3. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
4. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
5. J. F. Knifton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3959.
6. C. Comyns, N. Karodia, S. Zeler, J. -A. Andersen, *Catal. Lett.* **2000**, *67*, 113.
7. N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J. -A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341.
8. T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1966**, *28*, 945.
9. P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
10. A. A. Fannin Jr., L. A. King, J. A. Levisky, J. S. Wilkes, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2609.
11. J. S. Wilkes, J. S. Frye, G. F. Reynolds, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3870.
12. S. Tait, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
13. K. M. Dieter, C. J. Dymek Jr., N. E. Heimer, J. W. Rovang, J. S. Wilkes, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722.



Efeito da β-pernitração na Atividade Catalítica de Rutenioporfirinas.

Mirian Cristina dos Santos¹; Evandro Piccin²; Christian Alexander Guimarães³; Margarida de Moraes⁴

Departamento de Química-Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz KM235 CEP 13565-905 São Carlos, SP
e-mail: marga@dq.ufscar.br

Resumo - Abstract

Rutenioporfirinas com alguns grupos nitro nas posições β-pirrólicas (complexos porfirínicos de terceira geração), (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrofenil)β-polinitroporfirinatorutênio(II) e (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrofenil)β-polinitroporfirinatorutênio(II), e complexos porfirínicos de segunda geração, (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrofenil)porfirinatorutênio(II) e (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrofenil)porfirinatorutênio(II) foram utilizados em oxidação catalítica do ciclohexano usando iodobenzeno como doador de oxigênio. Os complexos rutenioporfirínicos pernitrados promovem melhor a oxidação do ciclohexano que os complexos porfirínicos de segunda geração. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. Os complexos porfirínicos foram preparados a partir da reação dos ligantes tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrofenil)-21H,23H porfirina, tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrofenil)-21H,23H-porfirina, tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrofenil)β-polinitro-21H,23H-porfirina e tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrofenil)β-polinitro-21H,23H-porfirina com tricloreto de rutênio em atmosfera de monóxido de carbono.

Rutheniumporphyrins with several nitro groups in β-positions (third-generation porphyrins complexes), (carbonyl)tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrophenyl)-β-polinitroporphyrinatoruthenium(II) and (carbonyl)tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrophenyl)-β-polinitroporphyrinatoruthenium(II), and second-generation porphyrins complexes, (carbonyl)tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrophenyl)porphyrinatoruthenium(II) and (carbonyl)tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrophenyl)porphyrinatoruthenium(II), were used in the catalytic oxidation of cyclohexane using iodozylbenzene as oxygen donor. Rutheniumporphyrins-pernitrate complexes are more able to promote the oxidation of cyclohexane than rutheniumporphyrins complexes of second-generation. The reaction products were analysed by gas chromatography. The rutheniumporphyrins complexes were synthesized by reaction of ligands tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin, tetrakis(5,10,15,20-*o*-nitrophenyl)-21H,23H-porphyrin and tetrakis(5,10,15,20-*p*-nitrophenyl)-β-polinitro-21H,23H-porphyrin with ruthenium trichloride by carbon monoxide atmosphere.

Introdução

A β-funcionalização de meso-tetrafenilporfirinas é de grande interesse químico, já que muitas propriedades do macrociclo porfirínico podem ser alteradas por pequenas mudanças nos substituintes¹.

A β-funcionalização de meso-tetrafenilporfirinas pode ser obtida, por exemplo, a partir da perhalogenação e da pernitração. A pernitração do macrociclo porfirínico é de interesse especial já que os grupos nitro são facilmente convertidos em outros grupos funcionais, como por exemplo -NH₂².

A presença de substituintes retiradores de elétrons nos complexos porfirínicos, leva a anéis porfirínicos menos

susceptíveis a ataques eletrofílicos. Os substituintes volumosos nas posições *orto* do anel fenílico devem retardar a decomposição oxidativa do catalisador, impedindo as interações bimoleculares, onde a própria metaloporfirina atuaria como substrato³.

Os complexos de ferro e manganês derivados de β-polinitroporfirinas sintetizados por Lyons⁴ e Mansuy⁵, mostraram ser capazes de catalisar a hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos com uma significante diminuição na decomposição do catalisador. Estes resultados indicam uma proteção eficiente de porfirinas pernitradas contra a degradação oxidativa.

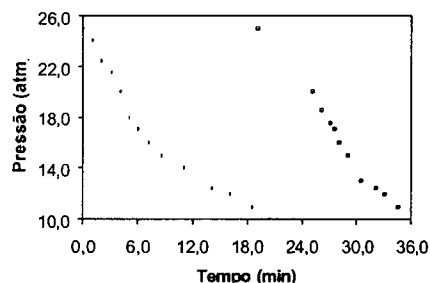


Figura 1. Consumo de hidrogênio nos dois primeiros ciclos da solução iônica usando 1-hexeno como substrato.

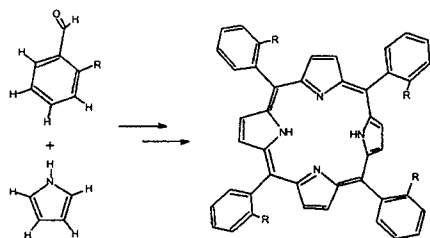
Conclusões

Este trabalho mostra que misturas (BMI.Cl)_x(ZnCl₂)_y formam sistemas iônicos com propriedades físico-químicas dependentes de sua composição. Quando testado como solvente para catalise bifásica, a mistura binária (BMI.Cl)₂(ZnCl₂) apresenta um bom desempenho na hidrogenação de 1-hexeno utilizando como catalisador

Experimental

⇒ Síntese dos ligantes porfirínicos

As porfirinas, tetrakis(5, 10, 15, 20-orto-nitrofenil)-21H, 23H-porfirina e tetrakis(5, 10, 15, 20-para-nitrofenil)-21H, 23H-porfirina foram sintetizadas segundo a metodologia descrita por Lindsey⁶. O método de Lindsey leva em conta a formação do porfirinogênio como intermediário na síntese da porfirina. A metodologia consiste na reação do pirrol (2,78.10⁻³ mol) com o aldeído (9,72.10⁻³ mol) de interesse em presença de um catalisador ácido (BF₃.Et₂O). Um oxidante brando (p-cloroanil) é adicionado e ocorre uma conversão irreversível do porfirinogênio na porfirina correspondente. A equação química para a formação da porfirina é mostrada na Figura 1.



Onde R = NO₂

Figura 1: representação da síntese de porfirinas

⇒ Pernitração das tetrakis(5, 10, 15, 20-orto-nitrofenil)-21H, 23H-porfirina e tetrakis(5, 10, 15, 20-para-nitrofenil)-21H, 23H-porfirina

A tetrakis(5, 10, 15, 20-orto-nitrofenil)-21H, 23H-porfirina e tetrakis(5, 10, 15, 20-para-nitrofenil)-21H, 23H-porfirina foram pernitradas segundo adaptações da metodologia descrita por Bartoli⁷ onde β-polinitroporfirinas são preparadas a partir da reação direta do ácido nítrico concentrado com a porfirina. Embora o preparo destas porfirinas pernitradas seja fácil não há relatos na literatura acerca da caracterização exata do produto formado, pois a nitração pode ocorrer em uma, duas ou mais posições β-pirrólicas.

Meso-tetrafenilporfirinas suportam fortes substituintes retiradores de elétrons nas posições β-pirrólicas⁷. Gotas de ácido nítrico foram adicionadas (2 gotas a cada 10 min) na solução das respectivas porfirinas (3,76.10⁻⁷mol) em clorofórmio (100 mL) no decorrer de 8 horas sob constante agitação e permanecendo sob agitação por mais 40 horas. Em seguida a solução ficou na geladeira por alguns dias para precipitação do produto porfirínico. Esta reação foi acompanhada por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível.

⇒ Metalção das porfirinas

O rutênio foi inserido nas porfirinas de primeira e segunda geração via tricloreto de rutênio segundo adaptações da metodologia descrita por Collman⁷, onde 2 equivalentes de tricloreto de rutênio e 1 equivalente do ligante porfirínico foram adicionados a um balão de três vias contendo 2-metoxietanol. O meio reacional foi mantido sob refluxo e gás CO foi borbulhado na solução.

⇒ Estudos catalíticos

Realizaram-se ensaios catalíticos com as rutênio-porfirinas de segunda e terceira geração em reação de oxidação de cicloexano tendo iodossobenzeno como doador de oxigênio. Calculou-se a massa de metaloporfirina para que fosse obtida uma concentração de 10⁻⁴ mol/L.

Em um frasco especial de capacidade 2000μL com diâmetro de 1 cm, contendo uma tampa com septo de teflon faceada com silicone, pesou-se o iodossobenzeno e a metaloporfirina, desaeerando-se o mesmo por 30 minutos com argônio. Adicionaram-se, utilizando-se micro-seringas de volume adequado, 640μL de diclorometano (solvente) e 240μL de cicloexano (substrato) previamente desaeerados. Agitou-se a mistura reacional por 1 minuto em ultra-som e 30 minutos em agitador magnético (em algumas reações utilizou-se também somente agitação por ultra-som e/ou mecânica). A concentração de iodossobenzeno no meio reacional depende da razão molar complexo/doador de oxigênio, para a razão 1:5 (2,94.10⁻³ mol L⁻¹), 1:10 (5,90.10⁻³ mol L⁻¹) e 1:15 (8,82.10⁻³ mol L⁻¹). Adicionaram-se 50μL de solução 10⁻² mol/L de n-octanol (padrão interno).

Para analisar os produtos de reação utilizou-se o cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-17A, equipado com detector de ionização de chama, interfaseado por meio de integrador CBM102 Shimadzu, e coluna capilar de 25 metros de comprimento de 0,22mm de diâmetro interno, preenchida com fase polar CBP20. Essa aparelhagem permitiu identificar e quantificar os produtos de oxidação do cicloexano usando o método do padrão interno.

Resultados e Discussão

⇒ Síntese dos ligantes porfirínicos

Todos os espectros dos ligantes foram obtidos após purificação dos mesmos em coluna cromatográfica com sílica gel (diâmetro 1,5 cm e comprimento 20 cm) utilizando mistura de diclorometano, hexano e acetato de etila como eluente.

A Tabela 1 apresenta as principais absorções na região do infravermelho para os ligantes porfirínicos sintetizados. Usaram-se 32 "scans" em transformada de Fourier e pastilhas de KBr na proporção de 1:50 (amostra:suporte).

Tabela 1. Absorções na região do infravermelho dos ligantes sintetizados.

Atribuição ⁹	v/cm ⁻¹ ligante1	v/cm ⁻¹ ligante2	v/cm ⁻¹ ligante3	v/cm ⁻¹ ligante4
Axial	1516	1523	1517	1526
Assimétrica				
NO ₂				
Axial	1344	1345	1344	1345
Simétrica				
NO ₂				
Axial das ligações π de NO	845	847	847	—
Angular de NO ₂	709	710	710	711
Axial N-H	3393	3389	3411	3356
Angular N-H	1593	1606	1596	—
Axial C-N	1313	1309	1289	—
-C-H- (deformação fora do plano)	800	786	—	—
H-C=C-H	1411	1410	—	—

Onde:

Ligante 1 = tetrakis(5,10,15,20- para-nitrofenil)- 21H,23H-porfirina

Ligante 2 = tetrakis(5,10,15,20-orto-nitrofenil)-21H,23H-porfirina

Ligante 3 = tetrakis(5,10,15,20-para-nitrofenil)-β-polinitro-21H,23H-porfirina

Ligante 4 = tetrakis(5,10,15,20-orto-nitrofenil)-β-polinitro-21H,23H-porfirina

Ao comparar os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes porfirínicos pernitrados com os não pernitrados, observou-se o desaparecimento dos picos que correspondem à deformação -C-H fora do plano e a deformação H-C=C-H indicando que os hidrogênios β-pirrólicos podem ter sido substituídos pelos grupos nitro.

Como outra técnica de caracterização, utilizou-se espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta/visível. A Tabela 2 apresenta os valores de absorção característicos. Todos os espectros foram obtidos em diclorometano com concentração de composto da ordem de 10⁻³ mol/L.

As diferenças no número de bandas observadas (na região do ultravioleta/visível) para os ligantes porfirínicos pernitrados quando comparados aos não pernitrados sugerem um aumento de simetria na molécula que pode estar relacionado com a protonação dos nitrogênios pirrólicos (hidrogênios oriundos do ácido nítrico).

Tabela 2. Absorções na região do ultravioleta/visível dos ligantes sintetizados.

λ/nm ligante1	λ/nm ligante2	λ/nm ligante3	λ/nm ligante4
420 (Soret)	420 (Soret)	450 (Soret)	424 (Soret)
514	516	478	524
554	554	—	—
592	594	—	—
646	648	648	650

Onde:

Ligante 1 = tetrakis(5,10,15,20- para-nitrofenil)- 21H,23H-porfirina

Ligante 2 = tetrakis(5,10,15,20-orto-nitrofenil)-21H,23H-porfirina

Ligante 3 = tetrakis(5,10,15,20-para-nitrofenil)-β-polinitro-21H,23H-porfirina

Ligante 4 = tetrakis(5,10,15,20-orto-nitrofenil)-β-polinitro-21H,23H-porfirina

Uma evidência que a diminuição do número de bandas está relacionada com a protonação é que ao fazer a análise das absorções dos espectros eletrônicos dos ligantes porfirínicos em solvente básico, (dimetil-formamida) houve o aparecimento das quatro bandas na região do visível além da Soret.

⇒ Síntese dos complexos porfirínicos

Todos os espectros dos complexos foram obtidos após purificação dos mesmos em coluna cromatográfica com sílica especial para coluna cromatográfica, de diâmetro 1,5 cm e comprimento 20 cm.

A Tabela 3 apresenta as principais absorções na região do infravermelho dos complexos porfirínicos sintetizados. Usaram-se 64 "scans" com transformada de Fourier e pastilhas de KBr na proporção de 1:50 (amostra:suporte).

Tabela 3. Absorções na região do infravermelho dos complexos sintetizados.

Atribuições ⁹	v/cm ⁻¹ RuP 1	v/cm ⁻¹ RuP 2	v/cm ⁻¹ RuP 3	v/cm ⁻¹ RuP 4
Axial assimétrica NO ₂	1443	1447	1457	1455
Axial das ligações π de NO	848	845	865	843
Angular de NO ₂	713	712	700	—
Axial N-H (pirrol)	3500	3525	3518	3552
Angular N-H	1645	1620	—	1599
C-H- (deformação fora do plano)	787	783	799	—
H-C=C-H (pirrol)	1401	1410	—	—
Estiramento CO	1987	1983	2057	1981
			1901	

Onde:

- RuP 1 = (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II)
 RuP 2 = (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II)
 Ru-P 3 = (carbonil) tetrakis(5,10,15,20 tetra *para*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II)
 Ru-P 4 = (carbonil) tetrakis(5,10,15,20 tetra *orto*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II)

A observação do pico intenso de estiramento do carbonil coordenado (ν_{CO} em aproximadamente 1980 cm^{-1}) para os espectros na região do infravermelho confirma a inserção do rutênio coordenado ao carbonil nos ligantes porfirínicos em questão.

A Tabela 4 apresenta os valores de absorção característicos na região do ultravioleta/visível para os complexos sintetizados. Todos os espectros foram obtidos em diclorometano com concentração da ordem de 10^{-3} mol/L.

Tabela 4. Absorções na região do ultravioleta/visível para os complexos sintetizados.

ϵ/nm RuP 1	ϵ/nm RuP 2	ϵ/nm RuP 3	ϵ/nm RuP 4
422 (Soret)	420 (Soret)	426 (Soret)	416 (Soret)
470	486	536	520
550	556	574	604

Onde:

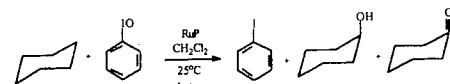
- RuP 1 = (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II)
 RuP 2 = (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II)
 RuP 3 = (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II)
 RuP 4 = (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II)

As reduções no número de bandas observadas (na região do ultravioleta/visível) para os complexos quando comparados aos ligantes porfirínicos podem ser atribuídas às mudanças de simetria de D_{4h} (ligante porfirínico) para D_{4h} (metaloporfirina), respectivamente.

→ Reações catalíticas

Os complexos (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II), (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II), (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)- β -polinitro)porfirinato rutênio(II) e (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitro)porfirinato rutênio(II) foram utilizados no estudo comparativo de reações de hidroxilação do cicloexano por iodobenzeno, em diclorometano, onde os produtos de reação são o cicloexanol e a cicloexanona, e um terceiro produto é iodobenzeno, formado a partir da redução do

iodobenzeno. A reação estudada é representada na Figura 2:



Onde RuP = complexo rutenioporfirínico

Figura 2: representação da reação estudada

As reações catalíticas foram realizadas à temperatura ambiente e na ausência de luz, variando-se a relação entre o catalisador/doador de oxigênio e o tipo de agitação.

Nas Tabelas 5 e 6 são mostrados os valores dos rendimentos de cicloexanol (c-ol) e cicloexanona (c-ona) obtidos para a reação catalítica de cicloexano com iodobenzeno em atmosfera inerte, utilizando os complexos rutenioporfirínicos de terceira geração. Os rendimentos foram calculados com base na quantidade utilizada de iodobenzeno.

Tabela 5. Efeito da relação complexo/doador de oxigênio na reação de oxidação do cicloexano com PhIO catalisado por (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II)*.

Reação	Relação catalisador/doador de oxigênio	c-ol/%	c-ona/%
01	1:5	16,9	17,1
02	1:10	6,6	8,1
03	1:15	4,4	5,1

* Utilizou-se 1 minuto de ultra-som mais 30 minutos de agitação mecânica

Tabela 6. Efeito da relação complexo / doador de oxigênio na reação de oxidação do cicloexano com PhIO catalisado por (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II)*.

Reação	Relação catalisador/doador de oxigênio	c-ol/%	c-ona/%
01	1:5	84,9	84,2
02	1:10	70,2	86,4
03	1:15	34,6	32,4

* Utilizou-se 1 minuto de ultrasom mais 30 minutos de agitação mecânica

A análise dos dados das tabelas acima mostra que a relação entre o catalisador e o doador de oxigênio influencia nos rendimentos catalíticos. É bastante notório que o aumento da proporção de oxidante na reação desfavorece o processo catalítico, provavelmente inibindo a formação do intermediário de alta valência ou decompondo o catalisador.

Na tabela 7 encontram-se rendimentos de cicloexanol e cicloexanona obtidos pela reação catalisada pelos complexos (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II) e (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil) porfirinato rutênio(II) (complexos porfirínicos de segunda geração). Os rendimentos foram calculados com base na quantidade de iodobenzeno a temperatura ambiente.

Tabela 7. Rendimentos catalíticos de cicloexanol e cicloexanona a partir da reação de oxidação do cicloexano com PhIO catalisada por (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II) e (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II).

Complexo	Relação catalisador/doador de oxigênio	c-ol/%	c-ona/%
[Ru(<i>p</i> -NO ₂) ₄](CO)	1:5	5,5	1,3
[Ru(<i>o</i> -NO ₂) ₄](CO)	1:5	5,0	6,1

* Utilizou-se 1 minuto de ultra-som mais 30 minutos de agitação mecânica.

Comparando-se os dados da tabela 7 com os dados das tabelas 5 e 6, observa-se que as rutenioporfirinas permitidas (terceira geração) contribuem para rendimentos catalíticos maiores, isso pode ser observado na razão complexo/doador de oxigênio 1:5. Isso decorre do fato das porfirinas de terceira geração em questão possuírem grupos substituintes retiradores de elétrons nas posições β -pirrólicas, que tornam as espécies metal-oxo mais ativas, provocando um aumento significativo na resistência do catalisador.

A seguir nas tabelas 8 e 9 encontram-se os rendimentos catalíticos de cicloexanol e cicloexanona a partir da reação do cicloexano com PhIO por (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II) e (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II) (porfirinas de terceira geração) com diferentes tipos de agitação.

Como pode ser observado nas tabelas 8 e 9, o tipo de agitação exerce influência sobre os rendimentos obtidos. Percebeu-se que o ultra-som leva a rendimentos maiores que a agitação mecânica. Estes resultados podem sugerir um mecanismo de reação catalítica via radicalar, que é favorecido pelo ultra-som.

Tabela 8. Efeito do tipo de agitação na reação de oxidação do cicloexano com PhIO catalisada por (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II).

Reação [#]	Tipo de agitação	Tempo/min	c-ol/%	c-ona/%
04	Ultra-som	1	13,1	14,4
05	Ultra-som	5	13,2	14,8
06	Ultra-som	10	18,4	19,2
07	Mecânica	1	-	-
08	Mecânica	10	11,3	14,0
09	Mecânica	50	14,9	17,0

* A relação Complexo / doador de oxigênio foi mantida constante (1:5)

Os rendimentos foram calculados com base na quantidade de iodobenzeno.

Tabela 9. Efeito do tipo de agitação na reação de oxidação do cicloexano com PhIO catalisada por (carbonil) tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitro porfirinato rutênio(II).

Reação [#]	Tipo de agitação	Tempo/min	c-ol/%	c-ona/%
04	Ultra-som	1	27,0	26,1
05	Ultra-som	5	54,0	52,7
06	Ultra-som	10	74,3	72,7
07	Mecânica	1	-	-
08	Mecânica	10	57,0	54,0
09	Mecânica	50	57,3	53,4

* A relação Complexo / doador de oxigênio foi mantida constante (1:5)

Os rendimentos foram calculados com base na quantidade de iodobenzeno.

Na tabela 10 encontram-se rendimentos catalíticos do cicloexanol e cicloexanona a partir da reação do cicloexano com PhIO catalisada por (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinato rutênio(II) (porfirina de segunda geração) com diferentes tipos de agitação.

Tabela 10. Efeito do tipo de agitação na reação de oxidação do cicloexano com PhIO catalisada por (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)porfirinatorutênio-(II) ($[Ru(p\text{-NO}_2\phi)_4](CO)$).

Complexo ^a	Tipo de agitação	c-ol/%	c-ona/%
$[Ru(p\text{-NO}_2\phi)_4](CO)$	Ultra-som (1minuto)	5,7	1,4
$[Ru(p\text{-NO}_2\phi)_4](CO)$	Mecânica (30minutos)	5,4	1,2

^a A relação Complexo / doador de oxigênio foi mantida constante (1:5). As reações foram realizadas à 25°C. Os rendimentos foram calculados com base na quantidade de iodobenzeno.

Assim como nas porfirinas de terceira geração, observou-se que o tipo de agitação tem influência nos rendimentos catalíticos. Para um tempo menor de reação, o ultra-som (1 minuto) levou a rendimentos catalíticos maiores que por agitação mecânica (30 minutos).

Observou-se também que há baixa seletividade para os complexos de segunda e de terceira geração, pois houve formação de proporções quase equivalentes dos dois produtos.

Comparando-se os rendimentos catalíticos entre as porfirinas de terceira geração sintetizadas, (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*para*-nitrofenil)- β -polinitroporfirinatorutênio(II) e (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitroporfirinatorutênio(II), percebeu-se que o substituinte na posição *orto* do anel tem uma influência direta na estabilização do intermediário de alta valência, que é responsável pelo processo catalítico, provocando assim um aumento no rendimento dos produtos de reação de oxidação do cicloexano utilizando complexo (carbonil)tetrakis(5,10,15,20-*orto*-nitrofenil)- β -polinitroporfirinatorutênio(II).

Conclusões

Nossos resultados indicam que os complexos rutenioporfirínicos de terceira geração são catalisadores mais eficientes do que os complexos rutenioporfirínicos de segunda geração, acredita-se que há um aumento da estabilidade do catalisador com relação à decomposição e, em consequência, uma melhor eficiência do processo, pois a presença de grupos retiradores de elétrons nas posições β -pirrólica tornam as espécies metal-oxo mais ativas, provocando um aumento significativo na resistência do catalisador.

Conclui-se também que o substituinte na posição *orto* para os complexos rutenioporfirínicos tem uma influência direta na estabilização do catalisador impedindo sua auto-decomposição, pois protege o carbono meso do anel

porfirínico de ataques oxidativos, levando assim a um aumento no rendimento catalítico com esses complexos.

Verifica-se ainda uma melhora na atividade catalítica quando utiliza-se agitação por ultra-som.

Os valores de conversões não foram determinados devido ao excesso de substrato, nas reações catalíticas, da ordem de 15000 frente ao doador de oxigênio.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES

Referências Bibliográficas

- (a) C. J. Medforth; M. D. Berber; K. M. Smith; *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3719. (b) K. M. Barkigia; C. J. Medforth; M. D. Berber; J. Fajer; M. W. Renner; K. M. Smith; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8851.
- H. K. Hombrecher; V. M. Gherdan; S. Ohm; J. A. S. Cavaleiro; M. G. P. M. Neves; M. F. Condesso; *Tetrahedron.* **1993**, 49, 8569.
- M. J. Nappa and C. A. Tolma; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4711.
- P. E. Ellis; J. E. Lyons; U.S. Patent.; **1992**, 120, 882.
- J. F. Bartoli; P. Battioni, W. R. De Foote; D. Mansuy *Chem. Soc. Chem. Commun* **1994**, 23.
- J. S. Lindsey; I. C. Schreiman; H. C. Hsueh; P. C. Kearney; A. M. Marguerettaz *J. Org. Chem.*; **1987**; 52; 827-836.
- J. P. Collman; C.E. Barnes; P.N. Swepston; J.A. Ibers *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3500-3510.
- D. L. Pavia; G.M. Lampman; G.S. Kriz in *Introduction to Spectroscopy*, Saunders Golden Sunburst Series, Ed.; Washington, **1996**, 30-95.



Estudio de la Estabilidad de Catalizadores Pt-Sn-K Soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Utilizados en la Deshidrogenación de Isobutano.

Guillermo J. Siri^{1,2}, Mónica L. Casella¹, Osmar A. Ferretti^{1,2,*}, José L. García Fierro³

¹ CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata - CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina.

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina
e-mail: ferretti@dalton.quimica.unlp.edu.ar

³ Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

Resumo - Abstract

Catalizadores PtSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados por el agregado de potasio, fueron investigados en la reacción de deshidrogenación de isobutano, con especial énfasis en la relación entre la regenerabilidad y la estabilidad de los catalizadores y el método empleado en su preparación. El estaño fue agregado utilizando las técnicas provenientes de la Química Organometálica de Superficies sobre metales. Los catalizadores fueron caracterizados por TPR, TEM, XPS y TPO/TGA. Los catalizadores estudiados recuperaron su actividad y selectividad iniciales luego de sucesivos ciclos de desactivación-regeneración. La forma de agregar el potasio durante la preparación tiene un marcado efecto sobre la velocidad de desactivación de los catalizadores, siendo más efectivo preparar fases bimetalicas bien definidas y luego neutralizar los sitios ácidos del soporte.

PtSn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts modified by potassium, were investigated in the isobutane dehydrogenation reaction, with emphasis in the relation between the regenerability and stability of the catalysts and the method of preparation. Tin was added using Surface Organometallic Chemistry on Metals techniques. Catalysts were characterized by TPR, TEM, XPS and TPO/TGA. The catalysts recovered their initial activity and selectivity after successive deactivation-regeneration cycles. The way in which potassium is added has a marked effect on the deactivation rate of catalysts, being more effective to prepare well defined bimetallic phases, and afterwards neutralizing superficial acid sites with potassium.

Introducción

Las olefinas livianas tienen una amplia aplicación en la industria química ya que son intermediarios de productos tales como polímeros, éteres, nitrilos, etc. Las olefinas livianas se obtienen mayoritariamente como subproductos de los procesos de craqueo catalítico y térmico, por lo que su disponibilidad está determinada por los volúmenes de los productos principales de dichas plantas requeridos por el mercado.

Uno de los factores que ha generado una gran demanda de isobuteno es el conjunto de restricciones impuestas por la legislación sobre los contaminantes ambientales, presentes en los efluentes de los motores de combustión interna. La presencia de óxidos de plomo en los gases de escape de los automotores, envenena los catalizadores de tres vías necesarios para cumplir con las exigentes normas de control ambiental impuestas en una gran cantidad de países. Los antidetonantes usados hasta ese momento

han debido ser reemplazados por sustancias como el MTBE, ETBE, TAME y otros éteres. Este cambio legislativo ha disparado el consumo de los éteres cuya síntesis se realiza a partir de isobuteno originando una demanda muy importante sobre esta olefina.

El déficit de la oferta de olefinas livianas que se obtienen como subproductos del craqueo catalítico y térmico, es cubierto en la actualidad por la producción de olefinas vía deshidrogenación catalítica.

Esta vía presenta ciertas limitaciones ya que las reacciones de deshidrogenación son endotérmicas, por lo cual deben ser llevadas a cabo a elevadas temperaturas (por encima de 500°C para el caso de isobutano), lo que además de representar un costo energético elevado, favorece la aparición de reacciones laterales indeseables (formación de residuos carbonosos y de productos más livianos). Los residuos carbonosos causan la rápida desactivación de los catalizadores. Este tipo de

desactivación es reversible y la regeneración se realiza por combustión del coque en condiciones controladas. En cada ciclo de regeneración existe la posibilidad de que se alcancen temperaturas suficientemente altas como para que se produzca sinterizado y, en el caso de los catalizadores multimetálicos, puede ocurrir también una segregación de los metales originando la desactivación irreversible del catalizador (1).

Los catalizadores de $Pt/\text{Al}_2\text{O}_3$ son activos para la reacción de deshidrogenación de parafinas pero se desactivan rápidamente y tienen una baja selectividad hacia olefinas. Esta baja selectividad se debe a las reacciones de craqueo. En la deshidrogenación de butanos es importante también la disminución de selectividad por las reacciones de isomerización.

El agregado de Sn a los catalizadores de $Pt/\text{Al}_2\text{O}_3$ mejora de manera notable la estabilidad y la selectividad hacia olefinas por inhibición de las reacciones de craqueo. Este fenómeno se asigna normalmente a la dilución de los ensambles de platino, sitios responsables de esta reacción (2). El método utilizado para agregar el estaño tiene una gran influencia en el comportamiento catalítico. Así, catalizadores PtSn preparados por coimpregnación si bien dan lugar a sistemas selectivos a isobuteno, no presentan buenas características de regenerabilidad (3). La metodología de preparación proveniente de la Química Organometálica de Superficies permite controlar específicamente la naturaleza de la fase activa formada, dando lugar a catalizadores más selectivos que los monometálicos, los que además pueden ser regenerados, recuperando la actividad inicial correspondiente al catalizador fresco (4).

Otra causa importante de disminución de la selectividad en la reacción de deshidrogenación de isobutano es la isomerización. Esta reacción se favorece fuertemente por la presencia de los sitios ácidos en la γ -alúmina usada como soporte; la neutralización de estos sitios por el agregado de metales alcalinos es un camino para disminuir la formación de hidrocarburos lineales a partir del isobutano o del isobuteno producido.

En este trabajo se estudia el comportamiento de sistemas catalíticos a base de Pt en la reacción de deshidrogenación de isobutano, cuando el Sn se adiciona utilizando las técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficie sobre Metales (QOMS/M) y la manera en que los metales alcalinos (específicamente K) alteran las propiedades catalíticas de estos sistemas, de acuerdo con la secuencia en que se los agrega durante la preparación.

Experimental

Como soporte se empleó una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial con una superficie específica BET de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, molida a un tamaño de 60-100 mesh, previamente calcinada a 550°C durante 3 horas. El catalizador monometálico fue preparado a temperatura ambiente, impregnando la alúmina con una

solución acuosa de H_2PtCl_6 (Aldrich Chem. Co., 99.995%) de una concentración tal que permitiera obtener un 1% p/p de Pt en el sólido. Luego de 24 horas de contacto, los sólidos fueron filtrados, lavados y secados, y posteriormente se redujeron en H_2 a 500°C . Sobre distintas alícuotas de este catalizador monometálico se prepararon catalizadores bimetalicos con relaciones atómicas Sn/Pt 0.4 y 1.6, agregando Sn a partir de soluciones de SnBu_4 en un solvente parafínico en presencia de H_2 (n-heptano o n-decano, según la temperatura de preparación). El contenido de estaño de los catalizadores se determinó por Absorción Atómica y los gases desprendidos durante la reacción (butano, butenos) fueron seguidos por Cromatografía Gaseosa.

También se prepararon dos series de catalizadores conteniendo potasio. En un caso (Serie 1), sobre los catalizadores $\text{PtSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se adicionó potasio a partir de una solución de KOH por el método de impregnación a humedad incipiente, en una relación atómica K/Pt=10, dando origen a los catalizadores PtSnK0.4 y PtSnK1.6. Los catalizadores de la Serie 2 se obtuvieron adicionando el K en la misma relación K/Pt que en la Serie 1 sobre el catalizador monometálico $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a continuación se agregó Sn vía QOMS/M, generando los catalizadores PtKSn0.4 y PtKSn1.6.

Las pruebas de actividad catalítica en la deshidrogenación de isobutano se realizaron a presión atmosférica, 550°C y utilizando isobutano puro como alimentación. La composición del efluente del reactor se analizó por cromatografía gaseosa.

Los catalizadores fueron sometidos a una serie de ciclos de desactivación-regeneración; el depósito de coque sobre las muestras inicialmente frescas se llevó a cabo mediante una corrida de deshidrogenación de isobutano en las condiciones operativas antes mencionadas durante 4.5 horas. En ese momento se eliminó alimentación, reemplazándola por un inerte (Ar) y se comenzó el enfriamiento del reactor hasta llegar a 250°C . Cuando se alcanzaron los 250°C se cambió el Ar por aire y se comenzó a elevar la temperatura hasta 550°C , con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Luego de una hora en estas condiciones, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente durante toda la noche. De esta manera las muestras quedan en condiciones de comenzar un nuevo ciclo.

Resultados y Discusión

El procedimiento empleado en la obtención de los catalizadores multimetálicos mediante las técnicas QOMS/M ya ha sido descrita en trabajos anteriores.

Todas las muestras fueron sometidas a ensayos de actividad en la reacción de deshidrogenación de isobutano y, con la finalidad de evaluar la resistencia de los catalizadores en estudio frente a sucesivos ciclos de desactivación-regeneración, se los ensayó bajo condiciones más severas. Como alimentación se utilizó

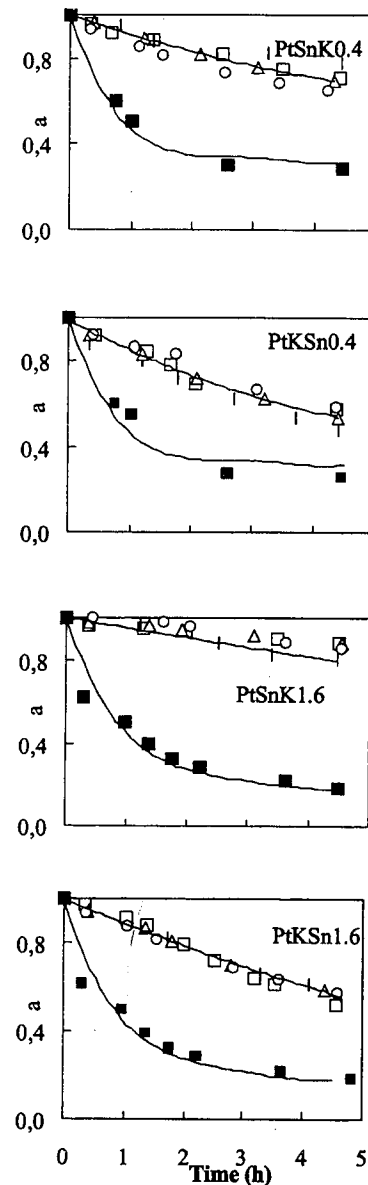


Figura 1. Coeficiente de actividad (a) como función del tiempo (h). (□) Fresco; (◇) 1er. ciclo; (△) 2do. ciclo; (○) 3er. ciclo; (■) PtSn

isobutano puro a 550°C . En este caso la desactivación resulta acelerada y, además, se trabaja en condiciones más cercanas a las de operación industrial.

Para cuantificar la desactivación se define un coeficiente de actividad (a), como el cociente entre la velocidad de reacción al tiempo t y la velocidad de reacción inicial para el catalizador fresco. Los resultados indican que tanto los catalizadores PtSnK0.4 y PtSnK1.6, como los catalizadores PtKSn0.4 y PtKSn1.6 recuperan la actividad inicial luego de cada ciclo y mantienen la selectividad a isobuteno por encima del 99%.

En la figura 1 se representa el coeficiente de actividad en función del tiempo de reacción para los cuatro catalizadores; como se puede apreciar, la velocidad de desactivación no varía luego de cada ciclo de desactivación-regeneración. En los catalizadores PtKSn0.4 y PtKSn1.6, el contenido de Sn parece no influir significativamente en la resistencia a la desactivación, siendo los valores del coeficiente de actividad de 0.55 y 0.57, para Sn/Pt=0.4 y 1.6, respectivamente, luego de 4.5 h de reacción (valores promediados para 4 ciclos). Los catalizadores PtSnK0.4 y PtSnK1.6 presentan una mayor estabilidad que los correspondientes catalizadores PtKSn, siendo los valores de sus coeficientes de actividad de 0.72 y 0.82, para Sn/Pt=0.4 y 1.6, respectivamente. Con la finalidad de evaluar el efecto del agregado de potasio, en estas figuras se representa también la performance de los catalizadores $\text{PtSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sin potasio), los cuales en ausencia de hidrógeno en la alimentación se desactivan más rápidamente por formación de coque.

Los ensayos TEM muestran que los catalizadores frescos tienen un tamaño de partícula promedio de alrededor de 1.9 nm, mientras que muestras de estos mismos catalizadores luego de ser sometidos a cuatro ciclos de desactivación-regeneración, presentan tamaños de partícula promedio de 2.1 nm para el catalizador PtSnK1.6 y 2.2 nm para el catalizador PtKSn1.6. Estos valores indican que los fenómenos de sinterizado son prácticamente inexistentes sobre estas muestras, lo que concuerda con la estabilidad de los catalizadores frente a los sucesivos ciclos de desactivación-regeneración.

Muestras frescas de catalizadores PtSn1.6, PtKSn1.6 y PtKSn1.6 fueron analizadas por reducción a temperatura programada. Los termogramas de las dos primeras presentan un perfil de consumo de H_2 totalmente análogo, indicando un similar comportamiento frente a la reducción: ambas muestras presentan tres picos a temperaturas de alrededor de 90, 230 y 380°C . En el caso del catalizador PtKSn1.6, también se observan tres picos, aunque en este caso sus temperaturas se ubican a 110, 280 y 360°C . Esto estaría indicando que la secuencia de impregnación de los promotores genera especies platino con diferente comportamiento frente a la reducción; las que tienen menor reducibilidad cuando el Sn se deposita sobre $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y luego se agrega K.

Tabla 1. Energías de enlace (eV) y fracción de estaño metálico de los catalizadores estudiados

Catalizador	Al 2p	Pt 4d5/2	Sn 3d5/2	K 2p3/2	Sn ⁰ /(Sn ⁰ +Sn ²⁺)
PtSn1.6 fresco	74.5	314.0	487.2	—	0.20
			483.6		
PtSn1.6 post-reacción	74.5	314.0	487.0	—	0.15
			483.5		
PtSnK1.6 fresco	74.5	315.0	487.3	293.6	0.21
			483.6		
PtSnK1.6 post-reacción	74.5	314.9	487.1	293.9	0.14
			483.7		
PtKSn1.6 fresco	74.5	314.9	487.5	293.5	0.18
			485.3		
PtKSn1.6 post-reacción	74.5	314.9	487.5	293.4	0.17
			485.3		

Los resultados XPS de los catalizadores con relación atómica Sn/Pt=1.6 se presentan en la Tabla 1. Los espectros de la región correspondiente al nivel 3d5/2 del Sn se muestran en la Figura 2. La deconvolución del pico correspondiente muestra la presencia de dos señales centradas alrededor de 484 y 487 eV, asociadas a Sn⁰ y Sn²⁺, respectivamente, indicando que una fracción de estaño metálico se ha depositado sobre partículas de Pt o muy cerca de ellas. La fracción atómica superficial de Sn⁰ determinada por XPS es comparativamente más alta que lo que comúnmente se encuentra en la literatura para sistemas PtSn/γ-Al₂O₃ (5). Este hecho puede asignarse a la especificidad del procedimiento de preparación. La posibilidad de introducir el promotor de una manera controlada permite obtener cantidades de Sn⁰ correspondientes a un máximo de Sn⁰/Pt≅0.3-0.4, en concordancia con la formación de aleaciones PtSn con bajo contenido de estaño (por ejemplo Pt₃Sn), las que podrían ser responsables de la existencia de fases bimetalicas de alta actividad deshidrogenante. La existencia de Sn²⁺ fortalece la hipótesis de la migración de parte del promotor hacia el soporte durante la etapa de tratamiento térmico en atmósfera de H₂, probablemente hacia la interfase metal-soporte, de acuerdo con resultados de FTIR de adsorción de NH₃ publicados previamente (6) En la Tabla 1 se observa que, luego de sucesivos ciclos de desactivación-regeneración, la fracción de Sn⁰ determinada por XPS, disminuye levemente para los sistemas PtSn1.6 y PtSnK1.6, mientras

que permanece constante para el caso de la muestra PtKSn1.6.

Los catalizadores usados fueron sometidos a un análisis termogravimétrico, consistente en una TPO/TGA, con el objeto de caracterizar las especies de coque formadas y con ello determinar el origen del diferente comportamiento catalítico observado respecto a la estabilidad. Las muestras fueron sometidas previamente a las condiciones de reacción (550°C, isobutano puro) durante 6 horas y, una vez que alcanzan la temperatura ambiente, se les realiza la TPO/TGA como se describe en la sección experimental, lo que permite remover los depósitos de coque formados durante la etapa de reacción. Los resultados se presentan en la Figura 3. Para catalizadores a base de platino soportados sobre γ-Al₂O₃, es conocido que los espectros TPO presentan dos picos bien definidos: el de temperatura más baja corresponde al carbón depositado sobre el Pt, mientras que el pico que aparece a mayor temperatura, corresponde al coque sobre el soporte (7). Los diagramas de la Figura 3 muestran que, tanto para el catalizador PtSn1.6 como el PtSnK1.6 aparecen dos picos, uno alrededor de los 430°C y el otro alrededor de los 520°C, observándose que la cantidad de coque formado, medida como pérdida de peso, sobre el catalizador modificado con K es menor que en el caso del catalizador PtSn sin modificar. El gráfico correspondiente a la muestra PtKSn1.6, en cambio, es notablemente diferente, registrando un cambio de peso marcadamente inferior al observado para PtSnK1.6. Esto está indicando

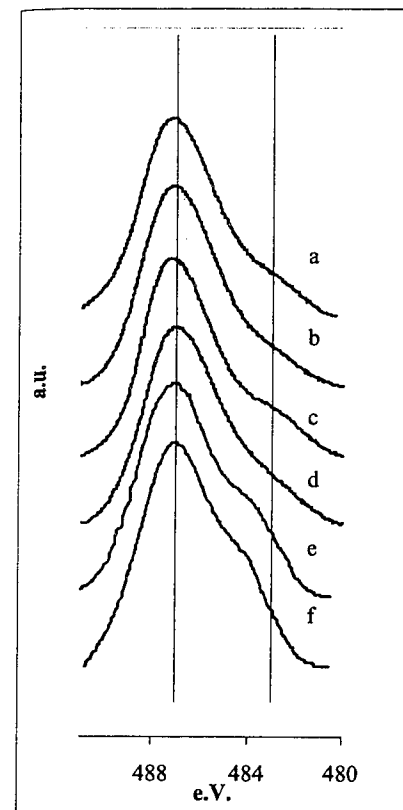


Fig. 2. XPS Sn 3d5/2 region. (a) PtSn1.6 fresh; (b) PtSn1.6 post-reaction; (c) PtSnK1.6 fresh; (d) PtSnK1.6 post-reaction; (e) PtKSn1.6 fresh; (f) PtKSn1.6 post-reaction

que sobre este sistema se forma una cantidad de coque bastante menor que sobre PtSnK1.6. Sin embargo, teniendo en cuenta la performance catalítica en cuanto a la estabilidad que presenta el catalizador PtKSn1.6, el coque formado sobre este sistema debe ser apreciablemente más desactivante.

El efecto modificador del estaño sobre el platino en lo que respecta a la desactivación por coque, ha sido tratado ampliamente en la bibliografía, sugiriéndose que el Sn sería el responsable de un mejor transporte del coque desde los sitios metálicos hacia el soporte. Esto da lugar a una mejor "limpieza" de la fase activa, lo que conduce a una mayor estabilidad catalítica (8). Lieske, por ejemplo, ha sugerido un mecanismo de "drenaje" para explicar el

efecto estabilizador del Sn en los catalizadores de Pt (9). En el caso de catalizadores PtKSn, la presencia de potasio agregado antes de la etapa de impregnación del estaño, podría hacer que el K cubriera sitios ácidos del soporte, aún los que se encuentran más cerca del platino, restringiendo ese mecanismo de drenaje. Esto hace que, si bien la cantidad de coque formado es baja, este coque no pueda migrar al soporte y, de esta manera, permanece sobre la fase metálica, conduciendo a la mayor desactivación observada de estos catalizadores. Existe una similitud entre estos resultados y los obtenidos por XPS, donde se observa que la fracción de estaño iónico presente en los catalizadores PtKSn permanece invariable luego de sucesivos ciclos desactivación-regeneración, mientras que para sistemas PtSnK, en idéntica situación, la fracción de Sn⁰ pasa de 0.21 para el catalizador fresco a 0.14 para el catalizador post-reacción (ver Tabla 1). Una probable explicación para este fenómeno es, análogamente a lo propuesto para el caso del coque, que la migración del Sn²⁺ hacia el soporte o a la interfase metal-soporte, resulta más restringida en los sistemas PtKSn que en los sistemas PtSnK.

A partir de estos resultados se observa que la manera elegida para agregar el potasio juega un papel muy importante con relación a la estabilidad del catalizador resultante. Cuando el potasio se adiciona sobre el sistema monometálico Pt/γ-Al₂O₃, previamente a la adición de SnBu₄, ésta reacción aparentemente no resulta afectada, sin embargo, la estabilidad de estos catalizadores es relativamente baja, bastante menor a la de los sistemas en los cuales el potasio se agrega sobre el catalizador bimetalico en la etapa final de preparación. Resulta, por lo tanto, más efectivo preparar fases bimetalicas bien definidas y luego neutralizar con potasio los sitios ácidos superficiales.

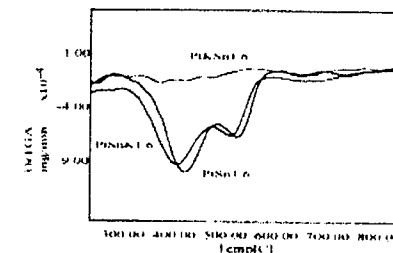


Fig. 3. Derivada de la variación de peso (mg min⁻¹) como función de la temperatura (°C) para catalizadores post-reacción.

Conclusiones

Los resultados del presente trabajo se pueden resumir en las siguientes observaciones:

El agregado de potasio aumenta la selectividad a isobuteno, por bloqueo de los sitios que producen isomerización esquelética, independientemente de cómo se agregue el potasio durante la preparación.

Las técnicas derivadas de la QOMS/M permiten la interacción específica entre Pt y Sn. La preparación no se ve afectada por la presencia de potasio y, considerando los resultados de selectividad obtenidos, se puede asegurar que el estaño sigue interactuando específicamente sobre el Pt (inhibiendo el craqueo).

Todos los catalizadores multimetálicos preparados recuperan los valores de actividad y selectividad iniciales luego de sucesivos ciclos de desactivación-regeneración, lo que representa una cualidad sobresaliente de estos sistemas.

El orden en que se agrega el potasio tiene un marcado efecto sobre la velocidad de desactivación de los catalizadores. Cuando el potasio se adiciona sobre el sistema monometálico Pt/ γ - Al_2O_3 , previamente a la reacción con SnBu_4 , la estabilidad de estos catalizadores es relativamente baja, bastante menor a la de los sistemas en los cuales el potasio se agrega sobre el catalizador bimetalico en la etapa final de preparación. Resulta, por lo tanto, más efectivo preparar fases bimetalicas bien definidas y luego neutralizar con potasio los sitios ácidos superficiales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 98 N° 14-04378), Argentina. Los autores agradecen a G.R. Bertolini por la ejecución de los ensayos de deshidrogenación y a N.N. Nichio por la realización de los análisis de TPO/TGA.

Referencias

- 1 F. Yining, X. Zhusheng, Z. Jingling, L. Liwu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 69, 683
- 2 J. Sinfelt, "Bimetallic catalysts; discovery, concepts and applications", Wiley, NY **1983**.
- 3 K. Pierpauli, C.A. Querini, XI Jornadas Argentinas de Catálisis, *Actas 1997*, 1, 212.
- 4 G.J. Siri, M.L. Casella, G.F. Santori, O.A. Ferretti, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 4821.
- 5 M.L. Casella, G.J. Siri, G.F. Santori, O.A. Ferretti and M.M. Ramirez, *Langmuir*, **2000**, 13, 5639.
- 6 G.F. Santori, M.L. Casella, G.J. Siri, O.A. Ferretti, J.L. García Fierro *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130 D, 3897.
- 7 J. Barbier, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.) *Catalysts deactivation*, Elsevier, Amsterdam, **1987**, 1
- 8 L. Lin, T. Zhang, J. Zang, Z. Xu, *Appl. Catal.* **1990**, 67, 11.
- 9 Lieske, A. Sárkány, J. Volter, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 69



Estudios de Estabilidad en Catalizadores de Cobalto Soportado sobre ZrO_2 para la Combustión de Gas Natural

Viviana G. Milt, María Alicia Ulla*, Eduardo A. Lombardo

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, CP 3000 Santa Fe, Argentina.
e. mail: mulla@fiqus.unl.edu.ar*

Resumo - Abstract

Se prepararon catalizadores de cobalto soportado sobre ZrO_2 y $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ZrO_2 dopada con lantano) por dos técnicas diferentes: crecimiento atómico epitaxial (ALE) e impregnación húmeda. Se usó como sal de Co, acetilacetato de Co ($\text{Co}(\text{acac})_3$) y de La, acetilacetato de La ($\text{La}(\text{acac})_3$). Todos los catalizadores evaluados se caracterizaron por DRX y XPS antes y después de los tests de estabilidad catalítica y térmica. Los catalizadores más activos fueron aquellos en que el agregado del Co se realizó por la técnica ALE y entre éstos, los preparados sobre ZrO_2 son los de mayor actividad inicial. Si embargo cuando estos últimos catalizadores se sometieron al test de estabilidad catalítica a 970 K por 150 h se observó una disminución significativa de la actividad mientras que para aquellos que contenían La su actividad permaneció muy próxima a los valores iniciales, demostrándose que la adición de lantano al soporte ZrO_2 tiene un rol importante en la estabilización de los sitios activos. Los resultados de XPS aportan evidencias en este sentido.

Cobalt-supported catalysts were prepared using two different techniques: ALE (Atomic Layer Epitaxy) and wet impregnation. Cobalt and lanthanum acetylacetonates were used and the solvents employed were either anhydrous THF or isobutyl alcohol. ZrO_2 and $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Lanthanum-doped ZrO_2) were used as supports. The tested solids were characterized by XRD and XPS before and after thermal and catalytic stability tests. The most active catalysts were those in which cobalt was incorporated using the ALE technique. Moreover, the initial activity of $\text{Co}(x)\text{ZrO}_2$ were significantly high. However, as the latter catalysts were tested for catalytic stability at 970 K for 150 h their activities significantly decreased whereas $\text{Co}(x)\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ activities remained almost the same as their initial values. Consequently the addition of lanthanum to the zirconia plays an important role for the active site stability. Evidences supporting the cobalt-lanthanum interaction are shown by XPS results.

Introducción

La combustión catalítica, comparada con la combustión convencional de llama, se caracteriza por una eficiente combustión de la mezcla combustible-aire, disminuyendo así gradientes tanto en concentración como en temperatura y minimizando la formación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) (1,2).

Los potenciales catalizadores a utilizar para este propósito deberán mantener sus propiedades superficiales y volumétricas por períodos prolongados de reacción y en condiciones severas de trabajo: altas temperaturas, atmósfera oxidante y presencia de vapor de agua. Por lo tanto la durabilidad de dichos catalizadores involucra dos

aspectos de substancial importancia: la estabilidad catalítica y la estabilidad estructural (3).

En trabajos previos hemos reportado el vínculo entre la actividad catalítica inicial para la combustión de metano y las características superficiales de catalizadores de cobalto soportado sobre ZrO_2 y ZrO_2 dopada con lantano preparados por la técnica de crecimiento atómico epitaxial: Atomic Layer Epitaxy (ALE) y comparados con los resultados de Co/ZrO_2 obtenido por el método de impregnación húmeda (4,5). Se han encontrado diferencias significativas entre los dos métodos utilizados, siendo las muestras preparadas por ALE las más activas. Dentro de esta técnica de preparación para igual contenido de Co, el soporte utilizado marca la diferencia, las actividades iniciales son mayores cuando el soporte fue ZrO_2 . La pregunta ahora, ¿estas diferencias significativas se

mantendrán luego de un período prolongado en condiciones de reacción a temperaturas moderadamente altas?

En el presente trabajo nos proponemos profundizar en el conocimiento de la estabilidad estructural y catalítica de los catalizadores mencionados anteriormente, para lo cual los sólidos se mantuvieron en condiciones de reacción a 970 K por 150 h. Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X (DRX) fueron las técnicas utilizadas para la caracterización superficial y volumétrica de estos sólidos antes y después de reacción.

Experimental

Preparación de catalizadores

Los soportes usados fueron ZrO₂ (Degussa, 99,99%) y La₂O₃/ZrO₂. Este último se obtuvo por impregnación húmeda del óxido de circonio (ZrO₂) con una solución de acetilacetato de lantano (La(acac)₃) en tetrahidrofurano anhidro (THF), el solvente excedente se evaporó por calentamiento a 380 K por 12 h y luego el sólido resultante se calcinó en aire a 770 K por 4 h. El contenido final de lantano fue 9,6%.

Dos técnicas, impregnación húmeda y crecimiento atómico epitaxial (ALE) se utilizaron para la incorporación de Co a dichos soportes.

La técnica ALE se basa en el uso de un equipo de flujo que trabaja a presión subatmosférica (10 Torr) en el cual la sal de cobalto (acetilacetato de cobalto (Co(acac)₃)) se sublima y se transporta en flujo de N₂ al recipiente que contiene el soporte, donde se produce la interacción de dicha sal con OH superficiales del soporte. Esta etapa se realiza a 440 K por 1 h. Luego se purga el soporte con N₂ a la misma temperatura. La etapa siguiente es la calcinación a 770 K por 1 h y conduce a la formación de especies óxidos de Co en la superficie. Estas etapas se pueden repetir varias veces incrementando así el contenido de Co incorporado. Las muestras obtenidas por este método se identificaron como: Co(x)ZrO₂ y Co(x)La₂O₃/ZrO₂, donde la x representa el contenido en por ciento en peso de cobalto determinado por absorción atómica.

La muestra Co(1,9)/ZrO₂ se preparó por el método de impregnación húmeda, para lo cual se suspendió el soporte en una solución de Co(acac)₂ en alcohol isobutílico. La eliminación del solvente se realizó en un horno a 380K por 10 h y luego el sólido resultante se calcinó en aire a 770 K por 4 h.

Caracterización volumétrica y superficial

Todos los catalizadores se calcinaron a 970 K por 4 h previamente a su caracterización y/o evaluación catalítica para la combustión de metano.

Los espectros de DXA se adquirieron en un difractorómetro de rayos X, Shimadzu XD-D1 con monocromador usando radiación Cu K_α y una velocidad de barrido de 1° min⁻¹. La identificación de fases cristalinas se realizó con el programa correspondiente de este difractorómetro. El área específica se determinó por adsorción de N₂ a 77 K en un sortómetro Quantachrome Nova 1000.

Los espectros XPS se obtuvieron en un espectrómetro XPS Shimadzu ESCA 750 usando radiación Al K_α. Las energías de enlace (BE) se corrigieron considerando el O 1s de la red como 530,0 eV. La relación atómica superficial entre los elementos de interés se calculó usando el área integrada de las señales para cada elemento corregida por el factor Scofield correspondiente.

Evaluación catalítica

La actividad de los catalizadores preparados se evaluó en un equipo de flujo a presión atmosférica que consta de un controlador de temperatura y los correspondientes controladores de flujo másico para cada gas utilizado. En línea con dicho equipo está conectado un cromatógrafo para gases con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada Porapak Q. Dicho cromatógrafo se utiliza para el análisis de las corrientes gaseosas previa y posterior al reactor. La cantidad de catalizador usado para cada experimento cinético fue 0,050 g. La mezcla de los gases reactantes consistió en 3%v de CH₄, 7,2%v de O₂ y N₂ como balance. El flujo gaseoso total varió entre 50 y 800 cm³ sp·min⁻¹.

Las velocidades de reacción se calcularon operando el reactor en condiciones diferenciales (conversión de metano menores al 10%).

Los experimentos de estabilidad catalítica consistieron en mantener los catalizadores en condiciones de reacción a 970 K por 150 h. Para comparar el comportamiento catalítico durante esta experiencia con su comportamiento inicial, cada 24 h se enfrió el reactor a temperatura ambiente y luego se aumentó la temperatura a 770 K, se mantuvo en este valor por 0,5 h y se determinó así la velocidad de reacción en esas condiciones. El enfriamiento a temperatura ambiente se realizó para evitar efectos térmicos en la reacción y la selección de 770 K como temperatura para evaluar la velocidad de reacción se hizo para garantizar las condiciones diferenciales para el cálculo. Los datos cinéticos fueron rigurosamente analizados para detectar la existencia de gradientes de corto y de largo alcance de acuerdo a los criterios propuesto por Carberry (6) y Heck y Farrauto (7).

Estudios de estabilidad estructural se llevaron a cabo en dos de los catalizadores preparados, Co(0,4)ZrO₂ y Co(0,4)La₂O₃/ZrO₂. Para ello, los mismos fueron sometidos a una corriente en aire saturado en H₂O (3%v) a 970 K por 150 h.

Resultados y Discusión

Caracterización volumétrica.

En la tabla 1 se presentan las fases cristalinas para todas las catalizadores preparados por ambos métodos. El ZrO₂ usado como soporte presenta las fases tetragonal y monoclinica, por otro lado al doparlo con lantano, La₂O₃/ZrO₂, aparecen dos nuevas fases, La₂O₃ y La₂O₂CO₃. La incorporación de Co tanto por ALE como por impregnación húmeda no modifica los espectros de DRX obtenidos. Iguales resultados se obtuvieron luego de los experimentos de estabilidad estructural y catalítica.

Tabla 1. Catalizadores preparados: Caracterización.

Catalizadores ^a	Preparación ^b	Fases cristalinas	$\frac{m^2}{g}$ ^c
Co(1,8)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	ALE [5]	ZrO ₂	30±3
Co(0,9)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	ALE [3]	(monoclinica y tetragonal)	
Co(0,4)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	ALE [1]	La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃	
Co(1,9)ZrO ₂	ALE [5]	ZrO ₂	30±3
Co(0,4)ZrO ₂	ALE [1]	(monoclinica y tetragonal)	
Co(1,9)/ZrO ₂ ^d	Impregnación	ZrO ₂	30±3
		(monoclinica y tetragonal)	

^a Los valores entre paréntesis indican el por ciento en peso de Co.

^b El valor entre corchetes indica el número de ciclos ALE hechos.

^c La superficie específica corresponde a las muestras frescas.

^d Note que la barra "/" indica que la preparación fue por impregnación.

La superficie específica de ZrO₂ es 30(±3) m²·g⁻¹. Al doparlo con La, La₂O₃/ZrO₂, la superficie se mantiene en igual valor. La incorporación de Co por ambos métodos no modifica sustancialmente el mismo como queda expresado en la tabla 1. Luego de las experiencias de estabilidad estructural se determinó la superficie específica para ambas muestras, Co(0,4)ZrO₂ y Co(0,4)La₂O₃/ZrO₂, obteniéndose el mismo valor que el de la muestra fresca: 30(±3) m²·g⁻¹.

Caracterización superficial.

La relación Co/(Zr+La) superficial en los catalizadores frescos preparados por ALE para ambos soportes aumenta al aumentar el contenido de cobalto, sin embargo esta relación no es proporcional, observándose la misma

tendencia en los valores de la velocidad inicial de reacción (Tabla 2).

Tabla 2. Composición superficial de los catalizadores frescos y su velocidad de reacción inicial.

Catalizadores	Relación Co (Zr+La)	Zr3d _{5/2} B.E. (eV) ^a	Co2p _{3/2} B.E. (eV) ^a	v ^o . 10 ² $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$ ^b
Co(1,8)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	0,15	182,9	780,8	32
Co(0,9)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	0,12	182,7	780,8	29
Co(0,4)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	0,07	182,8	781,2	17
Co(1,9)ZrO ₂	0,14	182,4	781,1	66
Co(0,4)ZrO ₂	0,07	182,8	781,0	21
Co(1,9)/ZrO ₂	0,13	182,7	781,0	20

^a Las energías de enlace se corrigieron usando el valor de 530,0 eV para la señal del O 1s de red.

^b Velocidad de reacción inicial evaluada a 770 K.

De acuerdo a la naturaleza del método ALE, la incorporación de cobalto en el primer ciclo de este proceso conduce a la formación de islas de cobalto monoatómicas (bidimensionales), los ciclos siguientes pueden incrementar el número de dichas islas cubriendo en forma progresiva la superficie y/o transformar las islas mencionadas en tridimensionales (8). Si la situación fuera la primera, un aumento en la cantidad de islas bidimensionales, implicaría un aumento de la cantidad de sitios activos por consiguiente se esperaría un crecimiento proporcional en la actividad. Sin embargo, como se menciona anteriormente la velocidad de reacción no aumenta proporcionalmente a la cantidad de Co incorporado. Esto sugiere que se favorece la formación de islas poliatómicas tridimensionales al incrementar el número de ciclos ALE.

Por otro lado, los valores de actividad catalítica de las muestras con contenido de cobalto semejantes, Co(1,9)ZrO₂, Co(1,8)La₂O₃/ZrO₂ y Co(1,9)/ZrO₂, son diferentes (Tabla 2). Estudios previos de temperatura de reducción programada (5) indicaron que la muestra preparada por impregnación presentó una interacción Co-ZrO₂ más fuerte que la observada en aquellos preparados por ALE. Comparando ahora, los dos sólidos obtenidos con igual método, Co(1,9)ZrO₂ y Co(1,8)La₂O₃/ZrO₂, la diferencia entre ellos sería consecuencia de la presencia de La₂O₃ en la superficie con el cual el Co podría interactuar. En esta dirección estarían los menores valores de energía de enlace obtenidos para el Co en sólidos cuyo soporte es La₂O₃/ZrO₂. Aquí cabe recordar que la energía de enlace para el Co en la perovskita de LaCoO₃ es 779,7 eV (5).

La composición superficial para la muestra Co(1,8)La₂O₃/ZrO₂ no se modifica sustancialmente luego del tratamiento de estabilidad catalítica. Sin embargo para aquella cuyo soporte fue ZrO₂ y con igual contenido de

Co tanto para la preparada por el método ALE como por impregnación se observa una disminución drástica del Co superficial (Tabla 3). Esto indicaría que a pesar de mejorar la dispersión del Co y disminuir inicialmente la interacción con el soporte ZrO_2 al prepararlo por la técnica ALE, estas características se desvanecen durante la evaluación de actividad catalítica conduciendo a una superficie semejante a la obtenida por impregnación.

Tabla 3. Composición superficial de los catalizadores antes y después de los tratamientos de estabilidad.

Catalizadores	Tratamiento	Relación Co (Zr+La)	Zr3d _{5/2} B.E. (eV) ^a	Co2p _{3/2} B.E. (eV) ^a
Co(1,8)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	Fresco	0,15	182,9	780,8
Co(1,8)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	Reacción ^b	0,13	182,8	781,0
Co(1,9)ZrO ₂	Fresco	0,14	182,4	781,1
Co(1,9)ZrO ₂	Reacción ^b	- ^c	182,6	781,3 ^c
Co(1,9)/ZrO ₂	Fresco	0,13	182,7	781,0
Co(1,9)/ZrO ₂	Reacción ^b	- ^c	182,1	780,6 ^c
Co(0,4)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	Fresco	0,07	182,8	781,2
Co(0,4)La ₂ O ₃ /ZrO ₂	Térmico ^d	- ^e	182,4	- ^e
Co(0,4)ZrO ₂	Fresco	0,07	182,7	781,0
Co(0,4)ZrO ₂	Térmico ^d	- ^e	182,9	- ^e

^a Las energías de enlace se corrigieron usando el valor de 530,0 eV para la señal del O 1s de red.

^b Estabilidad catalítica. En condiciones de reacción a 970 K por 150 h.

^c La relación señal/ruido de la señal de Co 2p es muy baja. Esto hace imposible la determinación del área integrada. El valor de B.E. para esta señal tiene un error estimado en $\pm 0,3$ eV.

^d Estabilidad estructural. En corriente de aire saturado en H₂O a 970 K por 150 h.

^e No se observa la señal de Co 2p.

Actividad catalítica.

Inicialmente el sólido más activo es Co(1,9)ZrO₂, sin embargo su actividad disminuye marcadamente durante el test de estabilidad catalítica, como se puede apreciar en la figura 1, tendiendo al valor de actividad del catalizador con igual contenido de Co obtenido por impregnación, Co(1,9)/ZrO₂. Esto es consistente con los resultados de los espectros XPS presentados en la tabla 3.

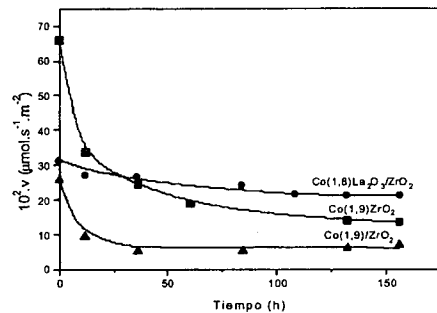


Figura 1. Estudio de estabilidad catalítica para sólidos con contenidos de cobalto semejantes

En la figura 2 se comparan las curvas de estabilidad catalítica de Co(0,4)ZrO₂ y Co(1,9)ZrO₂. Estas son dos muestras preparadas por ALE con igual soporte pero con 1 y 5 ciclos ALE respectivamente, lo que se refleja en distintos contenidos de Co. Ambos catalizadores se desactivan, pero la de mayor contenido de Co lo hace más drásticamente lo que indicaría la menor estabilidad del Co agregado en los ciclos sucesivos.

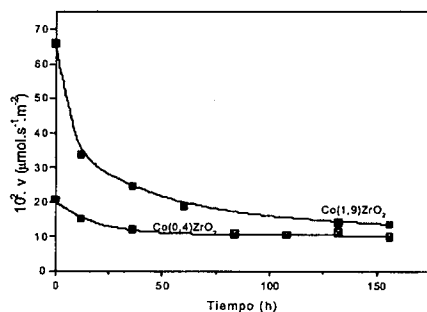


Figura 2. Comparación de la estabilidad catalítica en muestras preparadas por ALE sobre ZrO₂ (1 y 5 ciclos ALE)

En la figura 3 se presentan las curvas de estabilidad para las muestras cuyo soporte es La₂O₃/ZrO₂ para distintos números de ciclos ALE (3 y 5), Co(0,8)La₂O₃/ZrO₂ y Co(1,8)La₂O₃/ZrO₂. Se observa en ambas curvas una leve tendencia a la desactivación pero lo más importante es

que las diferencias de actividades entre estos sólidos durante este tratamiento se mantienen prácticamente constantes indicando que no hay modificación en las características de los sitios activos, solo una pequeña disminución de la concentración de los mismos. Esto estaría reflejado en la leve disminución en la relación del Co/(Zr+La) superficial (Tabla 3). La constancia de las propiedades de los sitios activos se debería a la presencia del lantano en la superficie el cual actuaría como estabilizador del Co agregado.

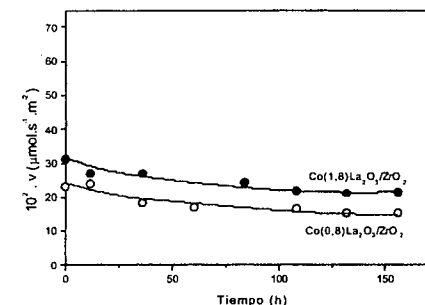


Figura 3. Comparación de la estabilidad catalítica en muestras preparadas por ALE sobre La₂O₃/ZrO₂ (3 y 5 ciclos ALE)

Conclusiones

- La incorporación de cobalto a los soportes ZrO₂ y La₂O₃/ZrO₂ por la técnica de crecimiento atómico epitaxial (ALE) conduce a catalizadores activos para la combustión de metano. Para igual contenido de cobalto esta técnica, ALE, es más eficiente que impregnación húmeda.

- Los resultados de XPS indican que la concentración superficial de Co decrece drásticamente luego del test de estabilidad para cuando el soporte es ZrO₂, indistintamente del método de preparación. La mejor dispersión del Co y la menor interacción con la ZrO₂ obtenida al aplicar la técnica ALE se disipan al someter a estos sólidos a condiciones severas de reacción. Sin embargo la concentración de cobalto superficial varía levemente para cuando el soporte está dopado con La.

- Los resultados de estabilidad catalítica son consistentes con lo expuesto anteriormente. Los sólidos obtenidos por ALE y cuyo soporte es ZrO₂ mostraron una disminución significativa de la actividad mientras que para aquellos que el soporte contenía La, la actividad se mantuvo próxima a su valor inicial.

- La adición de lantano al soporte ZrO₂ tiene un rol importante en la estabilización de los sitios activos.

Agradecimientos

Los subsidios recibidos para el desarrollo de este trabajo provienen del CONICET, UNL (CAI+D'96) y ANPCyT. También se agradece a la Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) por la donación de los equipos XPS y DRX.

Referencias Bibliográficas

1. H. Arai, H. Fukuzawa, *Catal. Today* **1995**, 35, 129.
2. M. Zwinkels, S. Járás, P. Menon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 319.
3. J. G. McCarty, M. Gusman, D. M. Lowe, D. L. Hildenbrand, K. N. Lau, *Catal. Today*, **1999**, 47, 5.
4. V. Milt, M. Ulla, E. Lombardo. *Catal. Letters*, **2000**, 65, 67.
5. V. Milt, M. Ulla, E. Lombardo. *J. Catal.* En prensa.
6. J. J. Carberry, in: *Chemical and Catalytic Reaction Engineering* (McGraw-Hill) 1976, 205-233.
7. R. M. Heck and R. Farrauto, in: *Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology* (Van Nostrand Reinhold) **1995**, 52-59.
8. F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1612.



Obtención de H₂ a partir de etanol utilizando catalizadores de Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃. Efecto de la carga de Ni y de la temperatura de calcinación.

Fernando Mariño, Marcelo Boveri, Graciela Baronetti, Miguel Laborde.

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria (1428) Buenos Aires, Argentina. e-mail: miguel@di.fcen.uba.ar.

Resumo - Abstract

El hidrógeno para ser utilizado como combustible en forma directa o en pilas combustible puede obtenerse mediante el reformado con vapor de etanol a temperaturas moderadas. El uso de etanol como materia prima resulta atractivo en regiones con grandes producciones de caña de azúcar o cereales. El desafío de este proceso es maximizar la producción de H₂ evitando la formación de productos indeseables: metano, acetaldehído, diétil éter o ácido acético, los cuales compiten con el H₂ por los átomos de hidrógeno. Los catalizadores de Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ presentan una aceptable actividad y selectividad de H₂ operando a presión atmosférica y 300°C. En este trabajo se estudia el efecto de la temperatura de calcinación (en el rango 450-800°C) y de la carga de Ni (0-6% p/p) sobre el comportamiento de dichos catalizadores. La adición de cantidades crecientes de Ni mejora la gasificación, incrementando el rendimiento gaseoso y reduciendo la formación de acetaldehído y ácido acético. Asimismo, los mejores resultados se obtienen a la menor temperatura de calcinación evaluada.

Hydrogen to be used as raw material in fuel cells or even as a direct fuel can be obtained from steam reforming of ethanol at mild temperatures. The use of ethanol as raw material is an attractive alternative in countries with extensive plantations of sugar cane or cereals. The key aim of this process is to maximize H₂ production, discouraging at the same time those reactions leading to undesirable products, such as methane, acetaldehyde, diethyl ether or acetic acid, that compete with H₂ for the hydrogen atoms. Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ catalysts are suitable for this reaction since they are able to produce acceptable amounts of hydrogen working at atmospheric pressure and a temperature of 300°C. The effect of calcination temperature (range 450-800°C) and nickel content (0-6 wt%) on the steam reforming reaction was analyzed. Nickel addition enhances ethanol gasification, increasing the gas yield and reducing acetaldehyde and acetic acid production. Besides, the best results are obtained with the lowest calcination temperature tested.

Introducción

En los últimos años, a nivel mundial se ha mostrado un singular interés en la potencial utilización del hidrógeno como un combustible eficiente, no contaminante, y que presenta además las ventajas de ser inagotable y económicamente atractivo. En numerosos estudios económicos existen severas divergencias en cuanto a cuales serán las fuentes de obtención de hidrógeno dominantes en los próximos años, pero todos los autores coinciden en señalarlo como la fuente de energía más importante en el futuro [1].

En este sentido, dos alternativas diferentes se presentan como viables para el aprovechamiento del hidrógeno en la producción de energía.

La primera es su utilización en pilas combustible capaces de generar electricidad a través de la combinación electroquímica de los átomos de hidrógeno con átomos de oxígeno.

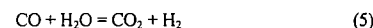
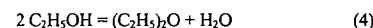
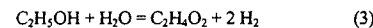
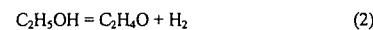
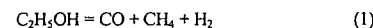
La restante alternativa es su utilización directa como combustible. En este aspecto, debe remarcarse su alto poder calorífico y su combustión limpia, característica atractiva desde el punto de vista ambiental.

Sin embargo, las bondades referentes al uso del H₂ como fuente de energía dependen directamente de cómo

se lo obtiene. Su producción a partir de recursos fósiles no es otra cosa que una fuente indirecta de CO₂, con las consecuencias medio-ambientales que esto acarrea. El verdadero desafío en relación con el uso de H₂ como combustible y sus efectos ambientales reside en su obtención a partir de recursos no fósiles y renovables [1].

El uso de etanol como materia prima para la producción de hidrógeno puede resultar atractivo para regiones con grandes producciones de caña de azúcar, maíz y otros cereales. La utilización de materiales lignocelulósicos representa una alternativa promisoriosa teniendo en cuenta que la producción mundial de dichos recursos es significativamente mayor a la suma de los restantes recursos biomásicos.

En trabajos previos se ha mostrado [2-7] que los catalizadores de Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ presentan una aceptable actividad y selectividad de hidrógeno para el reformado con vapor de etanol a temperaturas tan bajas como 300°C. Teniendo en cuenta el análisis por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas reportado previamente, el siguiente esquema de reacción podría ser consistente con los productos presentes en el efluente del reactor:



En base a este esquema, el metano, acetaldehído, ácido acético y diétil éter son productos indeseables ya que compiten con el H₂ por los átomos de hidrógeno. De acuerdo a los resultados obtenidos previamente [6] se ha demostrado que el cobre es el agente activo mientras que el níquel favorece la ruptura del enlace C-C. La adición de potasio neutraliza la acidez propia del soporte inhibiendo de este modo la reacción de deshidratación a diétil éter (reacción 4).

En consecuencia, es necesario una adecuada formulación del catalizador a fin de obtener la máxima gasificación posible del etanol con la mayor producción de hidrógeno, a temperaturas moderadas.

En este trabajo se analiza la influencia de diferentes cargas de Ni a contenido de cobre constante y una determinada temperatura de calcinación (550°C). Además, para el catalizador que presenta el mejor comportamiento catalítico, se analiza la influencia de la temperatura de calcinación a contenidos de Cu y Ni constantes.

Experimental

Las muestras se prepararon por coimpregnación mediante una solución adecuada de nitrato de Cu y/o Ni

utilizando como soporte esferas de γ-Al₂O₃ de Rhône-Poulenc (3mm de diámetro y S_v= 200 m²/g) como fue descrito en detalle en un trabajo anterior [5]. Antes de la impregnación, las muestras se doparon con una solución de KOH de modo tal de obtener 0.15% p/p de potasio sobre el soporte. Luego de la impregnación las muestras se secaron a temperatura ambiente durante toda la noche y fueron calcinadas en el rango de temperaturas de 450 a 800°C durante 5 h.

Se prepararon catalizadores con contenido constante de cobre igual al 6% p/p, y contenidos de Ni variables de 0, 1, 2.5 y 6% p/p, que se denominaron como C6N0, C6N1, C6N2.5 y C6N6, respectivamente.

Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX en un difractómetro Siemens D500 utilizando Cu Kα, filtro de Ni y 40 kV. Asimismo, la caracterización superficial se efectuó mediante XPS en un equipo Shimadzu ESCA 750, utilizando un ánodo de Al Kα (1486,6 eV) como fuente de radiación. Las energías de Cu 2p, Ni 2p y Al 2p se refirieron a la línea de C 1s a 284,6 eV.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se efectuaron en un reactor de lecho fijo convencional utilizando una corriente de gas reductor (5% H₂ en N₂) de 50 a 300°C en un rango lineal programado de 15°C/min. A la salida del reactor se utilizó una trampa de tamiz molecular a fin de retener el agua producida durante la reducción. La cantidad de hidrógeno consumido se determinó por medio de una celda de conductividad térmica.

La reacción de reformado de etanol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo (2.5 g de catalizador) operando a 300°C y a presión atmosférica. Previo a la reacción las muestras se redujeron a la temperatura de reacción, *in situ*, en una corriente de H₂/N₂. Posteriormente se alimentó la mezcla líquida etanol-agua con una relación molar 2.5:1, un caudal de 0.12 ml/min y velocidad espacial de 1.8 h⁻¹ por media hora a 300°C a fin de activar el catalizador [8]. Finalizado este periodo comienza la evaluación catalítica que se prolonga durante 5 h. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa en un equipo Shimadzu GC 8A provisto de TCD y columnas de Porapak QS y de tamiz molecular.

La actividad catalítica se evaluó en términos de la conversión de etanol (relación de etanol consumido en el reactor al flujo total de etanol que entra al reactor). El rendimiento gaseoso se definió como la relación de los moles de gas producidos a los moles de etanol alimentados. La selectividad de cada producto se definió como la relación de los moles de producto obtenidos a los moles de etanol consumido. Debe destacarse que las muestras analizadas no presentaron desactivación a lo largo del periodo de reacción (5 h).

Resultados y Discusión

Medidas de actividad-selectividad

Los resultados obtenidos indican que la conversión de etanol se incrementa cuando aumenta el contenido de níquel. En efecto, se logra un aumento en la conversión de etanol del 12% entre los extremos, es decir desde 0.78% para el catalizador de cobre sin Ni (C6N0) hasta 0.90% para el catalizador C6N6 que contiene la máxima cantidad de níquel.

Con respecto a la distribución de productos, en la Figura 1 se indica el rendimiento gaseoso en función de la carga de níquel. Puede observarse un importante aumento de dicho rendimiento (2.5 veces) para el catalizador con la máxima carga de Ni (C6N6) comparado con el catalizador

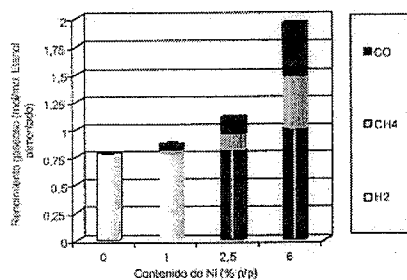


Figura 1. Efecto de la carga de níquel incorporada sobre el rendimiento gaseoso obtenido.

sin Ni (C6N0). Cabe destacar, que el fuerte incremento en la gasificación se debe al notable aumento en la producción de CH₄ y CO. Además, en todas las muestras ensayadas la relación entre ambos es prácticamente constante. Esto estaría indicando que la reacción 5 difícilmente ocurra, lo cual se confirma por la pequeña cantidad de CO₂ en el efluente del reactor y a través del balance de átomos de carbono.

En la Figura 2 se muestran la selectividad a hidrógeno, metano, monóxido de carbono, acetaldehído y ácido acético. Puede observarse que al aumentar el contenido de níquel se incrementa la selectividad a metano y monóxido de carbono, mientras que decrecen tanto el acetaldehído como el ácido acético.

Sin embargo, la selectividad en hidrógeno no muestra cambios apreciables.

Los resultados catalíticos obtenidos indican que el agregado de níquel favorece la gasificación del etanol,

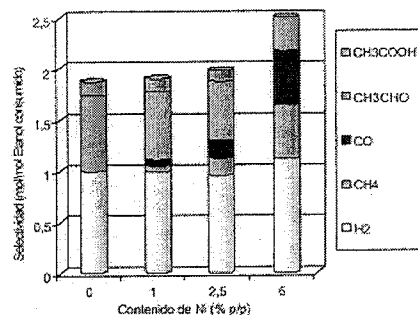


Figura 2. Selectividad de muestras con distinto contenido de níquel.

incrementa el rendimiento gaseoso y reduce la producción de acetaldehído y ácido acético. La mayor gasificación se obtuvo entonces para el catalizador con el máximo contenido de Ni utilizado en estos ensayos (muestra C6N6).

Por consiguiente se utilizó esta muestra para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad y selectividad.

En la Figura 3 puede observarse una sostenida disminución de la conversión a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.

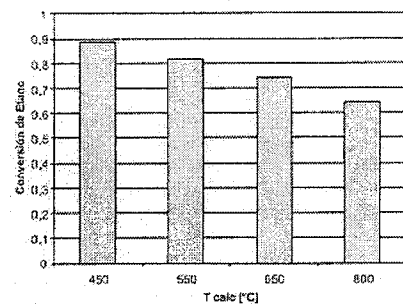


Figura 3. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica de la muestra C6N6

Asimismo se produce un notable cambio en la distribución de productos. El aumento de la severidad del tratamiento térmico da lugar a menores producciones de CH₄ y CO, predominando la formación de condensables cuando la temperatura es de 800°C (Figura 4).

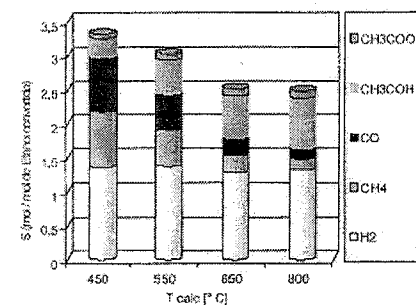


Figura 4. Selectividad de la muestra C6N6 calcinada a distintas temperaturas.

En consecuencia, el aumento de la temperatura de calcinación tiene un efecto negativo sobre la gasificación del etanol, como se indica en la Figura 5.

No obstante, la selectividad en hidrógeno tampoco muestra cambios apreciables por la variación de la temperatura de calcinación.

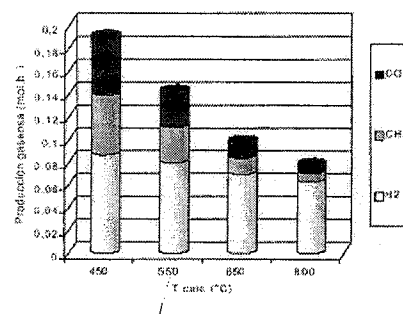


Figura 5. Producción gaseosa obtenida con la muestra C6N6 calcinada a distintas temperaturas.

Caracterización de los catalizadores

En la Figura 6 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras con distinto contenido de Ni y calcinadas a 550°C.

Como puede observarse el agregado de cantidades crecientes de Ni al catalizador produce la segregación de una fase de CuO que es más notable para el mayor contenido de Ni.

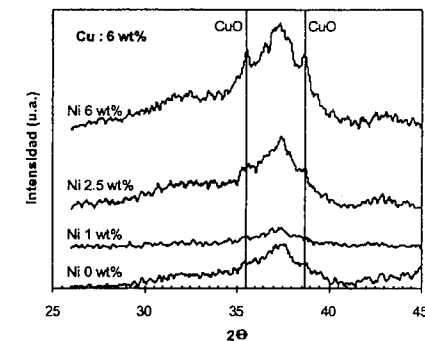


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de muestras con distinto contenido de níquel.

En el caso de la muestra C6N6 calcinada a distintas temperaturas (entre 450–800°C) los patrones de DRX indicaron que se observa la fase de CuO segregada, cualquiera sea la temperatura de calcinación (Figura 7).

En ningún caso se detectaron fases segregadas de NiO,

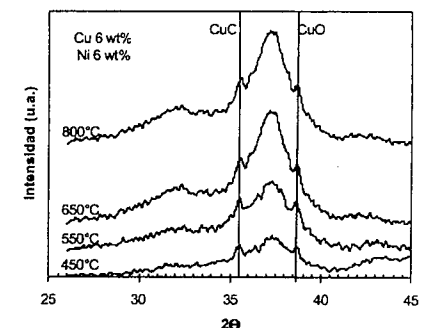


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X para la muestra C6N6 calcinada a distintas temperaturas.

lo cual es coincidente con lo reportado por varios autores [9,10] que indican que la gran interacción metal-soporte que existe entre Ni-Al daría lugar a la formación de aluminato de Ni. El análisis de los espectros de DRX (Figura 6) en la zona correspondiente a los aluminatos indica que el crecimiento de la ancha reflexión central y dado que el contenido de Cu es constante, podría atribuirse a la presencia de mayor cantidad de aluminato de Ni. El crecimiento de la reflexión central que se observa

en la Figura 7 a medida que aumenta la temperatura de calcinación se debería también a una mayor interacción entre el níquel y el soporte.

Por otro lado, los resultados del consumo de hidrógeno medidos por TPR obtenidos para las muestras con distinto contenido de Ni y calcinadas a 550 °C coinciden con lo observado por DRX en cuanto a que el porcentaje de Cu como CuO se incrementa de un 49.6% a un 56.4% para muestras con 1 y 6% de Ni respectivamente.

La determinación por XPS de las cantidades relativas de Cu y Ni presentes en la superficie de las muestras calcinadas a 550°C pueden verse en la Tabla 1.

En primer lugar, puede notarse que en todas las muestras estudiadas la relación Cu/Al en superficie fue siempre igual o mayor que en el bulk; por el contrario, la relación Ni/Al en superficie fue siempre menor que en el bulk.

En la Tabla 1 puede verse también que, para muestras calcinadas a 550 C, independientemente de la carga de Ni, la relación molar Cu/Al en la superficie permanece

Tabla 1. Relaciones molares superficiales y promedio para muestras con distinto contenido de Ni.

	Muestra	Muestra	Muestra
	C6N0	C6N2.5	C6N6
Cu/Al (XPS)	0.066	0.065	0.063
Cu/Al (promedio)	0.052	0.060	0.063
		0.014	0.036
Ni/Al (XPS)		0.028	0.061
Ni/Al (promedio)			

constante. Esta relación tampoco se ve afectada significativamente al aumentar la temperatura de calcinación. En efecto la muestra C6N6 calcinada a 800°C presenta un valor de Cu/Al en superficie de 0.076, el cual es levemente superior al observado a 550° C. A pesar de cierta incertidumbre experimental, este ligero aumento podría deberse a la formación de una espinela superficial de Cu que ha sido reportada para las cargas de cobre usadas en el presente trabajo y cuya formación se ve favorecida a altas temperatura de calcinación [11]. Asimismo, Hierl y col. [12], considerando aluminatos calcinados por encima de 700° C observan que los iones Ni⁺² (debido a su mayor tendencia a ocupar sitios subsuperficiales) empujan a los iones Cu⁺² hacia la superficie.

Sin embargo, no se observan diferencias en la relación superficial Ni/Al al aumentar la temperatura de calcinación, ya que la muestra C6N6 calcinada a 800°C tiene un valor

Ni/Al de 0.036. El hecho de que esta relación superficial permanezca constante está de acuerdo con lo postulado por otros autores [9,10] que indican que la fuerte interacción Ni-Al comienza en la etapa de impregnación de la alúmina y no se modifica sustancialmente en el rango de temperaturas aquí analizado.

Conclusiones

En este trabajo se muestra que el catalizador con mayor contenido de Cu y Ni es el que produce la máxima gasificación del etanol, pero que sin embargo esa mayor gasificación no va acompañada de una mayor producción de hidrógeno, debido a que lo que se incrementa es la producción de CH₄ y CO. Estos resultados confirman que el Ni es el responsable de la ruptura del enlace C-C.

Los resultados de actividad-selectividad han mostrado que el aumento de la temperatura de calcinación va en detrimento de la gasificación del etanol.

La caracterización superficial indica que la cantidad de Ni en superficie se incrementa al aumentar la carga de éste, lo cual justificaría la mayor gasificación con mayores cargas de Ni. La temperatura de calcinación no disminuye la cantidad de Ni en superficie; por consiguiente la disminución de la gasificación por efecto de la temperatura de calcinación se explicaría por una mayor interacción Ni-Al que tendría como consecuencia una mayor dificultad para reducir al Ni a la temperatura de reacción usada en este trabajo (300°C).

La producción de hidrógeno obtenida, trabajando a temperaturas moderadas (300°C) es aceptable. No obstante, para disminuir la producción de monóxido de carbono y de metano (y por ende incrementar la de hidrógeno) dos alternativas no excluyentes están actualmente bajo estudio: a) incrementar la temperatura de reacción y b) incorporar aire a la alimentación con el propósito de llevar a cabo simultáneamente el reformado con vapor y la oxidación parcial.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda de la Universidad de Buenos Aires a través del Proyecto TI-20 y la colaboración del Lic. M. Jobbagy en la realización e interpretación de los difractogramas de Rayos X

Además, se agradece al CENACA por la utilización del equipo ESCA Shimadzu 750.

Referencias Bibliográficas

1. J. Armor, *Appl. Cat A*, **1999**, *176*, 159.
2. E. García, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* **1991**; *16* (5), 307.
3. K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar P, S.C. Dringa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1996**; *21* (1) 13.

4. C. Luengo, G. Ciampi, C. Steckelberg, M. Laborde *Int. J. Hydrogen Energy*, **1992**; *17* (9): 677.
5. F. Mariño, E. Cerella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, *23* (12) 1095.
6. F. Mariño, M. Jobbagy, G. Baronetti, M. Laborde, *Studies in surface science and catalysis*, **2000**; *130*: 2147.
7. N. Pelluchi, E. Cerella, S. Duhalde, M. Laborde, R. Tejeda, *Proceedings VIII Seminario Brasileiro of Catalise. Nova Friburgo, RJ - Brasil*, **1993**; *1*: 34.
8. R. Idem, N. Bakshi., *Ind.Eng.Chem.Res.* **1994**, *33*, 2056.
9. J. Espinose de la Caillerie, M. Kermarec, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11602.
10. P. de Bock, W. Wassenberg, J. Geus, *J. Catal.*, **1987**, *104*, 86.
11. A. Alejandro, F. Medina, X. Rodríguez, P. Salagre, J. Suerias, *Chem. Mat.*, **1999**, *11*, 939.
12. R. Hierl, H. Knozinger, H. Urbach, *J. Catal* **1981**; *69*: 475.

Evidências da Reatividade de Espécies Armazenadas por "Spillover": Transformação de Sítios Ácidos de Lewis em Sítios Ácidos de Brønsted

Ruth L. Martins^{1*}, Mariana de Mattos V. M. Souza¹, Donato A. G. Aranda^{1,2} e Martín Schmal^{1,2}

¹NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502- Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. E-mail: Ruth@peq.coppe.ufrj.br.

²Escola de Química-UFRJ, Caixa Postal 68542, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

Resumo - Abstract

As características e propriedades da superfície do catalisador de Pt/ZrO₂ dependem definitivamente da temperatura de sua redução. Quando reduzido à baixa temperatura (573 K) a Pt é totalmente levada ao estado metálico. Quando reduzido à alta temperatura (773 K), interações metal-suporte são observadas, a Pt permanece parcialmente oxidada, e por ação de H₂, formam-se vacâncias aniónicas com exposição de Zr^{IV}. Este, em presença de piridina, e H₂ "ativado" por aquecimento é capaz de abstrair um elétron da espécie migrante que, como próton, interage com O²⁻ em vizinhança próxima, sendo a base deslocada, então protonada pelo novo sítio prótico assim formado.

Pt/ZrO₂ properties are greatly dependant on reduction temperature. At low temperature (573 K) the metal is completely reduced, but at high temperature (773 K) metal-support interaction take place and the metal are only partially reduced. H₂ species lead to oxygen vacancies and create exposed Zr^{IV} on surface, which behaves as strong Lewis acid. When pyridine is adsorbed and H₂ species "activated" by temperature, the exposed Zr^{IV} species are able to abstract an electron from H₂, which interact as a proton with O²⁻ in close neighborhood, the base being protonated by the new Brønsted site just formed.

Introdução

Spillover, em catálise, foi inicialmente considerado como um fenômeno ocorrendo através do metal suportado em óxido e referindo-se principalmente ao hidrogênio, designado como H de "spillover", H₂. Esta definição foi atualmente ampliada e inclui toda a mobilidade de espécies sorvidas de uma fase em que é facilmente adsorvida para outra fase onde não é adsorvida diretamente. Espécies outras que não o hidrogênio mostraram ser susceptíveis a migrar de uma fase para outra como, oxigênio, nitrogênio, CO, isocianato e outras espécies orgânicas, e a primeira fase que "ativa" a espécie, mostrou também ser, não necessariamente, metálica. No caso do Hidrogênio, a ocorrência de "spillover" requer a presença de um ativador que pode ser um metal M ou outro componente que o quimissorve dissociativamente; pode ser mecanicamente misturado com o aceptor A, (M+A), ou pode ser diretamente suportado no aceptor, (M / A); alternativamente, o metal pode ser suportado em uma substância S na qual o H₂ não produz efeito notável, mas move-se para alcançar o aceptor (M / S+A). Este é o caso onde o metal é suportado em um óxido irredutível, tal

como a Al₂O₃ ou SiO₂, que é mecanicamente misturado ao aceptor. Estas variáveis atuam na velocidade na qual o fenômeno de "spillover" ocorre. O componente metálico normalmente pertence ao grupo VIII, como Ni, Pd e Pt, suportados em alumina ou sílica. Pt e Pd são de eficiências comparáveis, e Ni é menos ativo. Cu, se introduzido como CuO, facilmente redutível, é surpreendentemente ativo, provavelmente por quimissorver H fracamente, facilitando sua mobilidade para o suporte. Outros ativadores de H mencionados na literatura são: CuCr₂O₄, NiMoO₄, CoMoO₄ e certos carbetos¹.

Apesar do fenômeno de "spillover", especialmente o de hidrogênio, ter sido continuamente estudado nas últimas três décadas, algumas questões ainda permanecem obscuras, como a natureza das espécies ativadas e sua interação com o suporte. Isto deve-se provavelmente a dificuldade em observar-se o fenômeno por técnicas espectroscópicas.

Em catálise, fenômenos importantes decorrem do efeito de H₂ como aumento da capacidade de adsorção, troca isotópica efetuada em condições mais brandas, modificações mássicas no sistema, forte interação metal

suporte, etc. No que diz respeito ao processo catalítico, a ação do H₂ reflete-se em manter ativa a superfície do catalisador criando ou regenerando sítios ativos através do mecanismo de "controle remoto", aumentando a atividade e inibindo a desativação².

Para caracterizar a natureza das espécies de H₂ e sua reatividade, moléculas como CO, NO e D₂ têm sido utilizadas, mas quando se deseja caracterizar interação de H₂ com sítios ácidos da superfície, moléculas como piridina e piperidina³⁻⁶ são as mais adequadas.

Geralmente os experimentos envolvendo H₂ são realizados em presença de H₂ na fase gás, uma vez que as espécies armazenadas no suporte, quando da redução do metal, são consideradas de baixa reatividade. Neste trabalho, foi demonstrado por espectroscopia no Infravermelho e adsorção de piridina que este H₂ armazenado no suporte é de alta reatividade, podendo criar sítios ácidos de Brønsted em Pt/ZrO₂ que, normalmente e em ausência destas espécies, somente apresenta sítios de Lewis, deslocando parcialmente a piridina quimissorvida nestes sítios, para os novos sítios próticos recém criados.

Experimental

O suporte de zircônia foi obtido pela calcinação de hidróxido de zircônio (MEL Chemicals) a 823 K, por duas horas em fluxo de ar. O catalisador Pt/ZrO₂ foi preparado por impregnação seca usando solução aquosa de H₂PtCl₆ (Aldrich), seguida de secagem a 393 K por 16 horas e calcinação em ar a 823 K por duas horas. O teor de Pt foi cerca de 1% (% mássica), medido por espectrometria de absorção atômica.

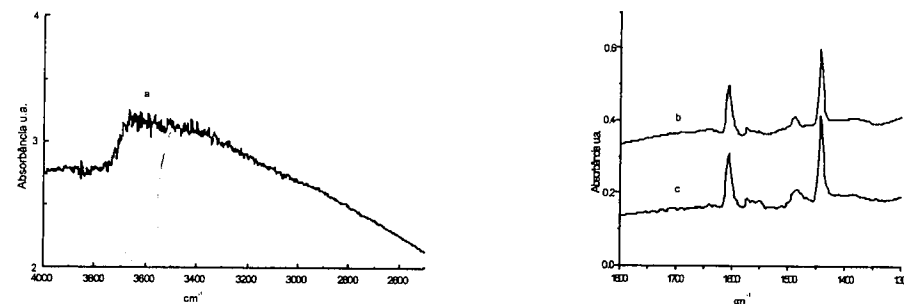


Figura 1. Pt/ZrO₂ (a) redução a 573 K; (b) adsorção de piridina a 423K, seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr; (c) aquecimento em célula fechada a 573 K

Os experimentos ao Infravermelho foram conduzidos usando um equipamento Perkin Elmer, modelo 2000, e pastilhas auto suportadas com 9,8 mg cm⁻² de "espessura". Célula com janela de CaF₂ adaptada a um sistema de alto vácuo foi utilizada para o pré-tratamento da pastilha e estudos de adsorção. As amostras foram reduzidas "in situ" com H₂ a 573K e 773 K por uma hora seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr por uma hora à temperatura de redução. Após resfriamento à temperatura ambiente, os espectros foram adquiridos e usados como "background" para os experimentos de adsorção. Os espectros para observação da região das hidroxilas foram obtidos usando-se como "background" o espectro da atmosfera do compartimento da amostra. Estudos de adsorção foram conduzidos expondo as pastilhas reduzidas a 4, 10 e 30 Torr de piridina, piperidina e CO respectivamente.

Resultados e Discussão

Adsorção de Piridina e Piperidina

É fato conhecido que piridina adsorve em ZrO₂ e Pt/ZrO₂ somente em sítios de Lewis e, para gerar sítios de Brønsted, é necessário incorporar à estrutura do óxido, íons sulfatos⁶. Neste caso, o suporte sulfatado adquire sítios ácidos fortes, chamados "superácidos", que catalisam a isomerização de hidrocarbonetos.

As figuras 1, 2 e 3 mostram os espectros de adsorção de piridina nas amostras de Pt / ZrO₂ reduzidas a 573 e 773 K e ZrO₂ tratada a 773 K com hidrogênio, respectivamente.

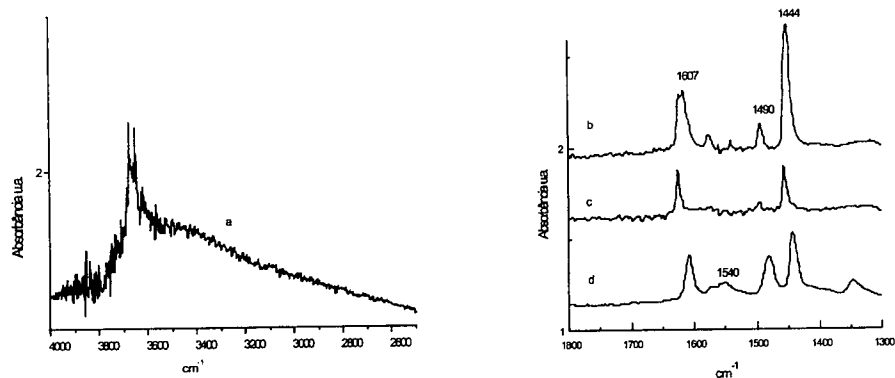


Figura 2. Pt / ZrO₂ (a) redução a 773 K ; (b) adsorção de piridina a 423 K, seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr; (c) aquecimento a 573 K em vácuo de 10⁻⁵ Torr; (d) após adsorção de piridina a 423 K e vácuo de 10⁻⁵ Torr, aquecimento a 573 K com célula fechada.

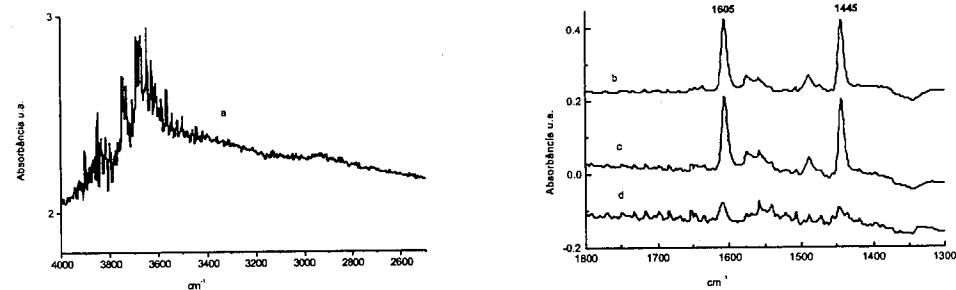


Figura 3. ZrO₂ (a) tratamento com H₂ a 773K; (b) adsorção de piridina a 423 K seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr; (c) aquecimento em célula fechada a 573 K; (d) aquecimento a 573 K em vácuo de 10⁻⁵ Torr.

A análise da Figura 1 mostra as seguintes características:

-A região de hidroxilas (a) no espectro ao Infravermelho exibe uma superfície relativamente hidroxilada, com grupos vizinhos ligados por ponte de hidrogênio.

-A adsorção de piridina (b) evidencia presença de sítios de Lewis, através das bandas em 1444, 1490 e 1607 cm⁻¹.

-O aquecimento em célula fechada à temperatura de 573 K praticamente manteve intactos os sítios de Lewis, sendo observado uma pequena banda em 1540 cm⁻¹ e um ligeiro aumento na intensidade da banda em 1490 cm⁻¹, sugerindo que uma porção muito pequena da base tenha migrado dos sítios de Lewis para possíveis novos sítios de Brønsted, criados por "backspillover" de H₂,

armazenado no suporte durante a redução do catalisador, e que migrou novamente à superfície, ativado pelo aquecimento.

A análise da Figura 2 mostra as seguintes características:

-A região de hidroxilas mostra uma superfície menos hidroxilada, com grupos OH isolados sem formação de ligações por ponte de hidrogênio.

-A adsorção de piridina (b), como na figura 1 (b), evidencia presença de sítios de Lewis através das bandas em 1444, 1490 e 1607 cm⁻¹.

-Quando aquecida a 573 K, em vácuo de 10⁻⁵ Torr (c) as espécies adsorvidas nos sítios de Lewis permaneceram estáveis e fortemente ligadas, sem dessorção evidente. O

H₂ provavelmente ativado pelo aquecimento migra para o metal e é dessorvido como H₂ e bombeado pelo vácuo.

- Se o aquecimento for feito em célula fechada (d), o H₂ armazenado no suporte quando da redução do catalisador, é ativado pelo aquecimento e migra para a superfície, provavelmente primeiro para o metal (mas não dessorve como H₂ e é bombeado pelo vácuo, pois o sistema está fechado) e volta a migrar para o suporte mais especificamente para sítios O²⁻ em vizinhança próxima com os sítios de Zr de coordenação insaturada, onde a piridina foi adsorvida. O H₂ deixa então um elétron para o Zr deslocando a base, e, como próton, vai formar um sítio de Brønsted capaz de adsorver a piridina deslocada. Uma banda em 1540 cm⁻¹ aparece com o aumento na intensidade da banda de 1490 cm⁻¹, atribuída a ambos os sítios, Brønsted e Lewis, mas cuja absorvidade devida aos sítios de Brønsted excede à devida aos sítios de Lewis.

A etapa de interação com os sítios de Zr de coordenação insaturada e O²⁻ em vizinhança próxima é lenta, sendo o caminho preferencial do H₂ sua migração direta ao metal. Para observar a transformação dos sítios

de Lewis em Brønsted, é portanto necessário trabalhar-se em sistema fechado, não sendo necessário ter-se H₂ na fase gasosa.

A Figura 3 mostra as seguintes características:

-Relativamente às hidroxilas (a) a superfície não difere da observada para o catalisador de Pt/ZrO₂ reduzido à 773 K.

-A adsorção de piridina a 423 K seguida de vácuo à mesma temperatura mostrou como na figura 2 (b) bandas de piridina adsorvida em sítios de Lewis.

-Após aquecimento à 573 K em célula fechada (c), como é esperado, não houve transformação dos sítios de Lewis em Brønsted, uma vez que para haver espécies de H₂ faz-se necessário a presença do metal (Pt⁰).

-Com o aquecimento à 573 K em vácuo (d) a piridina foi dessorvida quase integralmente, o que sugere que os sítios de Lewis no catalisador metálico são mais fortes do que os presentes no suporte sem a fase metálica.

A adsorção de piperidina no catalisador de Pt/ZrO₂ reduzido a 773 K também forneceu dados interessante. Os espectros correspondentes são mostrados na Figura 4.

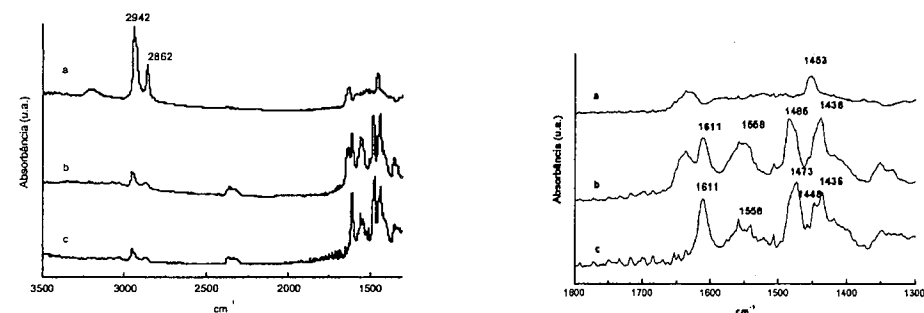


Figura 4. Pt/ZrO₂ reduzida a 773 K (a) adsorção de piperidina a 423 K, seguida de vácuo a 10⁻⁵ Torr; (b) aquecimento e à 573 K em sistema fechado; (c) vácuo a 673 K.

A análise da Figura 4 mostra as seguintes características:

-Piperidina, como piridina, adsorve na Pt/ZrO₂ reduzida a 773 K nos sítios de Lewis, não exibindo nenhuma banda especial.

-Quando a amostra foi aquecida a 573 K (b) em sistema fechado, as bandas relativas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH₂ (2942 e 2862 cm⁻¹, respectivamente) diminuíram em intensidade e novas bandas em 1485 e 1558 cm⁻¹ apareceram, indicando que a piperidina foi desidrogenada à piridina e, ao mesmo tempo, espécies de H₂ criaram novos sítios de Brønsted onde a base hidrogenada foi adsorvida.

-Estas novas espécies (c) permaneceram estáveis na superfície mesmo com aquecimento a 673 K em vácuo.

Adsorção de CO

A adsorção de CO foi usada para caracterizar o estado da superfície após a redução do catalisador a 573 e 773 K respectivamente. As Figuras 5 e 6 mostram os espectros ao Infravermelho das espécies de CO irreversivelmente adsorvidas.

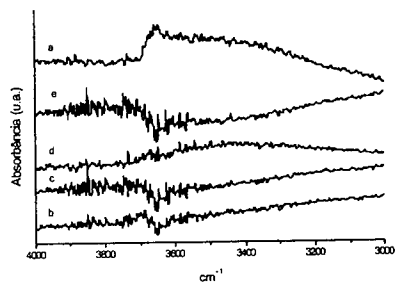


Figura 5. Pt/ZrO₂ (a) redução a 573 K; (b) adsorção de 30 Torr de CO seguida de vácuo a 10⁻⁵ Torr; (c) aquecimento em vácuo a 373 K; (d) aquecimento em vácuo a 473 K; (e) aquecimento em vácuo a 573 K.

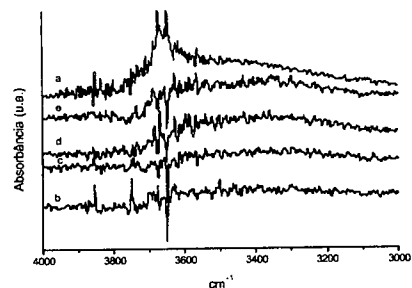
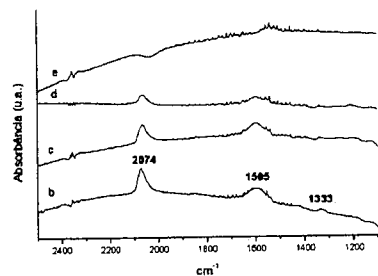
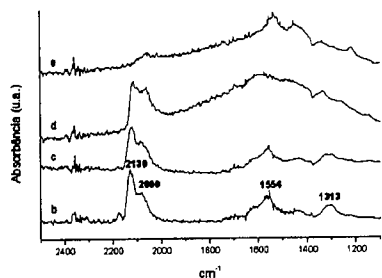


Figura 6. Pt/ZrO₂ (a) redução a 773 K; (b) adsorção de 30 Torr de CO seguida de vácuo a 10⁻⁵ Torr; (c) aquecimento em vácuo a 373 K; (d) aquecimento em vácuo a 473 K; (e) aquecimento em vácuo a 573 K.



Em ambas as figuras o espectro (a) foi obtido usando como "background" o espectro da atmosfera do compartimento da amostra. Nos demais foi usado como "background" o espectro da amostra reduzida.

A análise da Figura 5 mostra as seguintes características:

- Após redução (a), o perfil do espectro na região das hidroxilas mostra uma superfície hidroxilada, com grupos vizinhos ligados por ponte de hidrogênio.

- Após quimissorção de CO (b) aparentemente houve consumo de hidroxilas observado pela banda negativa em 3654 cm⁻¹. Na região de adsorção de CO observa-se uma banda em 2074 cm⁻¹ atribuída a CO ligado linearmente à Pt⁰ e bandas em 1595 e 1333 cm⁻¹ devidas a espécies carbonatadas no suporte.

- O aquecimento a temperaturas crescentes mostrou a pouca estabilidade térmica das espécies de CO na superfície.

A análise da Figura 6 mostra as seguintes características:

- Bandas em 3650 cm⁻¹ de grupos isolados de hidroxilas são observadas (a). Nota-se a ausência de grupos vizinhos de hidroxilas ligados por pontes de hidrogênio.

- Após adsorção de CO, são observadas bandas em 2130, 2090, 1554 e 1313 cm⁻¹. As duas primeiras foram interpretadas como CO ligado à Pt oxidada e linearmente ligado à Pt⁺ e as duas últimas atribuídas a espécies carbonatadas no suporte, respectivamente. A redução incompleta da Pt foi atribuída à interação do metal com o suporte. A estabilidade térmica das espécies de CO presentes na superfície é maior que a observada na amostra reduzida a 573 K.

Conforme depreende-se dos espectros apresentados nas Figuras 5 e 6, as superfícies da Pt / ZrO₂ reduzida a 573 e 773 K são completamente diferentes, apresentando propriedades de adsorção distintas.

Bianchi e colaboradores⁷ e Lenz e colaboradores⁸ "ativaram" Al₂O₃ e SiO₂, respectivamente, de modo que estes óxidos passaram a catalisar reações de hidrogenação de hidrocarbonetos, para as quais são, normalmente, considerados inertes. Para ativá-los, estes óxidos foram postos em contato com catalisadores de Ni / Al₂O₃ e Pt / Al₂O₃, respectivamente, e foram degasados a 703 K, durante 24 horas, e em seguida reduzidos com H₂, por no mínimo 8 horas. O H₂ remove íons óxidos da superfície, formando vacâncias aniônicas, deixando íons Al³⁺ e Si⁴⁺ expostos, que atuam como sítios ácidos de Lewis fortes. Estes sítios são envenenados por NH₃, NO e O₂, NH₃, respectivamente.

Apesar do catalisador de Pt / ZrO₂ não ter sido submetido, no presente trabalho, a tratamento de igual severidade, a simples redução a 773 K e ação de H₂ proporcionou uma superfície com características favoráveis à formação de vacâncias aniônicas e exposição de íons Zr⁴⁺. Após a adsorção de piridina e "ativação" por aquecimento do H₂ que foi armazenado no suporte, estes sítios de Zr⁴⁺ abstrairam um elétron, transformando-o em próton e a piridina deslocada pelo elétron foi protonada pelo novo sítio de Brønsted formado pela interação do próton com o íon O⁻ em vizinhança próxima ao Zr⁴⁺ exposto.

Experimentos em Espectroscopia com Espalhamento de Íons, ISS⁹ confirmam as diferenças de superfícies obtidas pela redução da Pt / ZrO₂ nas duas temperaturas, 573 e 773 K. A redução da relação entre as intensidades dos picos de O e Zr+Pt (razão I_O / I_(Zr+Pt)) após redução representa um aumento da população superficial de Zr⁴⁺. O decréscimo desta relação é muito mais intenso após redução a 773 K devido ao maior grau de redução da zircônia nesta temperatura.

Conclusões

Os dados relatados neste trabalho permitiram as seguintes conclusões:

- 1- As características e propriedades do catalisador de Pt/ZrO₂ vão depender, de maneira definitiva, da temperatura de redução. Quando reduzido a 573 K, a superfície apresenta-se relativamente hidroxilada, com grupos hidroxilas vizinhos ligados por ponte de hidrogênio. A interação do metal com o suporte é desprezível, sendo a Pt reduzida com facilidade ao estado metálico, como atesta a adsorção de CO em que este é quimissorvido no metal na modalidade linear. A acidez é caracterizada por sítios ácidos de Lewis, os quais permanecem estáveis após a "ativação" do H₂ por aquecimento, não sendo praticamente observada a transformação dos sítios de Lewis em sítios de Brønsted. Quando reduzido a 773 K, a superfície é menos hidroxilada, com grupos OH isolados não sendo observadas ligações entre

eles, por ponte de hidrogênio. A interação metal-suporte faz-se sentir na medida em que a redução da Pt é incompleta, como verificado através da quimissorção de CO em espécies de Pt oxidada e metálica. Entretanto, esta interação não impede a adsorção do CO. Pela ação de H₂ formam-se vacâncias aniônicas e deixam-se expostos Zr⁴⁺ em coordenação insaturada. Estes sítios fortes de Lewis, adsorvem piridina e quando em presença de H₂ "ativado" pelo aquecimento, abstraiem um elétron do mesmo, transformando-o em próton, que interagindo com íons O⁻ em vizinhança próxima aos Zr⁴⁺ forma sítios de Brønsted que vão então protonar a piridina deslocada pelo elétron.

- 2- A interação do H₂ "ativado" pelo aquecimento com o suporte é lenta, preferindo esta espécie migrar primeiramente para o metal e desorver como H₂ na fase gasosa. Se a célula estiver ligada ao sistema de vácuo, o H₂ é bombeado, sem que retorne ao suporte para com ele interagir. Com o sistema isolado do vácuo, esta interação pode facilmente ser observada, não sendo necessário a presença externa de H₂ na fase gasosa.

Agradecimentos

Mariana de Mattos V. M. Souza e Donato A. G. Aranda agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. H. Charcosset e B. Delmon, *Ind. Chim. Belg.* **1973**, 38, 481.
2. B. Delmon e C.R. Hebdou, *Séances Acad. Sci. (Paris) Serie C* **1979**, 289, 173.
3. T. Shishido e H. Hattori, *Appl. Catal. A*, **1996**, 146, 157.
4. T. Shishido e H. Hattori, *J. Catal.* **1996**, 161, 194.
5. A. Zhang, I. Nakamura e K. Fujimoto, *J. Catal.* **1997**, 168, 328.
6. K. Ebitani, J. Konishi e H. Hattori, *J. Catal.* **1991**, 130, 257.
7. D. Bianchi, G.E.E. Gardes, G.M. Pajonk e S.J. Teichner, *J. Catal.*, **1965**, 38, 135.
8. D.H. Lenz, W.M.C. Cornner Jr. e J.P. Fraissard, *J. Catal.* **1998**, 117, 281.
9. M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda e M. Schmal, *J. Catal.*, submetido à publicação.



Influência da Atmosfera de Calcinação no Envenenamento da Função Metálica de Catalisadores do Tipo Pt/Al₂O₃

Dino Sodré de Jesus, Genira Carneiro de Araújo e Maria do Carmo Rangel

GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina-Federação, 40170-290, Salvador, Bahia, Brasil.
e-mail: mcarmov@ufba.br

Resumo - Abstract

Os catalisadores suportados à base de platina são usualmente desativados, ao longo do tempo, devido principalmente ao envenenamento e ao depósito de coque. Na reforma de nafta, por exemplo, o catalisador Pt-Re/Al₂O₃ é seriamente desativado por coque e/ou envenenamento por enxofre. Devido a uma nova tecnologia de extração de petróleo em águas profundas, de acordo com a qual silicone é injetado nos poços, o silício aparece como um novo veneno para esses catalisadores. Considerando esses aspectos estudou-se, neste trabalho, a influência da atmosfera de calcinação sobre o envenenamento da função metálica de catalisadores à base de platina, de modo a obter métodos simples de estudar o envenenamento do catalisador pelo silício, em laboratório. Observou-se que o aquecimento do catalisador tanto sob nitrogênio como sob hidrogênio, após a sorção do metil polioxisilano substituído (MPS), desativa a função metálica, mas o nitrogênio é mais desativador que o hidrogênio. Isto foi atribuído ao recobrimento da platina por sílica (de difícil remoção) no primeiro caso, e por compostos orgânicos de silício (removidos durante a redução do catalisador), no segundo caso.

Platinum based alumina supported catalysts usually deactivate with time mainly due to poisoning and coke deposition. In naphtha reforming, for instance, the Pt-Re/Al₂O₃ catalyst seriously deactivates by coke and/or poisoning by sulfur. Due to a new technology of extracting petroleum from deep water, according to which silicone is injected in the wells, silicon appears as a new poison to these catalysts. By considering these aspects, the influence of calcination atmosphere on the poisoning of the metal function of platinum based catalysts was studied in this work in order to find simple methods of studying the silicon poisoning of catalysts in the laboratory. It was found that heating the catalysts under both nitrogen or hydrogen, after sorption of methyl-substituted polyoxysilane (MSP), deactivates the metallic function but nitrogen deactivates more than hydrogen. This was assigned to the coverage of platinum by silica (difficult to be removed) in the first case and by organic compounds of silicon (removed during the catalyst reduction) in the second one.

Introdução

Os catalisadores à base de platina, suportados em diferentes materiais (alumina, sílica) e associados ou não a outros metais, são amplamente empregados na indústria química e petroquímica [1-3] e na redução de emissão de hidrocarbonetos e outros poluentes [4]. A larga utilização desses materiais se deve à sua elevada atividade e seletividade em reações comercialmente importantes tais como hidrogenação, desidrogenação, isomerização e oxidação, entre outras [2, 3].

Em todas essas aplicações, os catalisadores são desativados ao longo do tempo, através de diversos mecanismos, como depósito de coque, envenenamento, incrustação e outros, que levam a uma gradativa perda da atividade e/ou seletividade [5].

Um dos mais severos problemas de desativação de catalisadores ocorre com aqueles empregados na reforma de nafta de petróleo. Neste processo, hidrocarbonetos de cadeias longas são reconstruídos, através de reações de isomerização, hidrogenação, desidrociclicização e de desidrogenação, entre outras [6, 7]. Essas reações ocorrem em sítios ácidos ou metálicos, o que exige o uso de um catalisador bifuncional. Os sistemas mais empregados nesse processo são sólidos do tipo Pt/Al₂O₃-Cl em que o componente metálico possui atividade para as reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto o suporte (alumina clorada) possui acidez suficiente para promover reações de isomerização [2, 3]. A ação conjunta dos dois sítios promove outras reações, como a desidrociclicização, através de um mecanismo bifuncional [6, 7]. Ocorrem também reações indesejáveis, que diminuem o rendimento

do processo, tais como hidrocraqueamento e hidrogenólise, que desativam o catalisador por formação de coque. Este problema foi sensivelmente minimizado pela introdução de um segundo metal, tal como rênio, irídio, germânio e estanho [8, 9] ao catalisador monometálico de platina. Os sistemas bimetalícos apresentam maior resistência à desativação por coque e, portanto, são mais estáveis sob condições mais severas de operação (temperaturas altas e pressões mais baixas) [6].

Apesar disso, a desativação desses catalisadores ainda é severa, em plantas industriais, limitando o período de uso do material e determinando as condições de processo [5-8]. Dessa forma, existe o interesse pelo estudo das causas e do mecanismo de desativação desses sistemas, de modo a reduzir a sua ocorrência.

Nas operações industriais, a desativação dos catalisadores de reforma ocorre principalmente por deposição de coque, sinterização ou envenenamento por substâncias presentes na carga [5]. Este último é causado por impurezas presentes na carga de alimentação ou formadas por reações secundárias, durante o processo. É conhecido [9] que o veneno é adsorvido nos sítios ativos do catalisador, causando um decréscimo temporário ou permanente na atividade global [10, 11]. O enxofre é provavelmente o principal veneno para os catalisadores de reforma, mas outras impurezas tais como compostos nitrogenados, arsênio, sódio, cobre, mercúrio e chumbo também são prejudiciais [10, 12]. Eles podem ser adsorvidos irreversivelmente e acumulados sobre os sítios ativos do catalisador [10].

Com o desenvolvimento de novas tecnologias de exploração de petróleo em águas profundas, as cargas de nafta passaram a agregar pequenas quantidades de silício (alguns ppb), provenientes do silicone injetado nos poços, durante a extração. Recentemente, constatou-se que esse elemento também funciona como veneno dos catalisadores de reforma de nafta (Pt-Re/Al₂O₃). Observou-se que, ao longo do tempo, compostos de silício se depositavam sobre o sólido, causando a desativação irreversível do catalisador e levando ao seu descarte, reduzindo assim a duração do seu ciclo/de operação, em plantas industriais. A desativação do catalisador foi observada no primeiro de uma série dos quatro reatores de reforma. Num processo típico, o último reator determina a vida do catalisador, uma vez que a maioria do coque se forma nele [6, 7]. Nesse caso, entretanto, o silício alterou a duração do ciclo de operação do catalisador. Este fato despertou o interesse pelo estudo do envenenamento dos catalisadores de reforma pelo silício, assim como pelo desenvolvimento de metodologias que possam reproduzir, em laboratório, as condições de envenenamento dos catalisadores industriais. Dessa forma, diversos trabalhos têm sido publicados, abordando o envenenamento de catalisadores à base de platina, pelos compostos de silício [13-15].

Em trabalho anterior [13], foi desenvolvida uma metodologia de envenenamento de catalisadores do tipo

Pt/Al₂O₃, sob condições de fluxo. No presente trabalho, foi investigada as condições de envenenamento sob condições estáticas, com a finalidade de desenvolver um método mais rápido e simples, que permita simular as condições de envenenamento, com menos dispêndio de tempo e reagentes. Estudou-se, dessa forma, o efeito da atmosfera de calcinação sobre o envenenamento da função metálica de catalisadores do tipo Pt/Al₂O₃, usado como sistema modelo para catalisadores de reforma de nafta. Como substância envenenadora, usou-se o metil polioxisilano substituído (MPS), que possui estrutura similar aos compostos usados na extração do petróleo.

Experimental

Os catalisadores foram preparados por impregnação da γ -Al₂O₃ (HIQ 20 Extrudado TRILOB 1/16", $\phi < 100$) com ácido cloroplátnico. O suporte (10 g) foi calcinado a 500°C por 2h, sob fluxo de ar sintético e, em seguida, disperso numa solução contendo 21,84 mL de uma solução 0,4 M de ácido cloroplátnico (H₂PtCl₆), 1 mL de ácido clorídrico e 5,2 ml de água. Esta suspensão foi mantida em um rotoevaporador, sob agitação constante durante 6 h, à temperatura ambiente. O sistema foi, então, filtrado à vácuo e seco em estufa a 120°C, por 12 h. O sólido obtido (Amostra PS) foi então caracterizado por medida de área específica e, a seguir, calcinado sob fluxo de ar (50mL/min), por 2h, obtendo-se óxido de platina suportado em alumina [2, 3] (Amostra P).

Os catalisadores assim obtidos foram contaminados pela dispersão de 10g da amostra em uma solução de 3,4g de metil polioxisilano substituído (MPS) em 34 mL de n-hexano, mantendo-se o sistema sob agitação, em rotoevaporador, por 24h. Em seguida, o material foi seco em estufa a 60°C, por 24 h, obtendo-se a Amostra PC. Uma parte do material foi aquecida a 500°C, por 2h em atmosfera de nitrogênio (50mL/min), gerando a Amostra PCN, e a outra sob fluxo de hidrogênio (Amostra PCH).

As amostras foram caracterizadas por análise química, espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), medidas de área específica, medidas de quimissorção e redução à temperatura programada (TPR). A atividade dos sítios metálicos foi avaliada na reação de desidrogenação do ciclohexano, uma reação típica da função metálica [16].

As análises químicas foram conduzidas por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), usando-se um equipamento ARL modelo 3410 mini tocha. Os sólidos foram dissolvidos em bomba digestora, com uma mistura de 1mL de ácido nítrico, 3mL de ácido clorídrico e 1mL de ácido sulfúrico.

As áreas específicas dos catalisadores foram medidas usando-se um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser e o método BET. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,05g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 150°C, por 1h. As medidas

foram conduzidas com uma mistura 30%N₂/He, à temperatura do nitrogênio líquido (BET).

Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, usando pastilhas de brometo de potássio e aproximadamente 0,05g da amostra, em um aparelho Jasco modelo Valor-III.

As análises de quimissorção de hidrogênio foram conduzidas em um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser, através das seguintes etapas: ativação da amostra sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min) a 150°C, por 1h; resfriamento sob fluxo do mesmo gás até à temperatura ambiente; redução da temperatura ambiente até 500°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de uma mistura 5%H₂/N₂ (40mL/min), mantendo o sistema nessas condições, por 2h; resfriamento até a temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio; medida de quimissorção de pulso de hidrogênio, usando uma mistura 5%H₂/N₂.

Os perfis de redução foram obtidos fazendo-se uso de um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Nos experimentos, utilizou-se uma massa de cerca de 0,15g e acompanhou-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5%H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C. Realizou-se um tratamento prévio dos sólidos, de modo a garantir que os compostos de silício não interferissem na obtenção dos resultados. Os sólidos foram aquecidos previamente desde a temperatura ambiente até 500°C mantendo-se os sólidos, nessa temperatura, por 2 h.

O desempenho da função metálica dos catalisadores, em relação à reação de desidrogenação do cicloexano a benzeno, foi avaliado em um teste microcatalítico, constituído de reator de leito fixo em aço inox com comprimento de 22cm e diâmetro de 12mm, operando a 315°C, 1 atm e velocidade espacial, WHSV=30L⁻¹. Durante os experimentos, uma corrente de hidrogênio (100ml/min) passava por um saturador contendo cicloexano aquecido de modo a se obter razão H₂/ciclohexano=7 e, em seguida, era alimentada ao reator. Numa etapa prévia à reação, a amostra (0,10g) foi reduzida com hidrogênio a 500°C, por 2h.

Resultados e Discussão

A sorção do silicone, pelas amostras, foi confirmada por FTIR, por meio das bandas características de ligações entre silício-carbono e silício-oxigênio, como mostra a Figura 1. Nota-se a presença de espécies ligadas ao silício, como o grupo metil, Si(CH₃)₂, identificado pela banda a 1262 cm⁻¹, além de grupos contendo oxigênio, como Si-O (1097 cm⁻¹) [17]. Essas espécies são típicas do silicone usado nos experimentos, cuja estrutura possui o grupo funcional (CH₃) além do grupo (-Si-O-Si-), que caracteriza o composto. Com o aquecimento, nas duas atmosferas, a intensidade da banda a 1262 cm⁻¹ foi reduzida, indicando a decomposição de parte dos compostos orgânicos de silício. No espectro do catalisador produzido sob

hidrogênio, a banda a 1097 cm⁻¹ aparece mais intensa que no do sólido aquecido sob nitrogênio indicando que no primeiro caso, os compostos orgânicos

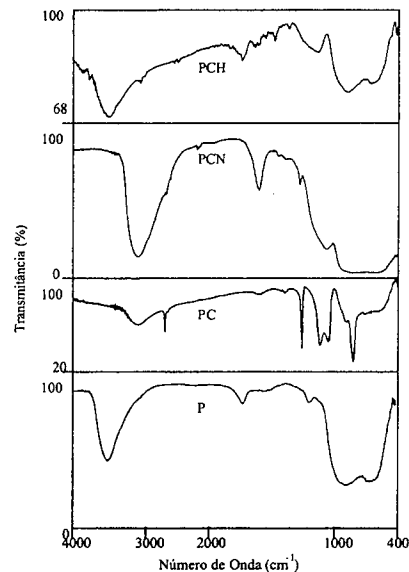


Figura 1. Espectros de FTIR dos catalisadores obtidos. Amostra P: sem contaminação; Amostra PC: contaminado; Amostras PCN e PCH: aquecidos sob fluxo de nitrogênio e hidrogênio respectivamente após contaminação

foram estabilizados, estando presente mesmo a altas temperaturas. No segundo caso, a banda a 1097 cm⁻¹ foi alargada e superposta com a banda abaixo de 1000 cm⁻¹, assumido a forma típica daquela referente às ligações Si-O em sílica. A banda larga, observada a de 3400 cm⁻¹, e aquela a 1600 cm⁻¹, se devem respectivamente às vibrações de estiramento e de deformação, das ligações O-H de água adsorvida pela amostra ou pelo brometo de potássio, usado na confecção das pastilhas.

Esses resultados sugerem que os compostos de silício tenham se ligado à superfície da alumina, através de grupamentos OH de acordo com o esquema mostrado na Figura 2, em concordância com outros trabalhos [18]. Com o aquecimento, parte dos grupos CH₃ são eliminados e o silício permanece ligado ao oxigênio. Isto foi confirmado pelos resultados de análise química, mostrados na Tabela 1. Através desses valores, pode-se observar que o teor de silício, nos sólidos, é pouco alterado devido ao aquecimento, o que significa que o silício está presente na forma orgânica e inorgânica.

Os resultados das medidas de área específica, são apresentados na Tabela 1. Não se observou diferença entre as amostras antes e após a calcinação do catalisador (Amostras PS e P), confirmando que esse processo não

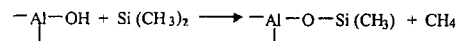


Figura 2. Esquema mostrando a ligação dos compostos de silício na superfície da alumina

Tabela 1. Resultados de análises químicas (% Pt e %Si), áreas específicas (Sg) e hidrogênio quimissorvido (H/Pt) pelos catalisadores obtidos. Amostra PS: sem contaminação; Amostras P: após a calcinação sob fluxo de ar e sem contaminação; Amostra PC: contaminado; Amostras PCN e PCH: aquecidos em atmosfera de N₂ e H₂ respectivamente, após a contaminação

Amostra	Pt, %, (massa)	Si, % (massa)	Sg (m ² /g)	H/Pt (±0,06)
PS	--	--	200	--
P	0,56	--	197	0,72
PC	0,37	5,27	55	0,53
PCN	0,42	4,10	174	0,59
PCH	0,41	4,35	165	0,55

provoca a sinterização do sólido. Por outro lado, o material contaminado apresentou uma baixa área específica, que pode ser atribuída ao bloqueio dos poros da alumina pelos compostos de silício. Após o aquecimento, as áreas aumentaram, como resultado da decomposição desses compostos, como detectado pelos espectros de FTIR. Comparando os valores das áreas dessa amostras com o catalisador não contaminado, nota-se que a área não foi totalmente recuperada, indicando que a contaminação gerou o bloqueio de poros nos catalisadores calcinados.

Os resultados das medidas de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores obtidos são mostrados na Tabela 1. Como, neste trabalho, se pretende comparar as propriedades de catalisadores submetidos a diferentes tratamentos térmicos, todas as amostras foram reduzidas numa etapa prévia às medidas de quimissorção, como indicado na parte experimental. Dessa forma, pode-se avaliar as diferenças de quimissorção de hidrogênio, decorrentes dos distintos tratamentos térmicos.

Observa-se que a contaminação com silício levou a uma diminuição da capacidade da platina para quimissorver hidrogênio, mesmo após a saída de parte dos compostos orgânicos de silício, durante o aquecimento. Isto sugere o recobrimento da platina pelos compostos de silício, alterando a sua capacidade de quimissorção, em concordância com outros trabalhos [19]. A calcinação pouco altera a capacidade da platina de quimissorver hidrogênio, sugerindo que tanto os compostos de silício orgânicos como inorgânicos (sílica) alteram a capacidade de quimissorção da platina.

A Figura 3 mostra o perfil de redução do catalisador antes e depois do teste catalítico. Antes de ser contaminado (Amostra P), o catalisador apresentou um perfil de redução típico de platina suportado em alumina com um pico a 250°C, atribuído à redução da platina e outro a 360°C devido à redução do metal em forte interação com o suporte [20]. Após a contaminação, notou-se apenas um pico a 800°C, indicativo da decomposição dos compostos de silício. Este resultado indica que não ocorreu redução da platina, durante o tratamento térmico em mufla, sob fluxo de hidrogênio, mas apenas a decomposição dos compostos orgânicos de silício. Isto significa que a Amostra PCH foi obtida na forma oxidada (óxido de platina suportado em alumina).

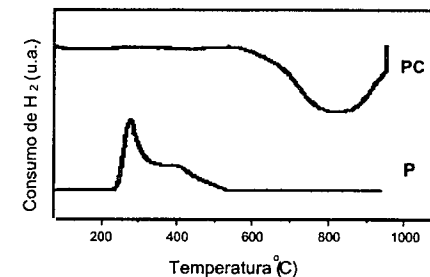


Figura 3. Perfis de redução dos catalisadores obtidos antes (Amostra P) e após a contaminação (Amostra PC)

Após a calcinação a 500°C, sob nitrogênio ou hidrogênio, os padrões de redução variaram em função da atmosfera de calcinação, como indica a Figura 4. Na curva do material calcinado sob nitrogênio, a ausência de picos a baixas temperaturas e a presença de um pico a 540°C, indicam que a platina foi reduzida em temperaturas mais altas. A 780°C, nota-se um pico referente à decomposição dos compostos de silício. Por outro lado, no caso do material calcinado sob hidrogênio, nota-se apenas o pico referente à decomposição dos compostos de silício, com um ombro a cerca de 650°C, sugerindo a redução da platina concomitante com a saída desses compostos. Estes resultados, assim como o TPR da Amostra PC (Figura 3), sugerem que a calcinação sob hidrogênio estabiliza os compostos orgânicos de silício, de modo que a redução desse metal só ocorre após a remoção de uma parte significativa desses compostos.

A fim de confirmar as atribuições dos picos, nas curvas de TPR, os catalisadores contaminados (Amostra PC) foram calcinados a 800°C, em atmosfera de nitrogênio e de hidrogênio. Os resultados são mostrados na Figura 5.

Observou-se, na curva do material calcinado sob nitrogênio, apenas um pico a 880°C, atribuído à redução da platina em forte interação com o suporte [20]. Por outro lado, a curva do material calcinado sob hidrogênio

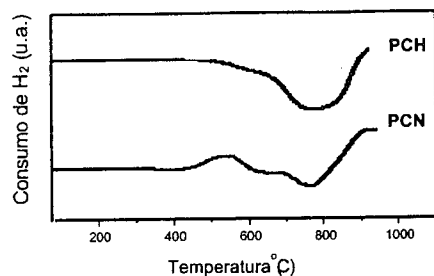


Figura 4. Perfis de redução do catalisadores contaminados após calcinação sob nitrogênio (Amostra PCN) e sob hidrogênio (Amostra PCH)

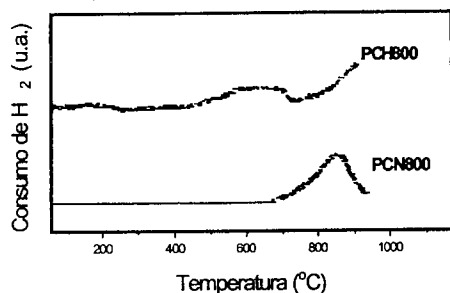


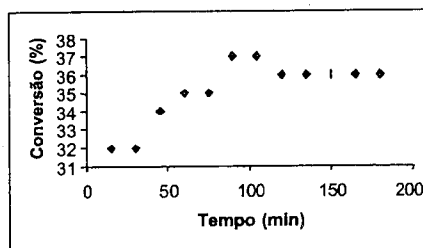
Figura 5. Perfis de redução do catalisadores contaminados após calcinação sob nitrogênio (Amostra PCN800) e sob hidrogênio (Amostra PCH800) a 800°C

mostrou um pico largo a cerca de 600°C, devido à redução da platina. Comparando este resultado com aquele da Figura 4, conclui-se que a calcinação a temperaturas mais altas promove uma remoção mais eficiente dos compostos de silício, permitindo a redução da platina durante o experimento de TPR.

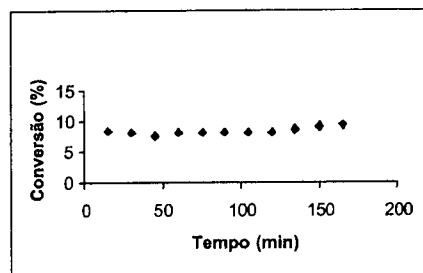
Os perfis de conversão, obtidos na desidrogenação do cicloexano, em função do tempo com os catalisadores novo e contaminados são mostrados na Figura 6.

Nota-se que a conversão do catalisador novo aumenta lentamente no início da reação, atingindo valores estacionários após 100 min. Por outro lado, os catalisadores contaminados apresentam valores estáveis desde o início da reação. Isto indica que a decomposição dos compostos orgânicos de silício já ocorreu durante a redução do catalisador, numa etapa prévia à reação.

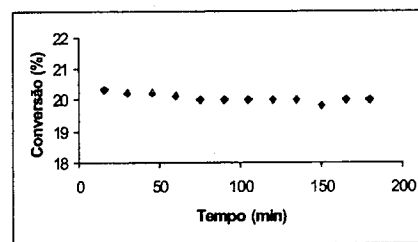
A Tabela 2 mostra os valores estacionários, alcançados pelos sistemas, durante a desidrogenação do cicloexano após 100 min de reação. Nota-se que a presença do silício levou a uma diminuição na conversão a benzeno, indicando que esses compostos atuam como veneno dos sítios metálicos. Comparando o desempenho dos sólidos



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Conversão do cicloexano a benzeno em função do tempo, obtida com catalisadores (a) novo (Amostra P) e contaminados e calcinados sob nitrogênio, Amostra PCN (b) ou sob hidrogênio, Amostra PCH (c)

obtidos em diferentes atmosferas, observa-se que a função metálica é mais desativada quando a calcinação se dá sob atmosfera de nitrogênio. Isto sugere que a saída dos compostos orgânicos de silício a temperaturas mais baixas, leva à formação de sílica (de difícil remoção), que cobre os átomos de platina. No caso dos catalisadores aquecidos sob hidrogênio, a maior parte desses compostos permanecem na forma orgânica e são eliminados apenas na etapa de redução que antecede à reação. Conclui-se, dessa forma, que a sílica promove maior desativação dos sítios metálicos que os compostos orgânicos de silício.

Tabela 2. Resultados de conversão obtidos na desidrogenação do cicloexano. Amostra P: catalisador novo; Amostras PCN e PCH: contaminado e aquecido sob N₂ e H₂, respectivamente

Amostras	Conversão a benzeno (%)
P	36
PCN	8
PCH	20

Os valores da atividade da função metálica não estão de acordo com os resultados de quimissorção e isto pode ser atribuído ao fato do tratamento, usado na etapa prévia às medidas de quimissorção, não ter sido suficiente para a remoção completa dos compostos orgânicos de silício, como sugere a proximidade entre os valores de dispersão dos catalisadores antes e após a calcinação.

Esses resultados diferem daqueles obtidos em outros trabalhos [14, 15], e isto pode ser atribuído às diferentes substâncias envenenadoras empregadas nos dois casos (metil polioxilano substituído, MPS e metil fenil polioxilano substituído, MFPS respectivamente), assim como à forma de contaminação. Dessa forma, pode-se concluir que diferentes compostos de silício afetam, de modo distinto, a função metálica do catalisador.

Conclusões

A atmosfera de calcinação influi no envenenamento de catalisadores do tipo Pt/Al₂O₃, com MPS. A calcinação sob nitrogênio é eficiente em remover os compostos orgânicos de silício e resultando em sólidos com baixa atividade metálica. Por outro lado, os materiais calcinados sob hidrogênio apresentaram atividade metálica mais alta. Isto foi atribuído à produção de sílica (de difícil remoção) nos catalisadores calcinados sob nitrogênio, que cobre os átomos de platina e diminui a sua atividade. Nos materiais calcinados sob hidrogênio, os compostos de silício permanecem na forma orgânica e são eliminados apenas na etapa de redução, que antecede à reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e FINEP. DSJ agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. GCA agradece ao programa RHA/E/CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. J. J. Spivey *Ind. Eng. Chem. Res.* **1982**, *26*, 2165.
2. C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill Book Company, New York, 1980.

3. B.C. Gates; J.R. Katzer; G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, 1979.
4. A. B. Kooh; W. Han; R. G. Lee; R. F. Hicks *J. Catal.* **1991**, *130*, 374.
5. J. Barbier *Appl. Catal.* **1986**, *23*, 225.
6. J. M. Parera; N.S. Figoli in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J. Antos; A.M. Aitani; J.M. Parera, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1995; 45-78.
7. M. D. Edgar in *Applied Industrial Catalysis*, E. Leach, Ed., Academic Press, New York, 1983. Vol 1, 124-48.
8. J.M. Parera; J.N. Beltramini *J. Catal.* **1988**, *112*, 357.
9. F.H. Ribeiro; A.L. Bonivardi, C. Kim; G. A. Somorjai *J. Catal.* **1994**, *150*, 186.
10. J. Barbier, in *Deactivation and Poisoning of Catalyst*, J. Oudar; H. Wise, Eds, Marcel Dekker, New York, **1985**, 109-50.
11. P. Marécot; J. Barbier in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, **1995**, 279-311.
12. J. N. Beltramini in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, **1995**, 313-64.
13. M. O. S. Souza; P. Reyes; M. C. Rangel in *Catalyst Deactivation (Studies in Surface Science and Catalysis)*, B. Delmon; G. F. Froment, Eds., Elsevier, Amsterdam, **1999**, Vol. 126, 469-72.
14. M. O. Souza; M. C. Rangel in *Anais do XVI Simposio Iberoamericano de Catalis, Cartagena de Indias*, 1988, 271.
15. M. O. Souza; M. C. Rangel in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, 1988, 271.
16. B. Ayo, B.; A. Susu *Appl. Catal.* **1988**, *40*, 1.
17. J. H. Van der Mass in *Basic Infrared Spectroscopy*, Heyden & Son, Great Britain, 1969.
18. B. Beguin; E. Garbowiski; M. Primet *J. Catal.* **1991**, *127*, 595.
19. G. Maire; P. Legaré; S. Aelyach; F. Garin *Catal. Today* **1992**, *12*, 201.
20. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler and J. Volter, *J. Catal.* **1983**, *81*, 8.



Efeito do Estanho e Germânio nas Propriedades de Catalisadores do tipo Pt-Re/Al₂O₃

Mônica Cristina Souza Santos^a, Maria do Carmo Rangel^{a*}, Javier Mário Grau^b, Carlos Luís Pieck^b, José Miguel Parera^b e Nora Susana Fígoli^b

^aInstituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, Federação. 40 170-280, Salvador, Bahia, Brasil, e-mail: mcarmov@ufba.br

^b 3 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654 - 3000 Santa Fe, Argentina

Resumo - Abstract

A reforma catalítica de nafta é um principais processos da indústria do petróleo, que visa ao aumento da octanagem da gasolina ou à produção de compostos de alto valor comercial (benzeno, tolueno, xilenos). O processo é conduzido industrialmente sobre catalisadores bifuncionais do tipo Pt-Re/Al₂O₃-Cl. Recentemente, esses sistemas foram otimizados pela adição de um terceiro metal (estanho, germânio), mas as propriedades desses materiais não são conhecidas. Considerando esses aspectos, neste trabalho estudou-se o efeito do estanho e germânio sobre as propriedades catalíticas dos sistemas do tipo Pt-Re/Al₂O₃-Cl. Observou-se que os dois catalisadores trimetálicos possuem baixa atividade desidrogenante e alta capacidade de isomerização, quando comparados aos sistemas bimetalícos, assim como baixa atividade de hidrogenólise e elevada estabilidade de desempenho. O catalisador à base de germânio possui atividade metálica mais alta e atividade ácida mais baixa que aquele contendo estanho. Essas propriedades foram relacionadas às diferentes interações entre os metais.

Catalytic naphtha reforming is one of the main processes in the petroleum industry with the aim of increasing the octane number of gasoline or producing valuable chemicals (benzene, toluene, xylenes). The process is carried out on bifunctional catalysts such as Pt-Re/Al₂O₃-Cl. Recently these solids were optimized by the addition of a third metal (tin, germanium), but the properties of these materials are not known. By considering these aspects, the effect of tin and germanium on the properties of the Pt-Re/Al₂O₃-Cl catalysts was studied in this work. It was observed that both trimetallic catalysts showed low dehydrogenation activity and high isomerization capacity, as compared to bimetallic systems, as well as low hydrogenolysis activity and high stability in performance. The germanium-based catalyst has higher metallic activity and lower acidic activity than the tin-based catalyst. These properties were related to the different interactions among the metals.

Introdução

A reforma catalítica de nafta de petróleo é um dos principais processos das refinarias de petróleo e da indústria petroquímica, no qual compostos naftênicos e parafínicos são convertidos a isoparafinas e compostos aromáticos. O processo é de importância econômica na produção de gasolina de alta octanagem e representa a principal fonte de benzeno, tolueno e xilenos [1-4]. Estes compostos são matérias primas nas indústrias de segunda geração de plásticos, elastômeros e resinas. O hidrogênio é um subproduto valioso, que pode ser purificado e comercializado ou usado em outras etapas do processo [2].

A nafta de petróleo contém tipicamente grandes quantidades de parafinas não-ramificadas e relativamente

poucas quantidades de parafinas ramificadas, compostos naftênicos, olefinas e compostos aromáticos [5]. Durante a reforma catalítica, os hidrocarbonetos de cadeia longa são reconstruídos, através de reações de isomerização, hidrogenação, desidrociclicação e desidrogenação, entre outras [1-3]. Essas reações ocorrem em sítios ácidos ou metálicos, o que exige o uso de um catalisador bifuncional, que consiste tipicamente de sólidos do tipo Pt/Al₂O₃-Cl. O componente metálico possui atividade para as reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto o suporte (alumina clorada) possui acidez suficiente para promover reações de isomerização [1,3]. A ação conjunta dos dois sítios promovem outras reações, como a de desidrociclicação, através de um mecanismo bifuncional [1-3]. Ocorrem também reações indesejáveis, que

diminuem o rendimento do processo (hidrocraqueamento e hidrogenólise) e desativam o catalisador por formação de coque. As condições de operação do processo refletem o balanço termodinâmico entre as reações desejáveis e indesejáveis [2, 4]. As primeiras são favorecidas por temperaturas altas e pressões baixas, condições que também favorecem a produção de coque e, portanto, aceleram a desativação do catalisador [4].

Os catalisadores à base de platina foram sensivelmente otimizados pela introdução de um segundo metal, tal como rênio, irídio, germânio e estanho [6,7]. Estes sistemas apresentam maior resistência à desativação por coque e, portanto, são mais estáveis sob condições mais severas de operação (temperaturas altas e pressões mais baixas) [4]. As razões pelas quais as propriedades catalíticas desses sistemas são superiores àquelas dos catalisadores monometálicos ainda não são bem compreendidas, mas muitas das explicações baseiam-se na formação de ligas, com propriedades superiores aos metais isolados [8]. Por outro lado, o melhor desempenho desses sistemas pode ser o resultado da alta dispersão da platina e estabilização da fase dispersa, promovidas pelo segundo componente [9].

Entre os catalisadores bimetalícos, os catalisadores à base de platina e rênio são os mais estudados [8-12], sendo amplamente empregados em indústrias de todo o mundo. Recentemente, esses sistemas foram otimizados pela adição de um terceiro metal (germânio ou estanho) [13]. O conhecimento desse sistema, entretanto, está restrito aos fabricantes de catalisadores que, para manter a reserva de mercado, mantêm sob sigilo os métodos de obtenção desses materiais, assim como suas propriedades e condições de aplicação.

Considerando esses aspectos, neste trabalho foi estudado o efeito do estanho e germânio sobre as propriedades de catalisadores do tipo Pt-Re-M/Al₂O₃ (M= Ge, Sn).

O trabalho consistiu na preparação desses materiais, seguida de sua caracterização e avaliação das funções ácidas e metálicas, através de reações modelo.

Experimental

Na preparação dos catalisadores foi utilizado, como suporte, γ -Al₂O₃ CK-300 da Ketjen (Sg=180m²/g e Vp=0,49cm³/g), peneirada em 35-80 mesh e calcinada a 650°C, por 3h, sob fluxo de ar (100mL/min).

Os catalisadores foram preparados a partir da co-impregnação das soluções precursoras dos metais, H₂PtCl₆, NH₄ReO₄, GeCl₄ e SnCl₂. Uma massa de 4 g de alumina foi impregnada com 5,6 ml da solução dos precursores (1,4 ml solução/g alumina), contendo 0,6 moles de ácido clorídrico, durante 24h e à temperatura ambiente. O sólido foi, então, aquecido gradualmente (10 graus/min) até 120°C e permaneceu por 12 h nessa temperatura. Depois de seco, o material foi calcinado a 500°C por 3h e, posteriormente, reduzido a 500°C, por 4h,

em fluxo de hidrogênio. As amostras que continham rênio foram sulfetadas, a fim de reduzir o grau de hidrogenólise. Nos catalisadores sulfetados, o enxofre bloqueia alguns átomos de platina e rênio e diminui, assim, o arranjo de átomos (*ensembles*) de platina e rênio, ativos para hidrogenólise [7, 9, 14]. Essa elevada atividade é especialmente pronunciada em catalisadores bimetalícos contendo rênio ou irídio [10, 15].

Os teores dos metais nos catalisadores foram determinados por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), usando-se um equipamento ARL modelo 3410, mini tocha. Os sólidos foram dissolvidos em bomba digestora, com uma mistura de 1mL de ácido nítrico, 3mL de ácido clorídrico e 1mL de ácido sulfúrico.

A análise química de cloro foi realizada através de um equipamento de digestão fechado e aquecido. O ácido clorídrico liberado foi arrastado por vácuo e absorvido em uma solução de hidróxido de sódio. O cloro foi determinado volumetricamente como cloreto de sódio, (método de Volhard Charpentier) [16].

As medidas de TPR foram feitas em um equipamento Ohkura TP 2002S, utilizando uma mistura 5% H₂/Ar e uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde 30 até 800°C.

A atividade e seletividade dos catalisadores foram avaliadas na desidrogenação do cicloexano e isomerização do n-pentano, reações típicas dos sítios metálicos e ácidos respectivamente [17, 18].

A desidrogenação de cicloexano a benzeno foi conduzida à pressão atmosférica em um microreator, a 300°C. Utilizou-se uma razão molar H₂/cicloexano=16 (80ml/min de hidrogênio de 1,61 ml/h de cicloexano) e WHSV=12,6 h⁻¹. Antes da reação, as amostras foram reduzidas a 500°C, por 1 h. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Varian 3600X, em linha com o reator.

A atividade catalítica na isomerização de n-pentano foi medida à pressão atmosférica em um microreator, em presença de hidrogênio. A reação foi conduzida a 500°C utilizando uma relação molar H₂/n-pentano=6,5 (23 ml/min de hidrogênio e foi 1,1 ml/h de n-pentano) e WHSV=4,5 h⁻¹. As amostras foram reduzidas a 500°C, por 1 h, numa etapa prévia à reação. O efluente do reator foi analisado em um cromatógrafo a gás Varian 3600X em linha com o reator.

Resultados e Discussão

Os resultados de análise química (Tabela 1) mostraram que as amostras possuem teores metálicos próximos aos esperados (0,3%) e aproximadamente o mesmo teor de cloro (0,9%), que é um valor típico de catalisadores comerciais de reforma de nafta [4].

Tabela 1. Composição (%) dos catalisadores obtidos

Amostra	Pt	Re	Sn	Ge	Cl
Pt	0,30	-	-	-	0,94
PtRe	0,30	0,32	-	-	0,84
PtSn	0,30	-	0,25	-	0,93
PtGe	0,29	-	-	0,22	0,92
PtReSn	0,29	0,29	0,31	-	0,88
PtReGe	0,29	0,30	-	0,21	0,87

Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos são mostrados na Figura 1. A curva do catalisador de platina (Pt/Al₂O₃) apresentou um pico a 225°C, atribuído à redução de espécies oxiclорadas de platina na superfície e um outro a 350°C, associado às espécies em forte interação com o suporte [19]. No caso dos materiais contendo rênio e germânio, observou-se um pico centrado em cerca de 600°C, atribuído à redução dos óxidos metálicos [11, 20]. Na curva do catalisador à base de estanho (Sn/Al₂O₃), apareceram dois picos, um a 225°C e outro a 500°C, que podem ser atribuídos à redução do estanho segregado e ao estanho em forte interação com o suporte [21, 22].

A Figura 2 mostra os perfis de redução dos catalisadores bimetalicos. A curva da amostra contendo rênio apresentou dois picos a 225°C e 580°C. O primeiro é atribuído à redução dos óxidos de platina e de rênio situado em suas vizinhanças, enquanto o outro se deve à redução do rênio que permaneceu segregado, em forte interação com o suporte [11]. A comparação dessa curva com a do catalisador monometálico de platina (Figura 1) mostra que o pico a 225°C diminuiu e aquele a 350°C desapareceu, sugerindo que toda a platina está formando

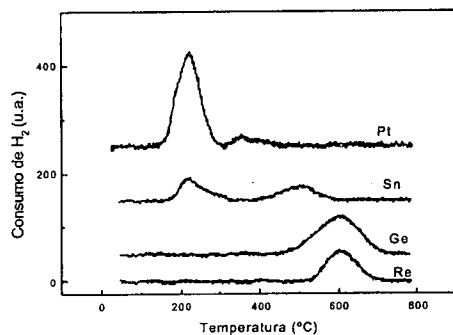


Figura 1. Perfis de TPR dos catalisadores monometálicos

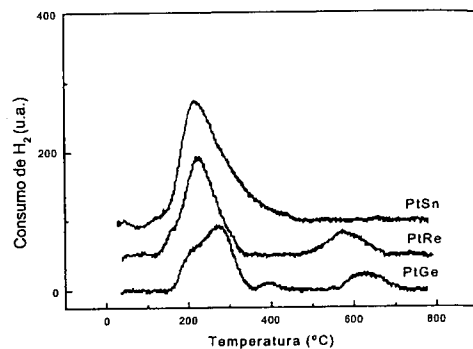


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores bimetalicos

liga com o rênio. Por outro lado, comparando-se a curva do catalisador bimetalico com aquela do monometálico de estanho, nota-se que o pico de redução do óxido de estanho não é alterado, sugerindo que parte desse metal permaneceu segregado.

Na curva de TPR do catalisador bimetalico à base de germânio, apareceram três picos a 280, 400 e 630°C. Pela comparação com as curvas dos sistemas monometálicos, pode-se concluir que os dois primeiros picos foram deslocados para temperaturas mais altas, em relação à curva do catalisador monometálico de platina e o outro, correspondente à redução do germânio, apareceu também deslocado para temperaturas mais altas, em relação ao sistema monometálico. Isto leva à conclusão de que a maior parte das partículas metálicas permaneceram segregadas, em interação com o suporte. Todavia, não se pode descartar a possibilidade de que o germânio possa se ligar à platina, devido à facilidade desses metais em formar diversas ligas [20]. Em trabalhos anteriores [20, 23-25], foi observado que os catalisadores bimetalicos contendo platina e germânio, após redução a 650°C, continham apenas espécies Ge²⁺ e Ge⁰, estando estas últimas ligadas com a platina. O fato do pico, devido à redução do germânio, ter sido deslocado para temperaturas mais altas indica que, nas amostras obtidas neste trabalho, não se observou o efeito catalítico da platina na redução do germânio, como verificado em outros trabalhos [23]. Isto provavelmente se deve aos diferentes precursores, assim como ao método de preparação empregados. É conhecido que a estrutura dos agregados metálicos (*clusters* metálicos) depende amplamente do método de preparação do catalisador [26].

No caso da amostra contendo platina e estanho, a curva apresentou apenas um pico a 225°C, que se estendeu a temperaturas mais altas. Este efeito pode ser atribuído à redução da platina e ao estanho, ligado à platina [21, 22]. A ausência de outros picos a

temperaturas mais elevadas, sugere que o estanho segregado permaneceu sem se reduzir, sendo estabilizado por uma forte interação com o suporte. É conhecido que a maior parte do Sn⁴⁺, nesses sistemas, é reduzido apenas ao estado Sn²⁺, que é fortemente estabilizado por interação com a alumina [27] ou que permanece como Sn⁴⁺, formando óxido de estanho [28].

Na Figura 3 são mostrados as curvas de TPR dos catalisadores trimetalicos. No caso da amostra contendo germânio, nota-se dois picos a 280 e 600°C. Por analogia com os termogramas dos sistemas monometálicos e bimetalicos, pode-se atribuir o primeiro pico à redução da platina e dos metais a ela ligados. Por outro lado, o pico à alta temperatura provavelmente se deve à redução do rênio e do germânio segregados, em interação com o suporte. O valor intermediário de temperatura (630°C), entre aquelas observadas com os catalisadores bimetalicos (580°C no caso do catalisador bimetalico contendo rênio e 630°C naquele contendo estanho), sugere a formação de agregados contendo os dois metais.

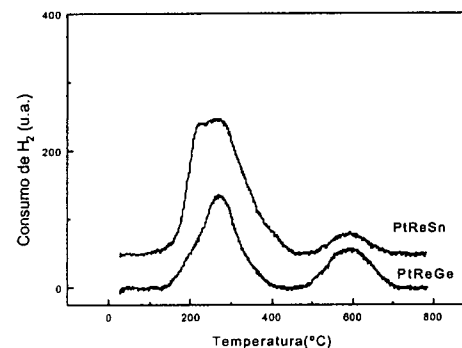


Figura 3. Perfis de TPR dos catalisadores trimetalicos

A curva de TPR do catalisador trimetalico contendo estanho apresentou um perfil similar, com os dois picos ocorrendo aproximadamente nas mesmas temperaturas. Entretanto, o pico a baixas temperaturas apareceu mais alargado, sugerindo uma maior interação da platina com rênio e o estanho, em relação ao sistema contendo germânio.

As medidas da atividade metálica, avaliadas na conversão de ciclohexano para formar benzeno, são mostradas na Figura 4, em função do tempo. Nota-se que esta reação é muito seletiva e estável em 2h de corrida. A Tabela 2 mostra os valores de conversão após 120 min de reação. Observa-se que o catalisador monometálico, à base de platina apresentou o mais alto valor de atividade. Com a introdução de rênio ou do estanho, a conversão diminuiu, em concordância com outros trabalhos [29]. Este

efeito é mais pronunciado no caso do estanho e pode ser atribuído à diminuição da capacidade de quimissorção da platina ou a um efeito de diluição dos átomos de platina pelos átomos de estanho (inativos), ou a um recobrimento dos primeiros pelos outros [7, 30].

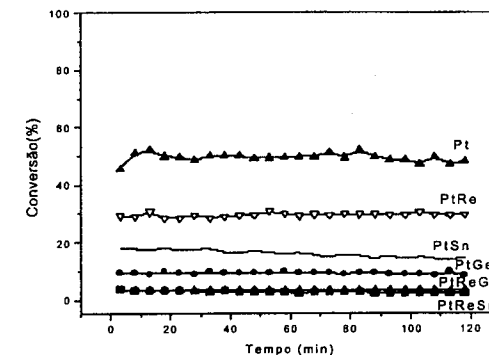


Figura 4. Conversão de ciclohexano a benzeno em função do tempo, sobre os catalisadores obtidos

Com a adição do germânio, a atividade metálica do catalisador à base de platina também diminuiu, em concordância com estudos anteriores [20, 23]. Considerando que a reação de hidrogenação do benzeno é insensível à estrutura do catalisador, envolvendo apenas os átomos expostos de platina [20, 31], essa diminuição na atividade indica um efeito eletrônico entre os metais, causado pela formação de ligas entre os metais (inativas nas reações de hidrogenação) [20] ou a diminuição de átomos de platina inacessíveis aos reagentes, por estarem cobertos por óxido de germânio, que permaneceu sem se reduzir, ou agregados metálicos. Os resultados de TPR sugerem que a segunda possibilidade é a mais provável, uma vez que a formação de ligas não foi detectada claramente por essa técnica.

Os catalisadores trimetalicos apresentaram atividades metálicas inferiores aos bimetalicos. Isto pode ser devido à formação de ligas de platina com o rênio e com o estanho ou germânio, inativas nas reações de hidrogenação, assim como à formação de agregados metálicos de rênio e estanho e/ou germânio cobrindo os átomos de platina, em concordância com os resultados de TPR.

As Figuras 5 e 6 mostram a conversão total de n-pentano sobre os catalisadores obtidos, em função do tempo. Os catalisadores monometálicos contendo rênio, estanho ou germânio não apresentaram atividade nessa reação.

Tabela 2. Resultados de atividade dos catalisadores obtidos na desidrogenação de cicloexano para produzir benzeno

Amostras	Benzeno (%)
Pt	49,5
PtRe	29,5
PtSn	16,0
PtGe	9,3
PtReSn	2,8
PtReGe	3,5

O catalisador Pt-Ge/Al₂O₃ é o que apresentou o mais elevado valor de conversão, mas os sistemas Pt-Sn/Al₂O₃ e Pt-Re/Al₂O₃ foram mais estáveis, apresentando conversões praticamente iguais. Todos os catalisadores bimetalícos apresentaram conversões mais altas que o sistema Pt/Al₂O₃. Os sistemas trimetalícos apresentam conversões próximas entre si e foram os mais estáveis.

Comparando as Figuras 5 e 6, nota-se que, ao se adicionar rênio ao catalisador Pt-Ge/Al₂O₃, houve uma ligeira diminuição da conversão. Entretanto, ao se adicionar rênio ao catalisador Pt-Sn/Al₂O₃, a conversão aumentou.

O mecanismo de isomerização, sobre catalisadores à base de platina, é considerado como sendo bifuncional (metal-ácido) [32]. O mecanismo da reação é controlado pela função ácida [33] e a formação de isopentano pode ser considerada como uma medida desta função. A formação de C3 também pode ser considerada como uma medida da função ácida. Outro produto da reação de n-pentano é o metano (C1), um produto típico da hidrogenólise na função metálica do catalisador.

Tabela 3. Composição (% peso), seletividades a C1 e a i-C5 e razão molar C3/C1 no início e no final da isomerização de n-pentano.

Amostras	t (min)	i-C5 (%)	n-C5 (%)	C3/C1 (molar)	Sel. C1 (%)	Sel. i-C5 (%)
Pt	5	12,5	65,3	1,4	1,9	36,0
	245	3,8	82,8	2,9	0,5	22,4
PtRe	5	18,4	56,3	2,8	0,7	42,0
	245	9,2	72,2	2,4	0,7	33,2
PtSn	5	18,5	61,9	1,3	1,2	48,6
	245	13,8	71,4	3,1	0,4	48,4
PtGe	5	38,2	35,7	2,8	0,7	58,2
	245	20,2	59,1	5,8	0,2	49,4
PtReSn	5	26,8	52,7	4,8	0,3	56,7
	245	20,9	60,2	4,3	0,3	52,8
PtReGe	5	13,8	66,8	6,2	0,2	41,6
	245	17,5	64,2	4,0	0,3	48,9

A Tabela 3 mostra a distribuição dos principais produtos (i-C5 e n-C5), as seletividades a i-C5 e a C1, e a razão molar C3/C1, durante a reação de n-pentano. A conversão do n-pentano foi aumentada pela adição do rênio ou estanho,

mas diminuiu devido ao germânio ou devido à adição simultânea dos dois metais à platina. Nota-se que a adição de um segundo metal aumentou a acidez dos catalisadores, evidenciada pela maior produção de isopentano e propano, não havendo diferenças significativas entre o rênio e o germânio. O agregado de estanho diminuiu a acidez devido aos sítios ácidos fortes e, por isso, diminuiu a formação de propano. A capacidade de hidrogenólise também foi diminuída. As quantidades de C1 e C3 diminuíram durante a corrida, mas no início, a função metálica foi desativada mais rapidamente do que a função ácida, conseqüentemente a razão C3/C1 aumentou, produzindo menos hidrogenólise e mais isomerização e mais craqueamento.

Conclusões

Catalisadores trimetalícos do tipo Pt-Re-M/Al₂O₃-Cl (M= Ge, Sn) apresentam baixa atividade metálica, medida pela capacidade desidrogenante, quando comparados aos sistemas bimetalícos, sendo aquele contendo germânio o menos ativo. Por outro lado, apresentam atividade de isomerização superior aos correspondentes sistemas bimetalícos. Ambos os catalisadores trimetalícos mostraram alta estabilidade de desempenho e baixa atividade de hidrogenólise. Este comportamento está associado às diversas interações entre os metais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do programa CAPES/SCyT, à FINEP e ao CNPq. MCSS agradece à CAPES pela bolsa concedida. Os autores também agradecem a J.M.Britto e à Copene Petroquímica do Nordeste S.A. pela ajuda nas análises dos metais.

Referências Bibliográficas

- B.C. Gates; J.R. Katzer; G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, 1979.
- M.D. Edgar, *Catalytic Reforming of Naphtha in Petroleum Refineries* in Leach, E., Ed. Applied in Industrial Cataysis; Academic Press. New York. 1983. Vol 1, 124-48.
- C.N. Satterfield, *Processing of Petroleum and Hydrocarbons in Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill Book Company, New York, 1980.
- J.M. Parera; N.S. Figoli in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J.Antos; A.M. Aitani; J.M. Parera, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1995; 45-78.
- J.M. Parera; N.S. Figoli in *Catalytic Naphtha Reforming*, G. J.Antos; A.M. Aitani; J.M. Parera, Eds.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1995; 19-44.
- J.M. Parera; J.N. Beltramini *J. Catal.* 1988, 112, 357.

- F.H. Ribeiro; A.L. Bonivardi; C. Kim; G. A. Somorjai *J. Catal.* 1994, 150, 186.
- N. Wagstaff; R. Prins. *J. Catal.* 1979, 59, 434.
- G.B. Mc Vicker, R.L. Garten; R.T.K. Baker *J. Catal.* 1978, 54, 129.
- V.K. Shum, J.B. Butt, M.H. Schtler *J. Catal.* 1986, 99, 126.
- R.L. Mieville *J. Catal.* 1984, 87, 437.
- C.L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier *Appl. Catal. A: General* 1996, 143, 283.
- G. J.Antos, U.S. Patent 4 312 788, 1992; UOP.
- P. Bilsen; J.N. Helle; H. Verbeek; F.M. Dautzenberg; W.M.H. Sachtler *J. Catal.* 1980, 63, 112.
- M. Wilde; T. Stolz; R. Feldhaus; K. Anders *Appl. Catal.* 1987, 31, 99.
- N.S. Figoli; M.R. Sad; J.N. Beltramini; E.L. Jablanski; J.M. Parera, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1990, 19, 545.
- B. Ayo; A. Susu *Appl. Catal.* 1988, 40, 1.
- G.B. Marin; G.F. Froment, *Chemical Engineering Science* 1982, 37, 759.
- H. Lieske; G. Lietz; H. Spindler; J. Volter, *J. Catal.* 1983, 81, 8.
- S.R. Miguel; O.A. Scelza; A.A. Castro *Appl. Catal.* 1988, 44, 23.
- C. R. Apesteuguía in Anais do XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis, Concepción, Chile, 1994, vol I, P.1.
- S. Stagg; W. Alvarez; D. Perasco; J.M. Parera; C. Querini in Anais do XV Simposio Iberoamericano de Catalisis, Córdoba, Argentina, vol II, P.1061.
- S.R. Miguel; J.M. Parera; G.T. Baronetti; A.A. Castro; O. A. Scelza *Appl. Catal.* 1990, 60, 47.
- J. Goldwasser; B. Arenas; J. Bolivar; G. Castro; A. Rodriguez; A. Fleitas; J. Giron *J. Catal.* 1986, 100, 75.
- R. Bouwman; P. Biloen *J. Catal.* 1977, 48, 200.
- J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, John Willey & Sons, New York
- B.A. Sexton; A. E. Hughes; K. Foger *J. Catal.* 1984, 88, 466.
- K. Balakrishnan; J. Schwark *J. Catal.* 1991, 127, 287.
- J. Volter; H. Lieske, G. Lietz *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981, 16, 87.
- M. Azomoza; T. Lopez; R. Gomez; R. D. González *Catal. Today* 1992, 15, 547.
- J.L. Garnett; W.A. Sollich-Baumgartner *Adv. Catal.* 1966, 16, 95.
- G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milliken; A. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 1953, 45, 134.
- C. A. Querini; N.S. Figoli; J.M. Parera, *Appl. Catal.* 1989, 52, 249.

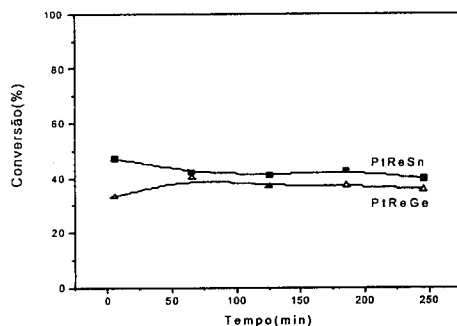


Figura 5. Conversão total do n-pentano sobre os catalisadores bimetalícos em função do tempo

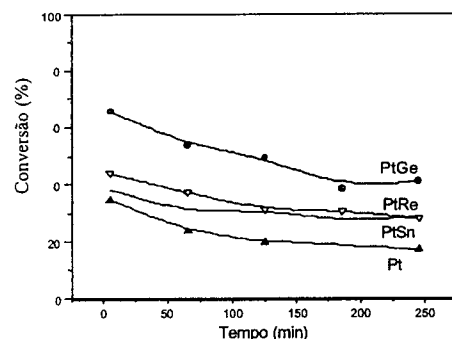


Figura 6. Conversão total do n-pentano sobre catalisadores trimetalícos em função do tempo



Efecto del vapor de agua sobre la actividad de catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ para combustión de CH₄

Carlos L. Pieck, Eduardo M. Peirotti, Juan C. Yori, Carlos R. Vera y Miguel A. D'Amato

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE - (FIQ-UNL, CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe (Argentina).
e-mail: incape@fiqus.unl.edu.ar

Resumo - Abstract

La actividad catalítica de catalizadores Pt-Pd soportados sobre gamma alúmina fue probada durante la combustión de metano. Tests de desactivación acelerada en presencia de vapor de agua mostraron que la actividad de los catalizadores desactivados depende de dos fenómenos opuestos. Un aumento de la actividad es producido por la eliminación de cloro y una disminución de actividad por la pérdida de superficie metálica. Durante la vida del catalizador se espera por lo tanto un primer período donde la actividad catalítica mejora debido a la eliminación de cloro por el agua producida durante la combustión. La actividad disminuiría luego debido a la sinterización de la fase metálica. Ambos procesos, eliminación de cloro y sinterización, ocurren simultáneamente.

The catalytic activity of Pt-Pd catalysts supported over gamma alumina was tested in the catalytic combustion of methane. Accelerated deactivation tests in the presence of water vapor at high temperatures showed that the activity of the deactivated catalysts depends on two opposite phenomena. An enhancement of the activity is produced by chlorine elimination and a decrease in the activity produced by a decrease in the metal surface due to sintering. During the catalyst lifespan is therefore expected a first period where the catalytic activity improves due to the chlorine elimination by the water produced during combustion. The activity would diminish afterwards due to sintering of the metal phase. Both processes, chlorine elimination and sintering, occur simultaneously.

Introducción

En los últimos años la combustión catalítica ha emergido como una alternativa a la combustión térmica convencional. Los esfuerzos de investigación han sido impulsados por la necesidad de controlar la emisión de contaminantes durante la combustión y para hacer un uso más eficiente del combustible. Las ventajas principales de la combustión catalítica sobre la combustión térmica son (1): i) la combustión catalítica se puede realizar con un amplio rango de relaciones de combustible a aire y a bajas temperaturas; ii) las bajas temperaturas producen bajos niveles de emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x).

La combustión incompleta de hidrocarburos lleva a la formación de gases tóxicos, tal como el monóxido de carbono (CO). También algunos hidrocarburos pueden permanecer sin reaccionar. En especial el metano (CH₄) es especialmente agresivo al ambiente porque tiene capacidad de efecto invernadero, 21 veces mayor que el

dióxido de carbono (CO₂) (2, 3). Aunque actualmente no existe legislación que regule la emisión de hidrocarburos sin reaccionar es probable que en un futuro cercano exista. Con objeto de solucionar este problema, estufas y calentadores catalíticos han llegado al mercado consumidor últimamente. La combustión catalítica es llevada a cabo a bajas temperaturas (350-400 °C) mientras que la combustión normal es usualmente realizada a 850 °C. Cuando la temperatura de combustión se reduce, la formación de NO_x se inhibe porque estos compuestos se forman a temperaturas mayores a los 1500 °C (4).

Los catalizadores capaces de promover la reacción de combustión pueden ser divididos en dos grupos: metales nobles sobre los cuales la reacción empieza a muy bajas temperaturas (tan bajas como la temperatura ambiente) y óxidos de metales de transición, que son menos eficientes pero mucho más resistentes a las temperaturas elevadas.

Entre los catalizadores más comúnmente usados están los catalizadores Pt-Pd bimetálicos, debido a su alta actividad (5-7). Muchos investigadores reportan que la combustión de metano es una reacción sensible a la estructura (8-10). Sin embargo la literatura contiene muchas contradicciones relacionadas a este aspecto de la combustión de metano. Hicks et al (9) reportaron que la reacción es sensible a la estructura en el caso de Pt y Pd soportados y que el número de moléculas convertidas por átomo de metal superficial (turnover number) disminuye junto con la dispersión metálica. Por el contrario, Baldwin y Burch (11-12) no encontraron ninguna correlación entre la actividad y el tamaño de cristal. Luego de trabajar con catalizadores preparados de distintas maneras Dalla Betta y colaboradores (13) concluyeron que la reacción es insensible a la estructura.

Una de las propiedades críticas para la combustión catalítica es la estabilidad, porque la desactivación lleva a combustión incompleta y a la emisión de gases tóxicos. Parte de la caída de actividad puede deberse a un decrecimiento de la superficie específica del soporte. La alúmina es ampliamente usada como soporte aunque sinteriza apreciablemente durante la transición de sus fases metaestables hacia la fase estable alfa (α-Al₂O₃), a temperaturas mayores a los 1000 °C (14).

La desactivación de catalizadores Pt-Pd soportados sobre gamma alúmina, durante la combustión catalítica de metano, son el objeto de este estudio. Diferentes relaciones atómicas de Pt/Pd fueron usadas en la formulación de los catalizadores con objeto de encontrar un óptimo de resistencia a la desactivación.

Experimental

Preparación de catalizadores: los catalizadores fueron preparados por el método de coimpregnación utilizando como soporte gamma alúmina (γ-Al₂O₃) de 188 m²/g. Antes de la impregnación, el soporte fue molido y tamizado al tamaño de 35-80 mallas. Las partículas fueron entonces sumergidas en una solución de HCl 0.2 M. Luego de la adición de las sales precursoras de Pt y Pd la muestra fue secada lentamente hasta que se obtuvo un polvo seco. Posteriormente, fue secada en estufa a 120 °C durante 12 h. Finalmente, fue activada mediante calcinación a 500 °C durante 4 h en una corriente de aire. Los precursores de Pt y Pd usados fueron cloruro de paladio (PdCl₂) (Aldrich) y dicloro tetraamino platino (Cl₂Pt(NH₃)₄) (Aldrich). El objeto de la adición de HCl durante la impregnación fue el de producir una distribución homogénea de la fase metálica por medio de la adsorción competitiva de cloro (15). Todas las muestras preparadas contenían 0.4% (p/p) Pt. El contenido de Pd fue variado entre 0 y 0.8% (p/p).

Combustión de metano: la combustión catalítica de metano fue elegida como reacción test porque el metano es el hidrocarburo más difícil de quemar (16, 17) y porque es el más abundante en el gas natural (96 %). La reacción

de combustión fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo cuya temperatura fue variada linealmente desde la temperatura ambiente hasta los 950 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La alimentación consistió de una mezcla de metano (1.1% molar), oxígeno (2.7% molar) y nitrógeno (96.2% molar). Se usó una baja concentración de metano para poder realizar un control adecuado de la temperatura de reacción, ya que la combustión de metano es altamente exotérmica. La proporción de oxígeno en la mezcla fue 25% mayor que la estequiométrica necesaria para la combustión total del hidrocarburo. El caudal de la mezcla reaccionante fue 20 cm³/min y la masa de catalizador fue 4 g. Para esta reacción, se define T_{1/2} como la temperatura a la cual se logra un 50% de conversión de metano.

Deshidrogenación: la capacidad de deshidrogenación fue medida mediante la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano realizada a presión atmosférica. El reactivo fue inyectado en una corriente de hidrógeno alimentada a un reactor de cuarzo. Las condiciones fueron: temperatura = 300 °C; WHSV = 10 h⁻¹; H₂/HC = 30; masa de catalizador = 30 mg. Previo a la reacción la función metálica fue reducida durante una hora a 500 °C en una corriente de 80 cm³/min de hidrógeno.

Desactivación acelerada: fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo. Un flujo constante de agua (0.356 cm³/h) fue inyectado con una bomba de jeringa en una corriente de aire (60 cm³/min) durante 4 h a la temperatura deseada. Este procedimiento emula la desactivación del catalizador proveniente de la formación de agua durante la combustión. La desactivación fue llevada a cabo de manera acumulativa. Un primer tratamiento fue llevado a cabo a 500 °C y los siguientes se realizaron sobre el mismo catalizador a temperaturas sucesivamente superiores hasta que la temperatura final de 800 °C fue alcanzada.

Reducción a temperatura programada: ensayos TPR fueron realizados en un equipo Ohkura TP-2002S. Todas las muestras fueron previamente oxidadas con oxígeno (2% molar en argón) a 600 °C. El gas de reducción utilizado fue hidrógeno (4.8% molar en argón) y la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min.

Dispersión metálica: sólo el catalizador mono-metálico Pt/Al₂O₃ fue caracterizado con esta técnica. La accesibilidad metálica fue determinada por quimisorción selectiva de H₂ mediante el uso del método de la doble isoterma. Las cantidades adsorbidas fueron medidas en un equipo de volumetría estática (Micromeritics Accusorb 2100, nivel de vacío = 10⁻⁵ mm de mercurio). Para los cálculos de la dispersión metálica se consideró que la estequiometría de quimisorción fue de un átomo de hidrógeno por átomo de platino superficial. El desgasado y la reducción con H₂ se realizaron a 500 °C, siendo la quimisorción de hidrógeno realizada a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra curvas de combustión de CH₄ típicas, correspondientes a catalizadores frescos sin desactivación. Se puede ver que la reacción comienza a baja temperatura (<300 °C) y alcanza conversión completa en un lapso de temperatura pequeño. Es importante señalar que la combustión del metano en ausencia de catalizador se produce a mayor temperatura, siendo su T_{1/2} de 825 °C. A esta temperatura, el metano combustiona a través de una reacción en cadena auto sostenida en fase gas por medio de radicales intermedios altamente reactivos. Podemos ver también que el catalizador de Pd monometálico tiene una actividad catalítica mayor que el de Pt monometálico. Este resultado está en concordancia con lo reportado por Hicks et al (9) y Kooh et al (10). El catalizador más activo fue el bimetalico con relación atómica Pt/Pd = 0.5.

La Figura 2 muestra la variación de la temperatura media de combustión (T_{1/2}) del CH₄ en función de la temperatura de desactivación. En este punto cabe mencionar que existe suficiente evidencia acumulada de que los sitios activos para combustión son la cupla M/M₂, y la forma sigmoideal de la curva de combustión es similar para Pd, Pd₂ y PdO/soporte, existiendo solo un desplazamiento de las curvas (18). Por lo tanto, como las tendencias son similares para todas las especies, sean metálicas u oxidadas, se ha optado en este trabajo por

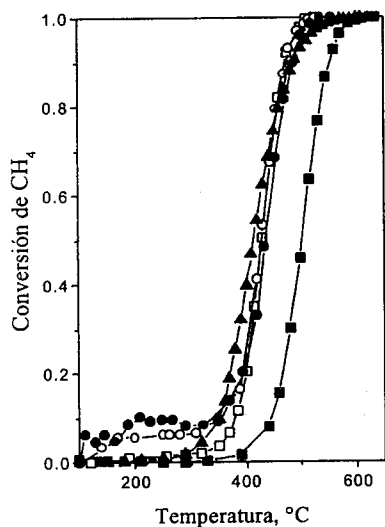


Figura 1: Conversión de CH₄ en función de la temperatura de reacción. Catalizadores frescos, sin desactivar. (■) 0.4 % Pt, (□) 0.8 % Pd, (▲) 0.4 % Pt-0.8 % Pd, (○) 0.4 % Pt-0.4 % Pd, (●) 0.4 % Pt-0.2 % Pd

estudiar el sistema en el estado oxidado. Se puede ver en todos los casos (excepto para el catalizador monometálico de Pt) que existe una mejora de la actividad catalítica cuando aumenta la temperatura de desactivación. La temperatura media de combustión (T_{1/2}) disminuye cuando el catalizador es pre-desactivado a temperaturas menores o iguales a los 600 °C. A mayores temperaturas la actividad catalítica disminuye. Puede observarse para el catalizador Pd/Al₂O₃ que su actividad permanece prácticamente constante a partir de los 600 °C. Es importante remarcar que todos los catalizadores pretratados con agua tienen una mejor actividad para la combustión de metano que los frescos. En el caso de los catalizadores con presencia mayoritaria de Pt, la mejora se revierte luego del envejecimiento a 700-800 °C. Las tendencias observadas en la Figura 2 pueden deberse a varios factores: i) una pérdida de área metálica (fase activa); ii) un sinterizado del soporte; iii) una variación en el contenido de cloro. Respecto de (i), la disminución de sitios activos (fase metálica) puede deberse a una volatilización de átomos metálicos (pérdida neta de Pt y Pd) y/o la sinterización de las partículas metálicas (disminución de la fracción de átomos superficiales expuestos).

Otro factor a tener en cuenta es la transformación de PdO en Pd⁰, la cual puede tomar lugar a altas temperaturas en una atmósfera de H₂O/aire, de acuerdo con los

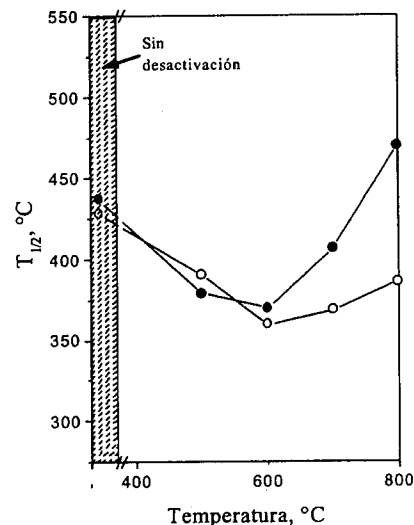


Figura 2: Temperatura de combustión media en función de la temperatura de desactivación. Los símbolos coinciden con los de la Figura 1.

resultados reportados por Lyubosky y Pfefferle (19). La actividad superior para la combustión del PdO respecto del Pd⁰ ha sido atribuida a la supuesta inhabilidad del Pd⁰ de adsorber oxígeno desde la fase gas (19-22).

Para poder descartar la opción (i), se realizaron primeramente análisis químicos de las muestras desactivadas a distintas temperaturas y los resultados mostraron que los contenidos de Pt y Pd permanecen inalterados. Por lo tanto el cambio en la actividad catalítica no puede deberse a una pérdida neta de fase activa. Como la cantidad de fase metálica permanece constante el número de sitios activos debe disminuir debido a un proceso de sinterización.

La Figura 3 muestra valores de conversión durante la deshidrogenación de ciclohexano en función de la temperatura de desactivación. Esta es una reacción insensible a la estructura y la conversión es proporcional al número de átomos superficiales (23, 24), por lo tanto la

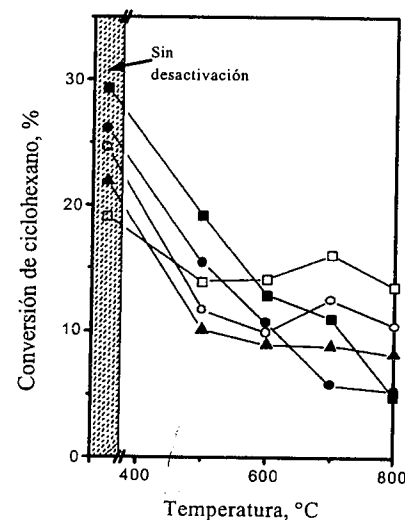


Figura 3: Conversión de ciclohexano en función de la temperatura de desactivación. (■) 0.4 % Pt, (□) 0.8 % Pd, (▲) 0.4 % Pt-0.8 % Pd, (○) 0.4 % Pt-0.4 % Pd, (●) 0.4 % Pt-0.2 % Pd

conversión puede ser tomada como una medida indirecta de la dispersión metálica. Puede verse que en el caso de los catalizadores no desactivados, el grupo de catalizadores de Pt es más activo que el de Pd, y que los catalizadores bimetalicos tienen una actividad mayor que los de Pd, esto en acuerdo con reportes anteriores (25). Puede también verse que el Pt es más afectado que el Pd por la desactivación, en contraste con previos resultados

de Narui et al (26). Este último reportó una estabilización del Pd luego del agregado de Pt. Estos resultados aparentemente contradictorios son seguramente debidos a las condiciones diferentes de reacción (350 °C y sin inyección de agua) y a la diferente naturaleza del soporte (α-Al₂O₃ en su caso) (27). Los catalizadores bimetalicos sufren una drástica disminución de la actividad deshidrogenante cuando son desactivados a 500 °C y tratamientos posteriores a mayores temperaturas no modifican sustancialmente el nivel de actividad. Esto puede deberse al efecto estabilizador del Pt. Es importante hacer notar el comportamiento similar entre el catalizador (0.4% Pt-0.2% Pd) y el catalizador (0.4% Pt/Al₂O₃) y entre los catalizadores (0.4% Pt-0.8 %Pd), (0.4% Pt-0.4% Pd) y (0.4% Pd/Al₂O₃). Estos resultados podrían indicar que cuando un metal está en mayor proporción en un sistema bimetalico (en las condiciones de preparación de este trabajo) sus propiedades individuales predominan.

Tabla 1: Dispersión metálica de Pt/Al₂O₃ vs temperatura de desactivación.

T [°C]	Dispersión de Pt [%]
—	53
500	33
600	17
700	11
800	2

Los resultados de quimisorción de H₂ (Tabla 1) para el catalizador Pt/Al₂O₃ mostraron una relación directa entre la actividad en deshidrogenación de ciclohexano y la dispersión metálica, esto es, a medida que la temperatura de desactivación aumenta hay también un aumento en la velocidad de sinterización de la fase metálica, que conduce a una disminución de la dispersión de la fase metálica.

La Figura 4 muestra la variación de la superficie específica obtenida por el método BET y el contenido de cloro (% en peso) en función de la temperatura de desactivación del catalizador de mejor actividad catalítica (0.4% Pt-0.8% Pd/Al₂O₃). Puede verse que se produce una caída en la concentración de cloro y en el valor del área específica a medida que la temperatura aumenta. La superficie específica disminuye monótonamente mientras que el contenido de cloro disminuye drásticamente a 500 °C y luego continúa decreciendo más lentamente a mayores temperaturas.

Las curvas correspondientes a los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores monometálicos y del catalizador bimetalico de mejor actividad (Pt/Pd = 0.5, sin desactivación), se han incluido en la Figura 5-a. En el caso del catalizador monometálico de Pt, se observa un solo pico de reducción a 260 °C, mientras que el catalizador monometálico de Pd se reduce a los 140 °C. El catalizador bimetalico Pt-Pd muestra solo un pico de reducción a 150 °C, indicando que

tanto el Pt como el Pd son reducidos simultáneamente, probablemente debido a que el Pd cataliza la reducción del Pt. Un fenómeno similar ocurre entre el Pt y el Re en el caso de los catalizadores de reformado de naftas, donde el renio se reduce por acción catalítica del platino a menor temperatura (27, 28). Esto por su parte indicaría que el Pt y el Pd se encuentran aleados o poseen un alto grado de interacción. La Figura 5-b muestra los gráficos de TPR correspondientes al catalizador (0.4% Pt-0.8% Pd/ Al_2O_3), fresco y desactivado a diferentes temperaturas. Los otros catalizadores tuvieron un comportamiento similar con la desactivación. Se puede ver que en todos los casos se obtiene un solo pico de reducción, correspondiente a la reducción simultánea de Pt y Pd. Existe una disminución en la intensidad del pico de reducción a medida que la temperatura de desactivación crece. Estos resultados sugieren que ocurre un sinterizado de la fase metálica durante la desactivación, y que el grado de interacción entre el Pt y el Pd se mantiene luego del tratamiento térmico. La disminución observada en el área de los picos de TPR puede adjudicarse a una reducción del PtO_2 y PdO durante el tratamiento con agua a alta temperatura. Los cristales de platino se oxidarían sólo superficialmente durante la etapa previa al TPR (tratamiento a 600°C con oxígeno diluido en argón). Por lo tanto, se deduce que la disminución del consumo de hidrógeno al aumentar la

temperatura de desactivación se debería a una sinterización de la fase metálica.

De los resultados obtenidos puede deducirse que el cambio en la actividad catalítica luego del tratamiento térmico en presencia de agua puede deberse a la concurrencia de dos fenómenos contrapuestos, la eliminación de cloro y el sinterizado de la fase metálica. La eliminación de cloro produce un incremento en la actividad (12, 29, 30). Farrauto y colaboradores (30), por ejemplo, estudiaron la influencia del cloro en la actividad de catalizadores $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la oxidación de metano. Encontraron que altas relaciones Cl/Al inhiben significativamente la actividad de estos catalizadores. Catalizadores sin Cl, preparados desde otros precursores distintos al PdCl_2 , como el nitrato, poseen menor dispersión pero mayor actividad. El efecto negativo del cloro es reversible y la actividad aumenta con su remoción. Los autores asociaron el efecto del cloro a dos factores: i) el bloqueo de sitios PdO activos por parte de iones cloruro (decrecimiento de la accesibilidad de los reactantes al sitio activo); ii) la interacción química del cloruro con el PdO, resultando en la formación de complejos superficiales $\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$. En nuestro caso, se puede pensar que estos factores aparecen como consecuencia de la incorporación de iones cloruro provenientes de PdCl_2 , $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ y HCl. La eliminación

del cloro por el vapor de agua produciría el desbloqueo de sitios activos y la transformación reversible de complejos superficiales inactivos en sitios activos PdO, y por lo tanto, la recuperación de la actividad en la combustión del metano.

Por otro lado puede existir una disminución en la velocidad de reacción debido al sinterizado de la fase metálica y la reducción del PdO a Pd⁰ entre 700 y 800°C (22). Debe remarcarse sin embargo que el sinterizado de la fase metálica puede llevar posiblemente a un incremento en la velocidad de reacción específica (turnover number, T.O.N.) (9, 10). De cualquier manera este incremento no compensaría la pérdida de sitios activos por sinterizado y como resultado de esto la actividad global disminuye.

Conclusiones

El catalizador bimetalico con una relación atómica Pt/Pd de 0.5 tiene la mayor actividad catalítica, mientras que el catalizador monometalico de paladio es el que posee mayor estabilidad. Durante la vida útil del catalizador se puede apreciar una primera etapa donde la actividad aumenta debido a la pérdida de cloro, removido por el agua producida por la combustión. Luego que la mayoría del cloro ha sido eliminado, la actividad disminuye debido al sinterizado de la fase metálica y del soporte.

Referencias

- M.F.M. Zwinkels, S. G. Järås, P.G. Menon and T.A. Griffin, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **1993**, 35, 319.
- M. A. Deluchi, R. A. Johnston and D. Sperling, SAE Paper No 881656, **1988**.
- B. Hillemann, *Chem. Eng. News* **1989**, 67, 25.
- R. J. Farrauto, M. Larkin, J. Fu and J. Feeley, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, 344, 101.
- C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1997**, 94, 1897.
- C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *Appl. Catal. A* **1998**, 171, 229.
- K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku and T. Matsuzaki, *Appl. Catal. A* **1999**, 179, 165.
- P. Briot, A. Auroux, D. Jones and N. Primet, *Appl. Catal.* **1990**, 59, 141.
- R.F. Hicks, H. Qi, M. L. Young and R.G. Lee, *J. Catal.* **1990**, 122, 280.
- A. B. Kooh, W. J. Hang, R. G. Lee and R. F. Hicks, *J. Catal.* **1991**, 130, 374.
- T. R. Baldwin and R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 337.
- T. R. Baldwin and R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 359.
- F.H. Ribeiro, M. Chow and R.A. Dalla Betta, *J. Catal.* **1994**, 146, 537.

- L. Trimm, *Appl. Catal.* **1983**, 7, 249.
- S. R. de Miguel, G. T. Baronetti, A. A. Castro and O. A. Scelza, *Appl. Catal.* **1988**, 45, 61.
- J. C. Summers, A. C. Frost, W. B. Williamson and I.M. Freidel, 84th Annual Meeting of the Air & waste management assoc. (1991).
- Y. Y. Yao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, 19, 293
- G. Pechi, P. Reyes, I. Concha and J. I. G. Fierro, *J. Catal.* **1998**, 179, 309.
- M. Lyubousky, L. Ferferle, *Appl. Catal. A* **1998**, 173, 107.
- R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, E. M. Waterman, *Appl. Catal. A* **1992**, 81, 227.
- R. J. Farrauto, J. K. Lampert, M. C. Hobson, E.M. Waterman, *Appl. Catal. B* **1995**, 6, 263.
- K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, *J. Catal.* **1993**, 142, 665.
- J. Barbier, Thesis, Université de Poitiers, France, **1975**.
- V. Krishnasamy and K. Balasubramanian, *J. Catal.* **1984**, 90, 351.
- C. Micheaud, Thesis, Université de Poitiers, France, **1997**.
- K. Narui, H. Yata, K. Furuta, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki, *Appl. Catal. A* **1999**, 179, 165.
- B. H. Isaac and E. E. Petersen, *J. Catal.* **1984**, 85, 8.
- L. Chen, Y. Li, J. Zang, X. Luo and S. Cheng, *J. Catal.* **1994**, 145, 132.
- P. Marécot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Pringent and J. Barbier, *Appl. Catal. B* **1994**, 3, 3.
- D.O. Simone, T. Kennelly, N. L. Brungard and R. J. Farrauto, *Appl. Catal.* **1991**, 70, 87.

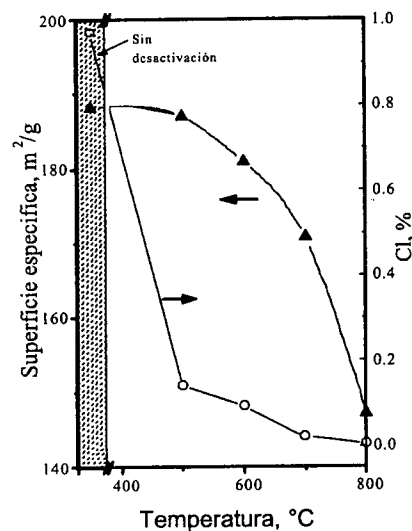


Figura 4: Porcentaje de cloro y superficie específica (BET) del soporte (alúmina) en función de la temperatura de desactivación del catalizador 0.4% Pt-0.8% Pd/ Al_2O_3 .

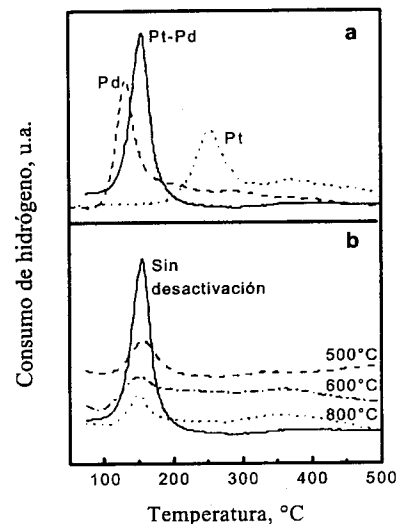


Figura 5: a) ensayo TPR de catalizadores monometalicos frescos. b) ensayo TPR de catalizador (0.4% Pt-0.8% Pd/ Al_2O_3) fresco y desactivado a varias temperaturas.



Oxidação Parcial de Etanol sobre Catalisadores a Base de Cobre.

*Renan Tavares Figueiredo¹, Vera M. M. Salm², Pilar R. de la Piscina³, Narciso Homs³

¹ UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT/ITP. Av. Ivo do Prado 1162. Aracaju 49015-070, Sergipe.

² NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ. Cidade Universitária. Centro de Tecnologia, Bloco G, Rio de Janeiro, RJ.

³ FACULTAD DE QUÍMICA. UNIVERSITAT DE BARCELONA –, C/ Martí i Franqués 1-11, 08028 – Barcelona.

e-mail: renan_t@infonet.com.br

Resumo - Abstract

Na reação de oxidação parcial de metanol uma mistura de dióxido de carbono, hidrogênio e traços de monóxido de carbono são formados, sendo esta reação considerada uma fonte em potencial para produzir hidrogênio que pode ser utilizado como combustível alternativo em veículos automotores. Para alguns países, como Brasil, grande produtor de álcool de cana de açúcar, substituir o metanol pelo etanol pode ser uma opção atrativa. Este trabalho apresenta resultados sobre a preparação, caracterização e testes catalíticos do catalisador Cu-ZnO-Al₂O₃ para esta reação. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação reversa, e caracterizados por AAS, DRX, TPR, quimissorção de N₂O e BET. Um Planejamento de Experimentos foi elaborado para ser aplicado à medida de atividade dos catalisadores. Os testes catalíticos foram efetuados em um reator de leito fixo, à pressão atmosférica nas temperaturas de 523 e 573 K, utilizando relações molares oxigênio/etanol de 0,3 e 0,6. Os catalisadores demonstraram boa atividade e conversão, e os resultados indicam que novos valores da razão oxigênio/etanol devem ser estudados, para que produza maior seletividade a hidrogênio.

The partial oxidation of methanol to form mixtures containing carbon dioxide, hydrogen and traces of carbon monoxide, is considered to be a potential source of hydrogen as fuel for a fuel cell to be used in mobile power sources. To countries like Brazil, with a great production of sugar cane, it can be attractive to analyze the possibility of using ethanol as a raw material instead methanol. This paper presents results on the preparation, characterization and testing of Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst for this reaction. The catalysts were prepared by reverse coprecipitation method, and they were characterized by AAS, DRX, TPR, N₂O chemisorption and BET. Runs were carried out in a fixed-bed reactor, at atmospheric pressure in the temperatures of 523 and 573 K and oxygen to ethanol ratio feed of 0.3 and 0.6. The catalysts demonstrated good activity and good conversion of ethanol, and the results indicated that new ranges of oxygen to ethanol ratio need to be studied to achieve better reaction conditions to produce hydrogen and minimizing the generation of side products.

Introdução

O gás natural e as frações de petróleo são atualmente as matérias primas mais econômicas para produzir hidrogênio^{1,2}, porém apresentam o inconveniente de emitirem gases poluentes e torna-se um bem escasso. O uso de combustíveis alternativos (álcoois) como vetores químicos para produzir hidrogênio parece ser uma opção prometedora.

A produção industrial de hidrogênio via metanol esta baseada no processo de reforma de vapor do metanol sobre o catalisador CuO/ZnO^{3,4}, em temperaturas próximas a 570 K e pressão atmosférica. Entretanto, o seu uso como um passo intermediário para a produção do hidrogênio apresenta problemas para sua utilização acoplada a uma

"célula de combustível": (i), dificuldades no fornecimento de calor para a reação gerando resposta lenta às mudanças de condições; (ii), alta relação peso equipamento/potencial elétrico e; (iii) sua alta toxicidade.

Recentemente, estudos sobre a produção de hidrogênio via oxidação de parcial metanol vêm sendo realizados^{5,6} indicando que a relação molar Q/CH₃OH = 0,15 – 0,30 exerce influencia decisiva sobre a extensão da reação e distribuição de produtos⁷. Sendo o Brasil, um país que produz anualmente 3.500 L de álcool etílico por hectare⁸, torna-se interessante analisar a possibilidade de utilizar o etanol como matéria prima substituindo o metanol. A utilização do etanol para produzir etanal, butadieno, etileno e ácido acético já foi estudada por vários pesquisadores^{9,10}, entretanto, a literatura relacionada à

produção de hidrogênio via oxidação parcial de etanol é escassa¹¹.

Atualmente 4 milhões de carros utilizam o etanol como combustível alternativo substituindo a gasolina porém, seu baixo calor de combustão (7 kcal/g) gera uma combustão incompleta, convertendo somente 66% do etanol em energia, o restante é transformado em poluentes tais como aldeídos, CO, CO₂ e etc.

Diversos catalisadores já foram testados no processo de oxidação parcial de etanol, dentre os quais podem ser destacados os catalisadores suportados por metais nobres (Pd / SiO₂) e os catalisadores constituídos por óxido metálicos (Cu-Zn-O, Fe-Zn-O, Cu-Bi-O / SiO₂). Luengo et al.¹²⁻¹⁴ utilizando catalisadores tipo Cu-Zn-O na reação de oxidação parcial de etanol, observou que este catalisador apresenta uma boa seletividade. Entretanto, os resultados não são conclusivos, sendo necessário um maior aperfeiçoamento do processo. Além disso, nenhuma tentativa foi realizada no sentido de associar a unidade de geração de hidrogênio, via oxidação seletiva de etanol, com a "célula de combustível".

Um Planejamento de Experimentos foi elaborado para ser aplicado à medida de atividade dos catalisadores. Os planejamentos mais utilizados são os fatoriais a dois níveis, do tipo 2^k. Neste caso, os valores correspondentes aos dois níveis se codificam designando ao nível baixo o valor (-1) e ao nível alto (+1). A difusão industrial dos planejamentos a 2^k é fundamentada pelos seguintes motivos: (i), proporciona uma excelente relação entre o esforço experimental e a informação obtida; (ii), são simples de construir, realizar e interpretar.

Resulta evidente que os planejamentos em que cada fator somente varia a dois níveis tem um grave inconveniente, pois somente permite estudar relações lineares. Porém, este inconveniente fica compensado em grande medida por dois motivos. Em primeiro lugar, o pesquisador escolhe os níveis, selecionando-os suficientemente juntos para que possa proporcionar que esta relação linear seja uma boa aproximação à verdadeira forma da resposta na região de interesse. Por outro lado, estes tipos de planejamento são extremamente fáceis para combinarem-se entre si e obtermos planejamentos mais complexos.

Neste trabalho apresentamos resultados sobre a preparação, caracterização e testes catalíticos do catalisador Cu-ZnO-Al₂O₃ para a reação de oxidação parcial de etanol. Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação reversa, e caracterizados por AAS, DRX, TPR, quimissorção de N₂O e BET. Os testes catalíticos foram efetuados em um reator de leito fixo, à pressão atmosférica nas temperaturas de 523 e 573 K, utilizando relações molares oxigênio/etanol de 0,3 e 0,6. Os catalisadores demonstraram boa atividade e conversão, e os resultados indicam que o efeito da temperatura e novos valores da razão oxigênio/etanol devem ser estudados, para que produza maior seletividade a hidrogênio.

Experimental

Preparação de catalisadores

Utilizando o método de coprecipitação reversa¹⁵, foram preparados dois catalisadores tipo Cu/ZnO/Al₂O₃. Durante a preparação variaram apenas as quantidades dos cátions Cu²⁺ (39% e 45%) e Al³⁺ (8% e 2%) e mantida constante as demais condições. Os catalisadores foram identificados como: 39Cu e 45Cu, em que o Cu²⁺ e o Zn²⁺ foram coprecipitados simultaneamente e, posteriormente misturados com o terceiro cátion metálico, Al³⁺, precipitado separadamente. Após maturação e lavagem, o precipitado foi seco a 383 K por 12 horas e calcinado a 623 K, por 24 horas.

Caracterização

A composição química final dos catalisadores foi determinada mediante espectroscopia de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer 3030. A superfície específica dos sólidos foi determinada utilizando um Micromeritics ASAP- 2000A, método BET a partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K. As amostras foram degaseificadas previamente a 473 K durante ± 3 horas. Para realizar o ajuste dos resultados experimentais, sete pontos foram levantados dentro da faixa de pressões parciais entre 0,05 a 0,27. O valor de 0,162 nm² para a área da seção transversal da molécula de N₂ foi considerado para efeito de cálculos.

Em todos os experimentos, os catalisadores foram reduzidos a 623 K durante uma (01) hora, com rampa de 4 K/min e sob fluxo de 50 mL/min de 10% H₂/Ar. Nos experimentos de redução térmica programada (TPR), a massa de catalisador utilizada foi de 0,1 g e o consumo de hidrogênio foi monitorado por um detector de condutividade térmica (TCD) na faixa de temperatura de 298 – 623 K.

Foram registrados os perfis de difração de raios X dos catalisadores calcinados, aplicando a técnica de difração de pó (Debye-Scherrer). Foi utilizado um Difratômetro Seifert 3000P e uma radiação CuKα (α = 0.15406 nm) com filtro de níquel, varrendo um ângulo de Bragg (2θ) entre 5° y 75° com velocidade angular de 4 K/min. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando as fichas da American Standard for Testing Materials para compostos cristalinos puros.

Na determinação da área superficial de cobre¹⁶, utilizou-se ± 300 mg de catalisador que foram reduzidos e em seguida, baixando a temperatura até 353 K, o reator foi purgado com 30 mL/min de Argônio. A superfície foi então reoxidada com 30 mL/min de 10%N₂O/Ar durante uma (01) h. Um novo processo de redução foi realizado e, a quantidade de N₂O quimissorvido foi determinada calculando o consumo de hidrogênio. Para efeitos de

cálculo. foi considerado o coeficiente estequiométrico $Cu/N_2O = 2$ e, supondo-se que os planos cristalográficos do cobre [100], [111] y [110] estão igualmente expostos, produzindo uma área superficial média para o cobre de 0.0742 nm^2 .

Planejamento experimental e atividade catalítica

A atividade catalítica foi medida em reator tubular de leito fixo. 0,1 g de catalisador foram diluídos em 0,9 g de SiC e introduzida no reator. Após redução *in situ*, o catalisador foi testado na reação de oxidação parcial de etanol nas seguintes condições experimentais: relação $O_2/C_2H_5OH = 0,3$ e 0,6, temperatura de reação 523 e 573 K, fluxo volumétrico total, $F_T = 40 \text{ ml/min}$, velocidade espacial, $GHSV = 4500 \text{ h}^{-1}$. Reagentes e produtos foram analisados em um cromatógrafo VARIAN STAR 3400 equipado com um metanizador, usando uma coluna Hayesep N, uma Peneira Molecular 5 Å e uma capilar TBR1, e com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID).

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores: Os resultados da análise química, expresso como % de átomos de cada um dos metais, estão apresentados na Tabela 1. Estes dados indicam uma perda no teor de zinco ligeiramente inferior ao nominal nos catalisadores, enquanto que o de cobre é maior que o esperado nas amostras preparadas.

Tabela 1. Resultados da caracterização

Cat.	AAS (%)			S_{BET} (m^2/g)	$S_{\mu\text{poros}}$ (m^2/g)	S_{Cu} (m^2/g)
	Cu	Zn	Al			
45Cu	51,4	46,3	2,0	42,5	4,2	25,1
39Cu	43,3	47,3	9,4	78,1	11,0	29,8

Os valores de superfície específica, S_{BET} e área exposta de cobre, S_{Cu} , estão apresentadas na Tabela 1. O catalisador 39Cu apresenta maior área BET, porém os valores das áreas expostas de cobre não apresentam diferenças significativa com a variação do %Al. Observamos relação de correspondência - proporcional entre os resultados de S_{BET} , $S_{\mu\text{poros}}$ e S_{Cu} . Os difratogramas de raios X dos catalisadores 39Cu e 45Cu, Figura 01, apresentaram linhas de difração de ZnO, CuO, $\alpha-Al_2O_3$ e a formação do $Cu_{0,4}Al_{0,75}Zn_{1,85}O_{3,5}$, bem definidos para todas as amostras.

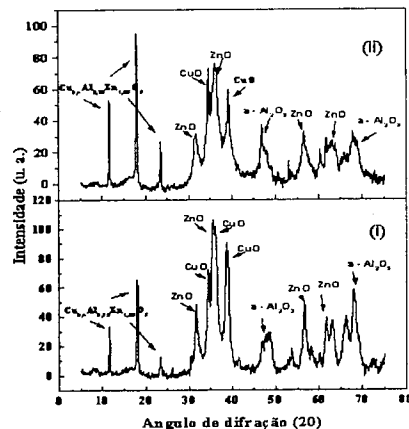


Figura 01. Difração de raios X dos catalisadores: (i), 39Cu e (ii), 45Cu.

A temperatura que se produz os pico de consumo de hidrogênio no processo TPR está relacionado com o ambiente químico que o Cu^{2+} se encontra^{16,17}. Primeiramente, uma fase amorfa de óxido de Cu^{2+} é reduzida à temperatura mais baixa, depois Cu^{2+} dissolvido em ZnO é reduzido à temperatura superior, Cu^{2+} no CuO cristalino que se reduz à máxima temperatura e por último Cu^{2+} interagindo com Al_2O_3 que se reduz a temperaturas mais elevadas^{18,19}. Estes resultados demonstram influencia do %Al refletido no TPR sobre a redutibilidade do cobre.

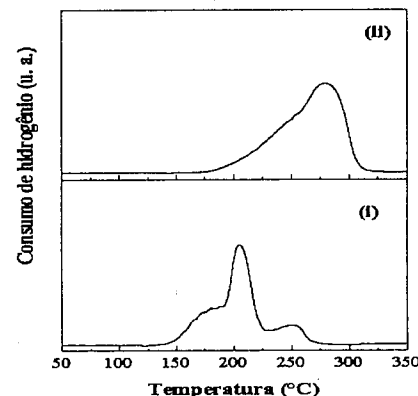


Figura 02. Redução à temperatura programada (TPR) de óxidos ternários CuO-ZnO- Al_2O_3 . (i), 39Cu e (ii), 45Cu.

Observamos na Figura 02, no perfil do 39Cu que ele se reduz a temperaturas mais baixas, e apresenta três diferentes processos de redução. Podemos atribuir uma menor energia de ativação para este processo, que deve estar relacionado a diferentes ambientes químicos em que o cobre se encontra, e consequentemente, menores energias de ligação entre o cobre e o oxigênio que participa da reação. Por outro lado, o 45Cu apresentam outro perfil de redução e com picos máximos a temperaturas mais elevadas, significando interações mais fortes entre o cobre e o suporte.

Atividade catalítica: A Tabela 02 apresenta as relações usadas para satisfazer as condições experimentais e realizar um planejamento fatorial 2³. Estão inclusos também os resultados obtidos quando monitoramos a conversão de etanol (%C) na reação de oxidação parcial de etanol, utilizando catalisadores tipo Cu/ZnO/ Al_2O_3 . O efeito principal da variável "Catalisador", Tabela 03, correspondente à média de valores da resposta a nível (+1), menos a média de valores a nível (-1) é 4,83.

Tabela 02: Algoritmo de YATES, matriz do planejamento, ordem de experimentação e resultados

Ensaio	Matriz do planejamento			%C (Médio)	
	Catalisador (1)	O_2/C_2H_5OH (2)	T (K) (3)		
1	-1	-1	-1	26,0	
2	-1	-1	+1	90,3	
3	-1	+1	+1	87,2	
4	-1	+1	-1	47,2	
5	+1	-1	-1	37,0	
6	+1	+1	+1	88,3	
7	+1	+1	-1	77,2	
Fatores	Níveis			(-)	(+)
1	Catalisador		39Cu	45Cu	
2	O_2/C_2H_5OH		0,3	0,6	
3	Temperatura (K)		523	573	

Ou seja, o efeito da mudança do 39Cu para o 45Cu, sobre a conversão de etanol aumenta em média 4,83%. Entretanto, devido ao erro experimental calculado, S^2 (Variância) = 5, consideramos que este efeito desprezível. Aplicando as mesmas considerações estatísticas, observamos que, variando a relação O_2/C_2H_5OH , obtemos um aumento de 23,9% na conversão de etanol.

Tabela 03. Intervalo de confiança aproximado para os efeitos calculados

Efeitos principais	%C	Desvio Padrão (σ)
1 (Catalisador: 39Cu e 45Cu)	4,8	1,1
2 (Relação O_2/C_2H_5OH : 0,3 e 0,6)	23,9	1,1
3 (Temperatura de reação: 523 e 573 K)	41,8	1,1
Interação entre os fatores		
12	-33,9	1,1
13	36,8	1,1
23	-33,25	1,1
Interação entre os três fatores		
123	2,23	1,1

Enquanto que, o efeito térmico sobre a conversão quando variamos a temperatura de 523 K para 573 K, aumento a conversão de 41,8%.

É fundamental ter bem assimilada a possível existência de interações de dois fatores para entender o comportamento de respostas. Da Tabela 03, à vista dos efeitos que resultaram significativos, poderemos interpretar estes resultados como sendo:

- Efeito principal da relação O_2/C_2H_5OH em diferentes temperaturas:** o comportamento catalítico observado neste estudo é diferenciado dentro dos limites reacionais estudados: A 573 K observa-se maior conversão quando se trabalha a menores razões moleculares O_2/C_2H_5OH , enquanto que, a 523 K aumentando-se o valor da relação O_2/C_2H_5OH temos maiores conversões de etanol
- Interações observadas do efeito da relação O_2/C_2H_5OH utilizando diferentes catalisadores:** trabalhando com 45Cu, observamos que aumentando a relação molar O_2/C_2H_5OH , conduzimos a reação a maiores graus de conversão de etanol. Enquanto que, sobre o comportamento do 39Cu, não foi observado efeito apreciável sobre a conversão de etanol
- Estudo dos efeitos térmicos sobre diferentes catalisadores:** A análise do efeito térmico sobre os catalisadores estudados, indica que o aumento de temperatura produz um efeito positivo, favorecendo a conversão de etanol para os catalisadores estudados.

A Figura 03 apresenta a distribuição de produtos da reação de oxidação parcial de etanol sobre os catalisadores 39Cu e 45Cu. Os resultados expressos como %Seletividade, nos informa que, os produtos detectados foram o metano, CO, CO_2 , hidrogênio e acetaldeído.

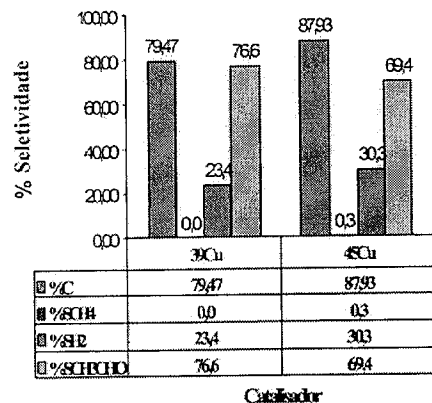


Figura 03. Oxidação Parcial de Etanol sobre catalisadores tipo Cu/ZnO/Al₂O₃, resultados de %Seletividade (573 K; O₂/C₂H₅OH = 0,6)

Nestas condições, em ambos os catalisadores a produção de acetaldeído foi de 41,6% e 31,2%, enquanto que para o hidrogênio tivemos valores de 9,0% e 6,8%, respectivamente.

Conclusões

O estudo da reação de oxidação parcial de etanol dentro dos limites estabelecidos neste trabalho nos ajuda a concluir que:

- Os catalisadores apresentam-se ativos e com boa conversão de etanol;
- O teor de alumínio não influencia de modo expressivo em aumento de área superficial de cobre;
- Baixos valores na relação O₂/C₂H₅OH (0,3 – 0,6) favorecem a formação de acetaldeído;

Agradecimentos

R. T. F. agradece o apoio recebido para realização dos experimentos no UFRJ/COPPE/PEQ/NUCAT e na

universidade de Barcelona, e também o apoio financeiro recebido da UNIT, Universidade de Barcelona e do CNPq.

Referências Bibliográficas

1. S. H. Clark; A. L. Dicks; K. Poinon; T. A. Smith; A. Swann. Catal. Today 1997, 38: 4: 411 - 423.
2. K. Kendall; D. S. Williams. Platinum Metals Rev. 1998, 42: 4: 164 - 167.
3. P. J. de Wild; M. J. F. M. Verhaak. Catal. Today 2000, 60: 1 - 2: 3 - 10.
4. J. P. Breen; J. R. Ross. Catal. Today 1999, 51: 3-4: 521-533.
5. P. J. Wild; M. J. F. M. Verhaak. Catalysis Today 2000, 60: 1 - 2: 3-10.
6. J. P. Breen; J. R. H. Ross. Catal. Today 1999, 51: 521 - 533.
7. L. E. Alejo, Tese de Doutorado, Universidad Autónoma de Madrid, 1996.
8. M. Poole; G. Towler. The Chem. Engr., (1989) 4811.
9. A. D. Aquino; M. J. Mendes; M. T. Rodrigues. In Anais do XI Simp. Iberoam. Catal., Mexico, 1988, 665.
10. E. A. Urquieta; G. G. Della Nina. In anais do XI Simp. Iberoam. Catal., Mexico, 1988, 639.
11. N. Pellucchi; E. G. Cerrella; S. Duhaldes; M. A. Laborde; R. Tejeda. In anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, Rio de Janeiro, 1995, 34.
12. G. C. Luengo; G. Campi; M. O. Cencig; C. Steckelberg; M. A. Laborde. Int. Journal Hydrogen Energy 1992, 17: 677.
13. L. J. Lakshmi; E. C. Alyea. Catalysis Letter 1999, 59: 1: 73-77.
14. J. N. Armor. Appl. Catal. A: General 1999, 176: 2: 159 - 176.
15. R. T. Figueiredo, Dissertação Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1991.
16. Y. Okamoto; Y. Konishi; K. Fukino, T. Imanaka; S. Teranishi, In anais do Int. Congress on Catalysis, Berlin 1984, V-159.
17. M. G. Kalchev; A. A. Andreev; N. S. Zotov. Kinetics and Catalysis 1995, 6: 36: 821.
18. T. A. Osinga; B. G. Linsen; W. P. van Beek. J. Catal. 1967, 7: 277.
19. J. W. Evans; M. S. Wainwright; A. J. Bridgewater; D. J. Young. Appl. Catal. 1983, 7: 75.



Combustão Catalítica do Metano sobre Pd/Sn/La/Al₂O₃: Avaliação da Estabilidade Térmica

Marco André Fraga¹, Françoise Villain² e Lucía Gorenstin Appel^{1,*}

¹ Instituto Nacional de Tecnologia - Laboratório de Catálise, Av. Venezuela 82/sala503, CEP 20081-310, Centro, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

appel@uol.com.br

² Université de Paris VI, Paris, França

Resumo - Abstract

A estabilidade de suportes e catalisadores à base de Pd, Sn e La para a combustão do metano foi estudada. Diferentes catalisadores foram preparados por impregnação a seco a partir de uma γ -Al₂O₃ de alta área superficial. Os sistemas foram caracterizados por ATD, DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do IV, quimissorção de hidrogênio e termodecomposição do PdO. A adição de Sn ou La à alumina aumenta sua estabilidade térmica, sendo os efeitos causados pela associação dos dois cátions ainda mais significativos. Os compostos de Sn e La diminuem a dispersão metálica e conferem maior estabilidade à fase PdO.

The stability of supports and catalysts based on Pd, Sn and La for methane combustion was studied. Different catalysts were prepared by wetness impregnation on a high surface γ -Al₂O₃. The systems were characterized by DTA, XRD, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, hydrogen chemisorption and PdO thermodecomposition. The addition of Sn or La to alumina increases its thermal stability. The effect brought about by the addition of both Sn and La is even more pronounced. The Sn and La compounds decrease the metal dispersion and allow PdO stability.

Introdução

Os combustores catalíticos operam de modo geral em condições adiabáticas, com misturas pobres, ou seja, com excesso de O₂. O suprimento de ar é realizado por compressores onde se emprega altas vazões (>100kg/m²s). De modo geral, a mistura reagente é admitida no sistema em temperaturas relativamente baixas, em torno de 300°C. No entanto, como a reação em questão é adiabática, ela pode atingir temperaturas de até 1400°C. Essas características indicam que os catalisadores devem ser bastante ativos para garantir a ignição a baixas temperaturas e resistentes do ponto de vista térmico para operar a altas temperaturas¹.

Muitos trabalhos têm sido realizados nessa área, nos quais sistemas à base de PdO têm se destacado como os mais ativos para a reação de oxidação do metano². Alguns estudos vêm sendo realizados visando avaliar o efeito do suporte no comportamento do sistema PdO. Nesse contexto, deve-se destacar o trabalho de Sekizawa e col.³ que estabeleceram a seguinte ordem de atividade global para suportes de PdO: SnO₂ > ZrO₂ > Al₂O₃ > Ca₂O₃ > In₂O₃.

> TiO₂ > SiO₂ > Y₂O₃ > Nb₂O₅. Os catalisadores suportados em SnO₂ e ZrO₂ apresentaram um comportamento bastante semelhante em torno de 300°C, no entanto, na faixa de 400°C o SnO₂ se destaca como mais ativo.

Em estudo recente publicado por Sekizawa e col.⁴ o sistema Pd/SnO₂ foi estudado mais detalhadamente. Eles observaram que a atividade do catalisador é fortemente afetada pelo procedimento de preparação, essencialmente o precursor de paládio e o tratamento térmico aplicado ao suporte SnO₂. Os autores verificaram ainda uma forte interação entre Pd e SnO₂, que atribuíram ser responsável pela estabilização da fase PdO. Vale salientar que a maioria dos catalisadores avaliados apresentaram baixa área específica. Grass e Lintz⁵, estudando Pt/SnO₂, mostraram também que esse óxido apresenta baixa estabilidade térmica.

Nesse contexto, o objetivo desse estudo é gerar informações que possibilitem o desenvolvimento de sistemas Pd/SnO₂ estáveis do ponto de vista térmico e com alta área de SnO₂. Especificamente, este trabalho visa avaliar a estabilidade térmica de sistemas Pd/Sn/La/Al₂O₃,

ou seja, das espécies PdO e da alumina na presença de La e Sn.

Experimental

Preparação

Uma γ -alumina calcinada a 550 °C por 3 h foi utilizada como material de partida na obtenção dos catalisadores apresentados neste trabalho. Posteriormente, dois outros suportes, nomeadamente Sn/Al₂O₃ e La/Al₂O₃, foram preparados por impregnação a seco a partir de soluções aquosas de La(NO₃)₃ e SnCl₄ em concentrações adequadas para obter-se uma composição nominal de 9 e 8% respectivamente. Após impregnação, os sólidos foram secados em estufa a 110 °C por uma noite e calcinados a 500 °C por 12 h, no caso das amostras contendo La, e por 5 h para as amostras à base de Sn. Um quarto suporte, Sn/La/Al₂O₃, com a mesma composição nominal, foi obtido pela impregnação sucessiva do La e depois do Sn. Após cada etapa de impregnação o sólido foi secado e calcinado nas mesmas condições descritas anteriormente.

Os catalisadores contendo 1% de Pd foram preparados sobre os quatro suportes empregando-se também o método de impregnação a seco. Pd(NO₃)₂ foi utilizado como precursor metálico e as amostras foram calcinadas a 500 °C (10 °C/min) por 5 h sob fluxo de ar (50 ml/min).

Envelhecimento

As amostras, tanto os suportes quanto os catalisadores, foram submetidas a um envelhecimento hidrotérmico a fim de simular as condições a que os catalisadores de combustão são expostos. Para isso, os materiais foram mantidos a 1000 °C por 5 h sob fluxo de ar com 20% vol. de vapor de água.

Caracterização

Análise Química – A composição real dos catalisadores foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X. As amostras, na forma de pastilhas, foram analisadas em equipamento Phillips PW2400 a 50 kV e 50 mA.

Análise Textural – A área específica foi determinada pelo método de BET empregando-se um equipamento Micromeritics ASAP 2000. As amostras foram previamente tratadas a 150 °C sob vácuo por 30 min.

Análise Térmica Diferencial – A estabilidade térmica dos suportes foi avaliada até a temperatura de 1300 °C (10 °C/min) sob fluxo de ar (40 ml/min) em uma termobalança Rigaku TG8110.

Difração de Raios-X – As fases presentes nos suportes antes e após envelhecimento foram determinadas pelo método do pó em um difratômetro Philips PW3710. As condições de operação foram as seguintes: radiação do cobre (Cu α =1,5450 Å), 30 kV, 40 mA, velocidade de

varredura de 0,02°/passo e 2,5 s/passos, entre 10 e 80°. Os suportes foram analisados sem nenhum tratamento prévio.

Espectroscopia Raman – A identificação das espécies presentes foi feita em um espectrômetro Jobin-Yvon U1000 com duplo monocromador equipado com um fotomultiplicador RCA C31034 (AsGa fotocátodo). A fonte utilizada foi Laser de argônio com comprimento de onda de excitação de 514,5 nm e fenda de 300 μ m. Foi utilizado um filtro de forma a eliminar as raia de plasma do laser. Foi empregada uma potência de 100 mW sobre as amostras. O espectro foi obtido entre 200 e 1400 cm⁻¹, com passo de 1 cm⁻¹ e tempo de contagem de 1 s por ponto. As amostras foram analisadas na forma de pó, sendo inicialmente trituradas e comprimidas em um porta amostra giratório empregando a velocidade de 10 rps.

Espectroscopia na região do Infravermelho – A adsorção de CO₂ sobre os suportes foi usada para determinar o grau de cobertura da γ -Al₂O₃ pelas espécies de Sn. As amostras foram analisadas na forma de pastilha constituídas de misturas físicas entre o suporte e α -Al₂O₃ (1:1). Inicialmente, o material foi secado a 150 °C por 30 min em alto vácuo, tratamento térmico a 400 °C por 1 h com pulsos de ar a cada 5 min seguidos de vácuo primário e finalmente mantidas por 1 h em alto vácuo. Posteriormente, 10 torr de CO₂ foram admitidos na célula à temperatura ambiente por 1 h. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente em um espectrofotômetro Nicolet Magna 560.

Quimissorção de Hidrogênio – A dispersão dos catalisadores foi determinada pela quimissorção de H₂ a 70 °C em um aparelho Micromeritics ASAP 2000C. Previamente os catalisadores foram reduzidos a 300 °C por 1 h.

Termodecomposição – Para a avaliação da faixa de temperaturas de decomposição do PdO os catalisadores sintetizados foram tratados com H₂ puro até 600 °C e reoxidados a essa temperatura sob fluxo de 2% O₂/He por 1 h. A temperatura do forno foi então elevada a uma taxa de 10 °C/min até 1000 °C. As faixas de temperatura relativas a decomposição foram avaliadas através da evolução de sinais relativos ao oxigênio (m/z=32) monitorados por um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers QMS 200.

Resultados

Suportes

A Figura 1 mostra os termogramas dos suportes usados neste trabalho. O perfil referente a γ -Al₂O₃ apresenta um pico exotérmico a 1210 °C que é característico da formação da fase α -Al₂O₃. Após a impregnação com La e/ou Sn essa transformação de fase não é mais observada, indicando que esses cátions postergam essa transição. Esse fenômeno é bem descrito na literatura para o caso da adição de La⁶⁷.

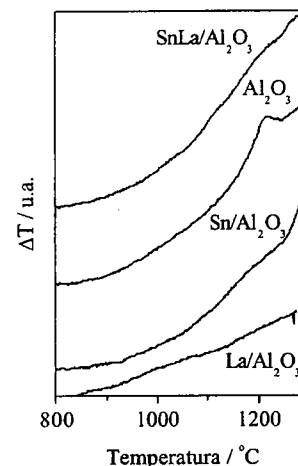


Figura 1. Análise térmica diferencial dos suportes.

O efeito de estabilização da alumina pode também ser observado pela variação percentual da área específica das amostras após o envelhecimento a 1000 °C por 5 h na presença de água (Tabela I).

Tabela I. Composição real, área específica dos suportes antes (S1) e após envelhecimento (S2) e variação percentual da área específica (Δ).

Amostras	La ₂ O ₃ (%)	SnO ₂ (%)	S1 (m ² /g)	S2 (m ² /g)	Δ (%)
Al ₂ O ₃	-	-	238	84	65
La/Al ₂ O ₃	9,00	-	213	103	52
Sn/Al ₂ O ₃	-	8,09	203	94	54
Sn/La/Al ₂ O ₃	7,54	7,85	188	103	45

Apesar da presença de La e Sn nos teores utilizados diminuírem a área específica da γ -Al₂O₃ inicial, pode-se notar que esses cátions proporcionam uma menor perda percentual de área após exposição a alta temperatura. A diminuição do valor dessa propriedade indica a modificação textural que precede a transição à fase α .

O efeito estabilizador do Sn parece ser tão significativo quanto o do La, sendo a associação desses dois cátions bastante satisfatória.

Através de difração de raios-X (DRX) verificou-se que a alumina inicial apresenta uma estrutura correspondente a

fase γ , não sendo afetada pela adição de La. Nas amostras contendo Sn, no entanto, pôde-se identificar ainda as raia de difração relativas a SnO₂, sendo estas mais evidentes na presença de La (Sn/La/Al₂O₃). Considerando o cálculo de tamanho de cristais segundo a equação de Scherrer, verificou-se que os cristais de óxido de estanho apresentam, praticamente, o mesmo tamanho em ambas as amostras (d = 41 nm para Sn/Al₂O₃ e 38 nm para Sn/La/Al₂O₃).

No caso das amostras envelhecidas, o difratograma da γ -Al₂O₃ apresentou raia características da fase α mas também de outras fases de transição, nomeadamente δ e θ -Al₂O₃.

A estabilização da alumina foi novamente observada nos difratogramas das amostras contendo compostos de La e Sn. Em ambos os casos observou-se a predominância da fase γ com pequenas quantidades da fase δ -Al₂O₃. Por outro lado, o SnO₂ parece ser afetado de forma diferente durante a exposição a alta temperatura. Observou-se uma diminuição do tamanho dos cristais desse óxido quando depositado diretamente sobre a alumina (41 para 25 nm). Entretanto, nenhuma modificação foi detectada na presença de La.

Deve-se ressaltar ainda que não foi observada nenhuma fase cristalina relativa a compostos de La nos suportes antes e nem mesmo depois do envelhecimento. Entretanto, por análises de espectroscopia Raman foi possível detectar a presença de La₂(CO₃)₂ através da identificação de uma banda a 1060 cm⁻¹. Essas espécies não foram observadas nas amostras contendo Sn.

A adsorção de CO₂ em alumina leva a formação de espécies do tipo carboxilatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos. Essa última espécie é formada pela adsorção de CO₂ nas hidroxilas superficiais básicas do óxido e tem sido usada para monitorar o recobrimento de alumina por espécies oxidadas⁸. Dessa forma, a observação de espécies hidrogenocarbonato foi usada neste trabalho para determinar o grau de cobertura da γ -Al₂O₃ pelo SnO₂. Ensaio preliminares mostraram que esse óxido não interage com o CO₂.

A Figura II mostra os espectros de adsorção de CO₂ a 25 °C sobre os quatro suportes preparados.

O espectro da γ -Al₂O₃ apresenta bandas de absorção em 1660, 1470 e 1230 cm⁻¹ referentes a espécies hidrogenocarbonato, e em 1610, 1440 e 1340 cm⁻¹ relacionadas à formação de carbonatos⁸. Essas mesmas espécies estão também presentes no suporte La/Al₂O₃ sendo menos intensas nas amostras contendo Sn.

Devido a facilidade de discriminação da banda em 1230 cm⁻¹ correspondente a hidrogenocarbonatos, ela tem sido utilizada para a determinação do grau de recobrimento da alumina⁸. Assim, a não formação dessas espécies no caso do suporte Sn/La/Al₂O₃ indica um total recobrimento da superfície da alumina. No caso da amostra Sn/Al₂O₃, o grau de recobrimento foi determinado com base no método descrito por Fréty e col.⁸. Através da

normalização da densidade óptica da banda em 1230cm^{-1} pela massa da amostra, e sua correlação direta com a área específica, pode-se determinar a área de alumina livre e, conseqüentemente, o grau de recobrimento do material. Para o suporte em questão, tendo como base o espectro da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode-se estimar um grau de recobrimento de 93%.

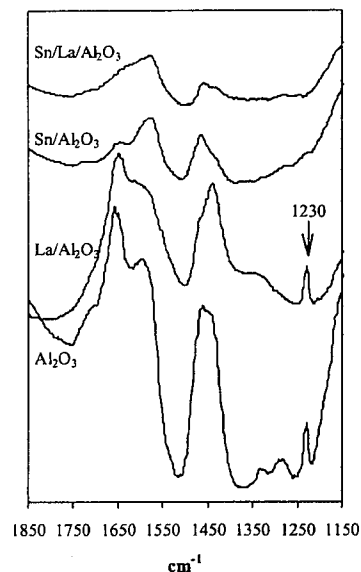


Figura II. Espectros de adsorção de CO_2 a 25°C .

Catalisadores

O teor real de paládio e a dispersão metálica dos catalisadores antes e depois do envelhecimento são apresentados na Tabela II. Deve-se ressaltar que não houve alterações na composição real dos catalisadores após o tratamento hidrotérmico.

A dopagem da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com La afeta diretamente a morfologia dos catalisadores, ocasionando uma queda de cerca de 50% na dispersão. Efeitos mais drásticos são observados nas amostras contendo Sn. Essa influência negativa do Sn parece predominar na amostra contendo La.

O tratamento térmico a 1000°C afeta fortemente a dispersão do paládio. Entretanto, um comportamento semelhante às amostras não envelhecidas é observado se tomarmos agora o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após envelhecimento como referência.

Tabela II. Teor de Pd e dispersão dos catalisadores antes (D1) e após envelhecimento (D2)

Amostras	Pd (%)	D1 (%)	D2 (%)
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,75	38	13
$\text{Pd}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,80	19	5
$\text{Pd}/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,83	8	2
$\text{Pd}/\text{Sn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,89	8	3

A caracterização do Pd foi realizada por espectroscopia Raman uma vez que, devido ao pequeno tamanho de partículas, não foi possível sua detecção por difração de raios-X.

Em todos os espectros observou-se uma banda em 650cm^{-1} que é característica de PdO mássico cristalino^{9,10}. Nos espectros correspondentes aos catalisadores contendo Sn observou-se também uma banda em 632cm^{-1} relativa à fase SnO_2 . Nessas amostras não foi observada a ocorrência de picos referentes a compostos de La.

Após o envelhecimento a presença das raia da fase PdO mostraram-se ainda mais intensas, sendo possível detectar as bandas mais fracas em 276, 340, 445, 722, 930 e 1047cm^{-1} , todas características de PdO cristalino. Nesse caso não foi possível a distinção da banda referente a SnO_2 .

A Figura III mostra os perfis de decomposição do PdO dos catalisadores após redução em hidrogênio puro e subsequente reoxidação. De uma forma geral, todas as amostras apresentam picos em temperaturas abaixo de 800°C em concordância com o trabalho de Sekizawa e col.⁴. Temperaturas mais elevadas têm também sido registradas na literatura para a decomposição do PdO¹¹. Essas diferenças estão diretamente relacionadas às condições de análise utilizadas, uma vez que na ausência de oxigênio na atmosfera na qual ocorre a decomposição, o equilíbrio $\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + 1/2\text{O}_2$ é deslocado no sentido da formação de Pd⁰, diminuindo a temperatura de ocorrência dessa redução.

O catalisador suportado diretamente em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta o principal pico a 660°C , sendo essa desorção geralmente atribuída à dissociação de PdO mássico⁴. É possível ainda a detecção de um pequeno pico pouco definido em torno de 730°C .

Os perfis de decomposição são influenciados pela natureza dos suportes, como se observa para as amostras contendo La ou Sn. De uma forma geral, as espécies PdO presentes nesses sistemas são mais estáveis, isto é, sua decomposição é dificultada sendo registradas em temperaturas mais elevadas.

O catalisador contendo somente Sn revela um comportamento distinto, sendo que o pico máximo de liberação de O_2 deve estar acima de 850°C .

É interessante notar ainda que no catalisador $\text{Pd}/\text{Sn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a presença do La parece decisiva no seu comportamento frente a estabilidade do PdO.

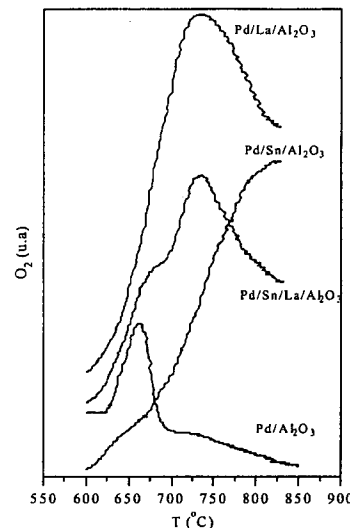


Figura III. Perfis de decomposição do PdO.

Discussão

Suportes

Dentre os diversos mecanismos propostos para a transformação de fases de aluminas o mais aceito baseia-se na reação entre vacâncias catiônicas, intrínsecas à estrutura das aluminas de transição, e as aniônicas, criadas durante o processo de desidroxilação^{6,7}. Assim, a ocupação das vacâncias estruturais por outros íons seria responsável pela estabilização térmica desses materiais. Esse mecanismo é corretamente aceito quando da utilização de íons La^{3+} e tem sido amplamente descrito na literatura^{6,7}. No que diz respeito ao efeito de íons Sn^{4+} , porém, pouco tem sido estudado. Johnson¹², entretanto, relata que a taxa de perda de área específica diminui ao utilizar estanho como dopante. Com efeito, os dados apresentados neste trabalho estão de acordo com essa observação. O mecanismo pelo qual esse íon age é ainda uma questão em aberto. Por analogia, poderia-se sugerir a

ocupação das vacâncias estruturais da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelos íons Sn^{4+} em virtude da equivalência dos raios iônicos do La^{3+} e Sn^{4+} . Todavia, a observação de espécies $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ nos suportes indica a utilização de um excesso de La na formulação e, conseqüentemente, a ocupação das vacâncias catiônicas necessárias ao processo de estabilização.

Por outro lado, deve-se considerar que o teor de SnO_2 empregado neste trabalho (8%) é bastante elevado, tendo sido possível identificar a formação da fase cristalina desse óxido por difração de raios-X. Além disso, os espectros de infravermelho de CO_2 adsorvido revelaram que esse teor foi suficiente para formar uma monocamada de óxido de estanho sobre a alumina. Assim sendo, deve-se considerar ainda o efeito inibidor causado pelo recobrimento das hidroxilas superficiais da alumina no processo de estabilização^{12,14}. Esse efeito seria decorrente da diminuição na formação de vacâncias aniônicas geradas pela eliminação de água a partir de hidroxilas superficiais adjacentes.

No caso da introdução tanto de íons La^{3+} quanto Sn^{4+} a estabilização da alumina é mais significativa (Tabela I). Tal efeito deve advir do bloqueio das hidroxilas pelo SnO_2 , conforme já sugerido.

A diferença observada no tamanho dos cristais desse óxido após o envelhecimento hidrotérmico deve também ser analisada. Chojnacki e Schmidt¹³ verificaram a mobilidade do SnO_2 sobre sílica após longos tratamentos em atmosfera oxidante em temperaturas da ordem de 600°C em catalisadores bimetalicos. Essa mobilidade é atribuída à baixa energia livre superficial desse sistema e à baixa temperatura de Taummann do SnO_2 . Essas propriedades justificariam a redução observada no tamanho das partículas de SnO_2 quando expostas às condições do envelhecimento. O suporte contendo La, no entanto, não segue esse padrão. A adição do lantanídeo parece diminuir a interação com o suporte dificultando a estabilização dos pequenos cristais desse óxido.

Catalisadores

Os resultados apresentados neste trabalho permitem verificar que a natureza do suporte influencia diretamente a estabilidade da fase PdO. Enquanto que o catalisador suportado em alumina corresponde ao comportamento típico de um PdO mássico⁴, a adição de La retarda sua redução em cerca de 70°C . Esse desvio é coerente com os resultados publicados por Kenelly e Farrauto¹¹ que apresentam comportamentos distintos de decomposição do PdO em função da adição de diferentes lantanídeos.

Os efeitos causados pelo uso do SnO_2 como suporte foram também recentemente relatados por Sekizawa e col.⁴. Esses pesquisadores mostraram também que a redução da fase PdO estava diretamente relacionada a interações com o suporte. Assim, a aplicação de diferentes tratamentos térmicos ao SnO_2 conduziu a diferentes perfis de

decomposição. Entretanto, esses resultados são referentes a sistemas suportados em SnO₂ mássico de baixa área superficial (< 10 m²/g).

Para os catalisadores apresentados neste trabalho, tendo em vista a detecção de SnO₂ sobre a alumina e o elevado grau de recobrimento atingido, deve-se esperar que esses sistemas atuem, em parte, como sistemas Pd/SnO₂ semelhantes àqueles estudados por Sekizawa e col.⁴, à exceção, é claro, da área específica ser mais elevada. Com efeito, verificou-se que esse óxido promove uma maior estabilidade do PdO, cuja temperatura de decomposição é maior que 850 °C, sendo ainda mais significativa que a relatada pelo grupo japonês⁴ (entre 650 e 750 °C). Essas diferenças devem estar relacionadas aos tratamentos aos quais os catalisadores foram submetidos antes da análise.

O catalisador Pd/Sn/Al₂O₃, todavia, apresentou um perfil bastante distinto. Nesse caso, não se pode descartar a possibilidade da formação de ligas metálicas Pd-Sn durante a etapa de redução, conforme já evidenciado na literatura por outros autores¹⁵. Durante a oxidação, e considerando também a mobilidade do SnO₂ verificada inicialmente, pode ocorrer um recobrimento total ou parcial das partículas de paládio à semelhança de outros catalisadores bimetalícos conforme mostrados por Chojnacki e Schmidt¹³. Assim, o perfil de decomposição dessa amostra estaria comprometido no sentido de haver influência do efeito da difusão do oxigênio pelas espécies oxidadas. Esse comportamento seria fortemente alterado quando na presença de La. De fato, tais diferenças foram também observadas inicialmente com os suportes pelas análises de DRX. O La parece diminuir a interação do SnO₂ com a alumina dificultando a estabilização dos pequenos cristais, o que evitaria o recobrimento do PdO. A semelhança dos perfis de TPD entre os catalisadores Pd/Sn/La/Al₂O₃ e Pd/La/Al₂O₃, apresentados na Figura III, vem de encontro a esse modelo.

Conclusões

A adição de La ou Sn à alumina aumenta sua estabilidade térmica, sendo os efeitos causados pela sua associação ainda mais significativos. Os compostos de Sn e La diminuem a dispersão metálica e conferem maior estabilidade à fase PdO.

Agradecimentos

Ao Eng. Ricardo Aderne, à Leila Merat e ao NUCAT pelas análises de ATD e de quimissorção de H₂; ao Capitão Fábio Cano e ao Instituto Militar de Engenharia pelas medidas de área específica; ao Dr José Luiz Zotin, a Dra. Ana Carlota dos Santos e ao CENPES pelo apoio no preparo dos catalisadores.

Os autores MAF e LGA agradecem ainda o apoio financeiro da ANP/CTPETRO1.

Referências Bibliográficas

1. G. Groppi, C. Cristiani, L. Lietti, C. Ramella, M. Valentini, P. Forzatti, *Catal. Today* **1999**, *50*, 99.
2. Y.H. Chin e D.E. Resasco in *Catalysis*, J.J. Spivey, Ed., The Royal Society of Chemistry, **1999**, Vol. 14, 3.
3. Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., Eguchi, K., *Catal. Today* **2000**, *59*, 69.
4. Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., Eguchi, K., *Appl. Catal. A* **2000**, *200*, 211.
5. K. Grass, H.G. Lintz, in *Preparation of Catalysts VI*, G. Poncelet, Ed., Elsevier, **1995**, 1111.
6. P. Burtin, J.P. Brunelle, M.Pijolat, M. Soustelle, *Appl. Catal.* **1987**, *34*, 225.
7. P. Burtin, J.P. Brunelle, M.Pijolat, M. Soustelle, *Appl. Catal.* **1987**, *34*, 239.
8. R. Fréty, P.J. Levy, V. Perrichon, V. Pitchon, M. Primet, E. Rogemond, N. Essayem, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis, in *Third Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control*, CAPOC III, 1999, vol.2, 265.
9. W.H. Weber, R.J. Baird, G.W. Graham, *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *19*, 239.
10. J.R. McBride, K.C. Haas, W.H. Weber, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 5016.
11. T. Kenelly, R.J. Farrauto, US Patent 5 216 875, 1993.
12. M.F.L. Johnson, *J. Catal.* **1990**, *123*, 245.
13. T.P. Chojnacki, L.D. Schmidt, *J. Catal.* **1991**, *129*, 473.
14. B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, *J. Catal.* **1991**, *127*, 595.
15. E.A. Sales, J. Jove, M.J. Mendes, F. Bozon-Verduraz, *J. Catal.* **2000**, *195*, 88.



Atividade e Seletividade de Catalisadores de Pt e Pd Suportados em Zeólita Y na Hidrogenação da Tetralina

Araldo C. Faro Jr.¹; Carla C. Augusto¹; José L. Zotin²

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Ilha do Fundão, CT, Bl. A, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 21949-900, Brasil
e-mail: farojr@iq.ufrj.br

²Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

³PETROBRAS / CENPES, Tecnologias de Hidrorefino e Processos Especiais

Resumo - Abstract

O trabalho investigou os efeitos da acidez do suporte e da composição da fase metálica sobre a atividade catalítica e a seletividade de catalisadores à base de Pt e Pd, suportados em zeólita Y desaluminizada (SAR de 22,6), em relação à hidrogenação da tetralina. Foram preparados catalisadores monometalícos de Pt e Pd e bimetalícos com diferentes razões Pd/Pt, e um catalisador de Pt contendo K. Os testes de atividade catalítica foram realizados em reator batelada, sob pressão de 70 bar e temperatura de 523K. A adição de K ao catalisador de Pt provocou diminuição na acidez do suporte e na atividade catalítica. A não-linearidade do padrão de atividade dos catalisadores bimetalícos em função da composição da fase metálica mostrou que existe interação entre os metais. A variação na seletividade dos isômeros trans e cis-decalina indicou a existência de alterações eletrônicas na fase ativa dos catalisadores bimetalícos. A seletividade em relação às decalinas não foi alterada com a adição de K ao catalisador de Pt. Resultados de seletividade e atividade indicam que deve haver uma força ótima de adsorção dos intermediários da reação, a qual maximize a atividade catalítica.

This work investigated the effects of the support acidity and the metallic phase composition on the catalytic activity and the selectivity of Pt-Pd catalysts supported on dealuminated Y zeolites (SAR 22.6), in the hydrogenation of tetralin. Monometallic Pd and Pt catalysts, bimetallic catalysts with different Pd/Pt ratios and a Pt catalyst containing K were prepared. The catalytic activity tests were performed in a batch reactor, under a pressure of 70 bar and temperature of 523K. The addition of K on the Pt catalyst resulted on a decrease in the support acidity and in the catalytic activity. The non-linearity of the pattern of catalytic activity as a function of the metallic phase composition showed that there is interaction between the metals Pd and Pt. The selectivity variation for the trans and cis-decalin isomers indicated the existence of electronic modifications on the metallic phase of the bimetallic catalysts. The selectivity with respect to the decalins was not modified with the addition of K on the Pt catalyst. The results for the selectivity and activity show that there is an optimum bonding strength between the catalytic sites and the intermediate of the reaction, which maximizes the catalytic activity.

Introdução

Catalisadores à base de Pd e Pt suportados em zeólitas vêm sendo muito estudados com a finalidade de serem utilizados em processos de Hidrodesaromatização (HDA) profunda de frações do petróleo. O interesse por este tipo de catalisadores está no fato de que eles apresentam uma grande atividade de hidrogenação de aromáticos com boa tolerância a compostos sulfurados [1,2,3]. Esta tolerância é comumente atribuída à eletro-deficiência apresentada pelas partículas metálicas quando suportadas em zeólitas,

devido à alta dispersão da fase metálica e à transferência de elétrons do metal para o suporte ácido[4].

Vários estudos vêm sendo realizados a fim de avaliar a atividade e a tolerância a venenos deste tipo de catalisador em reações de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos. A estrutura eletrônica dos "clusters" metálicos Pd-Pt suportados em zeólitas vem sendo bastante discutida [5,6], porém pouco se conhece sobre o efeito da composição da fase metálica sobre a seletividade deste catalisadores.

Pelo fato de ser o intermediário na hidrogenação do naftaleno (composto representativo da carga dos processos de Hidrotreatamento), correspondendo à etapa controladora desta reação, a hidrogenação da tetralina é escolhida como modelo em vários estudos sobre HDA [3,4,6]. Esta reação fornece, como produtos, as cis- e trans-decalinas, sendo que o produto cineticamente favorável é a cis-decalina, enquanto que o isômero trans é favorecido termodinamicamente [7]. SCHMITZ et al. [8] utilizaram catalisadores de Pt e Pd suportados em zeólitas para estudar a influência da acidez do suporte e do tipo de metal sobre a seletividade aos isômeros cis/trans-decalinas, na reação de hidrogenação do naftaleno.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da atividade e da seletividade cis/trans-decalina na reação de hidrogenação da tetralina, de catalisadores Pd-Pt, com diferentes composições de fase metálica, suportados em zeólita Y desaluminizada. Serão estudados, também, catalisadores monometálicos de Pd e Pt e um catalisador de Pt contendo potássio (adicionado para variar a acidez do suporte), suportados na mesma zeólita. Juntamente com os catalisadores preparados no trabalho, também foi submetido aos testes catalíticos um catalisador à base de Pd-Pt suportado em zeólita Y, fornecido pelo CENPES/PETROBRAS, utilizado como um padrão de referência em outros estudos.

Sabendo-se que a seletividade cis/trans na hidrogenação de compostos cíclicos insaturados pode ser considerada como um diagnóstico para a ocorrência de efeitos eletrônicos no catalisador [7], pretende-se focar o efeito da variação composição da fase metálica em relação às propriedades eletrônicas dos catalisadores bimetalicos de Pd-Pt.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Uma zeólita Y desaluminizada, com relação sílica-alumina (SAR) de 22,6, foi utilizada como suporte em todos os catalisadores preparados. Esta zeólita foi submetida a uma troca-iônica com solução de cloreto de amônio, visando a diminuição do teor de sódio residual presente em sua rede cristalina. Após esta etapa, a zeólita foi lavada, até ausência de cloreto nas águas de lavagem, e então secada a 393K por uma noite. O suporte foi então submetido às etapas de troca-iônica com os sais de paládio e platina. As trocas-iônicas foram realizadas à temperatura ambiente, por 24 h, utilizando soluções de cloreto de tetraminopaládio (II) monohidratado e nitrato de tetraminoplatina (II) (no caso dos catalisadores bimetalicos) ou cloreto de tetraminoplatina (II) (no caso do catalisador monometálico de Pt). Em todas as preparações, a razão de 20 cm³ de solução por grama de suporte foi utilizada e a concentração total de metal na solução era mantida fixa, de forma a fornecer um teor nominal total de 8

x 10⁵ mol de metal por grama de catalisador, caso o rendimento da troca fosse de 100%. Na preparação dos catalisadores bimetalicos, eram utilizadas soluções mistas dos sais de Pt e Pd e as concentrações de cada sal na solução eram variadas de forma a obter-se catalisadores com diferentes razões Pd/Pt (teores nominais de 25, 50 e 75% de Pd). Após a troca, as amostras eram filtradas, lavadas até ausência de cloreto e secadas a 393K. A zeólita trocada com os metais era calcinada sob fluxo de 300cm³ de ar sintético seco a 723K por 4h e reduzida a esta mesma temperatura, por 6h, sob fluxo de 300cm³ de H₂. Um catalisador contendo potássio foi preparado através da troca-iônica do catalisador monometálico de Pt (calcinado e reduzido) com uma solução 1,2 x 10⁻² g/cm³ de cloreto de potássio. O precursor obtido foi então novamente calcinado e reduzido seguindo as mesmas condições descritas anteriormente.

Caracterização dos Catalisadores

Os teores de paládio, platina e potássio nos catalisadores, foram determinados através de análises de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A cristalinidade e o parâmetro de célula unitária foram determinados por difração de raios-X. Análises das isothermas de adsorção de N₂, na temperatura do N₂ líquido foram utilizadas no cálculo da área específica e do volume de poros dos catalisadores, através do método t-plot [9].

A dispersão da fase metálica foi estimada pela capacidade de adsorção de CO, medida através do método volumétrico. As amostras foram pré-tratadas a 573K por 1 h, sob fluxo de He e reduzidas, sob fluxo de H₂, a esta mesma temperatura por 2 h. Após evacuação sob fluxo de He, as isothermas de adsorção foram medidas a 373K. Para cada amostra, duas isothermas foram obtidas na faixa de 90 a 210 torr. A quantidade de CO quimicamente adsorvido foi calculada pela diferença entre as duas isothermas. No cálculo da dispersão, foi admitido que a estequiometria de adsorção de CO, tanto para os catalisadores monometálicos, como para os bimetalicos seria de uma molécula de CO por átomo de metal [4, 10].

Os catalisadores de Pt monometálico (Pt/Y) e de Pt contendo potássio (PtK/Y) foram submetidos a análises de termodessorção programada (TPD) de amônia, a fim de caracterizar a quantidade e a força dos sítios ácidos presentes nestes catalisadores. As análises foram realizadas em equipamento convencional através de medidas de detecção de condutividade térmica. As amostras foram pré-tratadas "in situ", sob fluxo de He, a 773K por 1h. Após resfriamento a 448K, pulsos de amônia foram injetados até a saturação da amostra ser atingida. A desorção foi realizada sob fluxo de 50cm³ de He, na faixa de temperatura de 448K até 773K, com uma taxa de aquecimento de 10K/min. A quantidade de amônia quimissorvida foi estimada pela comparação das áreas do

pico de desorção com a média das áreas de pulsos de calibração.

Avaliação Catalítica

Como teste de atividade dos catalisadores, foi escolhida a reação de hidrogenação da tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), utilizando n-hexadecano como solvente. Os testes foram realizados em um reator batelada de alta pressão (reator Parr) com capacidade de 250 cm³, acoplado a um transdutor de pressão. A unidade reacional encontra-se detalhadamente descrita em [11]. A carga reacional era constituída por 30 cm³ de tetralina e 70 cm³ de n-hexadecano. Cerca de 100mg de catalisador, sob a forma de pó (74 - 88 µm), eram colocados no interior do reator e tratados, sob fluxo de H₂, à temperatura de 573K e pressão de, aproximadamente, 14 bar. A taxa de aquecimento era de 5K/min e o sistema permanecia a 573K por 2h. Após esta etapa de redução, esperava-se o reator resfriar até a temperatura de 523K e introduzia-se o solvente (n-hexadecano) no reator. Esperava-se, então, por cerca de 1h, mantendo a suspensão do solvente/catalisador sob agitação, até que a temperatura do sistema novamente estabilizasse em 523K e adicionava-se a tetralina. Neste momento, marcava-se o tempo zero de reação e passava-se a monitorar a queda de pressão no reator, através do transdutor de pressão. Imediatamente após a adição da tetralina, observava-se uma queda de temperatura de 15 - 20 K. A temperatura do reator, porém, recuperava-se em cerca de 2 min. Nas curvas de pressão vs. tempo obtidas, consideravam-se somente os pontos obtidos a partir de 4 min de reação. Após uma queda de pressão de, aproximadamente, 14 bar ter sido atingida, uma amostra do líquido reacional era retirada e a reação era interrompida. As amostras de produtos líquidos eram submetidas à análise de cromatografia gasosa.

Como resultado dos testes catalíticos, eram obtidas curvas que relacionavam a pressão no interior do reator com o tempo de reação. Através de um programa computacional de simulação de processos, denominado PETROX, pertencente ao CENPES/PETROBRAS, foram realizados cálculos de equilíbrio líquido-vapor, com a finalidade de converter os valores de queda de pressão em valores de conversão de reagente. Estes cálculos tornam-se necessários para corrigir fatores como a mudança de solubilidade do hidrogênio na fase líquida com a variação da pressão, a vaporização parcial dos hidrocarbonetos, a não-idealidade da fase gasosa e as modificações do volume ocupado pela fase líquida no decorrer da reação. Nos cálculos, foi admitido que os únicos produtos da reação seriam as decalinas. A boa concordância entre os valores de conversão de tetralina obtidos através dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor e os valores obtidos através das análises cromatográficas, demonstram que o método de cálculo e as simplificações que foram utilizadas são apropriadas.

Os resultados dos testes catalíticos foram comparados em termos das frequências de reação ("turnover frequency"- TOF), ou seja, moléculas de tetralina convertidas por átomo metálico na superfície, por segundo. Nestes cálculos, foram utilizados os dados obtidos nas análises de quimissorção de CO para determinação do número de átomos metálicos superficiais.

Resultados e Discussão

A Tabela I apresenta as composições químicas dos catalisadores, determinadas por análises de ICP-MS.

Tabela I- Composição química dos catalisadores

Catalisador	Pd (%p/p) ¹	Pt (%p/p) ¹	K (%p/p) ¹	Pd (% mol) ²
Pt/Y	-	1,2	-	-
PtK/Y	-	1,2	0,9	-
25 Pd-Pt/Y	0,19	0,77	-	31
50 Pd-Pt/Y	0,41	0,64	-	54
75 Pd-Pt/Y	0,30	0,21	-	72
Pd/Y	0,40	<0,01	-	100
Padrão	0,41	0,29	-	72

(1) relativo à massa de catalisador; (2) relativo ao teor total de metal

As propriedades estruturais e texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela II. Em relação à estrutura cristalina, pode-se verificar que não houve uma perda considerável de cristalinidade durante a preparação dos catalisadores. Note-se que os valores de cristalinidade encontram-se geralmente acima de 100%. Isto se deve ao fato de que estes valores são relativos a um padrão de zeólita Y, tomado como tendo 100% de cristalinidade. Os resultados indicam apenas que os materiais aqui empregados têm maior proporção de material cristalino do que a zeólita padrão.

Observa-se também que não houve modificações em relação à estrutura original da zeólita utilizada como suporte, o que pode ser confirmado pelo fato dos valores do parâmetro de célula unitária (A₀) não terem variado significativamente em relação ao valor deste parâmetro na zeólita original. As análises das propriedades texturais dos catalisadores demonstram que não houve variação na área específica e no volume de poros dos catalisadores preparados. Mais especificamente, observa-se que a adição de potássio ao catalisador de Pt não implicou em bloqueio dos poros.

Tabela II- Propriedades estruturais e texturais dos catalisadores

Catalisado	A ₀ ⁽¹⁾	Cristal. ⁽²⁾	Área total ⁽³⁾	V _{microporos}
r	(nm)	(%)	(m ² /g)	(cm ³ /g)
Pt/Y	2,432	99	778	0,29
PtK/Y	2,434	113	750	0,28
25Pd-Pt/Y	2,433	119	762	0,29
50Pd-Pt/Y	2,434	122	759	0,29
75Pd-Pt/Y	2,433	123	778	0,29
Pd/Y	2,434	121	772	0,29
suporte	2,434	n.a. ⁽⁴⁾	761	0,35
padrão	2,430	n.a.	478	0,15

(1) parâmetro de célula unitária; (2) cristalinidade; (3) área calculada pelo (4) não analisado

Os valores de dispersão dos metais suportados, estimados a partir dos dados de quimissorção de CO, admitindo uma estequiometria de 1:1, variam significativamente entre os catalisadores, porém, é especialmente pequena para o catalisador PtK/Y (Tabela III). Como não pode ser associado ao bloqueio dos poros pelo potássio, este fato pode ser consequência da deposição deste elemento sobre os átomos de Pt da superfície. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho não permitem que seja excluída a possibilidade de que o decréscimo na dispersão esteja relacionado à sinterização das partículas metálicas, induzida pela adição de potássio e/ou pelos tratamentos de calcinação e redução sofridos pela amostra.

A Tabela IV mostra os resultados das análises de TPD de amônia realizadas para os catalisadores Pt/Y e PtK/Y. Verifica-se, para o catalisador PtK, uma diminuição na densidade dos sítios ácidos, além de uma diminuição da força ácida, caracterizadas, respectivamente, pela diminuição da quantidade de NH₃ desorvido e da temperatura do máximo do pico de desorção.

Como pode ser visto na Figura 1, os resultados de frequência de reação (TOF) mostram uma não-linearidade do padrão de atividade em função da composição da fase metálica. Este fato indica que ocorre interação entre os metais, ou seja, ocorre formação de partículas bimetalicas de Pd e Pt.

Tabela III- Dispersão da Fase Metálica

Catalisador	Dispersão (%)
Pt/Y	50
PtK/Y	15
25PdPt/Y	29
50PdPt/Y	28
75PdPt/Y	45
Pd/Y	27
padrão	18

Método volumétrico; temperatura de adsorção = 373K

Tabela IV- Resultados das análises de TPD de NH₃

Catalisador	μmol de NH ₃ ^(a) desorvido / g _{amostra}	Temperatura do máximo de desorção (K)
Pt/Y	751	650
PtK/Y	438	628

(a) 30 cm³ de He; 448 até 773K (10 K/min)

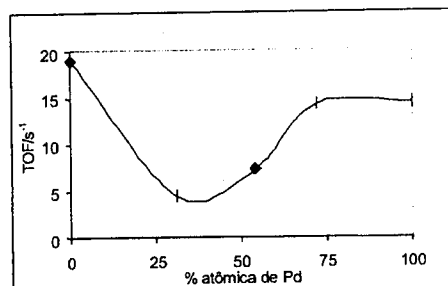


Figura 1- Variação do TOF com o teor de Pd (100 x Pd/(Pd+Pt)) no catalisador

Através das análises cromatográficas, foi possível calcular a relação entre as quantidades dos principais produtos da reação de hidrogenação da tetralina, que são a cis- e a trans-decalina. Na Tabela V, estão os resultados de seletividade em relação às decalinas.

Tabela V- Seletividade em relação às decalinas após cerca de 12% de conversão de tetralina

Catalisador	Relação cis/trans decalina
Pt/Y	3,2
PtK/Y	3,2
25PdPt/Y	4,0
50PdPt/Y	3,3
75PdPt/Y	3,1
Pd/Y	2,7
padrão	1,8

Todas as amostras de produtos analisadas foram recolhidas após praticamente a mesma conversão de tetralina ter sido atingida (cerca de 12% de conversão). Isto permite que os dados de seletividade obtidos com cada catalisador possam ser comparados, já que são referentes a uma conversão aproximadamente constante de reagente (isoconversão).

A avaliação da seletividade cis/trans na hidrogenação de compostos cíclicos insaturados pode ser importante na explicação da ocorrência de efeitos eletrônicos no catalisador. A seletividade para hidrogenação de duplas ligações deve ser intrinsecamente cis, visto que ambos os átomos que a hidrogenam atacam, a princípio, o mesmo lado da molécula, ou seja, o lado que estaria voltado para a superfície. De acordo com WEITKAMP [7] e SCHMITZ *et al.* [12], a formação da trans-decalina, na hidrogenação da tetralina, depende da formação de um intermediário olefinico do tipo Δ^{1,9}-octalina, o qual é formado via hidrogenação da tetralina ou desidrogenação da cis-decalina, com o hidrogênio na posição 10 voltado para a superfície. Para que a trans-decalina se forme, é necessário que este intermediário se desorva e adsorva novamente, de forma que o hidrogênio 10 passe a ficar orientado em direção oposta à superfície. A hidrogenação cis desta olefina conduz, então, à trans-decalina (vide Figura 2). Espera-se, portanto, que fatores que reduzam a força de adsorção deste intermediário com a superfície do catalisador favoreçam a formação do isômero trans.

A adsorção de um composto olefinico (com alta densidade eletrônica devido à dupla ligação) sobre uma partícula metálica (elétrico-deficiente) ocorre com transferência de elétrons da olefina para o metal [8]. Esta afirmação é comprovada pela diminuição da ordem de ligação C-C de alquenos quimissorvidos em metais e pela ocorrência de um decréscimo da função trabalho do metal quando olefinas são adsorvidas em sua superfície [13]. Sendo assim, fatores que conduzam a uma diminuição da eletrofilicidade da superfície devem reduzir a força de adsorção da olefina, favorecendo a formação do isômero trans.

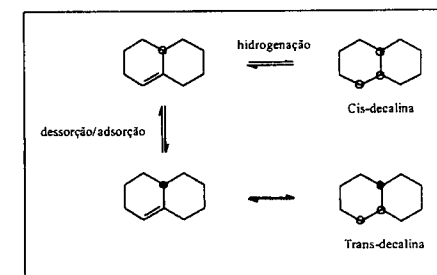


Figura 2 - Esquema de formação da trans-decalina

Observa-se que, à medida que o teor de Pd no catalisador bimetalico aumenta, ocorre um favorecimento na formação do isômero trans-decalina (Tabela IV), o que leva à conclusão de que os átomos de Pd seriam responsáveis pela diminuição do caráter eletrofilico das partículas metálicas, nos catalisadores bimetalicos. Porém, a adição de uma quantidade pequena de Pd à Pt, exerce o efeito oposto (caso do catalisador 25% PdPt/Y). No caso do catalisador de Pt contendo K, foi verificado que a seletividade em relação às decalinas se mantinha inalterada, em comparação com o resultado obtido para o catalisador de Pt/Y, mesmo com a diminuição da acidez do suporte resultante em favorecimento na formação do isômero trans-decalina, visto que, quanto menor a acidez do suporte, menos eletro-deficiente seria a partícula metálica suportada e, assim, menor seria a força de adsorção do intermediário olefinico sobre o catalisador. O fato da seletividade permanecer inalterada com a adição de potássio, juntamente com os resultados de dispersão metálica e de TOF encontrados para este catalisador, sugerem que o principal efeito do potássio seja o de bloquear o acesso dos reagentes à superfície da Pt, e não o de alterar a atividade catalítica intrínseca dos sítios.

Nos processos catalíticos heterogêneos, é importante que a força de adsorção entre os reagentes e a superfície do catalisador não seja muito grande, de forma que não seja inibida a reação entre os intermediários adsorvidos. Entretanto, estas ligações não devem ser muito fracas, caso contrário, os reagentes não permaneceriam ligados ao catalisador em concentração suficiente para permitir a ocorrência da reação rápida (Princípio de Sabatier) [14].

Neste trabalho, ao se fazer um gráfico de frequência de reação (TOF) da hidrogenação da tetralina com a carga pura vs. relação cis/trans-decalina, obtém-se um padrão que pode ser interpretado como correspondente a uma curva tipo vulcão (Figura 3). Admitindo-se que esta relação seja inversamente associada à força de ligação de intermediários adsorvidos ao catalisador, este padrão indica a existência de uma força ótima de interação entre o

adsorvato e a superfície para maximizar a atividade catalítica.

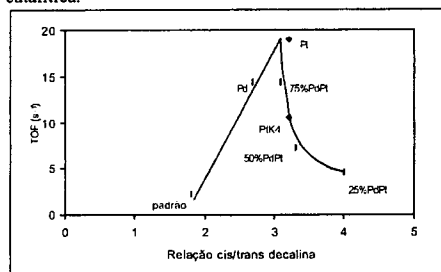


Figura 3- Frequência da reação (TOF) de hidrogenação da tetralina vs. relação cis/trans-decalina

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que nos catalisadores bimetálicos à base de Pt e Pd ocorre uma forma de interação entre os dois metais. Esta interação seria a responsável por alterações eletrônicas na fase ativa dos catalisadores, já que provoca variações na seletividade entre os isômeros cis e trans-decalinas na reação de hidrogenação da tetralina.

A adição de potássio ao catalisador de Pt, apesar de diminuir a densidade e a força dos sítios ácidos do catalisador, não provoca modificações na seletividade em relação aos isômeros da decalina.

Considerando que a seletividade cis/trans-decalina possa ser relacionada à força com a qual os intermediários olefinicos da reação sejam adsorvidos pelos catalisadores, pode-se concluir que existe uma força ótima de adsorção, a qual maximiza a atividade catalítica de hidrogenação da tetralina.

Agradecimentos

Agradecemos à PETROBRAS pela bolsa de Mestrado concedida a C. C. A. e pelo apoio técnico e financeiro fornecido durante a realização deste Projeto de Pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. J. Barbier; E. Lamy-Pitara; P. Marecot; J. P. Boitiaux; J. Cosyns; F. Verna *Adv. Catalysis* **1990**, 37, 279.
2. J. Suchanek *Oil & Gas Journal* **1990** (7 mai), 109.
3. T. Lin; C. Jan; J. Chang *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 4284.
4. H. Yasuda; Y. Yoshimura *Catalysis Today* **1997**, 46, 43.
5. P. Gallezot; G. Bergeret in "Metal Catalysts Supported in Molecular Sieves"- Catalysis Deactivation, E. E. Peterson and A. T. Bell, Ed.; Debber Inc., New York, 1985.
6. H. Yasuda; T. Sato; Y. Yoshimura *Catalysis Today* **1999**, 50, 63.
7. A. W. Weitkamp *Advances in Catalysis* **1968**, 18, 1.
8. A. D. Schmitz; G. Bowers; C. Song *Catalysis Today* **1996**, 31, 45.
9. P. A. Webb; C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics, Norcross, 1997.
10. M. Niwa; K. Awano; Y. Murakami *Applied Catalysis* **1983**, 7, 317.
11. C. C. C. Augusto, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
12. A.D. Schmitz; G. Bowers; C. Song *Catal. Today* **1996**, 31, 45.
13. G. A. Somorjai, *Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
14. B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.



Caracterização Superficial dos Sistemas Pt/ZrO₂/Al₂O₃

Mariana de Mattos V. M. Souza^{*1}, Donato A. G. Aranda^{1,2} e Martin Schmal^{1,2}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502- Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

e-mail: mariana@peq.coppe.ufrj.br.

² Escola de Química- UFRJ, Caixa Postal 68542, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

Resumo - Abstract

Óxidos suportados ZrO₂/Al₂O₃ foram preparados por impregnação da alumina com solução de hidróxido de zircônio em ácido nítrico, contendo 1 a 20% em peso de zircônia. A platina foi adicionada por impregnação seca a partir de solução aquosa de H₂PtCl₆. A cobertura superficial da zircônia em alumina, medida por XPS e ISS, aumenta até cerca de 10% de ZrO₂ e acima desta concentração são formados cristallitos de zircônia, resultando em perda de área BET. O tamanho médio destes cristallitos é de 1 nm, conforme análise de XRD. Perfis de TPR mostraram uma redução parcial da zircônia na presença da platina, associada à interface metal-suporte. Análise de ISS do catalisador Pt/ZrO₂ indicou um aumento na população superficial de Zr⁴⁺ após redução a 500°C, sendo esses cátions capazes de interagir com o CO. Essa interação foi também provada por IV de CO adsorvido, quando foi observada uma intensa banda em 2130 cm⁻¹ associada à adsorção de CO na interface Pt-ZrO_x.

ZrO₂/Al₂O₃ samples were prepared by impregnation of the alumina powder with a solution of zirconium hydroxide in nitric acid, containing PtO₂ in the range 1-20 wt%. Platinum was impregnated by incipient wetness technique, using an aqueous solution of H₂PtCl₆. The surface coverage of zirconia on alumina, as probed by XPS and ISS, increased up to 10wt% of ZrO₂ and above these concentration crystallites of zirconia nucleated, which decreases BET surface area. XRD measurements indicated that the average size of these crystallites was about 1 nm. TPR profiles showed a partial reduction of zirconia at the metal interface. ISS data of Pt/ZrO₂ catalyst indicated an increase in the surface population of Zr⁴⁺ after reduction at 500°C, which are able to catch CO. This interaction was also probed by FTIR spectra of CO adsorbed on Pt/ZrO₂ catalyst, where it was observed an intense band at 2130 cm⁻¹ associated to CO adsorption on Pt-ZrO_x interface.

Introdução

Nos últimos anos o óxido de zircônio tem sido largamente empregado como suporte catalítico para as mais diversas reações, como hidrogenação de hidrocarbonetos¹, metanação² e reforma de metano³. O comportamento específico da zircônia nestas reações é devido a uma combinação única de propriedades superficiais, como alta estabilidade térmica, presença de sítios ácidos e básicos⁴ e capacidade de armazenamento de oxigênio⁵.

A zircônia, no entanto, tem baixa área superficial e é mais cara que óxidos tradicionais, como alumina e sílica. A dispersão da zircônia em tais óxidos constitui uma opção atrativa pois permite combinar as propriedades químicas da zircônia com a alta área superficial e estabilidade mecânica deste últimos. Alguns estudos sobre a

preparação e as propriedades superficiais dos sistemas ZrO₂/SiO₂ e ZrO₂/Al₂O₃ já foram reportados na literatura^{6,7}.

A utilização de sistemas ZrO₂/Al₂O₃ como suporte para partículas metálicas é ainda pouco estudada. O emprego destes óxidos suportados na catálise heterogênea exige um melhor conhecimento da sua estrutura e dos efeitos da interação do suporte com a fase metálica. A zircônia é um óxido redutível e, como tal, é capaz de modificar intensamente a interface metal-suporte, que pode atuar como centro ativo em várias reações. Bitter e colaboradores⁸, por exemplo, destacaram a importância da interface Pt-ZrO₂ na reação de reforma CH₄-CO₂: a atividade catalítica é determinada pela disponibilidade da platina nesta interface.

O objetivo deste trabalho foi fazer uma extensiva caracterização dos sistemas Pt/ZrO₂/Al₂O₃ a fim de determinar suas propriedades físico-químicas. Uma maior

ênfase foi dada à caracterização da interface Pt-ZrO₂ visando um melhor entendimento da sua capacidade adsorviva na catálise heterogênea.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foram empregados como suportes a alumina HARSHAW (Al3996) e a zircônia, obtida da calcinação ao ar, a 550°C por 2 horas, do hidróxido de zircônio (MEL Chemicals). Os óxidos suportados ZrO₂/Al₂O₃ foram preparados por impregnação da alumina com solução ácida (50%v/v HNO₃) de hidróxido de zircônio, em rotavapor, seguido de calcinação a 550°C por 2 horas, a fim de obter teores de ZrO₂ entre 1 e 20% em peso. Os teores de zircônia foram determinados por fluorescência de raio-X.

Os catalisadores metálicos foram preparados por impregnação seca dos suportes com solução aquosa de H₂PtCl₆.6H₂O (ALDRICH), seguido de secagem a 100°C por 16 horas em estufa e calcinação a 550°C por 2 horas, sob fluxo de ar. O teor nominal de platina foi de 1% em peso em todos os catalisadores e o teor real foi medido por absorção atômica.

Os catalisadores assim preparados serão referidos neste trabalho como PtAl para Pt/Al₂O₃, PtZr para Pt/ZrO₂ e PtZr para Pt/x%ZrO₂/Al₂O₃.

Caracterização dos Catalisadores

A área BET dos suportes foi determinada através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C em um aparelho de volumetria (ASAP 2000- Micromeritics). Todas as amostras sofreram um pré-tratamento de secagem em estufa, a 100°C, por 2 horas, seguido de uma secagem *in situ* até 300°C, sob vácuo, permanecendo nesta temperatura por mais 2 horas.

Os suportes foram também caracterizados através de difração de raio-X num difratômetro Rigaku DMAX 2200 PC equipado com monocromador de grafite, utilizando radiação Cu Kα (40 KV e 40 mA).

As medidas de XPS foram feitas em um espectrômetro PHI modelo 1257 usando uma fonte de radiação Al Kα (1486,6 eV). O vácuo na câmara do espectrômetro era mantido abaixo de 10⁻⁹ Torr e a correção de carga foi obtida utilizando-se a linha de emissão Al 2p como referência (74,0 eV). A primeira camada atômica dos suportes e do catalisador PtZr foi também analisada pelo espalhamento de íons He⁺ de baixa energia (1 KeV). As análises de XPS e ISS dos suportes foram feitas sem nenhum pré-tratamento, enquanto o catalisador PtZr foi reduzido a 300 e 500°C com 10%H₂/Ar e submetido à tratamento com CO à temperatura ambiente.

Para as análises de TPR (redução à temperatura programada) as amostras eram pré-tratadas por corrente de argônio a 150°C por 30 minutos para eliminar a umidade. O catalisador era então submetido ao fluxo da mistura

reduzida 1,65% H₂/Ar (30 ml/min) com taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura final de 700°C, sendo mantido nesta temperatura por 2 horas. O monitoramento da corrente gasosa efluente do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD).

As medidas de IV de CO adsorvido foram feitas em equipamento Perkin Elmer 2000 FTIR com uma resolução de 4 cm⁻¹. As amostras, na forma de pastilhas auto-suportadas, eram previamente secas até 150°C, sob vácuo, e reduzidas até 300 ou 500°C sob fluxo de 10%H₂/Ar durante 1 hora, seguido de evacuação por 30 min. Procedia-se então o resfriamento até 25°C, quando era realizada a quimissorção de CO durante 15 minutos, seguido de novo vácuo. Os espectros foram obtidos na temperatura de 25°C e após dessorção a 100, 200 e 300°C. A cobertura de CO nestas temperaturas foi obtida dividindo-se a área da banda de CO linearmente adsorvido em cada temperatura pela área correspondente após evacuação a 25°C.

Resultados e Discussão

Dispersão da zircônia em alumina

A composição química dos catalisadores preparados e as áreas BET são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química e área superficial.

Catalisador	Teor de Pt (% em peso)	Teor de ZrO ₂ (% em peso)	Área BET (m ² /g)
PtAl	0,86	-	199
PtZr	0,83	-	62
Pt1Zr	0,80	0,64	183
Pt5Zr	0,87	4,00	190
Pt10Zr	0,95	8,28	180
Pt20Zr	0,85	19,10	147

As amostras com 1 a 10% de zircônia apresentaram valores de área específica semelhantes a da alumina pura, enquanto para a amostra com 20% de ZrO₂ há uma perda de área de cerca de 26%. A maior perda de área deste suporte deve estar associada ao bloqueio dos poros de alumina por cristaltos de zircônia, que se formam quando o teor de zircônia ultrapassa o da monocamada⁷.

As técnicas de XPS e ISS permitem uma melhor caracterização da distribuição da fase suportada (ZrO₂) na estrutura porosa do suporte (alumina). Na Figura 1 estão plotados os valores das razões IZr3d/IAl2p obtidas por XPS e as intensidades de ISS em função da razão atômica Zr/Al presente na fase "bulk".

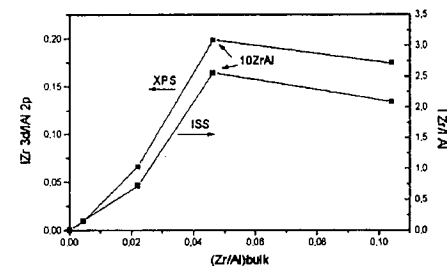


Figura 1. Relação entre as intensidades de XPS e ISS de Zr e Al das amostras ZrO₂/Al₂O₃.

A concentração superficial de zircônia na alumina aumenta até o teor de 10% em peso e, acima desta concentração, ocorre a nucleação de cristaltos de zircônia, reduzindo a razão da intensidade Zr/Al superficial. Comportamento similar foi observado por Damyanova et al.⁷, que relataram a formação da monocamada de zircônia sobre alumina quando o teor de zircônia atinge 17,1% em peso. Abaixo desse teor a zircônia estaria atômicamente dispersa sobre a alumina.

Quanto às energias de ligação Zr3d_{5/2} há um pequeno decréscimo com o aumento do teor de zircônia, em relação a zircônia pura (182,1 eV). Para a máxima cobertura de zircônia (10% ZrO₂) a energia de ligação dos fotoelétrons Zr3d_{5/2} foi de 181,2 eV. Essa pequena alteração pode estar relacionada a uma mudança no número de coordenação da zircônia devido à interação do átomo de zircônio com a alumina através de ligações Zr-O-Al.

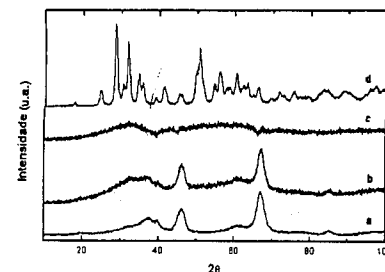


Figura 2. Espectro de difração de raio-X dos suportes: (a) Al₂O₃, (b) 20%ZrO₂/Al₂O₃, (c) diferença entre as curvas (b) e (a), (d) ZrO₂.

A extensão da cristalização da zircônia foi verificada por difração de raio-X, como apresentado na Figura 2. Para teores de ZrO₂ abaixo de 10% não se observa nenhuma formação de cristais de zircônia, fornecendo espectros

idênticos ao da alumina pura. Com 10% de ZrO₂ já há uma pequena cristalização e, para a amostra com 20%, há uma intensa banda na região entre 30 e 40°, correspondente às linhas mais intensas da zircônia monoclinica (Fig. 2). O tamanho médio destes cristais de zircônia é de 1 nm, calculado por desconvolução dos espectros das amostras com 10 e 20% de ZrO₂, através do método de Rietveld⁹.

A interface Pt-ZrO₂

Os perfis de redução dos catalisadores são apresentados na Figura 3. Na Tabela 2 estão os resultados obtidos para o consumo de H₂ durante o TPR.

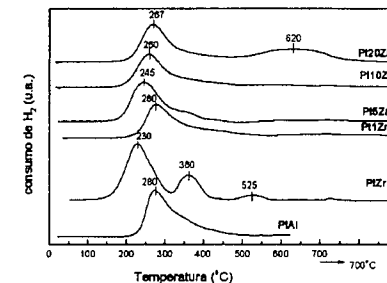


Figura 3. Perfis de TPR dos catalisadores estudados.

O perfil obtido para o catalisador PtAl apresenta um único pico em cerca de 280°C, que está associado ao complexo [PtO₂Cl₂]_n, de acordo com Lieske et al.¹⁰, devido a capacidade da alumina de reter íons cloreto durante a preparação. Pelo valor de consumo de H₂ no TPR, percebe-se que o catalisador PtAl apresentou um grau de redução próximo a 100%, na estequiometria Pt⁴⁺ → Pt⁰.

Tabela 2. Quantidade de H₂ consumida durante o TPR, em μmol/gcat.

Catalisador	Consumo de H ₂ no TPR	Consumo necessário à redução Pt ⁴⁺ → Pt ⁰ (a)
PtAl	81,6	88,2
PtZr	129,1 ^(b)	85,1
Pt1Zr	109,4	82,0
Pt5Zr	105,5	89,2
Pt10Zr	109,4	97,4
Pt20Zr	101,9 ^(b)	87,2

(a) calculado com base no teor de platina determinado por absorção atômica (Tabela 1)
(b) obtido pela integração apenas do primeiro pico de redução

Para o catalisador PtZr observam-se três picos de consumo de H₂, um em 230°C, e os outros dois em 360 e 525°C. O consumo de H₂ correspondente ao primeiro pico

é superior ao valor necessário para a completa redução da platina (Tabela 2). Como a zircônia pura praticamente não apresenta consumo de H_2 durante o TPR, esse consumo extra de H_2 pelo catalisador PtZr está associado à redução da zircônia na interface com o metal. A maior redutibilidade da platina neste caso, evidenciada pelo deslocamento do seu pico de redução para temperaturas mais baixas, pode ser um indicio da formação de espécies oxidadas de platina ($\alpha\text{-PtO}_2$) e não de um complexo oxiclorado como no caso do catalisador suportado em alumina, devido à menor capacidade da zircônia de reter cloro.

Para os catalisadores de óxidos suportados verifica-se também um pequeno deslocamento do pico de redução da platina para temperaturas mais baixas que a do catalisador PtAl (com exceção do PtZr), o que indica uma menor retenção de cloro pelo suporte devido à cobertura da alumina pela zircônia. Esses catalisadores apresentaram um ombro no pico de redução em torno de 350-400°C, evidenciando a contribuição do suporte no consumo de H_2 apresentado na Tabela 2. O ombro nos perfis dos catalisadores PtZr deve estar associado a um "spillover" de H_2 . A platina, uma vez reduzida, dissocia homoliticamente o hidrogênio, criando espécies ativas que migram para a superfície da zircônia, facilitando a sua redução. Resultados análogos foram publicados por Yao et al.^{11,12} para catalisadores metálicos suportados em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O catalisador com 20% de ZrO_2 apresenta um segundo pico de redução em 620°C, o que pode representar a redução dos cristallitos de zircônia que se formam em teores acima da monocamada. Um pequeno pico nesta mesma região aparece no perfil de redução do suporte 20% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para os demais óxidos suportados não há qualquer redução na ausência do metal.

A interface Pt-ZrO₂ e sua capacidade de adsorver CO foi estudada por ISS, que permite identificar cátions Zr^{n+} presentes na primeira camada atômica. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 4 e 5. É importante ressaltar que o pico correspondente aos átomos de Pt e Zr representa basicamente os átomos de Zr, já que o teor de platina é de apenas 1%. Sendo assim, a redução da relação entre as intensidades dos picos de O e Zr+Pt (razão IO/I(Zr+Pt) representada nas figuras) após redução representa um aumento da população superficial de Zr^{n+} . E o decréscimo desta relação é mais intenso após redução a 500°C devido ao maior grau de redução da zircônia nesta temperatura, como visto pelas análises de TPR. A adsorção de CO após redução a 300°C não provoca alterações superficiais significativas devido à interação do CO apenas com a platina. Mas após redução a 500°C os cátions de zircônio expostos na superfície são também capazes de interagir com o CO, provocando assim o decréscimo da intensidade do pico Zr+Pt e conseqüente aumento na relação IO/I(Zr+Pt).

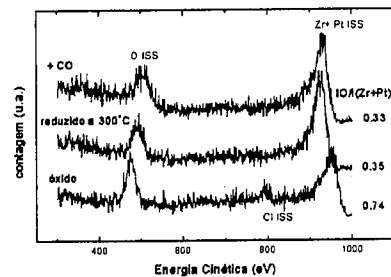


Figura 4. ISS do catalisador PtZr após redução a 300°C e adsorção de CO.

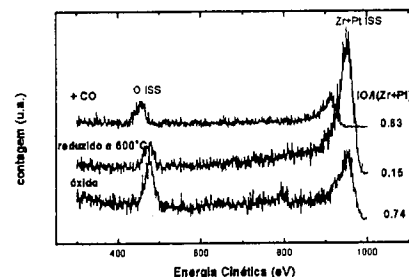


Figura 5. ISS do catalisador PtZr após redução a 500°C e adsorção de CO.

A interação do CO com a interface Pt-ZrO₂ foi melhor analisada através de espectroscopia de infravermelho. As Figuras 6 a 9 apresentam os espectros de desorção térmica de CO adsorvido nos catalisadores PtAl, Pt20Zr e PtZr. Os picos entre 2070 e 2082 cm^{-1} estão associados ao CO linearmente adsorvido na platina à temperatura ambiente. Uma quantidade muito pequena de CO adsorvido na forma ponte, ou seja, interagindo com dois átomos de Pt, foi observada nos catalisadores contendo alumina, na região 1780-1860 cm^{-1} . A banda em cerca de 1540-1650 cm^{-1} nos catalisadores de zircônia está associada às espécies carbonato no suporte^{13,14}. A associação desta banda a espécies formato pode ser excluída devido à ausência de vibrações GH na região 2800-3000 cm^{-1} , de acordo com He e Ekerdt¹⁵.

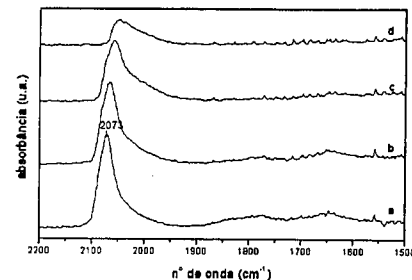


Figura 6. Espectro de IV de CO adsorvido no catalisador PtAl reduzido a 500°C, após desorção nas seguintes temperaturas: (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 300°C.

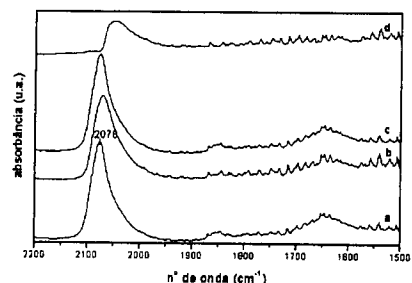


Figura 7. Espectro de IV de CO adsorvido no catalisador Pt20Zr reduzido a 500°C, após desorção nas seguintes temperaturas: (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 300°C.

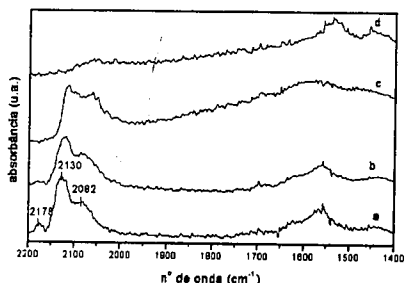


Figura 8. Espectro de IV de CO adsorvido no catalisador PtZr reduzido a 500°C, após desorção nas seguintes temperaturas: (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 300°C.

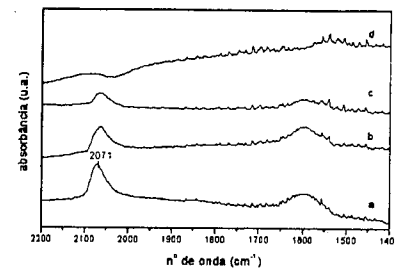


Figura 9. Espectro de IV de CO adsorvido no catalisador PtZr reduzido a 300°C, após desorção nas seguintes temperaturas: (a) 25°C, (b) 100°C, (c) 200°C e (d) 300°C.

Os espectros de CO adsorvido sobre os catalisadores de óxidos suportados são bem semelhantes ao perfil do catalisador PtAl, não evidenciando assim o papel da zircônia na adsorção do CO, como foi comprovado pelas medidas de ISS. Já o espectro do catalisador PtZr reduzido a 500°C fornece valiosas informações sobre a natureza da interação metal-suporte.

A 25°C há uma pequena banda em 2178 cm^{-1} , associada à adsorção de CO linear em sítios catiônicos Zr^{n+} ("cus=coordenativamente unsaturated sites"). Essa adsorção envolve uma doação σ do CO para cátions da superfície (sítios de Lewis)^{16,17}. Morterra et al.¹⁷ destacaram que, em zircônia tetragonal, a desidratação superficial durante ativação em vácuo pode levar à formação de dois tipos de centros "cus" Zr^{n+} , agindo como sítios de Lewis de diferentes forças. Os sítios Zr^{n+} localizados em posições de defeitos cristalográficos fornecem bandas em 2190 cm^{-1} pela adsorção de CO, enquanto os sítios localizados em planos regulares de baixo índice cristalográfico fornecem banda em 2175 cm^{-1} .

A banda em 2130 cm^{-1} para o catalisador PtZr reduzido a 500°C pode estar associada à adsorção de CO na região interfacial Pt-ZrO₂, ou seja, em sítios de platina com forte interação com a zircônia. O aumento na frequência de vibração do CO indica uma transferência de elétrons do metal para o óxido reduzido, o que enfraquece a ligação Pt-CO. Dilara e Vohs¹⁸ também observaram a adsorção de CO na interface Pt-ZrO₂ e propuseram uma geometria de ligação na qual o carbono da molécula de CO estaria ligado à platina enquanto o oxigênio interage com os cátions Zr^{n+} presentes na superfície da zircônia.

Já para o catalisador PtZr reduzido a 300°C observam-se bandas próximas à da PtAl, mas com menor intensidade e desorção completa a 300°C, o que mostra que a ligação Pt-CO neste caso é mais fraca.

A Figura 10 apresenta a frequência de vibração do CO linearmente adsorvido em função do grau de cobertura, obtido a partir dos experimentos de desorção térmica. As

curvas foram extrapoladas para cobertura zero para determinar a frequência de vibração de uma molécula isolada de CO, como mostrado na Tabela 3.

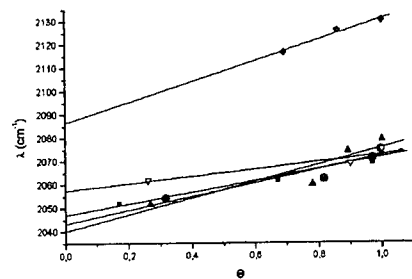


Figura 10. Posição do pico de CO linearmente adsorvido em função do grau de cobertura para os catalisadores: (■) PtAl reduzido a 500°C, (●) Pt10Zr reduzido a 500°C, (▲) Pt20Zr reduzido a 500°C, (◆) PtZr reduzido a 500°C e (∇) PtZr reduzido a 300°C.

Tabela 3. Frequência de vibração do CO isolado, em catalisadores de platina.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	$\lambda(\theta=0)$ cm^{-1}
PtAl	500	2047
PtZr	300	2057
PtZr	500	2086
Pt1Zr	500	2041
Pt5Zr	500	2043
Pt10Zr	500	2043
Pt20Zr	500	2040

Todos os catalisadores contendo alumina apresentam frequências na faixa de 2040 a 2047 cm^{-1} . Para o catalisador PtZr há um grande aumento da frequência de vibração do CO, sobretudo para redução a 500°C. Esse resultado confirma o enfraquecimento da ligação Pt-CO no catalisador PtZr.

Conclusões

A dispersão da zircônia em alumina permite obter sistemas de alta área superficial e propriedades químicas únicas. A cobertura superficial da zircônia em alumina

aumenta até cerca de 10% de ZrO_2 e a partir desta concentração começam a ser formados cristais de zircônia.

Durante a redução dos catalisadores $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a zircônia é parcialmente reduzida, formando espécies subóxidas que interagem fortemente com a platina. A interface Pt-ZrO₂ é capaz de adsorver CO com uma menor energia de adsorção, o que inibe a quebra da ligação C-O. A inibição do desproporcionamento de CO pode estar intimamente relacionada com a alta estabilidade catalítica destes sistemas¹.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Carlos André C. Perez pelas análises de XPS e ISS. Mariana de Mattos V. M. Souza e Donato A. G. Aranda agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- H. Shima e T. Yamaguchi, *J. Catal* **1984**, 90, 160.
- Y. Amenomiy, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 57.
- M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda e M. Schmal, *J. Catal.*, submetido à publicação.
- T. Yamaguchi, *Catal. Today* **1994**, 20, 199.
- A.N.J. van Keulen, K. Seshan, J.H.B. Hoebink e J.R.H. Ross, *J. Catal.* **1997**, 166, 306.
- A.C.Q.M. Meijers, A.M. de Jong, L.M.P. van Gruijthuijsen e J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.* **1991**, 70, 53.
- S. Damyanova, P. Grange e B. Delmon, *J. Catal* **1997**, 168, 421.
- J. H. Bitter, K. Seshan e J.A. Lercher, *J. Catal* **1997**, 171, 279.
- H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65.
- H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler e J. Völter, *J. Catal* **1983**, 81, 8.
- H.C. Yao e Y.F. Yu Yao, *J. Catal.* **1984**, 86, 254.
- H.C. Yao, *Appl. Surf. Sci.* **1984**, 19, 398.
- W. Hertl, *Langmuir* **1989**, 5, 96.
- E. Guglielminotti, *Langmuir* **1990**, 6, 1455.
- M.-Y. He e J.G. Ekerdt, *J. Catal.* **1984**, 87, 381.
- X. Mugniery, T. Chafik, M. Primet e D. Bianchi, *Catal. Today* **1999**, 52, 15.
- C. Morterra, G. Cerrato e F. Pinna, *Spect. Acta Part A* **1999**, 55, 95.
- P.A. Dilara e J.M. Vohs, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17259.



Efeito da Temperatura de Calcinação de Pt-Sn/SiO₂ na Hidrogenação Catalítica do Citral

Florentino L. Mendoza Marin¹ e Elizabete Jordão

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos - LDPC, DESQ/FEQ UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil
marin@lopca.feq.unicamp.br, hete@desq.feq.unicamp.br.

Resumo - Abstract

A hidrogenação seletiva do citral para produção de álcoois insaturados (geraniol e nerol) foi considerado um processo complexo de três fases: gasosa, líquida e sólida. Os catalisadores empregados na reação foram Pt-Sn/SiO₂ com teor metálico de 4,2%Pt e 0,8%Sn, preparados por co-impregnação com precursores: H₂PtCl₆.14H₂O e SnCl₄.4H₂O. Os catalisadores foram submetidos a tratamentos térmicos de secagem, calcinação e redução e caracterizados por diferentes técnicas de AA, MEV, DRX, TPR, TGA e QUIM para determinar suas propriedades físicas e químicas. Os catalisadores Pt-Sn/SiO₂ calcinados em diferentes temperaturas submetidos a reação após 2 horas mostraram uma atividade alta, conversão completa e aumento de seletividade até 79%. Os resultados foram associados ao tamanho da partícula da fase metálica (Pt) obtido por efeito dos tratamentos térmicos empregados e à segregação superficial de Sn e Pt.

The selective hydrogenation of the citral for production of unsaturated alcohols (geraniol and nerol) was considered a complex process of three phases: gaseous, liquid and solid. The catalysts used in reaction were Pt-Sn/SiO₂ with metallic contents of 4.2%Pt and 0.8%Sn, prepared by co-impregnation with precursors: H₂PtCl₆.14H₂O and SnCl₄.4H₂O. The catalysts impregnated were submitted the thermal treatment of drying, calcination and reduction and characterised by different technics of AA, MEV, DRX, TPR, TGA e QUIM to determine its physic properties and chemicals. The catalysts Pt-Sn/SiO₂ calcinated in different temperatures were submitted to the reaction and after 2 hours of reaction show a high activity, a complete conversion and increase selectivity up to 79%. The results were associated to the particle size of the metallic phase (Pt) obtained by effect of thermal treatment used and superficial segregation of Sn and Pt.

Introdução

Os álcoois α , β -insaturados são produtos de difícil acesso e dispendiosos. Alguns, como por exemplo o geraniol, são extraídos de produtos vegetais de palmarosa com 70-85% de pureza (1) ou óleo de limão (75-85%) (2); outros são preparados por hidrogenação seletiva direta dos aldeídos correspondentes e hidrogenação indireta. Neste último caso, a reação é classicamente realizada por meio de um redutor químico, como por exemplo o isopropilato de alumínio (reação de (MEERWEIN-PONDORF-VERLEY) e hidretos metálicos. Por outro lado, estes reativos químicos são produtos dispendiosos e dificilmente recicláveis.

A hidrogenação direta dos aldeídos α , β -insaturados a seus álcoois correspondentes por catálise heterogênea é uma via alternativa mais econômica. A seletividade dessa reação depende da adição de hidrogênio em uma determinada posição do sistema conjugado, a qual se processa em diferentes etapas, podendo produzir: o álcool insaturado, o aldeído insaturado e o enol, que isomeriza a aldeído saturado; hidrogenações subsequentes podem produzir ainda o álcool saturado e o hidrocarboneto

correspondente, embora a ocorrência deste último, pela hidrogenólise de ligações GO, não seja frequente. Para tanto, é preciso dispor de catalisadores ativos a baixa temperatura, tendo em vista que os produtos são relativamente instáveis, de modo que se possa hidrogenar a função carbonila sem contudo atingir o restante da molécula mostrado na Figura 1. Obter álcoois insaturados através da hidrogenação de carbonilas é uma etapa difícil de ser atingida pois, sobre a maioria dos metais platinícos, a hidrogenação da ligação olefínica é favorecida termodinamicamente.

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

podem afetar a seletividade a álcoois insaturados são: condições de preparação, a presença de aditivos em porcentagens adequadas, solvente, pressão e pelo tipo de suporte empregado; poucos trabalhos pesquisam sobre a influência de parâmetros como a temperatura de secagem, calcinação e redução no catalisador.

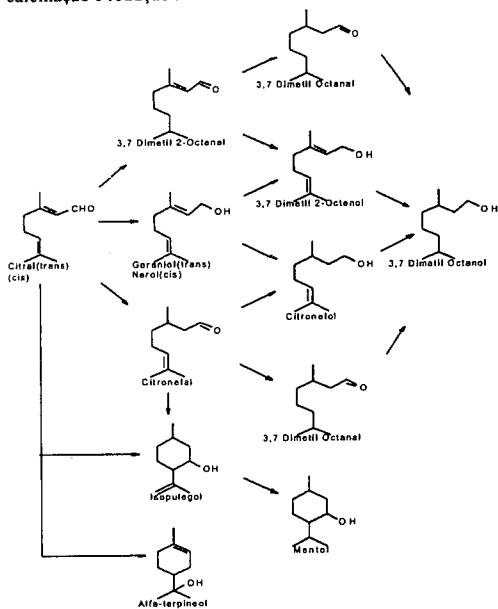


Figura 1 Esquema de Reação de Hidrogenação de citral.

O citral é uma molécula polifuncional, um membro da família dos aldeídos α, β -insaturados, mistura de dois isômeros citral a (cis, geranial) e citral b (trans, neral), que apresenta três tipos de insaturações: 1) Uma função aldeídica (grupo carbonila), 2) Uma dupla ligação conjugada (olefina conjugada) e 3) Uma dupla ligação isolada (olefina isolada). Esta característica torna as sínteses a partir desta molécula complexa muito difíceis, devido a uma vasta gama de produtos oriundos de reações simples e múltiplas possíveis (Figura 1), de complexa etapa de separação dos produtos obtidos; por tanto evitar, suprimir, solucionar ou minimizar reações não desejadas, é uma necessidade e demanda para desenvolver um sistema de fácil separação e seletivo.

Na hidrogenação do citral aos álcoois insaturados, os catalisadores monometálicos à base de Rh, suportados em SiO_2 , mostraram-se não seletivos para esta hidrogenação (3). A adição de Sn a catalisadores de Rh ou Ru melhorou sensivelmente a seletividade a geraniol e nerol (3) em catalisadores preparados por via organometálica. Na literatura encontram-se trabalhos aplicados ao catalisador Rh-Sn/ SiO_2 preparados por co-impregnação, concluíram que a calcinação (500°C/3h), anterior à redução (300°C/1h), melhora sensivelmente a atividade, embora todos os

tratamentos térmicos conduzam a uma seletividade aos álcoois insaturados de cerca de 95% (4,5).

O presente trabalho tem por objetivo discutir a influência do tratamento térmico na ativação, reativação e dispersão do metal no comportamento dos catalisadores Pt-Sn/ SiO_2 na seletividade da reação de hidrogenação do citral. Para tanto os catalisadores serão preparados pela técnica de co-impregnação e o efeito de tratamento térmico (TT) avaliado em catalisadores calcinados (CC) por meio de diferentes temperatura de redução (TR).

Experimental

Materiais

Os materiais empregados na preparação dos catalisadores de Pt-Sn suportados foram: Metais precursores: Cloreto estano, $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, grau de pureza >98%, fornecido pela Reagem; Ácido hexacloroplátinico, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, grau de pureza 98%, fornecido pela Sigma. Solventes orgânicos: Benzeno (C_6H_6), grau de pureza >95%, fornecido pela Merck; Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), grau de pureza >95%, fornecido pela Merck. Como suporte foi empregado Sílica gel, grau 62, 170-250 mesh, fornecida pela Aldrich (6,7).

Tratamento de Suportes

O suporte sílica gel (Aldrich) com área superficial específica igual a 213 m^2/g , após o tratamento aplicado caracterizou-se por uma granulometria média de 0,075 mm. A fim de eliminar as impurezas contidas em sua superfície (Na e Ca principalmente), a sílica gel foi submetida a secagem a 145°C durante 48h, lavada com 10 mL $\text{HNO}_3/\text{g SiO}_2$, permanecendo sob esta solução a 100°C por 24h com refluxo e sem agitação, etapa esta seguida, a 100°C durante 24h com refluxo e agitação. Em seguida, um resfriamento seguido de lavagem com agitação durante uma hora e sem agitação por um tempo de 12 horas, a fim de diluir a concentração do ácido nítrico. Por fim, a sílica gel foi separada por filtragem e lavada com água deionizada até que o pH=7 indicasse um comportamento neutro. Após secagem a 110°C por 24h, foi finalmente calcinada a 300°C por 3h e peneirada. O volume específico de poros da sílica-gel assim obtida foi de 1,1 cm^3/g (7,8).

Preparação de Catalisadores

Na preparação de catalisadores, os teores metálicos foram de 4,2%Pt em peso e 0,8%Sn em peso (6). A área superficial específica de Pt-Sn/ SiO_2 foi de 200 m^2/g . A preparação foi baseada na metodologia da co-impregnação. O sistema experimental empregado na preparação dos catalisadores foi um rota- evaporador e extração do excesso de solvente ao final do processo. Adicionou-se 100 mL de uma mistura orgânica, constituída por benzeno e etanol na proporção de 4:1 em volume ao interior do balão com capacidade para 1000 cm^3 . Manteve-se o balão em regime de rotação lenta por 15 min e em seguida foram dissolvidos simultaneamente os sais precursores dos metais: 1,5003 g de ácido hexacloroplátinico e 0,1856 g de cloreto de estanho(II), de modo que as cargas metálicas fossem de 4,2%Pt e 0,8%Sn em peso (razão molar Sn/Pt = 0,3129), respectivamente. Em seguida foram adicionados ao balão 10 g de sílica, e a suspensão foi mantida em rotação constante

por 15 horas em temperatura ambiente, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo com aquecimento de 60°C. O balão contendo o precursor impregnado no suporte foi retirado da haste do rota- evaporador e transferido para a estufa (6,7).

Tratamento Térmico do Catalisador

Após a co-impregnação, os catalisadores Pt-Sn/ SiO_2 foram submetidos às etapas de secagem, calcinação e redução. A secagem foi realizada numa estufa a 120°C por 15 horas. A primeira parte foi usada para calcinação a 500°C por 3 horas. Os catalisadores foram reduzidos às temperaturas de 150, 200 e 300°C por 6 horas respectivamente. A segunda parte foi calcinada a 300°C por 3 horas e reduzida a 150 e 200°C por 6 horas respectivamente. Para uma melhor análise do efeito do tempo de redução, o catalisador de Pt-Sn suportado em sílica foi reduzido a 200°C por 3 horas, ao invés de 6 horas. O fluxo de ar foi de 40 ml/min para a calcinação e a razão de aquecimento de 10°C/min. O fluxo de hidrogênio foi 40 ml/min para a redução e razão de aquecimento de 10°C/min. Imediatamente após a etapa de calcinação e redução, todos os materiais foram resfriados até a temperatura ambiente. No caso de redução, o fluxo de gás redutor (H_2) foi substituído por um gás inerte (N_2) para evitar posterior oxidação. Alguma camada superficial de óxido formado nessas condições foi removida na etapa de redução, fazendo-se a ativação "in situ" do catalisador no reator (3, 6, 7).

Testes Catalíticos

Os reagentes utilizados como mistura reacional foram os seguintes: Citral(3,7 dimetil-2,6-octadienal), fornecido pela SIGMA CHEMICAL CO, 97% de pureza, peso molecular ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) 152,24, mistura de isômeros cis (61%) e trans (36%). A massa de citral empregada nos testes catalíticos foi de 3,2156 g. Tetradecano, utilizado como padrão interno, fornecido pela SIGMA CHEMICAL CO, 99% de pureza, peso molecular ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) 198,4. A massa empregada foi de 0,3249 g. n-heptano, empregado como solvente, por seu caráter apolar, fornecido pela SIGMA CHEMICAL CO, com mais de 99% de pureza, peso molecular (C_7H_{16}) 100,2. O volume utilizado foi suficiente para completar 20 mL. Hidrogênio, utilizado como gás reagente na reação catalítica de citral, 100% de pureza, fornecido pela White Martins. Os sistemas catalíticos empregados foram o catalisador monometálico e bimetalico suportados em sílica, na quantidade de 300 mg, aos quais se agregou n-heptano até completar 60 mL. O reator utilizado é do tipo tanque agitado, de concentração uniforme e dispersão desprezível, com capacidade para 300mL (autoclave), em aço inoxidável. É equipado por um eixo munido de uma hélice. As demais condições experimentais aplicadas na reação de hidrogenação seletiva de citral foram pressão 50 bar, temperatura 126°C, velocidade de agitação 1500 rpm e volume de sistema reacional 80 mL. A análise cromatográfica dos produtos da reação foi realizada por um

cromatógrafo a gás (Hewlett Packard 5890 Série II) equipado com um detector de ionização de chama e coluna capilar HP-5 (5% PH ME Siloxano, 0,25 μm de espessura de filme, 30 m x 0,32 mm ID) (6,7,8,9).

Resultados e Discussão

Efeito de Tratamento e Preparação

A técnica de tratamento dos suportes levou a tamanhos de grãos uniformes e grãos pequenos. Os tamanhos de grãos obtidos para catalisadores Pt-Sn/ SiO_2 foram menores que 0,075 mm. A preparação dos catalisadores foi adequada pois foram obtidos bons resultados nos testes catalíticos para duas horas de reação: uma alta atividade catalítica em todos os catalisadores bimetalicos submetidos à reação de hidrogenação, uma conversão de 100% e seletividades de até 79% aos álcoois alílicos (geraniol e nerol). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu avaliar o procedimento de tratamento de suportes e preparação dos catalisadores, por meio da distribuição de grãos do suporte, medida de tamanho de partículas metálicas, observação da aglomeração de partículas metálicas, problemas de sinterização de partículas metálicas e a dispersão, aspectos avaliados com efeito da temperatura de calcinação variável e redução constante (7).

Os resultados dos testes catalíticos para a reação de hidrogenação de citral foram estudados principalmente para duas horas de reação. A análise foi à base do efeito de temperatura de oxidação, temperatura de redução e tempo de redução sobre os componentes do catalisador. Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para todos os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica, estudados na hidrogenação de Citral com 2 horas de reação. A coluna "OUTROS" dessa tabela, refere-se a produtos reduzidos de reações múltiplas em série, paralelas e mistas, tais como 2,6-Dimetil-Octano, 2,6 Dimetil-2-Octeno, Cis-2,6-Dimetil-2,6-Octeno, Trans-2,6-Dimetil-2,6-Octadieno, 1-Limoneno, α -Terpineol(β, γ, δ), 3,7 Dimetil 2-Octenal, 3,7 Dimetil Octanal (Dihidrocitronelal), Isopulegol (neo-isopulegol, iso-isopulegol, neoiso-isopulegol) e Mentol(neomentol, isomentol, neoisomentol), produtos estes identificados por Espectroscopia de Massa. Para efeitos de comparação também são avaliados catalisadores monometálicos à base de Pt e Sn suportados. Os efeitos da temperatura foram avaliados por meio da velocidade de reação mássica e conversão do citral para a atividade catalítica e a seletividade do catalisador aos álcoois alílicos (geraniol e nerol)(G+N).

Efeito de Metal Pt e Sn

Segundo a Tabela 1, o catalisador Pt/ SiO_2 conduz a uma baixa conversão e seletividade a G+N; o catalisador Sn/ SiO_2 mostra uma alta atividade catalítica e uma seletividade nula em relação aos produtos desejados.

Tabela 1 Resultados da Reação de Hidrogenação de Citral com 2 horas de reação.

Catalisador	Tratamento Térmico	r P* (mmol/g.h)	X A (%)	Seletividade(%)				
				G+N	CAL	3,7OL	COL	OUTROS
5%Pt/SiO ₂	C350/2h-R200/4h	9	15	8	8	-	3	81
1,06%Sn/SiO ₂	S120/15h-R400/4h	829	37	-	5	-	-	95
Pt-Sn/SiO ₂	S120/15h-R150/6h	403	100	55	1	-	34	10
Pt-Sn/SiO ₂	S120/15h-R200/6h	862	100	57	0	-	33	10
Pt-Sn/SiO ₂	S120/15h-R300/6h	409	100	59	12	-	23	6
Pt-Sn/SiO ₂	C300/3h-R150/6h	728	100	56	-	-	35	9
Pt-Sn/SiO ₂	C300/3h-R200/6h	713	100	57	-	-	36	7
Pt-Sn/SiO ₂	C500/3h-R150/6h	382	100	66	-	-	33	1
Pt-Sn/SiO ₂	C500/3h-R200/6h	293	100	79	-	-	21	-
Pt-Sn/SiO ₂	C500/3h-R300/6h	235	100	69	-	-	31	-
Pt-Sn/SiO ₂	C500/3h-R300/6h	727	100	65	-	-	35	-

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

Na Figura 2 os Esquemas I e II de comportamento da reação de hidrogenação de citral para catalisadores monometálicos construídos a partir dos produtos de reação obtidos, permitem descrever melhor o transcurso da reação, que segundo análise Termogravimétrica (TGA), onde os catalisadores mostram perda de massa em menor ou maior quantidade após preparação, calcinação e redução de suportes e catalisadores. A perda de massa pode ser atribuída à umidade de manuseio, cloretos presentes pelo origem dos precursores de compostos à base de cloro, pela formação de produtos da reação: os quais podem ser voláteis, pouco estáveis, sofrer decomposição, uma oxidação, uma redução ou a formação de complexos ou, as moléculas presentes podem sofrer quebra de ligas físicas e/ou químicas. Também permitem compreender a baixa conversão obtida, a seletividade baixa e nula (7).

Efeito do Promotor Estanho

O teor real de platina para catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica, após secagem, calcinação e reação, segundo resultados de Absorção Atômica (AA) foi de 4,0% p/p (7). A presença de Sn foi encontrada pela técnica de análise semi-quantitativa de MEV (7). O tamanho de partículas metálicas mensuráveis apresenta-se na faixa entre 100 e 4000 Å (MEV). O efeito do promotor estanho por meio dos testes catalíticos, pode ser apreciado na Tabela 1 e segundo os perfis de variação da composição versus o tempo de reação(7). Os anteriores resultados demonstram que o estanho melhora e aumenta a seletividade do catalisador, em comparação com os resultados obtidos em catalisadores monometálicos. O Sn melhora e aumenta a atividade catalítica do catalisador, as quais variam por efeito da temperatura de calcinação, com diminuição de teor de Pt e aumento de teor de Sn, sugerindo uma segregação superficial conforme aumenta a TC (MEV)(7). A alta conversão obtida com a presença de Sn pode ser resultado de um efeito sinérgico entre agente ativo-promotor-suporte; esta conversão máxima alcançada mantém-se constante por efeito da temperatura de calcinação e efeito da temperatura de redução nos catalisadores Pt-Sn/SiO₂.

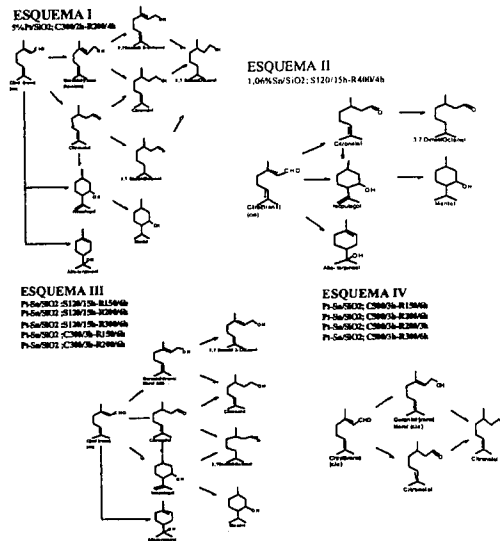


Figura 2 Esquemas de Reação de Citral com 2 horas de reação

Na Figura 2 são apresentados os Esquemas III e IV da reação de hidrogenação de citral em catalisadores bimetalícos suportados. Estes esquemas são resultantes do efeito do estanho principalmente e outros efeitos de interação, por exemplo Sn-Pt-suporte-citral-solvente. Os resultados de Redução à Temperatura Programada (TPR) para Pt-Sn/SiO₂ após a secagem apresentam a temperatura de redução em 120°C para o agente ativo Pt e 530°C para o promotor Sn, após calcinação apresentam picos de redução diminuídos e após reação os picos de redução encontra-se deslocados e menores (7). Segundo a literatura, estando presentes os metais seja em forma metálica, óxidos, complexos ou interações fortes ou fracas: metal-suporte, metal-metal ou metal-metal-suporte. Também encontra-se a presença de Pt e Sn em diferentes formas, tais como liga, óxidos dificilmente redutíveis, aglomerados, sinterização, mudança de face exposta, segregação após preparação, calcinação e redução para catalisadores suportados em sílica. Tais resultados explicariam o comportamento dos catalisadores bimetalícos. O Esquema IV é um esquema

simples e comum a todos os demais; portanto, no presente trabalho, apresentamos como esquema do comportamento da reação de hidrogenação de citral nos catalisadores bimetalícos para duas horas de reação, para possível estudo da sua cinética.

Efeito da Temperatura de Calcinação (TC)

O efeito de TC, segundo os resultados dos testes catalíticos referentes à variação da composição versus o tempo(7) verifica-se que o produto citronelal em catalisadores Pt-Sn/SiO₂ é um produto intermediário A Figura 3 apresenta os resultados por efeito da TC. O TT aplicado aos catalisadores influenciou no comportamento dos materiais suportados em sílica que apresentaram na reação uma alta atividade catalítica, conversão de 100% e seletividade que aumenta com a temperatura de calcinação e temperatura de redução. Nas micrografias (MEV) (7) observam-se problemas de sinterização causados por altas temperaturas de calcinação, provavelmente, segundo a literatura por formação de liga (10), aglomeração de partículas ("bulk") (11), solução de Sn em Pt ou Pt em Sn (10; 12), "clusters"(metal-metal) (11), encapsulação de metais no suporte (13), colapso(de metal-metal, metal-suporte, metal-metal-suporte) (13), ancoramento de metais sobre o suporte ("anchoring") (13) ou formação de facetas ("faceting") (14,15).

Os catalisadores Pt-Sn/SiO₂ alcançaram uma alta atividade catalítica, uma conversão máxima que não varia por efeito da TC e uma seletividade que aumenta conforme aumenta a temperatura. Segundo a Difração de Raios-X (XRD) o tamanho de partículas de platina conforme o plano de cristalização(111) (índices de Miller), para os catalisadores Pt-Sn/SiO₂ submetidos a diferentes tratamentos térmicos está entre 79-230 Å(7). A sílica apresenta sistema de cristalização tetragonal. O suporte sílica tem parâmetro de rede cristalina referencial de a₀=b₀=4,971Å e c₀=6,918Å; os valores encontrados experimentalmente são a=b=4,496Å e c=7,319Å(7). Por meio da Quimissorção (QUIM), os catalisadores Pt-Sn/SiO₂, apresentam tamanhos de partículas de Pt entre 45-303 Å(7).

Após a preparação dos catalisadores existem diferentes fases formadas, as quais podem ser encontradas por meio de XRD, com as películas modelo dos microfilmes, por meio de picos maiores ou por ordem de significância, encontramos diversas fases possíveis: Pt⁰, PtSn₄, Pt₂Sn₃, PtO₂, etc. Estas fases formadas mudam por efeito da temperatura de calcinação e redução(7). Particularmente, o pico referente à Pt⁰ na forma segregada, provavelmente isolado ou formando liga com estanho, pode ser encontrado em todos os catalisadores ou nos precursores dos catalisadores. Na técnica de XRD, os picos de Pt(111) variam por efeito da temperatura, aumentando o tamanho de cristal de platina. Os resultados das isotermas da análise de QUIM mostraram que a força de ligação da adsorção do hidrogênio por partículas metálicas de Pt diminui à medida que a temperatura de oxidação aumenta, a adsorção química vai no sentido de adquirir o comportamento de adsorção

física com forças de ligação fracas, ou provavelmente moléculas de hidrogênio sem dissociar-se(7). A dispersão do metal Pt, volume de hidrogênio adsorvido e área superficial metálica específica diminuem, à medida que a temperatura de calcinação é aumentada de 120°C/15h, 300°C/3h e 500°C/3h, no entanto o tamanho de Pt aumenta(7), o que esta de acordo com os resultados de XRD, QUIM e a literatura. Segundo os resultados de TGA, na faixa de 50 até 900°C, os catalisadores Pt-Sn/SiO₂ perdem inversamente uma quantidade de massa quando aumenta a temperatura de tratamento(7).

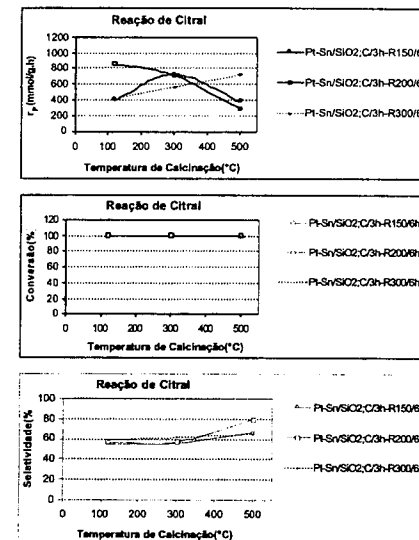


Figura 3 Efeito da temperatura calcinação de Pt-Sn/SiO₂.

Efeito do Tempo de Redução (tr)

Por efeito do tr, segundo a Figura 4 tem-se resultados para os catalisadores Pt-Sn/SiO₂ que mostram atividade catalítica aumentando por efeito de tempo de redução, uma conversão máxima que mantém-se constante e uma seletividade que varia proporcionalmente ao tempo de redução. Na técnica de TPR, para catalisadores suportados em sílica, a ausência de picos de redução poderia ser atribuída à preparação de catalisadores, à reoxidação submetida após secagem, aos problemas de sinterização(16), à mudança de fase, à segregação superficial (17) ou aos óxidos superficiais, que seriam responsáveis pela formação de compostos químicos dificilmente redutíveis, formação de ligas (10), "clusters" metálicos (11), agregados metálicos (11), solução sólida (10, 12), espécies sub-óxidas ou coalescência de espécies oxidas (11). Os resultados anteriores afetariam o comportamento de platina, estanho e suporte; estando presentes os metais seja em forma metálica, óxidos, complexos ou interações fortes ou fracas: metal-suporte, metal-metal ou metal-metal-suporte.

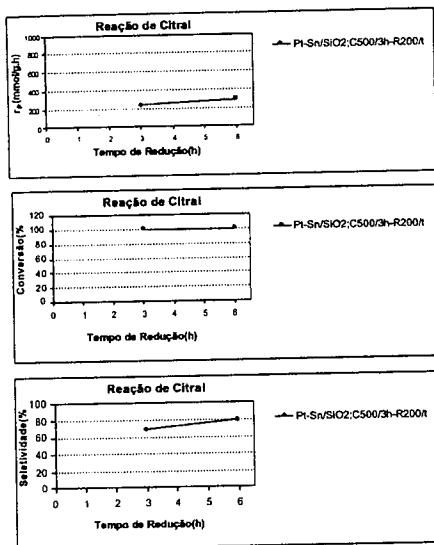


Figura 4 Efeito de tempo de redução para Pt-Sn/SiO₂

Efeito do Tempo de Reação (t)

Finalmente devemos assinalar o efeito do tempo de reação de seis horas na reação de hidrogenação do citral para todos os catalisadores mono e bimetalicos suportados. A atividade catalítica, a conversão e a seletividade mudam significativamente de valores(7), mas os Esquemas de Reação não mudam por efeito do tempo de reação (Figura 2). Por último, os catalisadores monometalicos apresentam uma menor atividade catalítica, conversão e seletividade que os catalisadores bimetalicos, as diferenças podem ser atribuídas à presença de sítios ativos diferentes nos mono e nos bimetalicos.

Conclusões

Os resultados obtidos foram associados ao comportamento do catalisador, o qual pode ser influenciado pelo tamanho de cristais de Pt (111) submetidos a diferentes tratamentos térmicos, que está entre 79-230 Å (XRD), entre 45-303 Å (QUIM) e em geral o tamanho da face metálica mensuráveis está na faixa de 100-4000 Å (MEV); pela segregação superficial conforme aumenta a TC; pelo fenômeno estérico quando pela presença de grupos substituintes de centros electrofilicos e nucleofilicos que aumentam a reatividade de C=O.

A seletividade e atividade são influenciadas por estados eletrônicos degenerados, causados pelos TT submetidos, que variam por efeito da TC, por meio de formação de ligações σ , pela presença de sítios de Bronsted e Lewis por efeito da temperatura, por interação sinérgica de agente ativo-promotor-suporte-solvente, pela segregação superficial de Sn e Pt por efeito de TC, pela presença de diferentes faces de Pt⁰, PtSn₄, Pt₂Sn₃, PtO₂, etc., que mudam por efeito de TT, e possivelmente pela presença de

fenômenos de aglomeração de partículas, solução de Sn em Pt ou Pt em Sn, "clusters", encapsulação de metais no suporte, colapso, ancoramento de metais sobre o suporte ou formação de facetas.

A adsorção dissociativa de reagentes, formação de compostos intermediários, que nos catalisadores Pt-Sn/SiO₂ perdem inversamente a quantidade de massa quando aumenta a TT (TGA), o rearranjo das ligações ou faces conforme a TC aumenta, possivelmente pela presença de compostos químicos dificilmente redutíveis, espécies sub-óxidas ou coalescência de espécies oxidas, afetariam o comportamento de Pt, Sn e suporte (TPR), através de formação, quebra de ligações e desorção dos produtos.

Agradecimentos

Agradeço a DESQ/FEQ UNICAMP por dar-me a oportunidade de realizar o presente trabalho.

Referências Bibliográficas

- Kurt, B. e Garbe, D., Common Fragrance and Flavor Materials, Preparation, Properties and Users. VCH-RF, Alemanha (1985).
- Poucher, W. A., Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps, Jouchar Chapman and Hall London (1991).
- Didillon, B., EL Mansour, A. Candy, J. P., Bourmonville, J. P. e Basset, J. M., Heter. Catal. and F. Chem. II, Vol.59, p.137, (1991).
- Lobão, V.B.; Jordão, E.; Mendez, M.J.; XVI Simposio Ibero-americano de Catálises Caratena Colômbia, 1998.
- Nishiyama, S., Kubota, T., Kimura, K., Tsuruya, S. e Masai, M., Journal of Molecular Catalysis, **120**, L17 (1997).
- Silva, A. B., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP—Junho (1995).
- Marin, F.L.M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP- Julho - 2000.
- Coupé, J. E. N., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP- Dezembro (1998).
- Lobão, V. B., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Junho (1999).
- Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Fierro, J. L. G. e Rodríguez-Reinoso, F., Applied Catalysis A, **148**, 63 (1997).
- Haller, G. L. e Resasco, D. E., Advances in Catal., **36**, 173 (1987).
- Cimino, A. e Stone, F.S., J. Solid State Chem, **12**, 271-81 (1975).
- Stakheev, A.Y., Kustow, L.M., Applied Catalysis A:General **188**, 3-35(1999)
- Delbeq, F. e Sautet, P., Journal of Catalysis, **152**, 217 (1995).
- Rodríguez, J.A., Surface Science Reports, **24**, 223-287(1996).
- Wanke, S.E., Flynn, P.C., Catal. Rev. Sci. Eng., **12**(1), 93-135(1975)
- Coq, B., Goursot, A., Tazi, T., Figuéras, F. e Salahub, D. R., J. Am. Chem. Soc., **113**, 1485 (1991).



Estudo da Hidrogenação Parcial de Benzeno a Cicloexeno Catalisada por Ru/SiO₂

Estevam V. Spinacé^{1*}, Jorge M. Vaz¹ e José C. P. Penteadó²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN - Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA,

²Universidade de São Paulo - Instituto de Química

e-mail: espinace@net.ipen.br

Resumo - Abstract

A hidrogenação parcial de benzeno a cicloexeno em fase líquida foi realizada usando o catalisador Ru/SiO₂ preparado por redução do cloreto de rutênio(III) impregnado em sílica Aerosil 200. Foi estudada a influência da quantidade de catalisador, da pressão de hidrogênio, da temperatura de reação e da presença de ZnSO₄ como aditivo. Nas condições estudadas, o melhor rendimento em cicloexeno na ausência de aditivo (ca. 16 mol%) foi obtido usando 0,050 g de catalisador a 423 K e 5,0 MPa após 15 min de reação. A adição de sulfato de zinco ao meio reacional, nestas condições, apesar de melhorar a seletividade inicial da reação não ocasiona um aumento no rendimento em cicloexeno como descrito para o catalisador não suportado.

Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene in liquid phase was studied using Ru/SiO₂ as catalyst, which was prepared by reduction of ruthenium(III) chloride impregnated in silica Aerosil 200. It was studied the influence of the catalyst weight, the hydrogen pressure, the temperature reaction and the presence of ZnSO₄ as additive. In the studied conditions, the best cyclohexene yield (ca. 16 mol%) was obtained using 0,050 g of catalyst at 423 K and 5,0 MPa after 15 min of reaction time. The addition of zinc sulphate to the reaction medium, in spite of improving the initial selectivity it does not increase the cyclohexene yield as described to the non-supported catalyst.

Introdução

A hidrogenação seletiva de benzeno a cicloexeno é de considerável interesse industrial.¹ No entanto, é muito difícil obter cicloexeno a partir de benzeno pois a energia livre para formação de cicloexeno é de -23 kJ mol⁻¹, enquanto que, para a formação de ciclohexano é de -98 kJ mol⁻¹. Portanto, a hidrogenação usual do benzeno produz somente ciclohexano. Assim, a maior parte da literatura a respeito da hidrogenação de benzeno a cicloexeno encontra-se na forma de patentes.² Dentre elas destaca-se a da Asahi Chem. Ind. que introduziu melhoras significativas no processo bifásico (água/benzeno) inicialmente desenvolvido pela Du Pont de Nemours. Neste processo, utiliza-se na fase aquosa partículas de rutênio metálico preparadas ex-situ como catalisador e um composto de zinco, usualmente sulfato, como aditivo. A função deste aditivo é tornar a superfície das partículas de rutênio mais hidrofílicas a fim de melhorar a seletividade para cicloexeno. Outra melhoria foi à adição de pelo menos um hidróxido ou óxido metálico, na forma de um pó fino, os quais inibem a aglomeração e a adesão das partículas de rutênio nas paredes do reator. Desse modo, rendimentos de cicloexeno da ordem de 60% são relatados

para temperaturas entre 373 e 453 K e pressões entre 3,0 e 10,0 MPa.¹

Dentre os trabalhos acadêmicos²⁻⁹ da hidrogenação parcial de benzeno merecem destaque os estudos detalhados realizados por Struijk et. al.^{2,3} utilizando o sistema descrito na patente da Asahi. Neste trabalho, foi estudada a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida utilizando como catalisador partículas de rutênio impregnadas num suporte hidrofílico, no caso, a sílica Aerosil 200 da Degussa.

Experimental

Síntese do Catalisador Ru/SiO₂

O catalisador foi preparado pelo método descrito por Lopez et. al.¹⁰ A fim de obter um catalisador contendo 2% de rutênio em massa foram dissolvidos 0,093 g de RuCl₃.1,5H₂O (Aldrich) em 8 mL de uma solução água/álcool etílico (50% v/v). A seguir esta solução foi adicionada a 1,96 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) obtendo-se uma suspensão. Esta foi seca em estufa a 343K por 6 h. O sólido obtido foi moído e aquecido a 673K

(1K min⁻¹) sob atmosfera de argônio e então reduzido sob atmosfera de hidrogênio por 2 h.

Testes Catalíticos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr SS316 de 100 mL equipado com controles de agitação, pressão e temperatura, válvula para introdução de gases, válvula para retirada de líquidos e válvula de segurança. Uma quantidade conhecida de catalisador, 25 mL de água e 25 mL de benzeno foram introduzidos no reator e este foi fechado. Nas reações realizadas na presença de aditivo a quantidade requerida de ZnSO₄·7H₂O foi adicionada. Para remover o ar presente no reator, este foi purgado três vezes com hidrogênio e o aquecimento foi iniciado. Após atingir a temperatura desejada a pressão de hidrogênio e a velocidade de agitação foram ajustadas. A reação foi monitorada retirando amostras da fase orgânica em intervalos periódicos e estas foram analisadas por cromatografia a gás. Para isto o tubo de retirada de líquidos estava posicionado na fase orgânica, a qual era formada interrompendo-se a agitação, o que ocasiona a quebra da emulsão água-benzeno. O procedimento completo leva cerca de 1 min o que praticamente não causa efeitos no curso da reação.

Análise Cromatográfica

As misturas reacionais da hidrogenação de benzeno foram analisadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC17A, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 um) acoplada a um detector por

Tabela 1. Influência da quantidade de catalisador (423K, 5,0 MPa H₂, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S) (%)	Massa de Catalisador (g)		
		0,025	0,050	0,100
15	C	14,0	52,3	96,1
	R	7,9	15,5	7,8
	S	56,4	29,6	8,1
40	C	44,9	88,7	100
	R	17,2	17,5	0
	S	38,3	19,7	0
120	C	79,0	100	100
	R	19,4	0	0
	S	24,6	0	0

Observa-se, para o mesmo tempo de reação, que a conversão aumenta com a quantidade de catalisador enquanto que a seletividade diminui fortemente. Utilizando 0,025 e 0,050 g de catalisador obtém-se rendimentos de cicloexeno semelhantes, porém, em

ionização em chama. A quantificação do benzeno, do cicloexeno e do cicloexano foi efetuada através de curvas de calibração, com padrão externo.

Definições

$$\text{Conversão (C)} = \frac{\text{mol de benzeno reagido}}{\text{mol de benzeno inicial}} \times 100$$

$$\text{Seletividade (S)} = \frac{\text{mol de cicloexeno formado}}{\text{mol de benzeno reagido}} \times 100$$

$$\text{Rendimento (R)} = \frac{\text{mol de cicloexeno formado}}{\text{mol de benzeno inicial}} \times 100$$

Resultados e Discussão

Estudos preliminares usando o catalisador Ru/SiO₂ mostraram que quando a reação é realizada na ausência de água, a 423 K e 5,0 MPa, esta é bastante rápida (t < 5 min) e todo benzeno é convertido em cicloexano. Na presença de água (razão volumétrica benzeno:água de 1:1) ocorre uma diminuição na velocidade da reação e obtém-se também o cicloexeno como produto.

Nas reações seguintes os únicos produtos obtidos foram o cicloexeno e o cicloexano. A influência da quantidade de catalisador foi estudada a 423K e 5,0 MPa e é mostrada na Tabela 1.

tempos menores quando se utiliza 0,050 g de catalisador. Aumentando a quantidade de catalisador para 0,100 g a reação praticamente termina em 15 min e a seletividade para cicloexeno é muito baixa. O número de sítios ativos aumenta com a quantidade de catalisador e isto aumenta a

formação de cicloexano diminuindo assim a seletividade.² Portanto, nas condições estudadas, os melhores níveis de conversão e seletividade, considerando-se o tempo de reação, foram obtidos para a quantidade de 0,050 g de catalisador.

A influência da pressão de hidrogênio foi estudada usando 0,050 g de catalisador e 423K. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Influência da pressão (423K, 0,050 g de catalisador, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S) (%)	Pressão (MPa)		
		3,0	5,0	6,5
15	C	18,7	52,3	87,8
	R	7,7	15,5	10,9
	S	41,2	29,6	12,4
40	C	37,1	88,7	100
	R	13,7	17,5	0
	S	36,9	19,7	0
120	C	62,1	100	100
	R	17,1	0	0
	S	27,5	0	0

O aumento da pressão de hidrogênio leva também um aumento na conversão e uma diminuição na seletividade para os mesmos tempos de reação. Os rendimentos em cicloexeno a 3,0 e 5,0 MPa são semelhantes, porém, estes são obtidos em menores tempo de reação a 5,0 MPa. A 6,5

MPa de hidrogênio a reação praticamente termina em 15 min e a seletividade é baixa.

A influência da temperatura foi estudada usando 0,050 g de catalisador e 5,0 MPa. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência da temperatura (5,0 MPa H₂, 0,050 g de catalisador, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S) (%)	Temperatura (K)		
		373	423	473
15	C	35,9	52,3	26,3
	R	4,7	15,5	12,5
	S	13,1	29,6	47,5
40	C	68,6	88,7	43,0
	R	8,0	17,5	16,9
	S	11,7	19,7	39,3
120	C	100	100	56,8
	R	2,5	0	16,0
	S	2,5	0	28,2

Ao contrário do observado para a quantidade de catalisador e para a pressão de hidrogênio o aumento da temperatura de 373 para 423 K leva a um aumento tanto na conversão quanto na seletividade. Curiosamente, quando a temperatura é aumentada para 453 K a conversão diminui enquanto que a seletividade continua a aumentar.

Resultados similares foram observados por Struijk et. al.² que atribuíram a diminuição da velocidade de reação com o aumento de temperatura à desativação do catalisador. Já o aumento da seletividade foi explicado pelo aumento da velocidade de dessorção do cicloexeno para a fase aquosa.

Na hidrogenação parcial do benzeno usando partículas de rutênio foi encontrado que a adição de pequenas quantidades de sais suprimia a velocidade da reação e ocasionava um forte aumento na seletividade. Dentre os sais testados o sulfato de zinco apresentou os melhores resultados.^{2,3} A seletividade inicial aumentou de 2,5 para 60% quando a concentração de sulfato aumentou de zero para a concentração de 0,10 mol L⁻¹. Na faixa de 0,10 a 0,20 mol L⁻¹ (razão molar Ru:Zn de 1:4 e 1:8, respectivamente) a velocidade de reação e a seletividade praticamente não foram alteradas. Nestas condições as partículas de rutênio

inicialmente hidrofóbicas encontram-se parcialmente cobertas pelo sulfato de zinco tornando-se hidrofílicas e, conseqüentemente, envoltas por uma camada de água. Esta camada suprime a velocidade de hidrogenação além de facilitar a dessorção do cicloexeno formado para a fase orgânica, devido sua baixíssima solubilidade em água.¹⁻³ Testamos, então, a influência do sulfato de zinco quando se utiliza as partículas de rutênio impregnadas num suporte hidrofílico. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Influência da razão molar Ru:Zn (423K, 5,0 MPa, 0,050 g de catalisador, 1000 rpm, 25 mL de H₂O e 25 mL de benzeno)

t (min)	Conversão (C) Rendimento (R) Seletividade (S) (%)	razão molar Ru:Zn		
		1:0	1:5	1:10
15	C	52,3	14,8	-
	R	15,5	7,6	-
	S	29,6	51,4	-
40	C	88,7	28,0	12,7
	R	17,5	12,4	6,3
	S	19,7	44,3	49,6
120	C	100	64,8	29,5
	R	0	16,2	10,6
	S	0	25,0	35,9

De um modo geral, para o mesmo tempo de reação, aumentando-se a concentração de zinco observa-se uma diminuição na conversão e um aumento na seletividade como também observado por Struijk et. al.^{2,3} Por outro lado, na ausência de sulfato de zinco obtém-se conversões e seletividades semelhantes às obtidas na presença do aditivo, no entanto, em menores tempos de reação. Por exemplo, usando 0,050 g de Ru/SiO₂ a 423 K e 5,0 MPa na ausência de sulfato de zinco obtém uma conversão de 52,3% e uma seletividade de 29,6% após 15 min de reação. Nestas mesmas condições, utilizando uma razão molar Ru:Zn de 1:5 obtém-se uma conversão de 64,8% e uma seletividade de 25,0% somente após 2 h de reação. Aumentando-se a razão Ru:Zn para 1:10 observa-se apenas uma diminuição na velocidade de reação sendo as conversões e seletividades semelhantes às obtidas para a razão de 1:5 porém em maiores tempos de reação.

Conclusões

Nas condições estudadas o melhor rendimento em cicloexeno (ca. 16 mol%) para o menor tempo de reação foi obtido usando 0,050 g de catalisador após 15 min a 423 K e 5,0 MPa, as quais foram também as melhores condições

de temperatura e pressão observadas para o catalisador não suportado.^{2,3} Nestas condições, a adição de sulfato de zinco, apesar de melhorar a seletividade inicial da reação, não aumenta o rendimento em cicloexeno como descrito para o catalisador não suportado, o qual apresenta uma seletividade muito baixa na ausência do aditivo.^{2,3}

Agradecimentos

FAPESP (Processo nº 97/06190-1)

Referências Bibliográficas

1. H. Nagahara; M. Ono; M. Konishi; Y. Fukuoka, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121/122, 448.
2. J. Struijk; M. d'Angremond; W.J.M. Lucas-de Regt; J.J.F. Scholten *Appl. Catal. A: General* **1992**, 83, 263.
3. J. Struijk; R. Moene; T. van der Kamp; J.J.F. Scholten *Appl. Catal. A: General* **1992**, 89, 77.
4. S. Niwa; F. Mizukami; S. Isoyama; T. Tsuchiya; K. Schimizu; S. Imai; J. Imamura *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1986**, 36, 236

5. M. Hronec; Z. Cvengrosova; M. Kralik; G. Palma; B. Corain *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, 105, 25
6. C. Milone; G. Neri; A. Donato; M.G. Musolino; L. Mercadante *J. Catal.* **1996**, 159, 253.
7. P.T. Suryawanshi; V.V. Mahajani *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 69, 154.
8. S. Xie; M. Qiao; H. Li; W. Wang; J.F. Deng *Appl. Catal. A: General* **1999**, 176, 129

9. L. Ronchin; L. Toniolo *Catal. Today* **1999**, 48, 255.
10. T. Lopez; P. Bosch; M. Asomoza; R. Gómez *J. Catal.* **1992**, 133, 247.

Influência do Conteúdo de Sn e da Temperatura de Redução na Hidrogenação do Citral sobre Catalisadores de Ru-Sn/TiO₂

Adriana M. Silva¹, Mário J. Mendes, Elizabete Jordão e Anuar Abras[†]

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, C.P. 6066-970, Campinas-SP, Brasil
*adriana@desq.feq.unicamp.br

Resumo - Abstract

O desempenho de catalisadores promovidos por Sn bem como a variação de seu conteúdo foi estudado na hidrogenação do citral. A incorporação de Sn resultou em um aumento de seletividade a geraniol/nerol, atingindo um máximo a razão atômica Sn/(Sn+Ru) igual a 0,2, decrescendo ligeiramente a maiores teores de Sn. Concomitantemente, houve uma queda da atividade global da reação. A associação destes dois efeitos é atribuível à presença de óxidos de Sn, que interagem fortemente com a ligação C=O do citral facilitando sua hidrogenação. De fato, resultados de espectroscopia Mössbauer detectaram somente Sn oxidado na forma 4+. No que diz respeito à temperatura de redução observou-se que os catalisadores reduzidos em maior temperatura (673 K) foram mais seletivos aos produtos desejados e também menos ativos, o que é, em princípio, característico do efeito de forte interação metal suporte (SMSI).

The performance of catalysts promoted by Sn as well as its loading were studied over the hydrogenation of citral. The tin addition led to an increase towards geraniol/nerol reaching the best performance at a Sn/(Sn+Ru) ratio of 0,2; higher ratios caused a slight decrease in the selectivity. Unlike the selectivity evolution, it was observed a drop in the catalytic activity. Such effects can be attributed to the presence of tin oxides which strongly interact with the substrate C=O bond making it easier to be reduced. Indeed, Mössbauer results revealed only the existence of Sn⁴⁺ species. As concerned the catalysts activation temperature, the samples reduced at high temperature (673 K) were more selective to the desired unsaturated products but less active, which is a renowned effect of SMSI.

Introdução

A hidrogenação seletiva do grupo C=O de aldeídos α,β -insaturados tem sido objeto de muita pesquisa devido ao seu interesse na síntese de inúmeros produtos em química fina, como aromatizantes, fragrâncias e farmacêuticos. Contudo, a hidrogenação do grupo C=C é termodinamicamente favorecida [1]. Os catalisadores empregados neste tipo de reação são geralmente constituídos por Pt, Ru e Rh atuando como metais ativos enquanto que Sn, Fe, Pb, Ni, Co e Ge atuam como promotores [2-9]. Dentre estes o Sn destaca-se como um dos aditivos mais eficientes com relação ao aumento de seletividade tanto na hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados como na de ácidos e ésteres graxos, o que é correntemente explicado em termos da forte interação de óxidos de Sn com o grupo C=O [8]. Assim, o estado de

oxidação do Sn após a redução, a formação de ligas e a interação Sn-suporte são fatores bastante questionados. Por outro lado a natureza do suporte exerce influência sobre o caminho da reação. É reportado, por exemplo que suportes inertes como SiO₂ ou C, facilitam a interação metal-Sn [10]. Contudo, catalisadores de metais suportados em óxidos redutíveis como TiO₂, Nb₂O₅ ou CeO₂ apresentam uma maior seletividade à redução do grupo C=O [11-14]. Desta forma, este trabalho é voltado ao estudo da reação de hidrogenação do citral (Figura 1), em presença de catalisadores de Ru-Sn/TiO₂, visando obter informações quanto ao efeito do aditivo e da temperatura de redução sobre a seletividade e atividade da reação e das possíveis interações entre Ru, Sn e TiO₂.

[†] Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, C. P. 7025, 30161-970, Belo Horizonte – MG, Brasil

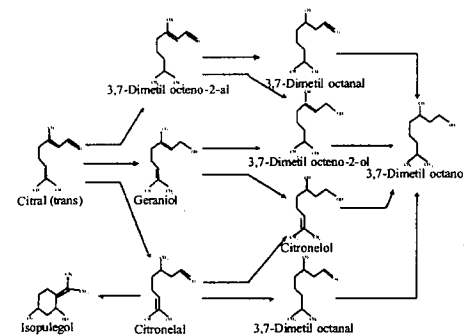


Figura 1. Esquema reacional da hidrogenação do citral

Experimental

2.1 – Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação, mantendo a carga de Ru constante (2% em peso) e variando-se a de Sn segundo a razão atômica Sn/(Sn+Ru) de 0 a 0,7. O TiO₂ (Fluka) usado como suporte apresentava diâmetro médio de partículas ao redor de 45 μm e $S_{\text{BET}}=21\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (% de anatásio > 99%). Antes da impregnação, o suporte foi tratado sob fluxo de argônio a 773 K por 4 horas.

Os precursores metálicos foram RuCl₃xH₂O (Aldrich) e o SnCl₂·2H₂O (Reagen), e o solvente utilizado para a dissolução destes sais foi o etanol absoluto (Merck). Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 393 K [15], calcinados a 673 K (4 horas), e reduzidos (4 horas) a 523 K ou 673 K.

2.2 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR foram efetuadas num equipamento convencional, consistindo de um sistema de alimentação gasosa (H₂/N₂ e N₂), um reator tubular de quartzo no qual foi inserido o leito catalítico e um detector de condutividade térmica/[6]. Os perfis de TPR foram obtidos submetendo-se cada amostra a um aumento linear de temperatura de 10 K.min⁻¹, de 298 K até 1173 K sob fluxo de uma mistura de N₂ contendo 2% de H₂.

2.3 – Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos usando-se um espectrômetro de aceleração constante, movendo uma fonte de Ca^{119m}SnO₃ à temperatura ambiente. As amostras foram medidas na temperatura do nitrogênio líquido [16]. Os espectros foram ajustados através de programas computacionais apropriados para esse fim, considerando curvas Lorentzianas.

2.4 – Testes Catalíticos

A hidrogenação do citral (Aldrich) foi conduzida em fase líquida num reator semi batelada com capacidade de 300 ml como descrito detalhadamente em [15,17]. As reações foram realizadas sob pressão de H₂ constante de 5 MPa e temperatura de 399 K. Antes do início da reação o catalisador foi ativado *in situ* por uma hora a 370 K e 5 MPa. O solvente empregado na reação foi o n-heptano (Aldrich). As amostras foram analisadas mediante cromatografia gasosa empregando uma coluna capilar (5% difenil/95% dimetilpolisiloxano) [6].

Resultados e Discussão

Perfis de TPR

As figuras 2 e 3 ilustram os perfis de TPR obtidos para os catalisadores monometálicos. O perfil de TPR do catalisador monometálico de Ru apresenta somente um pico de redução, bem definido, na temperatura de 463 K, que é associado a redução do Ru⁴⁺ a Ru⁰, pois catalisadores monometálicos de Ru após a calcinação a 673 K se encontravam na forma óxida RuO₂ [18]. No caso dos catalisadores monometálicos de Sn, observa-se um pico de redução por volta de 838 K, em ambas as amostras (1,2% e 4,7% de Sn) sugerindo a redução do Sn²⁺ a Sn⁰. Adicionalmente, a amostra com maior teor de Sn exibe outro pico, bastante alargado, entre 473 e 673 K, indicando a redução do Sn⁴⁺ a Sn²⁺ [19,30].

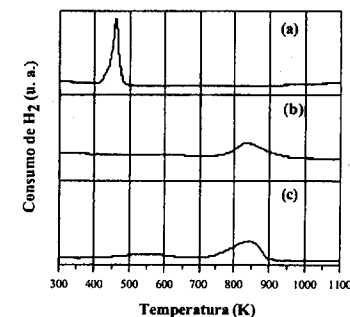


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores monometálicos de Ru e Sn (calcinados a 673 K)
(a) 2%Ru/TiO₂
(b) 1,2%Sn/TiO₂
(c) 2,4%Sn/TiO₂

De acordo com os perfis de TPR da figura 3, verifica-se que a presença de Sn resulta em um deslocamento do pico de redução do Ru para menores temperaturas, com exceção da amostra 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂. Tal deslocamento intensifica-se com o aumento do conteúdo de Sn atingindo 26 K, com relação ao catalisador monometálico de Ru, para a amostra contendo 4,7% de Sn. Além disso, nos sistemas bimetalicos com maiores teores de Sn, 2,4% e

4,7% de Sn, pode-se notar a ocorrência de um segundo pico a 643 K, atribuível à redução de uma pequena parcela de Sn^{2+} a Sn^0 que parece ser facilitada pela presença de Ru.

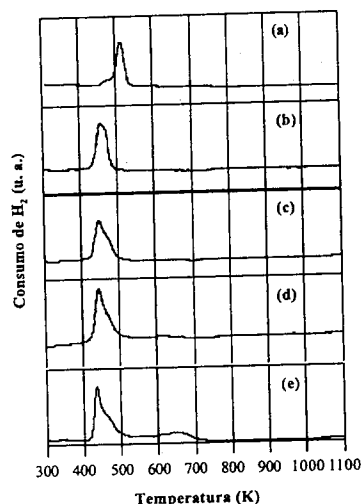


Figura 3 – Perfis de TPR dos catalisadores bimetalicos de Ru-Sn (calcinao a 673 K)
 (a) 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂
 (b) 2%Ru-0,6%Sn/TiO₂
 (c) 2%Ru-1,2%Sn/TiO₂
 (d) 2%Ru-2,4%Sn/TiO₂
 (e) 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂

O catalisador 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂ distingue-se claramente dos demais perfis de TPR dos outros sistemas Ru-Sn/TiO₂. Neste caso o pico de redução do Ru foi deslocado para uma temperatura maior, 518 K, ocorrendo ainda um ombro, mais nítido do que aquele presente na amostra monometálica de Ru, ao redor de 473 K. Este comportamento, ou seja, o aumento da temperatura de redução do metal, é em princípio, característico do efeito de interação metal-aditivo, sugerindo que existe uma interação efetiva entre o Ru e o Sn. Entretanto, para os demais catalisadores, o efeito observado foi, como se disse, o oposto, ou seja, a presença de Sn facilitaria a redução do Ru. Este comportamento anômalo do TPR poderia ser explicado pela presença de óxidos de Sn que aumentariam a dispersão do Ru, facilitando assim sua redução. Além disso, nota-se em todos os perfis de TPR um ombro no pico de redução do Ru, que pode ser atribuído à redução de uma parte do SnO₂ presente,

embora tal redução não seja evidente nos resultados obtidos de Mössbauer, como veremos.

Espectroscopia Mössbauer

Os parâmetros de Mössbauer calculados para todos os catalisadores após a redução (523 K ou 673 K), mostram a ocorrência de somente um tipo de sítio, o qual segundo os valores obtidos de desvio isomérico (δ) (próximos de zero) e de desdobramento quadrupolar (Δ) (entre 0,44 e 0,76 mm/s) refere-se ao Sn oxidado na forma 4+ [21]. Estes resultados não devem conflitar com os de TPR uma vez que as amostras estudadas por Mössbauer foram reduzidas em temperaturas inferiores (513 e 673 K) àquelas submetidas ao TPR (298 a 1173 K).

Testes Catalíticos

Como ilustrado pela figura 4 a influência da adição de Sn induz a um aumento apreciável de seletividade, acompanhando o aumento da razão atômica Sn/(Sn+Ru), atingindo um máximo (>90%) à razão atômica de 0,2, decrescendo ligeiramente a maiores valores, mas mantendo um patamar elevado de seletividade, por volta de 80%. Note-se que o perfil de seletividade em função da razão atômica é independente da temperatura de redução, sugerindo que as espécies SnO_x predominam na polarização do grupo carbonilo C=O mesmo em presença das espécies não estequiométrica de titânia.

Por outro lado, a atividade da reação foi fortemente suprimida com o aumento da razão atômica (Figura 5). Tal comportamento é menos evidente nas amostras reduzidas na temperatura mais alta, uma vez que estas foram no geral menos ativas. Este decréscimo de atividade pode ser explicado em termos do decréscimo dos sítios ativos de metal nobre disponíveis para a reação [5,22,23], os quais estariam parcialmente recobertos pelas espécies SnO_x. Deve-se ainda considerar o provável espaçamento dos sítios ativos de Ru exercido pelas espécies SnO_x, bloqueando a hidrogenação da ligação C=C, uma vez que estas ocorrem em dois sítios adjacentes de Ru-H [8,17]. A possibilidade de supressão da ligação C=C pela formação de ligas de Ru-Sn pode ser excluídas com base nos resultados de Mössbauer.

Analisando a Figura 4 é possível notar que a seletividade da reação é também influenciada pela temperatura de redução. Contudo, isto é mais evidente para a amostra monometálica de Ru/TiO₂, onde o aumento da temperatura de redução elevou a formação de geraniol/nerol de 42% para 73%. Para as amostras bimetalicas não é possível diferenciar a contribuição do Sn das espécies TiO_x. Tem-se ainda que o aumento da temperatura de redução induziu a uma queda da atividade global da reação (Figura 05). Estes dois efeitos ocasionados pelo aumento da temperatura de redução pode ser associado ao estado de forte interação metal suporte (SMSI) apresentado por óxidos redutíveis como a titânia. O SMSI é caracterizado pela migração das espécies

parcialmente reduzidas, TiO_x, para a interface metal suporte, resultando em um recobrimento da superfície metálica, e portanto, explicando a queda da atividade da reação. A alta seletividade encontrada com o

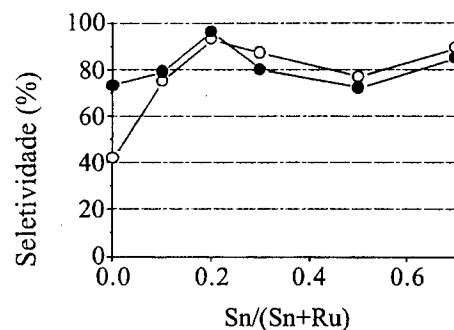


Figura 4. Evolução da seletividade como uma função da razão atômica: (o) reduzidos a 523 K (●) reduzidos a 673 K.

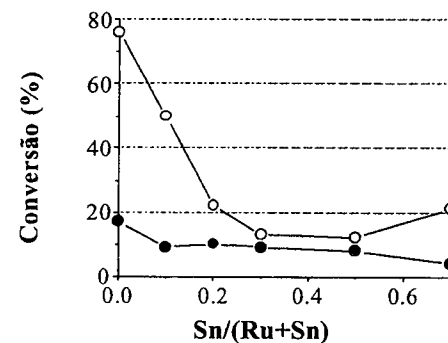


Figura 5 Evolução da conversão como uma função da razão atômica: (o) reduzidos a 523 K (●) reduzidos a 673 K.

aumento da temperatura de redução pode ser explicada pela interação eletrônica entre o átomo de oxigênio do grupo carbonilo e os cátions Ti³⁺, atuando como sítios ácidos de Lewis, e tornando propícia a hidrogenação preferencial da ligação C=O. As espécies TiO_x desempenham a mesma função das espécies iônicas usadas como promotores no mecanismo correntemente aceito de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados [11,16,24,26,27].

Conclusões

O catalisador monometálico de Ru, reduzido a 523 K, mostrou-se moderadamente seletivo a geraniol/nerol. Por outro lado, a incorporação de Sn bem como o aumento da temperatura de redução conduziram à formação preferencial de álcoois insaturados juntamente com um decréscimo da atividade global da reação. Com relação ao Sn, o aumento de seletividade pode ser associado à presença de fases óxidas de Sn, que por estarem na forma de sítios ácidos de Lewis, polarizam o grupo carbonilo viabilizando sua hidrogenação. De fato, os resultados de espectroscopia Mössbauer detectaram somente a presença de Sn oxidado. De maneira similar, o aumento da temperatura de redução pode ter levado à migração da espécie TiO_x para a interface metal-suporte, as quais interagem com o átomo de oxigênio da ligação C=O, favorecendo do assim sua redução.

A queda da atividade mencionada pode ter sido ocasionada pelo recobrimento dos sítios ativos de Ru pelas espécies SnO_x e/ou TiO_x.

Adicionalmente, a supressão da redução da ligação C=C pela formação de ligas foi excluída com base nos resultados de Mössbauer.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes pelo apoio financeiro e ao técnico Sandro P. Zela pela sua valiosa assistência na realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. P. Gallezot e D. Ricahrd; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1998, 40, 81.
2. B. Coq., A. Bittar, R. Ditarte, e F. Figueras; *J. Catal.* 1991 128, 275.
3. S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri e R. Pietropaolo em "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III" (M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot e C. Montassier; eds), Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 78, Elsevier, Amsterdam, 163, 1993).
4. G. Neri, L. Mercadante, C. Milone, R. Pietropaolo e S. Galvagno; *J. Mol. Catal.* 1996, 108, 41.
5. M. English, V. S. Ranade e J. A. Lercher; *J. Mol. Catal.* 1997, 121, 69.
6. J. N. Coupé, E. Jordão, M. A. Fraga e M. J. Mendes; *Appl. Catal. A: General* 2000, 199, 45.
7. T. B. L. W. Marinelli, S. Naburs e V. Ponc; *J. Catal.* 1995, 151, 1.
8. P. Klusön e L. Cerveny; *Chem. Listy* 1997, 91, 100.
9. J. L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova e J. Valyon; *J. Catal.* 1998, 174, 246.

10. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro e F. Rodríguez-Reinoso; *Appl. Catal. A: General* **1996**, *136*, 231.
11. S. J. Tauster, S. C. Fung e R. L. Garten; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
12. G. L. Haller e D. E. Resasco; *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 173.
13. C. Leitenburg e A. Trovarelli; *J. Catal.* **1995**, *156*, 171.
14. S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Alfredo, A. Jobacho e J. M. Rodríguez-Isquierdo; *Appl. Catal. A: General* **1993**, *99*, 1.
15. A. B. Silva, E. Jordão, M. J. Mendes e P. Fouilloux; *Appl. Catal. A: General* **1997**, *148*, 253.
16. R. Buffon, M. M. D. M. Janinni e A. Abras; *J. Mol. Catal.* **1997**, *115*, 173.
17. C. M. M. Costa, E. Jordão, M. J. Mendes, O. A. A. Santos e F. Bozon-Verduraz; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, *66*, 155.
18. P. Reyes, M. E. König, G. Pecchi, I. Concha, M. L. Granados e J. L. G. Fierro; *Catal. Lett.* **1997**, *46*, 71.
19. H. Lieske e J. Völter; *J. Catal.* **1984**, *90*, 96.
20. R. Burch; *J. Catal.* **1981**, *71*, 348.
21. H. J. Zuckerman in *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, R. H. Herber (Ed.) Plenum, New York, **1984**, 267.
22. S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo e G. Capannelli; *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 227.
23. J. L. Margitfalvi, G. Vankó, I. Borbáth, A. Tompos, A. Vértes; *J. Catal.* **2000**, *190*, 474.
24. B. Coq, F. Figueras, P. Geneste, C. Moreau e M. Warawdekar; *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 211.
25. J. Kaspar, G. P. Escobar e A. Trovarelli; *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 243.
26. M. A. Vannice e B. Sen; *J. Catal.* **1989**, *115*, 65.
27. B. Coq, P. S. Kumbhar, C. Moreau e M. G. Warawdekar; *J. Mol. Catal.* **1993**, *85*, 215.



Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ni Suportadas Numa Matriz de SiO₂ com Atividade Catalítica na Hidrogenação Seletiva do β-Pineno

Neftalí L.V. Carreño^{1 a)}, Edson R. Leite¹, Luís P.S. Santos¹, Élson Longo¹, Antoninho Valentini², Luiz F.D. Probst²

¹Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC)-
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos,

C. Postal 676, 13560-905 São Carlos, SP, Brasil

²Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina

C. Postal 476, 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

^{a)} e-mail: neftali@dq.ufscar.br

Resumo - Abstract

Nos últimos anos, o interesse no estudo de materiais nanoestruturados tem aumentado de forma acelerada. Estimulado pelos recentes avanços na síntese de materiais e técnicas de caracterização, esses materiais apresentaram características únicas com interessantes propriedades físico-químicas e elevado potencial tecnológico diferentes dos materiais tradicionais, exemplo, em magnetismo e catálises. É apresentado os resultados da síntese e caracterização de nanopartículas de níquel suportadas numa matriz cerâmica de SiO₂ (amorfa), pelo método dos precursores poliméricos. Observou-se uma dependência do tamanho de cristalito e da área superficial em função do tratamento térmico, sob atmosfera de nitrogênio. Os materiais apresentaram atividade catalítica na reações de isomerização e hidrogenação seletiva do terpeno β-pineno.

During the last years, interest in the study of nanostructured materials has been increasing at accelerating rate, stimulated by recent advances in material synthesis, characterization techniques and the realization that these materials exhibit many unique and interesting physical and chemical properties with a number of technological applications. This work presents the synthesis of nickel metal nanoparticles on ceramic matrix of amorphous silica, using a sol gel process, based on a polymeric precursor. It was observed a dependence of the crystallite size on the annealing treatment. The characterization of nanostructure was made by XRay Diffraction and by the determination of the specific superficial area (BET). Also was showed the catalytic activity exhibited by matrix of amorphous silica on reaction selectivity hydrogenation and isomerization of β-pinene.

Introdução

Nos últimos anos o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, ganhou grande impulso na área de ciência dos materiais.⁽¹⁾ Materiais com propriedades magnéticas e catalíticas,⁽²⁾ vem sendo estudados visando o aumento de sensibilidade, redução da temperatura de trabalho, diminuição do tempo de resposta do dispositivo, aumento na superfície de adsorção, seletividade catalítica, distribuição e tipo de partícula magnética.^(2,3) Contudo, para isto deve-se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a

obtenção de partículas nanométricas (tipicamente partículas menores que 30 nm), com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho de partículas. Para obtenção desses materiais destacam-se o método dos precursores poliméricos⁽⁴⁾, sol-gel⁽²⁾ e fase vapor⁽⁵⁾. O método de precursores poliméricos vem sendo usado no desenvolvimento de pós⁽⁶⁾ e filmes finos cerâmicos.⁽⁶⁻⁸⁾ MacLachlan et.al.,⁽⁸⁾ reportaram um interessante método de processar nanocompósitos usando precursores poliméricos, pelo qual foi possível controlar as propriedades magnéticas através do controle da

pirólise, obtendo um material em que partículas nanométricas de Fe estão dispersas numa matriz cerâmica amorfa formada por Si, C e Ni.

As diversas técnicas de síntese de partículas metálicas encontradas na literatura, levam a obtenção de materiais alternativos com diferentes propriedades catalíticas ou magnéticas. Sendo assim, alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na hora da escolha do método de síntese é aquele que leve a um melhor controle de área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração.

Monoterpenos tais como o β -pineno e α -pineno são importante fontes de matéria prima para a obtenção de produtos usados na química de fragrâncias, resinas, orgânica e na indústria farmacêutica. A síntese de moléculas orgânicas a partir do terpeno α -pineno tem sido estudada recentemente em presença de catalizadores por Simakova e colaboradores,¹⁰ mostrando os efeitos da concentração dos reagentes, dos catalisadores de Pd suportado em carbono e da temperatura reacional, na cinética da reações e na seletividade catalítica.

Nesta linha, este trabalho mostra a síntese da matriz cerâmica nanoestruturada de SiO₂ dopada com Ni metálico, assim como, a atividade catalítica na reações de isomerização e hidrogenação seletiva do terpeno β -pineno.

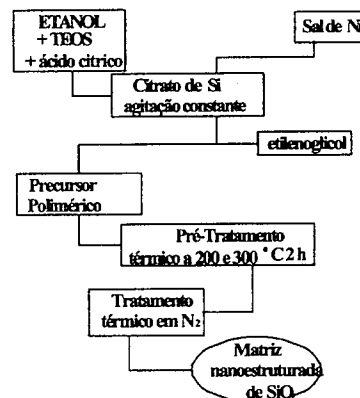
Experimental

Na síntese da matriz cerâmica nanoestruturada de SiO₂ dopada com Ni, foi usado o método Pechini (método dos precursores poliméricos), que é baseado na quelatação dos cátions por ácido cítrico com a formação de citrato. Este citrato é polimerizado utilizando-se etilenoglicol.

Preparou-se as resinas, com as seguintes relações 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 1:2 e 1:4, entre o Si e Ni respectivamente. Para a resina 1:1 de Si e Ni utilizou-se 50 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS), 0,224 mol do sal nitrato hexahidratado de níquel, 0,672 mol de ácido cítrico e 94,14 g de etilenoglicol.

Nas resinas com estequiometria 2:1; 3:1; 4:1; 1:2 e 1:4; foram utilizados 30 mL de TEOS, 0,403 mol de ácido cítrico, para a resina 2:1 de Si e Ni; 0,067249 mol do sal de níquel, para a resina 3:1; 0,0448 mol do sal de níquel (nitrato de níquel), para a resina 4:1; 0,03362 mol do sal de níquel. Levando-se em conta a relação percentual 60/40 para o ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente, utilizou-se 62,17 mL de etilenoglicol. Todo o processo de síntese foi realizado em solução alcoólica (etanol). Após a preparação dos precursores poliméricos, as resinas foram colocadas diretamente em uma mufla de aquecimento nas temperatura de 200 e 300 °C por 1 hora. O "puF" (polímero pirrolisado a 300°C), material obtido após a queima das resina de Si/Ni é desagregado por moagem em

almofariz de ágata para obtenção de um pó com granulometria menor que 300 mesh. Em seguida o material foi calcinado, em um forno lacrado EDG tipo tubo, e tratado termicamente em temperaturas diferentes que variam entre 300 a 800°C, com tempos variáveis, (com taxa de aquecimento de 170°C/min) sob atmosfera protetora de N₂, e resfriados até aproximadamente 50°C com taxa de 20°C/min.



A seqüência de síntese da matriz cerâmica nanoestruturada de Si dopada com Ni, é mostrada no fluxograma da Figura 1.

Figura 1: Fluxograma de síntese da matriz cerâmica nanoestruturada de Si dopada com Ni.

O testes catalítico foi realizado em fase gasosa, em um reator diferencial contínuo de vidro. A ativação do catalisador foi efetuada previamente in situ, com fluxo de hidrogênio de 30 cm³/min sobre a amostra numa temperatura de 350°C durante 1 hora. A injeção do terpeno foi efetuada através da passagem do gás pela amostra que encontrava-se em um saturador, com temperatura de (33°C). A amostra de β -pineno utilizada possui grau de pureza de >99% (fluka). A análise dos produtos foram realizadas através de cromatografia gasosa; cromatografo SHIMADZU GC-14B, coluna CBP1, detector de ionização de chama; o qual estava acoplado a linha reacional através de válvula de injeção manual. Os valores das taxas de conversão foram adquiridos após o sistema atingir o estado estacionário, em condições isotérmicas.

Os pós foram caracterizados por difração de raios-X em um difratômetro Siemens D5000. Utilizando a largura a meia altura (FWHM) dos difratogramas das amostras (DRX) calculou-se os tamanhos de cristalitos, por meio da equação de Scherrer.^(11,12)

A área superficial específica foi obtida utilizando-se de isotermas de adsorção-desorção de N₂ (pelo método BET).

Resultados e Discussão

Os pós da matriz de Si/Ni 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 1:2 e 1:4, entre o Si e Ni respectivamente, tratados a 500°C por 2 horas, foram caracterizados por DRX, os difratogramas dos pós da matriz de SiO₂ dopada com Ni, tratados a temperatura de 500 °C apresentaram um sistema monofásico, que corresponde a fase cristalina do níquel metálico, e uma fase amorfa que corresponde a matriz de SiO₂ (representado na figura 2). Os picos com valor de 2 θ igual a 44,5 (plano cristalino 111) e 51,8 (plano cristalino 200) encontrados no pó tratado a 500°C mostram a presença de partículas cristalinas de níquel metálico.⁽¹³⁾

O tamanho de cristalito de níquel, determinado pela equação de Scherrer, para os pós tratados a 500°C, contido na Tabela 1 mostra que as partículas de níquel contidas dentro da matriz amorfa de silício são nanométrica.

Tabela 1: Tamanho de cristalito de níquel na matriz cerâmica de Si dopada com Ni.

Estequiometria Si:Ni	Planos cristalinos (nm)	
	1 1 1	2 0 0
1:1	5,37	9,42
2:1	4,84	4,17
3:1	4,56	2,83
4:1	4,72	5,39
1:2	3,41	2,41
1:4	3,79	7,86

As matrizes de SiO₂/Ni:1:1; 2:1; 3:1; 4:1; 1:2 e 1:4, tratados em temperaturas variáveis de 200 a 800°C por 2 horas foram caracterizados por DRX. Estes difratogramas apresentaram em temperatura menores a 275°C uma fase totalmente amorfa. O pó tratado à temperatura de 300°C, mostra o surgimento de uma fase, que corresponde ao óxido de níquel cristalino. E nos difratogramas dos pós tratados a 400, 500, 600, 700 e 800°C, apresentaram o crescimento da fase cristalina que correspondente ao níquel metálico, (Figura 2). O tamanho de cristalito de níquel, determinado pela equação de Scherrer para a matriz de Si/Ni 4:1, tratados em temperaturas variáveis de 225 a 800°C, por 1 hora, estão contidos na Tabela 2.

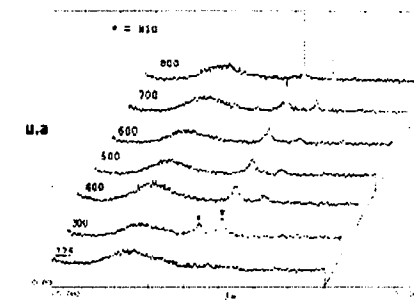


Figura 2: Difratogramas de raios-X, característico de uma matriz cerâmica nanoestruturada de SiO₂ amorfa dopada com Ni cristalino, tratada em diferente temperaturas que variam entre 225 e 800°C, por um período de uma hora.

Tabela 2: Tamanho de cristalito de níquel na matriz de SiO₂/Ni 4:1.

Temperatura °C	Planos cristalinos (nm)	
	1 1 1	2 0 0
400	4,62	3,93
500	4,72	5,39
600	4,65	4,32
700	13,56	13,6
800	41,3	34,3

Os valores de área superficial específica (S_{bet}) das matrizes de SiO₂/Ni 4:1; 1:1 e 1:4, encontram-se na tabela 3.

Tabela 3: Valores de área superficial específica na matriz de SiO₂/Ni.

Estequiometria	Temperatura °C	Tempo h	Área superficial m/g
4:1	500	2	280,07
1:1	500	2	246,7
1:1	800	2	181,16
1:4	500	2	141,15

As curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas pelos método de BJH⁽¹⁴⁾ nas matrizes de SiO₂/Ni 4:1; 1:1 e 1:4 são apresentados na figura 3. Na matriz de SiO₂/Ni 4:1 foi observado uma estreita faixa de distribuição de poros de 30 o gráfico de adsorção-desorção sugere microporosidade (figura inserida).

Com incremento da concentração de Ni há uma distribuição bi-modal dos poros, observa-se também que o gráfico de pressão relativa (p/p_0) sugere uma mesoporosidade no material.

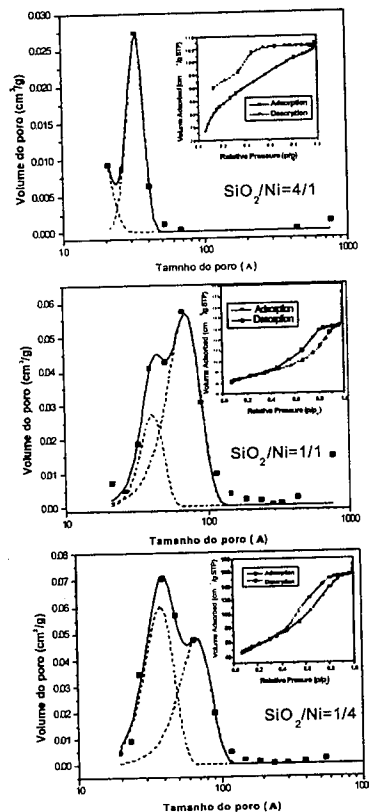


Figura 3 Distribuição de tamanho de poros nas matrizes de SiO₂/Ni 4:1; 1:1 e 1:4

Testes catalítico da matriz de SiO₂/Ni

A reação de hidrogenação seletiva do terpeno β-pineno catalisada pelas matrizes de SiO₂/Ni 4:1; 1:1; 1:4 foi acompanhada em diferentes temperaturas. Os resultados mostram que o produto de hidrogenação cis-pineno catalisado pelas matrizes SiO₂/Ni 1:4 e 1:1 é favorecido em temperaturas reacionais baixas (Figura 4), o qual facilita ter um controle da razão cis/trans pinano através da temperatura reacional. Comparando as razões para os diferentes teores de Ni, observa-se que o catalisador que apresentou maior razão cis/trans pinano foi o SiO₂/Ni 1:4 em baixa temperatura, Figura 5.

Para a matriz de SiO₂/Ni 4:1, a conversão em produtos de hidrogenação foi muito baixa, sendo detectado

somente a partir de 100 °C de temperatura reacional, atingindo 3% em cis-pinano a 120 °C, com conversão total de 13 % do reagente. Por outro lado, conforme indicado na Tabela 4, observou-se teores elevados do produto de isomerização, α-pineno.

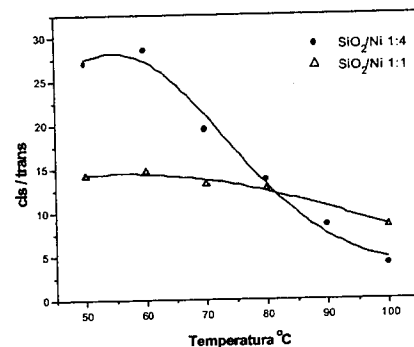


Figura 4 Razão cis-pinano/trans-pinano em função da temperatura reacional. Fluxo (40 cm³/min): SiO₂/Ni 1:4 e 1:1.

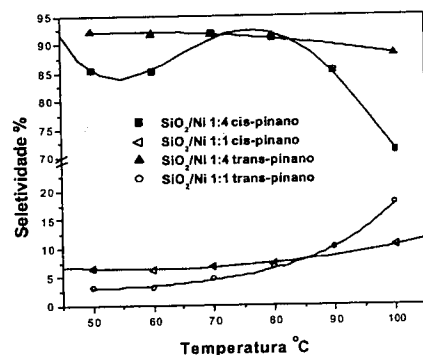


Figura 5: Influência da temperatura na seletividade da reação de hidrogenação de β-pineno, na presença das nanopartículas de Ni suportadas em sílica amorfa (SiO₂/Ni 1:4 e 1:1).

Tabela 4: Valores de conversão de β-pineno para α-pineno.

Temperatura °C	% α-pineno obtido
50	0,722
70	1,095
80	1,527
90	2,11
100	3,031
120	6,0

A formação da fase nanocristalina do níquel metálico numa matriz amorfa de SiO₂ através do uso dos precursores poliméricos (acompanhado nos difratogramas de raios-X) envolve o uso de um tratamento térmico sob atmosfera protetora de N₂, com a finalidade de gerar CO, que posteriormente com aumento da temperatura oxida-se e passa a funcionar como um agente redutor do sal de níquel, resultando na formação dos cristais de níquel, observados inicialmente a partir da temperatura de 500°C. Os tamanhos de cristaltos (D_{DRX}) de níquel, obtidos para as amostras de SiO₂/Ni 4:1; 1:1 e 1:4 tratados a 500°C por 2 horas, varia entre 3 a 5 nm que estão dentro da faixa dos valores de D_{DRX} que caracterizam materiais nanoestruturados.

O emprego dos materiais sintetizados na reação de hidrogenação do β-pineno, mostrou uma resposta significativa no controle das razões dos produtos. Os testes catalíticos realizados com a matriz amorfa (SiO₂/Ni 4:1) com baixa concentração das nanopartículas de Ni cristalino, levaram a obtenção de produtos de isomerização na faixa de temperatura reacional estudada, os produtos de hidrogenação do β-pineno somente foram detectados em temperaturas acima de 100°C.

Conclusões

A técnica de síntese baseada na utilização do método Pechini mostrou ser muito adequada para obter um nanocompósito, formado pela fase metálica e o suporte mesoporoso (SiO₂), este último também tem um papel fundamental na diminuição da agregação dos sítios ativos. A resposta catalítica do material observado nas reações de hidrogenação e isomerização do β-pineno, sugere a possibilidade de controlar a seletividade dos

produtos através do tamanho de cristallito de Ni presente na matriz de SiO₂ e pela concentração de sítios ativos (fase metálica).

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento: FAPESP, CNPq / Pronex e CAPES.

Referências Bibliográficas

- 1- J. Watson and K. Ihokura, MRS. Bulletin, **1999**, 24,6.
- 2- Poznyak, S.K.; Golubev, A.; Kulak, A.I., *Surface Science*, **2000**, 454-456, 396-401.
- 3- Wang, X.; Yee, S.S.; Carey, W.P., *Sens. Actuators B*, **1995**, 24-25, 454.
- 4- a) P.N. Lisboa, W. A Ortiz, S.M. Zanetti and E.R. Leite, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 85, 4515; c) V. Bouquet, E.R. Leite, E. Longo, J. A Varela, *J. Eur Ceram. Soc.*, **1999**, 19, 1447; d) S.M. Zanetti, E.R. Leite, E. Longo and J. A Varela, *J. Mat. Res.*, **1998**, 13, 2932; e) S.M. Zanetti, E.R. Leite, E. Longo, J. A Varela, *Appl Organometal. Chem*, **1999**, 13, 373.
- 5- Champion, Y., Bigot, J., *Nanostructured materials*, **1998**, 10: (7) 1097-1110.
- 6- Sheppard, L. M., *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1992**, 71 [1], 85.
- 7- Wright, J. S. e Francis, L. F., *Phase development in si modified sol-gel-derived lead titanate*, *J. Mater. Res.*, **8**, 1712, 1993.
- 8- Calzada, M. L. e Del Olmo, L. J. N., *Cryst. Sol.*, **1990**, 121, 413.
- 9- MacLachlan, M.J., *Ginzburg, M., Coombs, N.*, *SCIENCE*, **2000**, 287: (5457) 1460-1463.
- 10- Semikolenov, V.A., Llyna, I.I., Simakova, I.L. *Applied Catalysis A: General*. **2001**, 211 91-107.
- 11- Klug, H.; Alexander, L., *X-Ray Diffraction Procedures*. John Willey and Sons, **1954**, p.491-583.
- 12- Nuffield, E.W. In: *X-Ray Diffraction Methods* C. John Willey and Sons, **1986**, p.147-148.
- 13- Swanson, T.; Natl. Bur. Stand. (U.S.), *Circ.* **536**, 1,13, 1953.
- 14- E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.



Desenvolvimento de Catalisadores de Ir/W₂C para Aplicação em Sistemas Micropropulsivos de Satélites

*Jorge Paulo Henriques Luís¹, Gilberto Marques da Cruz¹, José Augusto Jorge Rodrigues²

¹FAENQUIL – Departamento de Engenharia de Materiais – Lorena, S.P.

²INPE – Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – Cachoeira Paulista, S.P.

pinssasvida@ig.com.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho foram preparados catalisadores de irídio suportado sobre carbeto de tungstênio, visando a decomposição da hidrazina, em micropropulsores de satélites. A adição do metal ao carbeto objetiva melhorar o desempenho, principalmente em relação à estabilidade de pressão de câmara e tempo de ignição, quando submetidos a testes em micropropulsores de baixo empuxo. Também se estudou a influência do irídio durante a reação de carburação do óxido precursor, bem como a influência da duração do tratamento de eliminação do carbono formado em excesso. Testes catalíticos com a reação de hidrogenação do benzeno foram efetuados visando complementar a caracterização dos materiais preparados.

Catalysts of iridium supported on tungsten carbide were prepared to be used with the hydrazine decomposition reaction in satellites thrust engines. Iridium was added to achieve a better performance when the catalysts would be tested in low thrust engines, with special attention to the stability of chamber pressure and the ignition time. It was also studied the influence of iridium on the precursor oxide carburation, as well as the influence of the treatment which attempted to remove the excess carbon on the materials surface. Catalytic tests with the benzene hydrogenation have been carried out to complement the characterization of the prepared materials

Introdução

Carbetos e nitretos de metais de transição são produzidos pela dissolução de átomos de carbono ou nitrogênio nos sítios intersticiais da rede metálica. Estes compostos têm propriedades físicas e químicas singulares, combinando características de diferentes classes de materiais: ponto de fusão, dureza e resistência mecânica dentro da faixa típica dos materiais cerâmicos e valores de condutividade elétrica e suscetibilidade magnética típicos dos metais¹.

As propriedades destes compostos dependem da sua estrutura eletrônica e de ligação. Eles são geralmente caracterizados por estruturas cristalinas simples: os átomos de metal formam redes de estrutura cúbica de face centrada (fcc), hexagonal compacta (hc) ou hexagonal simples (hex), enquanto os átomos de carbono e ou nitrogênio se alojam nos sítios intersticiais, entre os átomos metálicos¹.

Desde o trabalho pioneiro de Levy e Boudart² as propriedades catalíticas dos carbetos e nitretos de metais de transição têm sido investigadas. Os autores

demonstraram que o WC se comporta semelhantemente à platina nas reações de oxidação do hidrogênio e isomerização do neopentano. Estudos subsequentes mostraram serem estes materiais potenciais catalisadores para uma vasta gama de reações, incluindo hidrogenólise, hidrogenação, desidrogenação e isomerização³⁻⁶. Pela teoria moderna, a presença de carbono intersticial aumenta o parâmetro de rede do metal, estreitando a banda "d" que pode assim ser preenchida numa maior extensão, proporcionando aos metais do grupo VI reatividade química semelhante à dos metais do grupo VIII.

Por outro lado, os catalisadores normalmente utilizados para decompor a hidrazina em micropropulsão de satélites são constituídos por metais nobres, tais como Ir, Pd e Pt. Dentre estes metais, o catalisador mais utilizado, denominado Shell 405, contém cerca de 30% (p/p) de irídio altamente disperso em uma alumina especial, contendo micro e macroporos, e apresentando altas resistências térmica e mecânica.

Com o objetivo de desenvolver novos catalisadores para a indústria aeroespacial, Rodrigues et al.⁷ começaram

a estudar a decomposição da hidrazina sobre carbetos e nitretos de molibdênio e tungstênio. No entanto, como os micropropulsores requerem que os catalisadores estejam numa forma moldada, numa primeira etapa Rodrigues⁸ desenvolveu um método de preparação de extrudados dos óxidos precursores de Mo e W. Esses extrudados foram posteriormente carburados e testados em sistema reacional de bancada. O catalisador que mostrou maior atividade inicial a 60°C foi o Mo₂C, sendo no entanto inferior àquele de irídio quando de sua avaliação em micropropulsor. Por outro lado, o catalisador W₂C foi o que apresentou melhor desempenho quando aplicado no micropropulsor de 2N, sendo, em algumas situações, superior ao catalisador metálico suportado.

Santos⁹ preparou catalisadores WC (15m²/g) e β-W₂N (50m²/g) em pó, por reação com temperatura programada. O carbeto foi sintetizado pela reação do óxido WO₃ com uma mistura gasosa de CH₄ em H₂, enquanto o nitreto foi obtido pela reação de WO₃ com NH₃. Observou-se que a área específica do nitreto, cerca de 50m²/g, sofreu uma queda de aproximadamente 20% após a passivação sob mistura gasosa de 1%(v/v) de O₂ em He, enquanto a área específica do carbeto não acusou influência significativa do oxigênio adsorvido na passivação. O autor constatou a presença de excesso de carbono na superfície do carbeto, fato que provocou uma diminuição no valor da área específica em torno de 40%. Este carbono foi removido através de tratamento com H₂ a 750°C por 95 minutos e não se observou, através de análise por difração de raios X, interferência deste tratamento na estrutura original do carbeto (hexagonal compacta). O WC com excesso de carbono não apresentou atividade na decomposição catalítica da hidrazina a 40°C, todavia após a retirada do carbono em excesso, este sólido apresentou atividade catalítica seis vezes maior que o β-W₂N. O oxigênio adsorvido superficialmente, oriundo do tratamento de passivação, não afetou a atividade catalítica inicial dos materiais. No entanto, observou-se que os catalisadores passivados desativaram-se mais acentuadamente.

Vieira et al.¹⁰ estudaram o método de obtenção de extrudados macroporosos de WO₃, visando aumentar o volume de poros na faixa de diâmetros entre 100 e 1000nm. Estes extrudados foram posteriormente carburados diretamente ou via nitretação intermediária, obtendo-se áreas específicas de 42m²/g para o W₂C, sintetizado via nitreto, e 21m²/g para o WC preparado pela carburação direta do óxido¹¹. A aplicação destes materiais no micropropulsor evidenciou uma baixa atividade inicial do carbeto de tungstênio nas partidas a frio e um alto tempo de resposta. Estes fatores fizeram com que a hidrazina penetrasse ainda líquida no interior dos grãos do catalisador provocando sobrepressões que comprometeram a resistência dos extrudados.

Até o momento, de todos os carbetos e nitretos testados na decomposição da hidrazina em micropropulsor, o W₂C mostrou-se aquele de

comportamento mais próximo ao do catalisador comercial Shell 405 (30% Ir/Al₂O₃). No entanto, subsistem até o presente momento problemas ligados ao maior tempo de ignição, que provocam a penetração de hidrazina líquida no interior dos poros e, conseqüentemente, quando da ignição, levam a sobrepressões internas que podem provocar uma fragmentação prematura dos extrudados.

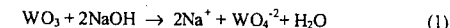
Com o objetivo de melhorar o desempenho do W₂C, surgiu a idéia de preparar este material com um baixo teor de Ir, depositado preferencialmente sobre a superfície externa dos extrudados, visando minimizar desta forma as limitações destes novos catalisadores em desenvolvimento no Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP).

Além disso, julgou-se conveniente aprofundar os estudos experimentais ligados à etapa de redução, visto que a mesma, se incompleta, deixa carbono polimérico sobre a superfície do catalisador e, se excessiva, destrói parte do carbeto, levando ao aparecimento de W metálico.

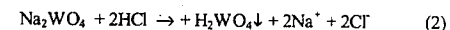
Experimental

Preparação dos extrudados de WO₃

O óxido utilizado foi o WO₃, marca Labsynth e 99,5% de pureza. Este óxido foi transformado em seu tungstato, solúvel, mediante ataque a quente com solução concentrada de NaOH, marca Merck e 99,8% de pureza (equação 1).



A seguir a solução foi resfriada para cerca de 0°C e iniciou-se a precipitação do ácido tungstico (equação 2) através da adição de HCl (37%, Merck), em excesso, sob agitação:



O precipitado foi então filtrado e lavado com uma solução de NH₄Cl 1% para eliminar, por troca iônica, o sódio residual cuja presença poderia vir a prejudicar o desempenho do futuro catalisador. Já o NH₄⁺ foi eliminado durante a calcinação.

A seguir, o precipitado foi submetido a secagem. Esta etapa é de suma importância por influir acentuadamente na resistência mecânica final do extrudado. A secagem ao ar foi efetuada em três etapas consecutivas: a 25°C por 24 horas; a 60°C por 24 horas; e a 120°C por 24 horas.

O sólido foi macerado após o que se realizou uma redispersão do ácido tungstico em álcool etílico. Seguiu-se peptização com solução de NH₄OH (10% v/v) até se obter uma pasta passível de extrusão.

As extrusões foram realizadas com um dispositivo de prensagem e extrusão, dispondo de um orifício de saída de aproximadamente 2mm de diâmetro.

O tratamento térmico ao ar, posterior à extrusão, compreendeu as seguintes etapas: a 25°C por 24 horas; a 60°C por 24 horas; e a 120°C por 24 horas.

Subseqüentemente os extrudados de H_2WO_4 foram cortados na forma de pequenos cilindros com cerca de 2mm de comprimento.

Finalmente obtiveram-se os extrudados de WO_3 pela calcinação dos extrudados de H_2WO_4 , de acordo com a seguinte programação de temperatura: de 25°C a 600°C em 5 horas, mantendo-se esta temperatura por mais 2 horas.

Impregnação dos extrudados de WO_3

Os extrudados de WO_3 foram imersos em uma solução de H_2IrCl_6 0,6N HCl, com concentração (68,03gIr/L), suficiente para preparação de um catalisador de teor metálico máximo de 4,3%(p/p), caso todo o metal se depositasse sobre o óxido WO_3 .

O óxido permaneceu imerso nesta solução impregnante por 24 horas, a 25°C e sem agitação, após o que se procedeu à filtração e secagem em três etapas: a 25°C por 24 horas; a 60°C por 24 horas; e a 120°C por mais 24 horas.

Foram preparados dois lotes de 15g cada um, sendo que os resultados de caracterização obtidos (teor metálico e quimissorção de H_2) foram reprodutíveis.

Carburacão

Para carburacão as amostras foram colocadas em um reator tubular diferencial de quartzo, com cavidade para colocação de um termopar, possibilitando o controle e monitoramento da temperatura do leito reacional.

Foram utilizados os gases CH_4 (Air Liquide >99,999%), He (Air Liquide >99,999%), O_2 (White Martins >99,999%) e H_2 (Air Liquide >99,999%) cujas vazões foram controladas por um controlador mássico de vazão (MKS - 247C), com quatro canais.

A composição da mistura gasosa efluente do reator foi monitorada com o auxílio de um cromatográfico a gás (Variam 3800) equipado com detector de condutividade térmica e coluna OV101, conectado a um microcomputador. Os termopares do forno e do leito reacional foram ligados a um indicador digital multiponto (Pressys DMY-2015) o qual, por sua vez, encontrava-se conectado a um microcomputador, registrando-se assim os valores das temperaturas do forno e do reator.

A composição da mistura carburante empregada na carburacão foi de 80% de CH_4 em H_2 , e a velocidade espacial de $13500h^{-1}$. O óxido impregnado com Ir foi submetido, sob fluxo desta mistura carburante, à seguinte programação de temperatura:

- 25°C a 400°C em 2h
- 400°C a 500°C em 1h

- 500°C por 3h
- 500°C a 700°C em 3h

Monitorando-se o consumo de CH_4 , foi possível interromper a reação tão logo o sinal deste gás retornou ao patamar inicial.

Eliminação do Excesso de Carbono

A remoção do carbono polimérico depositado na superfície dos materiais foi efetuada por tratamento sob fluxo de H_2 (50cm³/min) a 700°C

Com o objetivo de observar o efeito da duração desta etapa sob a área específica e o número de sítios capazes de quimissorver H_2 , foram empregados diferentes tempos de tratamento. Os catalisadores preparados foram designados por Ir/ W_2C , seguindo-se os índices 0, 15, 25, 30, 45 e 90 consoante a duração, em minutos, do tratamento sob H_2 destinado à remoção de carbono polimérico da superfície dos materiais.

Passivação

Após o tratamento sob fluxo de H_2 seguiu-se a passivação com 1% v/v de O_2 em He (50cm³/min) por 60 minutos, visando evitar uma oxidação violenta quando da exposição do material à atmosfera. Os materiais finais foram guardados em ampola sob vácuo, a fim de impedir que os mesmos sofram uma reoxidação quando expostos ao ar, a qual pode levar o carbetto formado novamente a óxido, como já foi constatado por Brayner¹².

Caracterização dos Catalisadores

Os materiais preparados foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

Difração de Raios X

Com o objetivo de se determinar a estrutura cristalina dos materiais preparados neste trabalho, os mesmos foram submetidos a análise por difração de raios X. Os difratogramas obtidos foram comparados com os das fichas padrões do JCPDS permitindo, assim identificar as fases presentes.

Esta técnica foi realizada em dois aparelhos: um difratômetro Phillips, modelo PW1840, com radiação Ka de um tubo de cobre e comprimento de onda de 0,154nm e outro de marca Siemens. As leituras foram realizadas varrendo-se o ângulo de incidência de 10 a 85° numa velocidade de 0,33° por minuto.

Fisissorção de N_2

A área específica dos sólidos foi determinada pela aplicação do método de BET (Brunauer, Emmett et Teller) com fisissorção de N_2 . Este método consiste na determinação do volume de uma monocamada de N_2 adsorvida na superfície do material, e posterior cálculo da

área superficial do sólido. Esta análise se deu em aparelho da Quantachrome, modelo Nova-1000, operando em regime estático. Os materiais já passivados foram pré-tratados a vácuo, a 300°C, por 90 minutos.

Análise Química Elementar

A análise química elementar dos materiais preparados foi realizada quer no CCDM - UFSCAR, quer no DEMAR - FAENQUIL. Os teores mássicos de carbono e oxigênio foram determinados por combustão do sólido. O teor de Iridio foi determinado por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) em espectrômetro ARL 3410.

Quimissorção de Hidrogênio (QH)

As medidas de quimissorção de hidrogênio foram efetuadas em aparelho volumétrico. As amostras foram submetidas a pré-tratamento a 250°C, sob fluxo de H_2 (60cm³/min), por uma hora seguido de vácuo por mais uma hora. Obteve-se uma primeira isoterma, a temperatura ambiente, sendo a amostra submetida novamente a vácuo após o que se obteve uma segunda isoterma. A quantidade de hidrogênio quimissorvido irreversivelmente à temperatura ambiente foi obtida pela diferença entre a primeira e a segunda isoterma, extrapolada para pressão zero.

Teste Catalítico com a Hidrogenação do Benzeno

Para o teste catalítico com a reação de hidrogenação do benzeno, as amostras foram maceradas e colocadas em um reator tubular diferencial de quartzo. A temperatura do reator foi controlada por um forno tubular ligado a um controlador de temperatura, marca Markare. Os testes foram realizados a pressão atmosférica e a vazão dos gases na entrada foi ajustada por um controlador mássico de vazão (Matheson).

As amostras com cerca de 200mg foram pré-ativadas sob fluxo de hidrogênio, sendo aquecidas até 250°C em 30 minutos, permanecendo neste patamar por mais 60 minutos. A mistura reacional constituiu de H_2 (38,83Torr) e de C_6H_6 (682,17Torr). A temperatura de reação foi fixada em 140°C por 150 minutos. A composição do gás de saída foi monitorada por um cromatógrafo a gás CG-90 equipado com detector de condutividade térmica, e conectado a um microcomputador para registro dos dados.

Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor de 2N

Alguns catalisadores foram testados em um micropropulsor de 2N, com a reação de decomposição da hidrazina. Após carregamento, o micropropulsor foi instalado em câmara de vácuo e a reação foi efetuada mediante disparos intermitentes ou contínuos, com duração de até minutos. A reação foi iniciada com

partida a quente (120°C). E os parâmetros medidos foram temperatura, pressão e empuxo.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta o consumo de CH_4 como função do tempo de reação, para os materiais contendo Ir, enquanto a figura 2 se refere ao consumo verificado para o material designado por W_2C -45, preparado para servir como referência. Este último foi escolhido como tal para permitir a investigação das possíveis influências da introdução de irídio sobre a textura do carbetto.

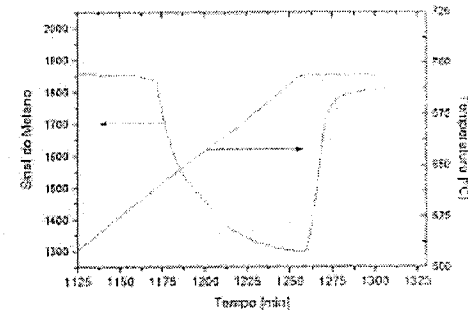


Figura 1. Consumo de CH_4 para o material Ir/ W_2C

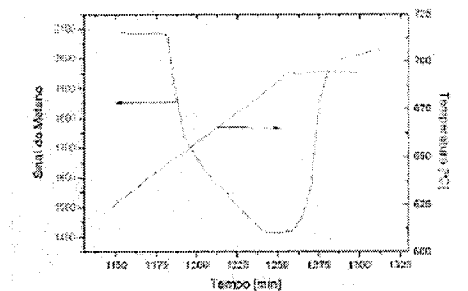


Figura 2. Consumo de CH_4 para o material W_2C

As figuras 1 e 2 mostram o mesmo comportamento, indicando que o irídio não afetou o consumo de CH_4 . No entanto, as análises por DRX mostraram que os materiais contendo irídio apresentaram uma mistura das fases WC e W_2C (figura 3). É interessante observar que, no caso do material sem irídio (W_2C -45), a carburacão levou quase que exclusivamente à formação da fase W_2C , o que permite supor que o Ir tenha papel promotor na formação da fase WC. Ainda por DRX constatou-se que, para os materiais

contendo irídio, o aumento da duração do tratamento de redução levou a um incremento acentuado da fase WC, o que pode ser imputado à incorporação do carbono polimérico na estrutura do material (figura 3).

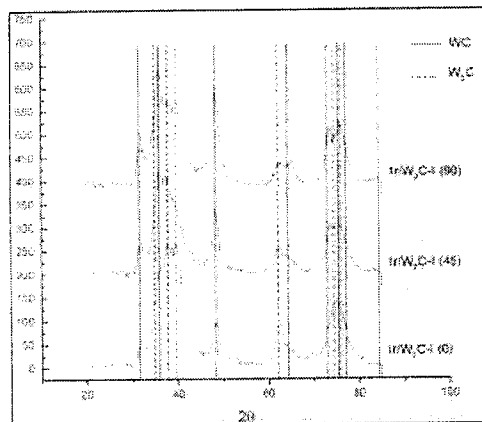


Figura 3. Caracterização por DRX das amostras Ir/W₂C-0, Ir/W₂C-45, Ir/W₂C-90

Figura 3 Caracterização por DRX das amostras Ir/W₂C-0, Ir/W₂C-45, Ir/W₂C-90

A figura 3 não evidencia qualquer alteração em relação aos padrões JCPDS provocada pela presença de irídio.

Tabela 2. Medidas de Área Específica (BET) e de quantidade de H₂ quimissorvido irreversivelmente

Catalisador	Tempo de tratamento c/ H ₂ a 700°C [min]	Volumen específico de poros [cm ³ /g]	Área Específica [m ² /g]	QH (μmoles H ₂ /g _{cat})	Y (n° de sítios/g _{cat})
W ₂ C-45	45	0,029	33,0	4,0	0,48x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-0	0	0,039	28,8	0	0
Ir/W ₂ C-15	15	0,037	28,4	1,9	0,23x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-25	25	0,044	29,8	3,5	0,42x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-30	30	0,044	30,6	4,0	0,48x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-45	45	0,045	30,4	5,5	0,66x10 ¹⁹
Ir/W ₂ C-90	90	0,041	27,0	3,3	0,40x10 ¹⁹

Quando da realização dos testes catalíticos de hidrogenação, empregando-se o material Ir/W₂C-45 previamente passivado sob Q e guardado sob vácuo, constatou-se que um simples tratamento de pré ativação sob H₂ mostrou-se inadequado, já que o mesmo mostrou-se praticamente inativo, o que poderia ser atribuído à existência de carbono polimérico sobre sua superfície. Novos testes efetuados "in situ", logo após a carburação

A tabela 1 mostra os resultados de análise química. Comparando-se o material W₂C-45 com o Ir/W₂C-45, pode-se constatar que a presença de Ir leva a um menor teor de carbono em excesso, após tratamento sob H₂ a 700°C por 45 minutos.

Observando-se a tabela 2 verifica-se que o tratamento de redução nas condições empregadas não altera significativamente a área específica dos materiais.

Com relação à quimissorção de H₂, a ausência do tratamento de redução leva a um recobrimento de todos os sítios por carbono polimérico, sendo que quando o mesmo é efetuado por 45 minutos obtém-se um número máximo de sítios, o qual diminui quando a redução é efetuada por 90 minutos, fato este atribuído a um início de descarburização do material. Por esse motivo a duração de 45 minutos foi adotada como padrão para os testes no sistema micropropulsivo.

Tabela 1. Teores de Carbono e Irídio

Amostra	Teor de C (%) pp	Teor de Ir (%) pp
W ₂ C-45	4,9	0
Ir/W ₂ C-0	6,9	1,05
Ir/W ₂ C-45	4,2	1,06
Ir/W ₂ C-90	3,0	1,07

Teor teórico de carbono para W₂C puro: 3,6%

seguida de redução, permitiram constatar que o material Ir/W₂C-45 mostrou-se extremamente ativo, inclusive com desempenho superior ao do material Ir/WO₃, submetido ao mesmo tratamento. Tais resultados permitiram suspeitar de que o tratamento de passivação sob O₂ leva a uma perda irreversível da atividade, já que os carbetos são pirofóricos, e tal hipótese foi confirmada por um terceiro tipo de tratamento, também "in situ", consistindo de

carburação, passivação sob O₂ e redução sob H₂, do qual resultou novamente um material inerte na hidrogenação do benzeno. Pode-se supor, observando-se os resultados dos três tipos de testes, que o segundo tratamento leva a um conjunto de sítios metálicos e carbídicos de alta atividade e que a passivação, visando proteger o material quando exposto ao ar, conduz a uma oxidação de toda a superfície do Ir/W₂C-45.

Os resultados preliminares com a reação de decomposição da hidrazina, obtidos no banco de testes com micropropulsor de 2N, evidenciaram que a presença de Ir leva o material Ir/W₂C-45 a apresentar um comportamento mais estável, sem grandes picos de sobrepressão, quando comparado com o material sem irídio (W₂C-45). Dadas as severas condições redutoras desta reação, a alta temperatura e pressão, pode-se inferir que o óxido superficial formado quando da passivação foi eliminado, levando o irídio ao estado metálico. A maior estabilidade obtida mostra que a adição de um teor muito baixo de irídio ao W₂C foi suficiente para que o tempo de ignição fosse drasticamente diminuído, evitando assim que hidrazina líquida penetrasse nos poros, o que levaria inclusive a uma ruptura dos extrudados, por sobrepressão.

Conclusões

As principais conclusões são:

A presença de um pequeno teor de irídio (1,06% p/p) depositado sobre WO₃ leva, durante o procedimento de carburação, à formação de uma mistura de fases W₂C e WC, fenômeno este não observado quando tal reação é efetuada nas mesmas condições com o emprego exclusivamente de WO₃, levando apenas a W₂C.

O recobrimento superficial tanto de W₂C quanto de Ir/W₂C por uma película de carbono foi observado, levando à necessidade de sua remoção. No entanto, um tratamento de passivação sob O₂, antecedendo redução sob H₂, levou a materiais inertes na reação de hidrogenação do benzeno. Ao contrário, a redução sob H₂ executada "in situ" e imediatamente após a carburação conduziu a materiais extremamente ativos nesta reação,

sendo que o material Ir/W₂C apresentou desempenho muito superior ao do W₂C. Finalmente, a presença de irídio na decomposição da hidrazina em micropropulsor de 2N mostrou-se útil, levando a um comportamento mais estável já que, ao impedir a entrada do propelente líquido nos poros dos extrudados, evitou picos de sobrepressão e o aparecimento prematuro de rupturas na estrutura do sólido.

Agradecimentos

Ao INPE, à FAPESP e à FAENQUIL.

Referências Bibliográficas

- J. G. Chen *Chem. Rev.* 1996, 96, 1477.
- R. L. Levy; M. Boudart *Science* 1973, 181, 547.
- V. Keller; P. Wehrer; F. Garin; R. Ducros; G. Maire *Journal of Catalysis* 1997, 166, 125.
- Y. Zhuang; A. Frennet *Journal of Catalysis* 1996, 163, 223.
- F. Garin; V. Keller; R. Ducros; A. Muller; G. Maire *Journal of Catalysis* 1997, 166, 136.
- J. B. Claridge; A. P. York; A. J. Brungs; C. Marquez-Alvarez; J. Sloam; S. C. Tsang; M. L. Green *Journal of Catalysis* 1998, 180, 85.
- J. A. J. Rodrigues, Patente, International Publication Number WO 96/35510.
- Rodrigues, J. A. J., Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1996.
- J. O. Santos, Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1998.
- R. Vieira; J. A. J. Rodrigues; G. M. Cruz 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997.
- R. Vieira, Tese de Mestrado, Faenquil, Lorena, 1999.
- R. Brayner, Tese de Mestrado, Faenquil, Lorena, 1997.



Caracterização da Fase Metálica de Catalisadores Cu-Co/SiO₂ Usando o Método de Rietveld

Deborah V. Cesar¹, Carlos A.C. Pérez¹, Martin Schmal^{1,2}, Vera M.M. Salim^{1,*}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, Bloco G, Sala 128, Caixa Postal 68502, CEP 21.945-945, Rio de Janeiro, Brasil

² Escola de Química/UFRJ, Caixa Postal 68502, Rio de Janeiro, Brasil

e-mail: vera@peq.coppe.ufrj.br

Resumo - Abstract

Catalisadores Cu-Co/SiO₂ com diferentes proporções Cu:Co, 1:2 e 1:1 foram preparados por evaporação de uma mistura das soluções dos respectivos metais utilizando como suporte uma sílica de baixa área específica (Celite-535). A difração de raios-X em conjunto com o método de Rietveld foram utilizados para a caracterização do precursor óxido e fase metálica. Os resultados mostraram que ocorreu a formação de um óxido misto Cu-Co com estrutura de espinélio no precursor para as duas razões Cu:Co e, da mesma forma, após a etapa de redução houve a formação de uma liga Cu-Co. Evidências de sua formação foram obtidas a partir da avaliação dos parâmetros de rede da fase metálica, intermediários entre o Cu⁰ e Co⁰ puros e, do refinamento dos dados de DRX que permitiu quantificar a liga formada e a fase segregada. Verificou-se que houve formação da liga metálica mesmo para o precursor onde coexistem um óxido misto Cu-Co e uma fração de CuO, proporção 1Cu:1Co. O método de Rietveld mostrou ser uma ferramenta importante para avaliação destes sistemas.

Cu-Co/SiO₂ catalysts with Cu:Co atomic ratio of 1:2 and 1:1 have been prepared by evaporation of a Cu and Co nitrates solution using a low specific silica support (Celite-535). XRD analyses together with the Rietveld method were applied to characterize the oxide precursor and metallic phase. The results showed that a mixed oxide Cu-Co with spinel-like structure was present for both atomic ratio and after the reduction step a Cu-Co alloy formation was observed. This bimetallic phase had intermediate lattice parameters values between Cu⁰ and Co⁰, which indicates the alloy formation. Besides, the Rietveld refinement allowed to quantify the alloy and the segregated phase. The Cu-Co alloy formation was observed even though a mixed oxide and a fraction of CuO were present in the precursor (1Cu:1Co ratio). The Rietveld method showed to be an important tool to evaluate these systems.

Introdução

Catalisadores bimetalícos Cu-Co suportados são preferencialmente usados na síntese direta de álcoois superiores a partir da hidrogenação de CO^{1,2,3,4,5,6} e em reações de desidrogenação de álcoois⁷. Quando comparado aos monometalícos correspondentes este sistema mostra um desempenho diferenciado no que se refere ao aumento da estabilidade, atividade e seletividade. A literatura reporta diversos trabalhos que procuram analisar a natureza do sítio ativo. Segundo Li e colaboradores⁸ uma distribuição homogênea dos metais no catalisador é essencial para seu desempenho. Figueiredo e colaboradores⁹ sugerem a existência de sinergismo resultante da interação entre o Cu e o Co. A

formação de uma liga metálica Cu-Co é considerada responsável pelo aumento na seletividade^{10,11,12,13}, enquanto Baker et al.³ sugerem que a fase ativa seria formada de Co metálico e Co²⁺. Além da natureza do sítios ativos discute-se a influência do precursor na formação da fase metálica bem como as metodologias para a caracterização precisa da liga Cu-Co. A espectroscopia de absorção no infravermelho tem sido reportada como a principal técnica para sua identificação¹¹. No entanto, a sua utilização na caracterização de sistemas com baixa dispersão não é possível, uma vez que as amostras não apresentaram sensibilidade mínima necessária para uma boa visualização das bandas de adsorção¹⁴.

Em estudo recentemente, a aplicação de catalisadores bimetalícos Cu-Co/SiO₂ frente à reação de desidrogenação

do cicloexanol foi avaliada verificando-se que este sistema apresentava elevada estabilidade e aumento da seletividade para cicloexanona quando comparado com sistemas momemetalícos suportados^{7,15}. Neste trabalho desenvolveu-se metodologias que permitissem a caracterização precisa dos precursores óxidos suportados presente no catalisador^{7,16}. A aplicação da técnica de difração de raios-X (DRX) em conjunto com o método de Rietveld foi determinante na identificação e quantificação da fase óxido no precursor, mostrando-se uma metodologia de caracterização mais precisa do que as reportadas na literatura^{8,17}.

O refinamento de dados de DRX a partir do método de Rietveld¹⁸, onde um modelo matemático é desenvolvido de forma a descrever as intensidades de difração para cada ponto do difratograma, é ainda pouco aplicado em sistemas catalíticos metálicos. A literatura reporta sua aplicação na caracterização de diferentes sistemas como zeólitas, óxidos mássicos¹⁹ e polímeros dentre outros²⁰. Recentemente, o método tem sido aplicado na identificação de ligas formadas por La-Ni usadas como eletrodo de baterias recarregáveis^{21,22} e Al-Li para fabricação de tanques de combustível²³.

O presente trabalho tem como objetivo aplicar a técnica de difração de raios-X em conjunto com o método de Rietveld para a caracterização da fase metálica do sistema Cu-Co/SiO₂, analisando também a influência da relação Cu:Co na formação da liga e segregação de fases.

Experimental

Preparação dos precursores óxido e fase metálica.

Os precursores óxido suportados foram preparados a partir do método de evaporação²⁴ onde uma mistura das soluções dos nitratos metálicos com concentração 1M foi adicionada ao suporte (Celite - 535/Manville - 2,9 m²/g), concentrada em rotavapor a 373K, seca na mesma temperatura e posteriormente calcinada em célula a 623K/6h sob fluxo de ar. O teor metálico nominal total (Cu+Co) foi de 30% e as proporções Cu:Co de 1:2 e 1:1. A fase metálica foi obtida pela redução do precursor óxido a 623K sob fluxo de H₂ de 30mL/min, em seguida a amostra foi passivada a 193K com uma mistura de 5%O₂/He (30mL/min) durante 30min e a 298K por 30min.

Caracterizações.

Os teores de Cu e Co foram determinados por absorção atômica após dissolução dos precursores calcinados em HCl e HF. A identificação das fases presentes nos precursores óxido e amostras passivadas foi realizada por DRX utilizando um difratômetro Rigaku D Max Ultima com monocromador de grafite, radiação Cu-K α (V= 40 kV e I= 40 mA). As varreduras foram realizadas no modo θ - 2θ com passos de 0.05°, no intervalo de 10° ≤ 2 θ ≤ 110°, tempo de contagem fixo em 1 segundo. O método de Rietveld foi usado na identificação e quantificação da fase metálica¹⁸.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta a relação das fases identificadas nos precursores óxido e a análise quantitativa dos dados de difração de raios-X.

O espinélio foi a principal fase observada nos precursores óxido, no 12CuCoSi observou-se a estrutura característica do suporte, cristobalita, e do espinélio Cu-Co.

Tabela 1. Resultados de DRX dos precursores óxido

amostra	fases identificadas	parâmetros de rede (Å) ^a	% fases (Rietveld)
12CuCoSi	espinélio Cu-Co	a=8,099	32,6
	cristobalita	a=4,999 / c=7,004	67,4
11CuCoSi	espinélio Cu-Co	a=8,129	30,3
	cristobalita	a=4,997 / c=7,006	61,2
	tenorita	a=4,691 b=3,424 / c=5,128	8,5

^a = calculado pelo método de Rietveld

No precursor 11CuCoSi, além do suporte e do espinélio Cu-Co, a fase CuO (tenorita) também foi identificada. A fração de 8,5% de CuO corresponde ao excesso de Cu nesta amostra, uma vez que a estequiometria do espinélio é de 1:2. A formação e quantificação da fase espinélio foi discutida em trabalho recente²⁵.

A análise das amostras por DRX após o processo de redução e passivação, bem como o refinamento dos dados utilizando o método de Rietveld demonstrou que a metodologia utilizada no processo de passivação foi bastante eficaz, pois não foram identificados picos característicos da fase óxido. As figuras 1 e 2 mostram os difratogramas das amostras estudadas e a tabela 2 apresenta um resumo dos resultados obtidos após o refinamento dos dados de DRX, fases identificadas e sua quantificação.

Verifica-se que nas amostras P12 (1Cu:2Co) e P-11 (1Cu:1Co) houve a formação de uma fase metálica com estrutura cúbica (fcc) e parâmetros de rede intermediários entre o Cu (a = 3,615Å) e Co (a = 3,545Å) metálicos, figuras 1 e 2, tabela 2. Na amostra P-12, figura 1, observou-se os picos característicos do suporte (cristobalita) e da fase bimetalíca, que pode ser melhor visualizada na figura 1-a onde a região entre 38-60° foi ampliada. No P-11, figura 2, a fase bimetalíca, o suporte e Cu⁰, que corresponde ao excesso de cobre nesta amostra, foram identificados. Da mesma forma, para esta amostra a região de 2 θ = 38-60° é apresentada em destaque (figura 2-a). É importante observar que a redução de um precursor óxido contendo uma fração de CuO, correspondente ao excesso de cobre, não favoreceu a segregação deste metal com aumento de sua fração na forma metálica (amostra P-11).

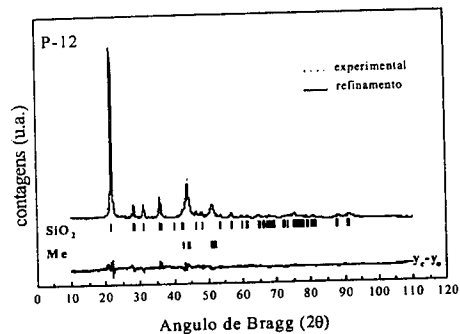


Figura 1. Difratoograma da amostra P-12.

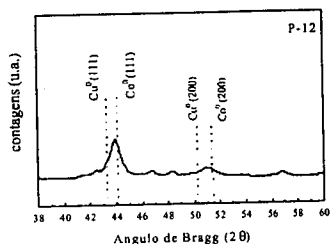


Figura 1-a. Difratoograma da amostra P-12: detalhe da região de $2\theta = 38-60^\circ$, linhas tracejadas representam Cu^0 e Co^0 puros.

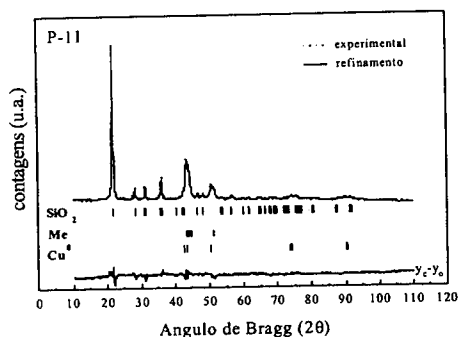


Figura 2. Difratoograma da amostra P-11.

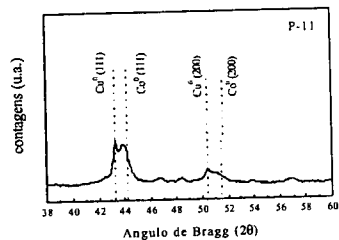


Figura 2-a. Difratoograma da amostra P-11: detalhe da região de $2\theta = 38-60^\circ$, linhas tracejadas representam Cu^0 e Co^0 puros.

Os valores dos parâmetros de rede obtidos para as fases bimetalicas ratificam a observação direta do difratograma onde verificou-se picos intermediários ao Cu e Co metálicos puros, sugerindo a formação de uma liga Cu-Co. A fração de fase bimetalica nas amostras P12 e P11 (tabela 2) apresentou valores próximos à quantidade real de metal (Cu+Co) depositado sobre o suporte, 23,1% para o P-12 e 28,3% para P-11 (resultados de absorção atômica).

Tabela 2. Resultados de DRX da fase metálica

Amostra	Fases Identificadas ^a	Parâmetros de Rede (Å) ^b	% fases (Rietveld)
P-12	Me	$a=3,574$	26,6
P-11	Me Cu^0	$a=3,566$ $a=3,612$	23,4 7,5

a = calculado pelo método de Rietveld; b = são listadas apenas as fases metálicas

Deve-se registrar que a composição da liga encontra-se acima dos limites de solubilidade proposto no diagrama de fases²⁶. Os resultados sugerem que a presença do Cu e do Co na mesma rede cristalina, como no espinel misto, favorece a miscibilidade entre os metais. É importante observar que o sistema pode apresentar-se metaestável, dependendo das condições as quais é submetido^{12,14}.

O refinamento dos dados mostrou um ajuste adequado entre os valores teórico e experimental que pode ser verificado a partir da curva ($y_c - y_o$) nas figuras 1 e 2, esta corresponde à diferença entre estas duas quantidades. A diferença observada é muito pequena e apresenta-se dentro dos limites de erro do método discutido em trabalho anterior⁷. A tabela 3 mostra os parâmetros R_B (fator de Bragg), R_P (perfil) e R_{WP} (perfil ponderado), que são normalmente utilizados como critério de avaliação da qualidade do ajuste obtido no refinamento dos dados de DRX utilizando o método de Rietveld¹⁸. Estes valores demonstram que o modelo de duas ou três fases descrevem de forma adequada o sistema estudado.

Tabela 3. Índices de qualidade do refinamento de Rietveld

Amostra	R_B	R_P (%)	R_{WP} (%)	χ^2
P-12	9,8 (Me) 11,0 (SiO_2)	18,3	17,5	1,9
P-11	7,8 (Me) 4,8 (Cu^0) 10,5 (SiO_2)	17,6	16,8	1,5

R_B (fator de Bragg); R_P (perfil); R_{WP} (perfil ponderado)

A existência de uma interação, do tipo liga, entre o Cu e o Co foi observada para catalisadores Cu-Co/ Al_2O_3 a partir de análises de espectroscopia de absorção no infravermelho¹¹. Em estudo anterior⁷ diferentes precursores contendo os óxidos de Cu e de Co como fases segregadas (CuO e Co_3O_4) e óxido misto Cu-Co ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) foram avaliados. Verificou-se que o óxido misto Cu-Co com estrutura de espinel seria necessário para a formação da liga metálica. Os resultados obtidos no presente trabalho reforçam a conclusão anterior de que o espinel Cu-Co é o precursor da liga Cu-Co, mostrando que mesmo quando coexistem o óxido misto e uma fração de CuO em excesso no precursor óxido observa-se a formação da liga.

A técnica de DRX e o refinamento dos dados pelo método de Rietveld mostrou-se determinante na caracterização de precursores óxido mesmo para um sistema onde ocorre uma grande semelhança entre os difratogramas das fases (Co_3O_4 e CuCo_2O_4) e ainda, para a existência de pequenas frações de fase segregada. Além disso, permitiu a identificação direta e quantificação da composição da liga metálica.

Conclusões

A caracterização da fase metálica do sistema Cu-Co/ SiO_2 utilizando a difração de raios-X em conjunto com o método de Rietveld mostrou a formação de uma liga Cu-Co com estrutura cúbica (fcc) e composição aproximada de 30% de Cu e 70% de Co.

Verificou-se que o excesso de Cu, proporção 1Cu:1Co, não influenciou na formação da liga uma vez que não foi observado segregação de fases na temperatura analisada.

O método de Rietveld mostrou-se como uma ferramenta importante na avaliação destes sistemas, permitindo uma caracterização precisa das fases formadas.

Referências Bibliográficas

- A.J. Marchi, J.I. Di Cosimo, and C.R. Apestequia, in *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, 1988, Vol. 2, 529.
- N. Mouaddib, V. Perrichon, G.A. Martin, *Appl. Catal.*, **1994**, 63, 118.

- J.E. Baker, R. Burch and S.E. Golunski, *Appl. Catal.*, **1989**, 53, 279.
- J.E. Baker, R. Burch, S.J. Hibble and P.K. Loader, *Appl. Catal.*, **1990**, 65, 281.
- J.I. Di Cosimo and C.R. Apestequia, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 91, 369.
- X. Xiaoding, J.J.F. Scholten and D. Mausbeck, *Appl. Catal.*, **1992**, 82, 91.
- D.V. Cesar, C.A. Pérez, V.M.M. Salim, M. Schmal, *Appl. Catal.-A*, **1999**, 176, 205.
- G.H. Li, L.Z. Dai, D.S. Lu, S-Y. Peng, *J. Solid State Chem.*, **1990**, 89, 167.
- R.T. Figueiredo, M.L. Granados, J.L.G. Fierro, L. Vigas, P.R. Piscina, N. Homs, *Appl. Catal.-A*, **1998**, 170, 145.
- P. Courty, D. Durand, E. Freund A. Sugier, *J. Mol. Catal.*, **1982**, v. 17, pp. 241.
- R.M. Balliard-Letourmel, A.J.G. COBO, C. Mirodatos, M. Primet and A. J. Dalmon, *Catal. Lett.*, **1989**, 2, 149.
- A.J.G. Cobo, P. Chaumette, J.A. Dalmon, M. Primet, and C. Mirodatos, *Anais do 12th Ibero-American Symposium on Catalysts*, 1990, Brasil.
- G.G. Volkova, T.M. Yurieva, et al., *J. Mol. Catal.-A*, **2000**, 158, 389.

¹⁴ D. V. Cesar, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

¹⁵ D.V. Cesar, C.A. Pérez, M. Schmal, V.M.M. Salim, in *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Catalise*, Friburgo, 1995.

¹⁶ D.V. Cesar, C.A. Pérez, M. Schmal, V.M.M. Salim, *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, 157, 159.

¹⁷ P. Porta, R. Dragone, G. Fierro, G., M. Inversi, M. Lo Jacono, G. Moretti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 86, 311.

¹⁸ Rietveld, H.M.; *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 65, 65.

¹⁹ G. Perego, *Catal. Today*, **1998**, 41, 251.

²⁰ O. Dupont, A.M. Jonas, R. Legras, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 921.

²¹ Y. Nakamura et al., *J. Alloy Comp.*, **2000**, 298, 138.

²² G.L. Lü et al., *J. Alloy Comp.*, **1999**, 293, 107.

²³ J.P. Pérez et al., *Acta Mater*, **2000**, 48, 1283.

²⁴ D.V. Cesar, C.A. Pérez, M. Schmal, V.M.M. Salim in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catalise*, Salvador, 1999.

²⁵ Cesar, D.V.; Pérez, C.A.; Schmal, M.; Salim, V.M.M., submitted to *J. Phys. Chem. B*

²⁶ M. Hansen, "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill Book Co, NY, 1958.



Caracterização de Catalisadores de Pt, Rh e Pt-Rh/Al₂O₃, com Baixos Teores Metálicos, pelo Emprego de Reações Insensíveis à Estrutura

*Beltrão Dias Beltrão Neto¹, David dos Santos Cunha², Gilberto Marques da Cruz¹

¹FAENQUIL – Departamento de Engenharia de Materiais – Lorena SP

²INPE – Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – Cachoeira Paulista SP

beltrao@lcp.inpe.br

Resumo - Abstract

Catalisadores Pt, Rh e Pt-Rh suportados sobre alumina, contendo teores metálicos totais entre 0,32 e 1,50% em massa, foram caracterizados por quimissorção de H₂ a 20°C, titulação de H₂-O₂ a 20°C e pelas reações de desidrogenação do ciclohexano a 300°C e hidrogenação do benzeno a 60°C, ambas insensíveis à estrutura. A reação de desidrogenação do ciclohexano não mostrou-se eficiente para determinação da dispersão metálica em catalisadores Pt-Rh/γAl₂O₃, já que as FR correspondentes aos dois metais mostraram-se diferentes. No caso da hidrogenação do benzeno, a existência ou não de sinergismo em catalisadores bimetalícos com baixos teores metálicos (≤ 1,0%) não pode ser constatada, devido a problema de transferência de massa.

Pt, Rh and Pt-Rh supported on alumina catalysts, with total metal loading between 0,32 and 1,50 wt%, were characterized by H₂ chemisorption at 20°C, H₂-O₂ titration at 20°C and by the benzene hydrogenation (60°C) and cyclohexane dehydrogenation (300°C) reactions, both of them structure-insensitive. For bimetallic catalysts having total metal contents below or equal to 1,0 wt%, it was impossible to observe the existence or not of synergism between Pt and Rh, with benzene hydrogenation, due to diffusion problems. It was showed that cyclohexane dehydrogenation was not able to estimate the dispersion of metal for Pt-Rh/γAl₂O₃ catalysts, due to different turnover frequencies (TOF) values for Pt and Rh.

Introdução

A área metálica específica, a dispersão do metal e o tamanho médio das partículas metálicas são importantes parâmetros para a caracterização de catalisadores metálicos suportados. Geralmente, estes parâmetros são determinados por quimissorção de H₂⁽¹⁾. Outro método é a microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução, o qual necessita de uma boa transparência das imagens, ampliações significativas e uma distribuição monomodal dos tamanhos das partículas metálicas. No caso de catalisadores *Three Way*, nos quais os teores metálicos totais são muito baixos (0,1–0,5%) e onde há falta de contraste devido à presença do óxido de céria, torna-se impraticável o uso da microscopia eletrônica de transmissão (MET)⁽²⁻⁴⁾. Para tais catalisadores, a quimissorção de hidrogênio permanece sendo o método mais empregado de caracterização, mas o mesmo pode apresentar dois grandes problemas. O primeiro é a possível migração de H₂ para o suporte (*spillover*), que

invalida a medida da dispersão metálica⁽⁵⁻⁷⁾. O segundo problema é o baixo teor metálico, exigindo medidas de quimissorção de hidrogênio com alta sensibilidade para obter-se uma boa estimativa da dispersão do metal⁽²⁾. Devido a esses problemas, recentemente, algumas reações insensíveis à estrutura (R.I.E.) vêm sendo utilizadas como técnica alternativa de caracterização. Para ser uma reação insensível à estrutura (R.I.E.), a frequência de rotação (número de moléculas do reagente ou produto convertidas por segundo por sítio catalítico) é independente do tamanho de partículas ou dos planos cristalográficos expostos⁽⁸⁾. Nestas condições, os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos⁽⁹⁾.

Fajardic et al.⁽¹⁰⁾ utilizaram-se da hidrogenação do benzeno (R.I.E.) como ferramenta para quantificar os átomos metálicos de ródio (Rh^o) nos catalisadores suportados em céria (CeO₂) ou sílica (SiO₂), preparados com soluções precursoras de RhCl₃ · 3H₂O e Rh(NO₃)₃,

para obter teores metálicos totais compreendidos entre 0,15 e 0,40% em massa. Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de hidrogênio a 40°C, mostrando um diâmetro médio das partículas metálicas igual a 2 nm, e hidrogenação do benzeno (em fase vapor) a 50°C, pressão total da mistura H₂ + C₆H₆ de 760 Torr e pressão parcial de benzeno igual a 51,8 Torr. Os autores constataram que havia uma boa relação de proporcionalidade entre a velocidade específica de reação e a dispersão metálica dos catalisadores. Conhecendo-se a frequência de rotação (FR) nas condições de teste, o simples resultado da reação permitiu determinar a dispersão metálica dos diferentes catalisadores.

A desidrogenação do ciclohexano também foi utilizada para determinar a dispersão metálica^(7,11). Guénin et al.⁽¹¹⁾ preferiram essa reação, pois o intervalo de temperatura de 277 a 327°C é mais representativo da temperatura de trabalho dos catalisadores *Three Way* do que a faixa de 50-60°C na qual trabalha-se com a hidrogenação do benzeno^(10,12-16). Rogemond et al.⁽²⁾ prepararam catalisadores de Pt e/ou Rh pelo método da impregnação, utilizando soluções aquosas de ácido hexacloroplátinico (H₂PtCl₆) ou tricloreto de ródio (RhCl₃) e uma alumina ou uma alumina-céria como suporte, com teores metálicos de 0,45 a 1,32% em massa. Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de hidrogênio à temperatura ambiente e desidrogenação do ciclohexano a 300°C, com pressões parciais de H₂ e C₆H₁₂ iguais a 697,56 Torr e 52,50 Torr, respectivamente. Os autores aplicaram a reação de desidrogenação do ciclohexano com a idéia de que uma grande diferença na frequência de rotação dos dois metais (Pt e Rh) pudesse permitir estimar a composição superficial do sistema bimetalíco. Na realidade, eles observaram que, para os catalisadores suportados em alumina as FR mostraram-se inferiores sobre Rh em comparação com aquela sobre Pt, enquanto que sobre céria-alumina, a FR foi a mesma para ambos os metais e também para o sistema bimetalíco. No caso de catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃, a FR obtida foi próxima daquela observada sobre Rh/Al₂O₃. Consequentemente, segundo esses autores, a desidrogenação do ciclohexano poderia ser empregada na determinação da dispersão metálica do catalisador *Three Way* (Pt-Rh/CeO₂-Al₂O₃).

Estudos da interação Pt-Rh em catalisadores *Three Way* são encontrados na literatura⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Eles correlacionam a atividade catalítica com a estrutura e sugerem um novo mecanismo baseado no sinergismo Pt-Rh observado, onde as partículas de Rh são os principais sítios ativos para redução do NO nos conversores *Three Way*, enquanto que a Pt mantém o Rh no estado de partícula metálica ativa por regeneração das espécies Rh-aluminato formadas e não ativas. Bastos et al.⁽²⁰⁾, utilizando a reação de hidrogenação do benzeno a 60°C (125 Torr de H₂, 38,83

Torr de C₆H₆, 5-100 mg e vazão total de 52 ou 104 cm³.min.⁻¹) com catalisadores Pt-Rh/γAl₂O₃, contendo teores metálicos iguais ou superiores a 1,5% em massa, também observaram a existência de tal sinergismo, quando tais catalisadores foram submetidos a tratamentos térmicos de calcinação seguida de redução.

O presente trabalho pretende avaliar a aplicação da reação de desidrogenação do ciclohexano como técnica de caracterização da dispersão metálica de catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃, contendo teores metálicos totais entre 0,32 e 1,5% em massa, bem como verificar a existência de sinergismo metal-metal em materiais bimetalícos com baixos teores metálicos (≤ 1,0%), com o emprego da hidrogenação do benzeno.

Experimental

Preparação dos catalisadores

No presente trabalho foram preparados por impregnação incipiente catalisadores Pt/γAl₂O₃ (1%Pt) e Rh/γAl₂O₃ (0,05 e 0,5% Rh) e utilizando o método da coimpregnação incipiente, catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃ com teores metálicos totais de 0,32 e 1,5% em massa. Para tanto foram empregadas soluções de H₂PtCl₆ e de RhCl₃ e uma alumina gama de 150 m²/g (Al-4193-Harshaw). Tais materiais foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos apresentados na Tabela 1.

Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de H₂ (QH), seguida por titulação com O₂ (TO) e posterior titulação com H₂ (TH), a 20°C. Para tanto utilizou-se um aparelho volumétrico clássico, empregando as razões estequiométricas de adsorção H_{2,ads}/M_s = 1 e O_{2,ads}/M_s = 1. Os teores metálicos foram avaliados pela técnica de ICP-AES no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (DEMAR/FAENQUIL). Foram empregadas as reações de hidrogenação do benzeno (60°C) e desidrogenação do ciclohexano (300°C) em fase gasosa.

As reações foram efetuadas em um micro-reator dinâmico diferencial, à pressão atmosférica, e acompanhadas por cromatografia gasosa. A tubulação ligando o reator ao cromatógrafo foi mantida aquecida a 90°C. As condições operacionais dos testes catalíticos são detalhadas na Tabela 2. A energia de ativação aparente da reação de desidrogenação do ciclohexano sobre os catalisadores foi determinada no intervalo de temperaturas entre 280 e 320°C, enquanto que para a hidrogenação do benzeno foi determinada no intervalo entre 40 e 80°C.

Tabela 1. Condições de preparação dos catalisadores Pt e/ou Rh/Al₂O₃ do presente trabalho

Catalisador	Teor de Pt (%)	Teor de Rh (%)	Secagem sob vácuo	Secagem em estufa	Calcinação sob O ₂	Redução sob H ₂
Monometálicos						
Pt450/1h CR ^a	1,00	—	80°C/10 h	—	400°C/2 h (~2°C.min ⁻¹)	450°C/1 h (~1,5°C.min ⁻¹)
Pt550/4h CR ^a	1,00	—	80°C/10 h	—	400°C/2 h (~2°C.min ⁻¹)	550°C/4 h (~6,4°C.min ⁻¹)
005Rh CR ^b	—	0,05	20°C/2 h	120°C/19 h	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)
05Rh CR ^c	—	0,50	—	120°C/3 h	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)
Bimetálicos						
025Pt005Rh R ^b	0,27	0,05	20°C/2 h	120°C/19 h	—	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)
025Pt005Rh CR ^b	0,27	0,05	20°C/2 h	120°C/19 h	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)
1Pt05Rh R ^c	1,00	0,50	—	120°C/3 h	—	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)
1Pt05Rh CR ^c	1,00	0,50	—	120°C/3 h	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)	400°C/4 h (~6°C.min ⁻¹)

a - Tratamento térmico igual ao empregado por Rivera-Latas et al.⁽²¹⁾ em Pt/Al₂O₃; b - Tratamento térmico igual ao empregado por Barros et al.⁽²²⁾ em Ir/Al₂O₃; e c - Catalisadores cedidos por Bastos (suporte: Al₂O₃ - Al-111-71-Harshaw, com 260 m².g⁻¹)

Tabela 2. Condições operacionais dos testes catalíticos

Condições experimentais	C ₄ H ₆	C ₆ H ₁₂
Massa de catalisador (mg)	30-150	10-50
Vazão de H ₂ (cm ³ .min ⁻¹)	100,0	130,0
Temperatura do Condensador (°C)	7,0	12,0
Pressão parcial de Reagente (Torr)	38,83	52,55
Diâmetro dos pellets (mm)	0,15-0,50	0,10-0,50
% Conversão	<10,0	<15,0

Resultados e Discussão

Os resultados de caracterização por volumetria de gases são apresentados nas Tabelas 3 e 4. A Tabela 3 resume as quantidades quimissorvidas de H₂ (QH) e as quantidades consumidas de O₂ (TO), bem como sua razão TO/QH. Observa-se desta Tabela que os valores da razão TO/QH ≅ 1,5 obtidos experimentalmente correspondem àquele teórico (TO/QH = 1,5)⁽²³⁻²⁵⁾. Com isto, pode-se dizer que tal resultado assegura a correção das medidas experimentais, bem como a coerência das estequiometrias de adsorção adotadas (H_{ads}/M_s = 1 e O_{ads}/M_s = 1). A Tabela 4 apresenta os resultados de dispersão do metal e diâmetro médio das partículas metálicas.

Tabela 3

Razão entre as quantidades consumida de Q (TO) e quimissorvida de H₂ (QH).

Catalisador	QH ^a	TO ^b	TO/QH
005Rh CR	3,0	4,8	1,6
05Rh CR	25,3	38,0	1,5
Pt450/1h CR	23,0	33,6	1,5
Pt550/4h CR	18,6	28,7	1,6
1Pt05Rh R	10,3	15,4	1,5
1Pt05Rh CR	37,1	55,6	1,5
025Pt005Rh R	6,4	10,8	1,7
025Pt005Rh CR	8,0	11,6	1,5

a - μmole de H₂/g_{cat.} e b - μmole de O₂/g_{cat.}

Tabela 4. Resultados obtidos por volumetria de gases

Catalisador	D ^a	\bar{d}_p ^b (nm)
Monometálicos		
005Rh CR	1,00	1,1
05Rh CR	0,94	1,2
Pt450/1h CR	0,90	1,2
Pt550/4h CR	0,72	1,5
Bimetálicos		
025Pt005Rh CR	0,85	1,3
1Pt05Rh CR	0,75	1,5
025Pt005Rh R	0,69	1,6
1Pt05Rh R	0,21	5,2

a - Dispersão metálica, determinada por QH; e b - Diâmetro médio das partículas metálicas, considerando a forma esférica (d_p = 1,1/D)

Antes das reações, os catalisadores foram ativados a 400°C por 30 minutos, sob fluxo de H₂ (60 cm³.min⁻¹).

Diferentemente de Bastos et al.⁽²⁰⁾ que obtiveram uma FR de 0,06 s⁻¹ na hidrogenação do benzeno, a 60°C e 125 Torr de H₂, sobre catalisadores monometálicos calcinados e reduzidos (9%Pt/γAl₂O₃ e 9%Rh/γAl₂O₃) e bimetalicos reduzidos com teores metálicos totais de 1,5 e 3,0% (Pt-

Rh/γAl₂O₃), utilizando o mesmo dispositivo reacional do presente trabalho, para catalisadores com teores metálicos totais iguais ou abaixo de 1,0% em massa, os resultados de FR, nas mesmas condições reacionais, foram inferiores a 0,01 s⁻¹. Os resultados obtidos em inúmeros testes catalíticos realizados, variando-se a massa do catalisador de 30 a 150 mg, a pressão de H₂ em 125 ou 680 Torr, a vazão da mistura reacional de 52 ou 104 cm³.min⁻¹, o diâmetro dos pellets de 0,15 a 0,50 mm e principalmente, a energia de ativação aparente da reação mostrando-se a metade (~25 kJ/mol) dos valores normalmente encontrados na literatura (40-50 kJ/mol)⁽¹²⁻¹⁵⁾, indicaram que a velocidade da reação estava sendo controlada por difusão interna de massa. Assim, fica evidenciado a impossibilidade do emprego da reação de hidrogenação do benzeno, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, em constatar a existência de um possível sinergismo Pt-Rh, para catalisadores com baixos teores metálicos (≤ 1,0%).

Os dados da reação de desidrogenação do cicloexano são apresentados na Tabela 5. A boa concordância dos valores de energia de ativação aparente da reação (70-90 kJ/mol) dos catalisadores monometálicos e bimetalicos com os valores encontrados na literatura (70-80 kJ/mol)⁽²⁾, evidencia a inexistência de limitações difusionais.

Observa-se na Tabela 5 que os resultados de FR sobre Rh/γAl₂O₃ são aproximadamente a metade daqueles sobre Pt/γAl₂O₃. No caso dos catalisadores Pt-Rh/γAl₂O₃, a FR mostrou dois valores distintos, aquele do Rh ou da Pt. Tal flutuação da FR para os bimetalicos, apesar de ser concordante com Rogemond et al.⁽²⁾ ou Ali et al.⁽²⁶⁾, impede que este tipo de caracterização seja empregado na determinação da dispersão metálica.

Tabela 5. Valores obtidos com a reação de desidrogenação do cicloexano a 300°C (Pressão parcial de H₂ de 680 Torr).

Catalisador	D ^a	FR (s ⁻¹)	E _a ^b (kJ/mol)
005Rh CR	1,00	0,6	-
05Rh CR	0,94	1,0	86,2
Pt450/1h CR	0,90	1,9	70,1
Pt550/4h CR	0,72	2,1	-
1Pt05Rh CR	0,75	1,0	84,4
025Pt005Rh R	0,69	2,4	-
1Pt05Rh R	0,21	2,2	77,1

a - dispersão da fase metálica, determinada por QH; e c - energia; e b - energia de ativação aparente

Conclusões

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- a reação de hidrogenação do benzeno não pode evidenciar a existência ou não de sinergismo Pt-Rh em catalisadores bimetalicos com baixos teores metálicos ($\leq 1,0\%$), devido a problema de difusão interna nas condições experimentais empregadas; e
- a reação de desidrogenação do cicloexano não mostrou-se eficiente para o cálculo da dispersão metálica em catalisadores Pt-Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, já que as FR correspondentes aos dois metais mostraram-se diferentes.

Agradecimentos

Agradecemos a colaboração financeira da CAPES, ao DEMAR/FAENQUIL, em especial ao funcionário deste departamento Sr. José Roberto, pelas caracterizações quanto ao teor metálico e ao INPE por deixar o laboratório químico do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) à nossa disposição para a preparação dos catalisadores, caracterizações no BET e avaliação da atividade cinética dos catalisadores.

Referências Bibliográficas

1. J.J.F. Scholten; A.P. Pijpers; A.M.L. Hustings *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, 27, 151.
2. E. Rogemond; N. Essayem; R. Fréty; V. Perrichon; M. Primet; F. Mathis *J. Catal.* **1997**, 166, 229-235.
3. M. Pan; J.M. Cowlei; R. Garcia *Micron Microsc. Acta* **1987**, 17, 165.
4. S. Bernal; G. Blanco; J.J. Calvino; G.A. Cifredo; J.A. Perez Omil; J.M. Pintado; A. Varo, *New Developments in Selective Oxidation II*, Elsevier Science, Amsterdam, **1994**; p. 507.
5. S. Bernal; J.J. Calvino; G.A. Cifredo; J.M. Rodrigues-Izquierdo; V. Perrichon; A.J. Laachir *J. Catal.* **1992**, 137, 1.
6. J.T. Miller; B.L. Meyers; F.S. Modica; G.S. Lane; M. Vaarkamp; D.C. Koningsberger *J. Catal.* **1993**, 143, 395.

7. E. Rogemond; N. Essayem; R. Fréty; V. Perrichon; M. Primet; M. Chevrier; C. Gauthier; F. Mathis *Catal. Today* **1996**, 29, 83.
8. M. Boudart; A. Aldag; J.E. Benson; N.A. Dougharty; C. Girvin Harkins *J. Catal.* **1966**, 6, 92.
9. M. Boudart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 661.
10. F. Fajardie; J. Tempère; G. Djéga-Mariadassou; G. Blanchard *J. Catal.* **1996**, 163, 77-86.
11. M. Guénin; M. Breyse; R. Fréty; K. Tifouti; P. Marecot; J. Barbier *J. Catal.* **1978**, 105, 144.
12. S. D. Lin; M. A. Vannice *J. Catal.* **1993**, 143, 539.
13. J. M. Basset; G. Dalmai-Imelik; M. Primet; R. Mutin *J. Catal.* **1975**, 37, 22.
14. P. Marécot; J. R. Mahoungou; J. Barbier *Applied Catal.* **1993**, 101, 143.
15. G. C. Bond; F. Garin; G. Maire *Applied Catal.* **1988**, 41, 313.
16. J. P. Bournonville; J. P. Franck; G. Martino *Preparation of Catalysis III*, G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs, eds., Elsevier, Amsterdam **1983**, 81.
17. Z. Hu *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 879.
18. S.H. Oh; J.E. Carpenter *J. Catal.* **1986**, 98, 178.
19. A.G. Van den Bosch-Driebergen; et al. *Catal. Lett.* **1989**, 2, 73.
20. L.C.A. Bastos; G.M. Cruz; D.S. Cunha in Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol. 2, 324.
21. F.J. Rivera-Latas; R.A. Dalla Betta; M. Boudart *AIChE Journal* **1992**, Vol. 38, No. 5, May.
22. R. S. Barros, Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 1999.
23. S. Mary; C. Kappenstein; S. Balcon; S. Rossignol; E. Gengembre *Appl. Catal.* **1999**, 182, 317.
24. J.E. Benson; M. Boudart *J. Catal.* **1965**, 4, 704.
25. P.N. da Silva; M. Guenin; C. Leclercq; R. Fréty *Appl. Catal.* **1989**, 54, 203.
26. L. I. Ali; A. A. Ali; S. M. Aboul-Fotouh; A. K. Aboul-Gheit *Appl. Catal.* **1999**, 177, 99.



Desidrogenação do Cicloexano sobre Catalisadores Bimetalicos Pd-Cu Suportados em Sílica.

Cramer V. Gomes, Juliana M. da Silva, Hélcio J. Izário Filho, Gilberto Marques da Cruz e Marivone N. S. C. Roma*

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), Rodovia Itajubá-Lorena km 74,5, Lorena/SP, CEP12600-000, Caixa Postal 116, Fone/Fax: (+55-12)553-3224, Brasil – e-mail: marivone@dequi.fauenquil.br

Resumo - Abstract

Catalisadores bimetalicos de Pd-Cu suportados em sílica foram preparados com vários teores de Pd (0,5, 2 e 3%) e com duas razões atômicas de Pd/Cu (8/1 e 10/1). Os precursores empregados foram cloretos de paládio e de cobre (II), os quais foram misturados e adicionados ao suporte por coimpregnação à umidade incipiente. Os sólidos foram secados a 373K por 2h, em fluxo de ar sintético, reduzidos a 573K por 4h, em fluxo de hidrogênio e a descloração foi acompanhada por condutivimetria. A análise química elementar foi realizada por espectrometria de absorção atômica. Os catalisadores foram empregados na reação de desidrogenação do cicloexano, em fase gasosa, a 573K. Os resultados de velocidade inicial específica da conversão de cicloexano (V_0) sobre os catalisadores monometálicos de Pd mostraram que o aumento do teor de Pd levou a menores dispersões metálicas e que a adição de Cu promoveu uma diminuição dos valores de V_0 .

Palladium-copper catalysts supported on silica were prepared with different palladium loadings (0,5, 2 and 3 wt.-%) and two atomic ratios of Pd/Cu (8/1 and 10/1). The precursors used were palladium and copper (II) chlorides, both were deposited on support by incipient coimpregnation method. After impregnation, the materials were dried in synthetic air flow at 373K during two hours, then were reduced by hydrogen flow during four hours and the dechlorination of catalysts were accompanied by condutivimetry. Chemical analysis were realized by atomic absorption spectrometry. The catalysts were evaluated in the cyclohexane dehydrogenation reaction in gas phase at 573K. The specific initial rates of cyclohexane conversion (V_0) on monometallic Pd catalysts showed that when the loading of Pd increased the metallic dispersion decreased and the addition of Cu led to a decrease of the values of V_0 .

Introdução

Catalisadores bimetalicos suportados formados com metais do Grupo 10 e Grupo 11 têm sido freqüentemente estudados. Nos últimos anos, a alteração do comportamento catalítico do metal nobre pela adição do cobre foi apresentada em relevantes estudos, sendo que a maior parte das investigações a respeito dos catalisadores bimetalicos de Pd-Cu está associada a reações de conversão de hidrocarbonetos, como as reações de reforma (aromatização, isomerização e craqueamento), de grande interesse industrial. De Jongste e Ponc¹ procuraram determinar o papel do cobre na reação de hidrogenólise do pentano em catalisadores bimetalicos de Pd, Pt, Ir e Ni com cobre. Os autores observaram que a

adição do Cu levou a um grande aumento da atividade de hidrogenólise.

Leviness et al.² investigaram a hidrogenação do acetileno na presença de etileno sobre catalisadores de 0,04% Pd/ Al_2O_3 , com a adição de cobre em frações atômicas de Cu/Pd iguais a 0:100, 30:70 e 80:20. A adição do cobre ao paládio diminuiu a atividade catalítica, porém houve aumento na estabilidade catalítica ao longo da reação.

Leon e Vannice³ estudaram a hidrogenação do monóxido de carbono sobre catalisadores bimetalicos de Pd-Cu suportados para uso comercial na obtenção de metanol. Os autores observaram que a seletividade para metanol aumentou com o aumento do teor de cobre. Estes autores desenvolveram um extenso estudo,

apresentado em várias publicações^{4,5}, sobre as alterações nas propriedades de adsorção do paládio quando em presença de cobre, a fim de compreender o grau de interação entre os dois metais.

Noronha et al.⁶ apresentaram resultados relativos a catalisadores de Pd-Cu/SiO₂ caracterizados por redução a temperatura programada (RTP) e quimissorção de hidrogênio. Os autores confirmaram a interação metal-metal, em catalisadores bimetalíticos reduzidos a 573K, pela análise dos perfis de RTP. Os resultados de quimissorção de hidrogênio mostraram uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento do teor de cobre.

Publicações mais recentes, como o trabalho apresentado por Renouprez et al.⁷ reportaram a utilização de complexos acetilacetatos com proporções definidas de Pd e Cu para a preparação de catalisadores Pd-Cu suportados em sílica. Difração de raios-X, microscopia eletrônica, microscopia analítica (EDS) e a adsorção de CO acompanhada por espectroscopia de infravermelhos foram empregadas para a caracterização desses catalisadores. Os autores observaram uma distribuição uniforme das partículas bimetalíticas, com tamanho médio de partículas entre 2-4 nm. Os resultados da adsorção de CO confirmam a homogeneidade da composição das partículas, porém concluíram que os átomos de Cu estão provavelmente localizados na superfície das partículas bimetalíticas, levando ao recobrimento parcial do paládio. Roma et al.⁸ e Roma⁹ estudaram catalisadores bimetalíticos de Pd-Cu suportados em sílica e nióbia, com teores de Pd iguais a 0,5 e 3% em massa, e com razões atômicas Pd/Cu iguais a 1/1,7 e 1/10. Os catalisadores foram empregados na reação de desidrogenação do cicloexano e foi observado que a adição do cobre diminuiu drasticamente a atividades desses materiais, tornando-os inativos. Tal resultado foi atribuído ao recobrimento dos sítios ativos de paládio pelo cobre, o que foi confirmado pelas análises por EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine-Structure) que revelaram a existência de partículas ricas em Pd, porém recobertas com o Cu. Foram realizadas análises de quimissorção de hidrogênio e de titulação oxigênio-hidrogênio dos catalisadores Pd-Cu suportados em sílica ou nióbia e foi observado que a adição do Cu ao Pd modificou as propriedades de adsorção do metal nobre, de maneira a diminuir acentuadamente a quantidade de hidrogênio quimissorvido.

Fonseca et al.¹⁰ prepararam catalisadores bimetalíticos suportados e observaram que o método de coimpregnação à umidade incipiente, quando uma solução contendo os precursores dos dois metais foi depositada sobre o suporte, levou a catalisadores com dispersões metálicas mais altas quando comparados com materiais similares preparados por impregnações sucessivas dos dois metais.

Rogmond et al.¹¹ propuseram o emprego da desidrogenação do cicloexano, uma reação insensível à

estrutura, como uma ferramenta de caracterização da área metálica do metal nobre exposto.

No presente trabalho foi investigado o comportamento de catalisadores de paládio-cobre suportados em sílica, ricos em paládio, de forma a permitir o estudo da influência da adição de pequenas quantidades de Cu ao Pd. Os catalisadores bimetalíticos foram preparados com razões atômicas Pd/Cu iguais a 8/1 e 10/1, bem como os respectivos catalisadores monometálicos de Pd como referência. Estes materiais foram empregados na reação de desidrogenação do cicloexano em fase gasosa. Os resultados aqui apresentados referem-se a primeira etapa dos estudos já iniciados em nosso grupo, que visam aprofundar o conhecimento das propriedades e características destes sistemas.

Experimental

A metodologia empregada na parte experimental está esquematizada na Figura 1 e é detalhada a seguir:

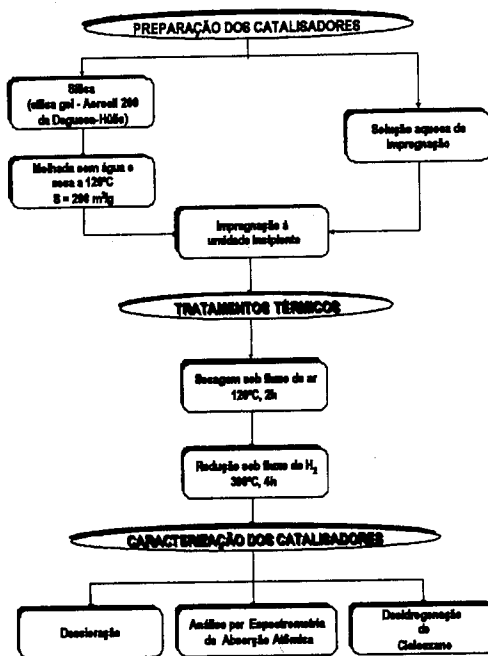


Figura 1- Fluxograma experimental.

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores monometálicos de paládio suportados em sílica foram preparados com três teores (0,5, 2,0 e 3,0%, % em massa). Duas séries de catalisadores bimetalíticos Pd-Cu foram preparadas, com razões atômicas Pd/Cu iguais a 8/1 e 10/1, tendo sido fixados os teores de Pd iguais aqueles dos monometálicos. A sílica empregada foi a Aerosil 200 da Degussa com área BET igual a 200m²/g. Os sais precursores foram o cloreto de paládio (Aldrich, 99% p.a.) e o cloreto de cobre (II) diidratado (Merck, 99% p.a.). Os precursores foram adicionados ao suporte (massa = 2g) pelo método de impregnação à umidade incipiente (ou coimpregnação, no caso dos catalisadores bimetalíticos). Após a impregnação, os materiais foram secados em fluxo de ar sintético a 373K durante 2h e em seguida aquecidos até 573K sob fluxo de N₂. A 573K os materiais foram reduzidos em fluxo de H₂ durante 4h, porém a redução foi realizada em duas etapas de 2h. Após as primeiras duas horas de redução os sólidos foram resfriados em fluxo de N₂, macerados e novamente aquecidos sob N₂ até 573K e reduzidos nesta temperatura sob H₂ por mais 2h. Após a redução, os catalisadores foram resfriados sob fluxo de N₂ até a temperatura ambiente, seguindo-se um tratamento de passivação por 0,5h sob fluxo de uma mistura gasosa contendo 2% de O₂ em N₂.

Caracterização dos Catalisadores

- Descloração dos Catalisadores

Durante os tratamentos térmicos de preparação dos catalisadores, de secagem e de redução, os gases emanados foram borbulhados em um vaso coletor contendo água deionizada, a fim de obter-se o recolhimento do cloro liberado. Para a determinação do cloro removido durante os tratamentos térmicos foram utilizadas as leituras de condutância final, empregando-se um condutivímetro marca Micronal, modelo B330. A curva de calibração do aparelho foi determinada com soluções diluídas de ácido clorídrico.

- Análise Química Elementar

Os catalisadores reduzidos foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica (por chama) para a quantificação de seus teores de paládio e cobre, através do método de determinação direta. Para a metodologia de abertura das amostras foi utilizado 0,1g de cada catalisador em solução contendo uma mistura ácida fluorídrica e nítrica. A solução foi aquecida em banho de areia para a dissolução dos sólidos e seu volume aferido com água deionizada a 100cm³. Para a quantificação do cloro residual nos catalisadores foi empregada a determinação indireta de cloreto⁷. A metodologia consta da determinação da prata não reagida, após a precipitação do cloreto contido na amostra na forma de cloreto de

prata. Para tanto, é feita a adição de uma solução de nitrato de prata à amostra. Nesta determinação indireta do cloro, ou seja, nas condições de análise empregadas, foi possível detectar até 0,1 ppm de cloro. O equipamento empregado foi um espectrometro de absorção atômica marca PerkinElmer, modelo Analyst 800.

- Reação de Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano foi conduzida em fase gasosa à temperatura de 573K, a pressão atmosférica, utilizando-se um microreator tubular diferencial. A mistura reacional gasosa, composta dos gases, hidrogênio e cicloexano, foi produzida com pressão parcial de cicloexano igual a 52,6 torr, obtida pela saturação à 285K. A massa da amostra (entre 30 e 40 mg) e o fluxo da mistura reacional, igual a 200cm³/min, foram as condições de trabalho encontradas na otimização do teste catalítico, de modo a não ter ativação térmica nem limitações de transferência externa de massa e de manter os resultados das conversões do cicloexano em até 10%. Antes da reação, o catalisador foi submetido a um processo de ativação a 573K sob fluxo de H₂ durante duas horas. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, a intervalos de tempo regulares, durante duas horas de reação. Os resultados da desidrogenação do cicloexano a benzeno permitiram extrapolar a conversão inicial, no tempo zero, através da qual foi possível calcular a velocidade inicial específica de reação nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Resultados e Discussão

Os resultados da descloração são apresentados na Tabela 1. Observa-se que durante o tratamento de redução todo o cloro proveniente dos sais precursores foi despreendido dos catalisadores. A média dos valores do cloro liberado foi igual a 106,6±4,9%, sendo o erro experimental devido a aparelhagem empregada. Os resultados da análise indireta de cloreto, obtidos por espectrometria de absorção atômica, confirmaram que a descloração dos catalisadores foi total durante os tratamentos térmicos de redução, pois não houve detecção de cloro até a quantidade igual a 0,1ppm.

Os resultados da análise química dos catalisadores, quanto aos teores de Pd e Cu, obtidos por espectrometria de absorção atômica são apresentados na Tabela 2. Verifica-se desvios menores do que 10%, relativos aos teores nominais, para todas as amostras analisadas. Sendo assim, a nomenclatura dos catalisadores continuará a ser aquela dos teores nominais de Pd e Cu. Os teores de Cu observados nas amostras dos catalisadores monometálicos de paládio (0,5% Pd, 2% Pd e 3% Pd suportados em sílica) foram iguais a 0,0037±0,0003. Tais

quantidades só podem ser atribuídas ao cobre contido no suporte, como uma das impurezas da sílica comercial empregada.

Tabela 1 – Descloração dos Catalisadores obtida por Condutivimetria.

Catalisador	Condutividade (μS)	m_{Cl} liberado ^(a) (g)	m_{Cl} total ^(b) (g)	Cl liberado ^(c) (%)
0,5%Pd	342	0,015	0,015	100
2%Pd	1328	0,063	0,061	103
3%Pd	2087	0,099	0,092	108
3%Cu	3527	0,168	0,175	96
0,5%Pd-0,04%Cu	396	0,018	0,016	113
2%Pd-0,15%Cu	1405	0,066	0,064	103
3%Pd-0,22%Cu	2258	0,107	0,098	109
0,5%Pd-0,03%Cu	388	0,018	0,016	113
2%Pd-0,12%Cu	1511	0,071	0,064	111
3%Pd-0,18%Cu	2228	0,106	0,096	110

a) calculado pela condutância; calculado teórico (c) desvio padrão = $\pm 4,9\%$

Tabela 2. Análise Química Elementar dos Catalisadores de Pd e Pd-Cu Suportados em Sílica.

Catalisador	% massa	
	Pd	Cu
0,5%Pd	0,4533	0,0040
2,0%Pd	1,9253	0,0035
3,0%Pd	2,7323	0,0036
0,5%Pd-0,04%Cu	0,5079	0,0380
2,0%Pd-0,15%Cu	1,7958	0,1427
3,0%Pd-0,22%Cu	2,7476	0,2178
0,5%Pd-0,03%Cu	0,5034	0,0262
2,0%Pd-0,12%Cu	1,8147	0,1264
3,0%Pd-0,18%Cu	2,7879	0,1679

Os resultados dos testes catalíticos da desidrogenação do cicloexano, à 300°C, são apresentados na Tabela 3. Estes testes foram realizados em condições de regime cinético e mantidas as conversões abaixo de 10%.

Os resultados da velocidade inicial específica (V_0) de conversão do cicloexano a benzeno obtidos sobre os catalisadores monometálicos de Pd indicam que a dispersão metálica decresce com o aumento do teor deste metal. Observa-se que os catalisadores de 2,0% Pd/SiO₂ e de 3,0% Pd/SiO₂ não apresentaram atividade de desidrogenação proporcional a quantidade de paládio contido, quando comparados com atividade do catalisador de 0,5% Pd/SiO₂ na mesma reação. Como a atividade do

catalisador, numa reação insensível à estrutura, é proporcional ao número de sítios ativos, conclui-se então que a dispersão do Pd diminuiu com o aumento do teor metálico. Comportamento semelhante já foi observado em estudos anteriores (Roma et al.¹³).

Tabela 3. Velocidade Inicial Específica (V_0) na Reação de Desidrogenação do Cicloexano sobre Catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd-Cu/SiO₂.

Catalisador	Razão Atômica Pd/Cu	% Atômica Pd	$V_0 \cdot 10^{-18}$ (molécC ₆ H ₆ /s.g.ca)
0,5%Pd	-	-	5,9
2,0%Pd	-	-	11,2
3,0%Pd	-	-	18,6
3,0%Cu	-	-	0
0,5%Pd-0,04%Cu	8/1	88,9	3,6
2,0%Pd-0,15%Cu	8/1	88,9	6,4
3,0%Pd-0,22%Cu	8/1	88,9	8,9
0,5%Pd-0,03%Cu	10/1	90,9	5,9
2,0%Pd-0,12%Cu	10/1	90,9	7,9
3,0%Pd-0,18%Cu	10/1	90,9	10,4

Ainda na Tabela 3, pode-se observar que o Cu é inativo para a reação de desidrogenação do cicloexano, nas condições empregadas. Neste trabalho, os catalisadores bimetalícos de Pd-Cu, ricos em paládio (razões atômicas iguais a 8/1 e 10/1) foram ativos na conversão do cicloexano a benzeno. Na Figura 2, observa-se que a adição de cobre ao paládio levou a uma diminuição da velocidade inicial (V_0), exceto para o catalisador 0,5%Pd-0,03%Cu/SiO₂ o qual manteve a mesma atividade que o catalisador monometálico correspondente.

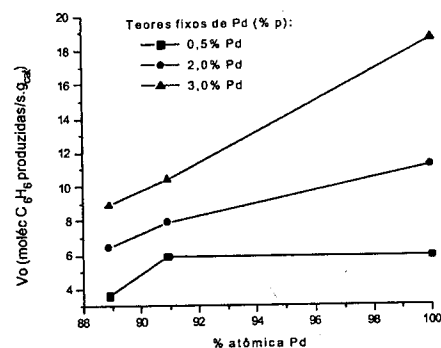


Figura 2 – Variação da velocidade inicial específica dos catalisadores Pd-Cu/SiO₂.

O decréscimo da velocidade inicial de desidrogenação do cicloexano com a adição de Cu, sobre catalisadores bimetalícos de Pd-Cu/SiO₂, pode ser atribuído ao recobrimento parcial do paládio como reportado por Renouprez et al.⁷, em estudo de sistemas semelhantes, quando concluíram que os átomos de Cu estavam localizados na superfície das partículas bimetalícas. Tal decréscimo de atividade dos catalisadores bimetalícos, na desidrogenação do cicloexano, pode também ser atribuída à interação entre os dois metais como foi observado por Noronha et al.⁶ em sistemas Pd-Cu/SiO₂ caracterizados por RTP. Roma et al.⁸ verificaram que sistemas bimetalícos ricos em cobre, com razões atômicas de Pd/Cu iguais a 1/1,7 e 1/10, produziram catalisadores inativos na desidrogenação do cicloexano e através dos resultados de quimissorção de hidrogênio e titulação oxigênio-hidrogênio, os autores concluíram que a adição do Cu ao Pd modificou as propriedades de adsorção do metal nobre.

Conclusões

O tratamento térmico de redução a 573K durante quatro horas promoveu a descloração total dos catalisadores. O aumento do teor metálico de paládio levou a um decréscimo da dispersão metálica. A adição do Cu ao Pd afetou negativamente os valores de atividade dos catalisadores bimetalícos empregados na reação de desidrogenação do cicloexano. Tal efeito pode ser atribuído à interação metal-metal ou ao recobrimento parcial dos átomos de paládio pelos átomos de cobre.

Agradecimentos

À FAPESP pelos recursos concedidos na forma de bolsas, uma de mestrado e uma de iniciação científica e também, pela aquisição do equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica, referente aos recursos de projeto individual de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- H. C. De Jongste; V. Ponc. *Journal of Catalysis*, 1980, 63, 389.
- S. Leviness; V. Nair; A. H. Weiss; Z. Schay; L. Guzzi. *Journal of Molecular Catalysis*, 1984, 25, 131.
- C.A. Leon y Leon; M. A. Vannice. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 69, 269.
- C.A. Leon y Leon; M. A. Vannice. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 69, 291.

- C.A. Leon y Leon; M. A. Vannice. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 69, 305.
- F. B. Noronha; M. Schmal. *Applied Catalysis*, 1991, 78, 125.
- A. Renouprez; K. Lebas; G. Bergeret. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 120, 217.
- M. N. S. C. Roma; D. S. Cunha; G. M. Cruz; A. J. G. Cobo. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, 17, 937.
- M. N. S. C. Roma, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- N. M. da Fonseca; T. G. Soares Neto; M. N. S. C. Roma; J. Felcman; D. S. Cunha; G. M. Cruz. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 15, 204.
- E. Rogemond; N. Essayem; R. Frety; V. Perrichon; M. Primet; F. Mathis. *Journal of Catalysis*, 1997, 166, 229.
- Atomic Absorption Spectroscopy Manual. Analytical Methods PerkinElmer, 1996.
- M. N. S. C. Roma; D. S. Cunha; G. M. Cruz; A. J. G. Cobo in Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise, Porto/Portugal, 2000, 161 e CD-ROM.

Hidrogenação Seletiva de Aldeídos α,β -insaturados Sobre Catalisadores de Ru-Sn: I – Caracterização por Adsorção de CO Utilizando DRIFTS

Benecildo A. Riguetto¹, José M. C. Bueno², Clelia M. P. Marques^{1*}

1 - Departamento de Química, 2 - Departamento de Engenharia Química – UFSCar

*Departamento de Química – UFSCar, C.P. 676, 13565-905 - São Carlos, Brasil - clelia@dq.ufscar.br

Resumo - Abstract

Catalisadores de Ru-Sn suportados em SiO₂ foram estudados por adsorção de CO através da Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS). Os catalisadores Ru-Sn/SiO₂ foram preparados por co-impregnação com solução aquosa de [Ru(NH₃)₆]Cl₃ e SnCl₂·2H₂O. Os resultados de atividade e seletividade para hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa e os resultados obtidos através de DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores de Ru-Sn/SiO₂, sugerem que diferentes espécies de Ru são formadas na superfície do catalisador em função da composição Sn/(Ru+Sn). Com o aumento da razão Sn/(Ru+Sn) tem-se a supressão da atividade para hidrogenação do grupo C=C e o aumento de sítios tipo SnO_x-Ru.

Ru-Sn/SiO₂ bimetallic catalysts were studied by CO adsorption and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS). Ru-Sn catalysts were prepared by co-impregnation with aqueous solutions of [Ru(NH₃)₆]Cl₃ and SnCl₂·2H₂O. The results of activity and selectivity of gas-phase hydrogenation crotonaldehyde and CO adsorption on bimetallic Ru-Sn catalysts indicated that Sn/(Ru+Sn) ratio modifies the active centers responsible by selective hydrogenation of crotonaldehyde. The increase of Sn/(Ru+Sn) ratio leads to suppression of hydrogenation of C=C group and increase of SnO_x-Ru centers.

Introdução

A hidrogenação seletiva de aldeídos insaturados aos correspondentes álcoois insaturados é de considerável interesse, devido a sua importância comercial. Os álcoois insaturados têm largo emprego na produção de intermediários para as indústrias de química fina, tais como alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos [1,2].

A hidrogenação catalítica heterogênea em fase gasosa é uma rota de obtenção do álcool insaturado mais atrativa em relação a redução homogênea [2]. Os catalisadores heterogêneos a base de metais nobres do Grupo VIII, tem sido utilizados para a reação de hidrogenação seletiva de aldeídos insaturados [1,2].

Em trabalhos anteriores verificamos que os catalisadores a base de Ru promovidos com Sn apresentam-se como um sistema promissor na hidrogenação da função carbonila de aldeídos α,β -insaturados, em especial do crotonaldeído [2,4]. A Figura 1 mostra que a adição de pequena quantidade de Sn é suficiente para favorecer a formação do álcool crotilíco. A seletividade atingiu um valor máximo de 80% com uma razão atômica Sn/(Ru+Sn) = 0,34, decrescendo para

conteúdos maiores de Sn. Embora ocorra um forte aumento na seletividade com o aumento do conteúdo de Sn, observa-se que a velocidade de formação do álcool crotilíco permanece praticamente constante. O principal efeito do aumento de seletividade para álcool crotilíco com o aumento da razão Sn/(Ru+Sn) deve-se à supressão da velocidade de hidrogenação da dupla ligação C=C [2].

O estudo por infravermelho da adsorção de moléculas sonda sobre os catalisadores suportados é importante para a compreensão e caracterização da superfície do catalisador. O monóxido de carbono é uma das moléculas sonda mais usada para a caracterização e identificação de sítios presentes na superfície dos catalisadores [5].

Estudos recentes da adsorção de CO sobre os catalisadores de Ru suportado mostraram a presença de diferentes espécies de carbonilos. A formação de uma variedade de espécies de carbonilos tem sido proposta, em função do tipo de suporte, do sal precursor utilizado na preparação dos catalisadores, da dispersão metálica, das mudanças nas propriedades eletrônicas do metal e da geometria dos sítios metálicos presentes na superfície do catalisador [6-8]. Porém na literatura não se encontram

estudos sobre adsorção de CO sobre catalisadores bimetalícos de Ru-Sn.

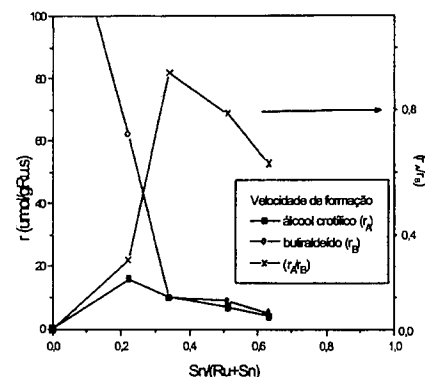


Figura 1 Velocidades de formação de álcool crotilíco (r_A), velocidade de formação do butiraldeído (r_B) e a razão (r_A/r_B) em função da razão atômica Sn/(Ru+Sn) [2].

Neste trabalho tem-se como objetivo o estudo por Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS) da adsorção de CO sobre catalisadores de Ru-Sn suportados em sílica.

Experimental

Uma série de catalisadores bimetalícos de Ru e Sn suportados em sílica foram obtidos pelo método de co-impregnação incipiente do suporte com solução aquosa contendo quantidades apropriadas dos sais [Ru(NH₃)₆]Cl₃ e SnCl₂·2H₂O.

Tabela 1. Composição das amostras preparadas.

Amostra	%Ru	%Sn	Razão atômica Sn/(Ru+Sn)
3%Ru	3	-	0
1%Sn	-	1	1
6%Ru-1%Sn	6	1	0,125
6%Ru-2%Sn	6	2	0,22
6%Ru-3,6%Sn	6	3,6	0,34
6%Ru-7,2%Sn	6	7,2	0,51

Após tratamento em He a 673K e redução em H₂ a 773 K, as amostras foram ativadas "in situ" no micro-reator da célula DRIFT, com uma mistura de 25%H₂/N₂ a 773 K. Os estudos da adsorção de CO sobre os catalisadores foram realizados a 298 K com uma mistura de CO(25 Torr)/N₂. Os espectros de infravermelho foram coletados em função do tempo de contato do CO com a amostra. Realizou-se também a adsorção de CO sobre os catalisadores através da técnica de pulsos de CO em fluxo contínuo de N₂ [8].

Os estudos da dessorção de CO foram realizados com o aumento da temperatura em degraus de 10 K, desde 298 K até o completo desaparecimento dos picos de CO. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet Magna-IR™ System 750 e uma célula DRIFT HTHP Spectra Tech.

Resultados e Discussão

O estudo da adsorção de CO sobre a amostra 3%Ru/SiO₂, Figura 2, mostra a presença de uma banda de intensidade forte a 2045 cm⁻¹ para alto grau de recobrimento de CO. Com o aumento da temperatura de dessorção de 298 K para 323 K, tem-se o decréscimo da quantidade de CO adsorvido, acompanhado pelo deslocamento do máximo da banda de 2045 para 2035 cm⁻¹, respectivamente. A banda presente a 2045-35 cm⁻¹ pode ser atribuída a CO adsorvido linearmente sobre Ru (Ru-CO) [6-8].

Nos espectros da Figura 2 observa-se um ombro a 2000 cm⁻¹, que segundo a literatura indica a adsorção de CO sobre átomos de Ru com baixo número de coordenação ou pequenas partículas de Ru altamente dispersas [7].

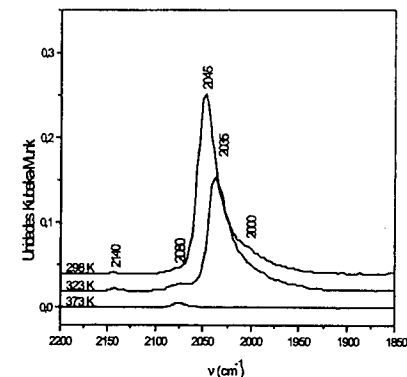
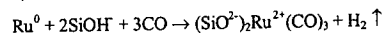


Figura 2 Espectros DRIFTS da dessorção de CO sobre a amostra 3%Ru/SiO₂ em função do aumento de temperatura.

Com o aumento do tempo de contato do CO com o catalisador e da temperatura, observou-se o aparecimento

de bandas a 2140 e 2080 cm^{-1} , que foi acompanhado pelo decréscimo de intensidade da banda na região de 3747 cm^{-1} , frequência característica do estiramento OH dos grupos silanóis. As bandas a 2140 e 2080 cm^{-1} podem ser atribuídas a CO adsorvido sobre as espécies oxidadas de Ru, presente nas seguintes espécies de carbonilos $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{Ru}^{3+}(\text{CO})_2$, $\text{RuO}_4(\text{CO})$. A formação das espécies de Ru oxidado está associada a dissociação do CO sobre as partículas altamente dispersas de Ru. No caso dos catalisadores suportados em sílica este processo segue a reação:



Este mecanismo é similar ao mecanismo de formação dos carbonilos de $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ e baseado na diminuição da intensidade da banda dos grupos silanóis [5].

No espectro obtido durante a adsorção de CO sobre catalisador 3%Ru/SiO₂ a 77 K, Figura 3, verifica-se a presença de uma banda a 2045 cm^{-1} e um ombro a região de 2000 cm^{-1} .

A banda presente a região de 2045 cm^{-1} pode ser atribuída a CO adsorvido linearmente sobre Ru⁰ (Ru-CO) [6-8]. Com o aumento do grau de recobrimento de CO sobre a amostra não se verifica o deslocamento na posição da banda a 2045 cm^{-1} . Com o aumento da concentração de CO a baixa temperatura, 77 K, não se observou o aparecimento das bandas a 2140 e 2080 cm^{-1} . Este resultado indica que a baixas temperaturas não ocorre alteração no estado de oxidação do Ru durante a adsorção de CO. A oxidação de parte do Ru ocorre sob efeito da temperatura ao realizar os estudos de adsorção e dessorção de CO em altas temperaturas e elevado tempo de contato do CO com a amostra [4-6].

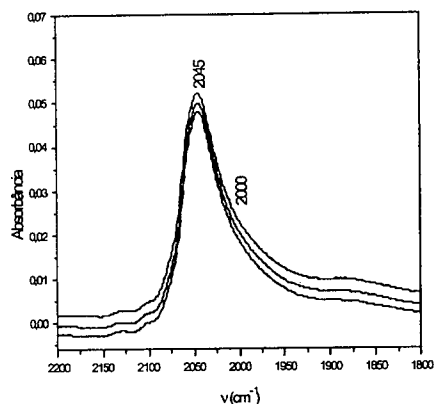


Figura 3 Espectro FT-IR da adsorção de CO sobre a amostra 3%Ru/SiO₂ a 77 K.

Os espectros obtidos durante a dessorção de CO sobre o catalisador 6%Ru-1%Sn/SiO₂ estão apresentados na Figura 4. Nos espectros observa-se a presença de uma banda intensa a 2025 cm^{-1} .

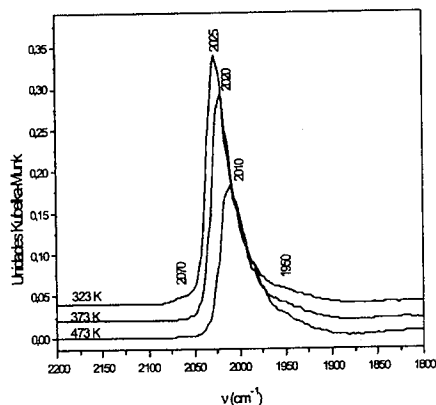


Figura 4 Espectros DRIFTS da dessorção de CO sobre a amostra 6%Ru-1%Sn/SiO₂ em função do aumento da temperatura.

O estudo da dessorção do CO em função do aumento da temperatura acarreta o deslocamento da banda a 2025 cm^{-1} para regiões de menor frequência. Após o aumento da temperatura de dessorção de 323 K para 373 K tem-se o decréscimo da quantidade de CO adsorvido, seguido do deslocamento desta banda de 2025 para 2020 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura para 473 K tem-se uma maior diminuição da quantidade de CO adsorvido acompanhado pelo deslocamento do máximo da banda para a região de 2010 cm^{-1} .

A banda presente a 2025-10 cm^{-1} pode ser atribuída a CO adsorvido sobre partículas de Ru-Sn. O deslocamento para a região de menor frequência observado para a banda a 2025 cm^{-1} pode indicar um aumento da densidade eletrônica da banda híbrida de valência *d* + *s* das partículas de Ru⁰, sendo explicado, pela natureza da ligação do CO com os metais de transição em termos do modelo da ligação σ-π [5,9]. Os resultados de XPS obtidos para estes catalisadores, mostraram a presença de duas diferentes espécies de Sn: Sn⁰, e Sn²⁺. A presença de Sn⁰ na superfície do catalisador evidencia a possível formação de liga metálica Ru-Sn.

A banda de fraca intensidade presente a 2070 cm^{-1} , indica a adsorção de CO sobre a espécie SnO_x-Ru⁰, formando a espécie de carbonilo SnO_x-Ru⁰-CO [6,8]. A banda de fraca intensidade a 1950 cm^{-1} pode ser atribuída a formação da espécie de carbonilo Ru₂CO [6,7]. A

formação das espécies de carbonilos Ru₂CO sugere o efeito de diluição dos clusters de Ru, efeito geométrico.

Os espectros obtidos durante o estudo da dessorção de CO sobre a amostra 6%Ru-2%Sn/SiO₂ em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 5. Nos espectros observam-se bandas de CO adsorvido a: 2070, 2040, 2020, 1990 e 1950 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura e decréscimo da quantidade de CO adsorvido, observa-se o deslocamento das bandas para a região de menor frequência.

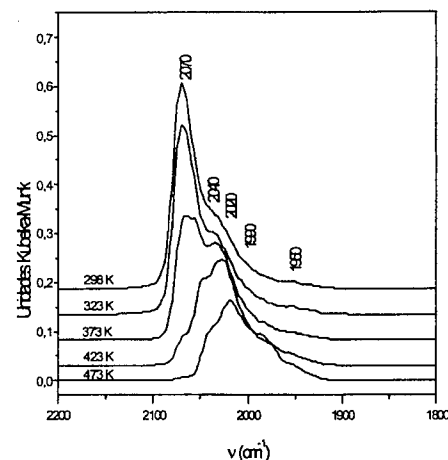


Figura 5 Espectros DRIFTS da dessorção de CO sobre a amostra 6%Ru-2%Sn/SiO₂ em função do aumento da temperatura.

Os espectros obtidos em função do aumento da temperatura até 473 K mostram um decréscimo da intensidade da banda a 2070 cm^{-1} maior que o decréscimo da banda na região de 2020 cm^{-1} . O decréscimo na intensidade da banda a 2070 cm^{-1} é seguido pelo deslocamento da posição desta banda para regiões de menor frequência, 2065 cm^{-1} . O decréscimo mais acentuado na intensidade da banda a 2070-65 cm^{-1} sugere uma fraca interação do CO com os sítios SnO_x-Ru.

A Figura 6 apresenta os espectros obtidos durante a adsorção de CO sobre a amostra 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ a 298 K através da técnica de adsorção por pulsos de CO. O espectro obtido com baixa concentração de CO apresenta bandas de CO adsorvido a 2016, 1990 e 1945 cm^{-1} . Com o aumento da concentração de CO observa-se o surgimento de bandas 2065 e 2026-16 cm^{-1} . Para elevada concentração de CO observa-se um aumento contínuo da intensidade

da banda a 2065 cm^{-1} e uma estabilização na intensidade das bandas a 2026-16 e 1945 cm^{-1} .

O aumento na intensidade da banda a 1945 cm^{-1} indica a presença de maior quantidade da espécie Ru₂CO no catalisador 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂. Este resultado sugere que a adição de maiores conteúdos de Sn promove um aumento na diluição dos clusters de Ru, ou seja, ocorre um aumento do efeito geométrico.

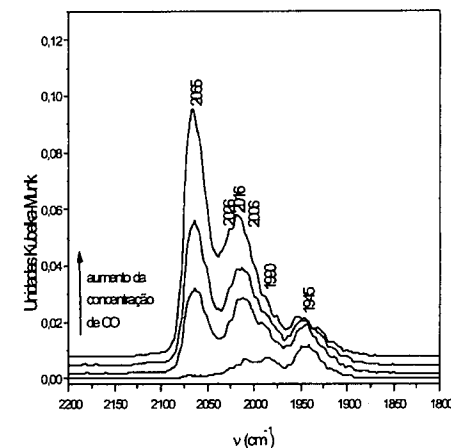


Figura 6 Espectros DRIFTS da adsorção de CO sobre o catalisador 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ a 298 K.

O estudo da adsorção de CO sobre a amostra 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ a 77 K, Figura 7, mostra a presença de duas bandas: uma a 1990 cm^{-1} e outra a 1950 cm^{-1} . A adsorção de CO a 77 K não apresentou bandas de CO adsorvido a 2065 e 2020 cm^{-1} .

Na adsorção de CO a 77 K sobre o catalisador 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂, com o aumento da concentração de CO sobre a amostra não se observou o aparecimento de bandas na região de 2070-65 e 2020 cm^{-1} . Este resultado indica que a baixa temperatura não ocorre a adsorção de CO sobre as espécies SnO_x-Ru⁰, portanto, não havendo a formação das espécies de carbonilos SnO_x-Ru⁰-CO.

Os espectros obtidos durante dessorção de CO sobre o catalisador 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ estão apresentados na Figura 8. Nos espectros observa-se que o aumento da temperatura de dessorção leva ao decréscimo na intensidade da banda a 2065 cm^{-1} . A intensidade e posição das bandas presentes na região de 2020-00 cm^{-1} não sofrem modificações durante a dessorção em função do aumento da temperatura.

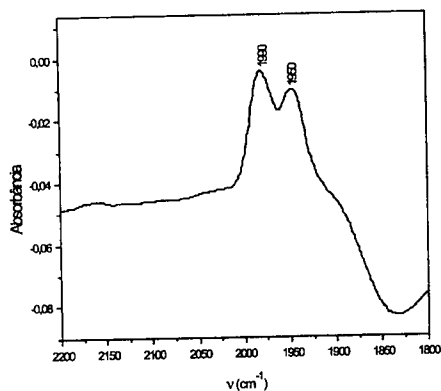


Figura 7. Espectro de FT-IR da adsorção de CO sobre 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ a 77 K.

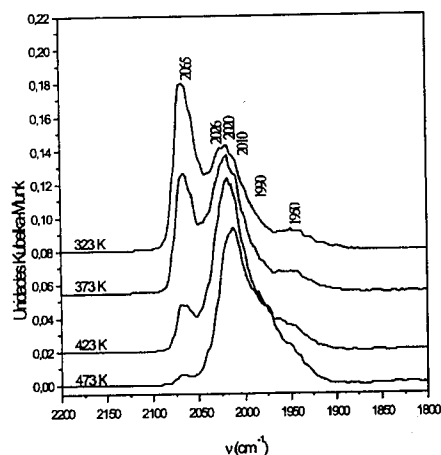


Figura 8. Espectros DRIFTS da dessorção de CO sobre a amostra 6%Ru-3,6%Sn/SiO₂ em função do aumento da temperatura.

A Figura 9 apresenta os espectros obtidos durante o estudo da dessorção do CO sobre o catalisador 6%Ru-7,2%Sn/SiO₂ em função do aumento da temperatura. Nos espectros pode-se observar bandas de CO adsorvido a 2065, 2020-10 e 1950 cm⁻¹. Em função do aumento da

temperatura tem-se o decréscimo na intensidade da banda a 2065 cm⁻¹ e intensidade das bandas a 2020-10 cm⁻¹ permanece constante. O aumento da temperatura de 423 K para 473 K leva ao aumento na intensidade da banda localizada a 1950 cm⁻¹.

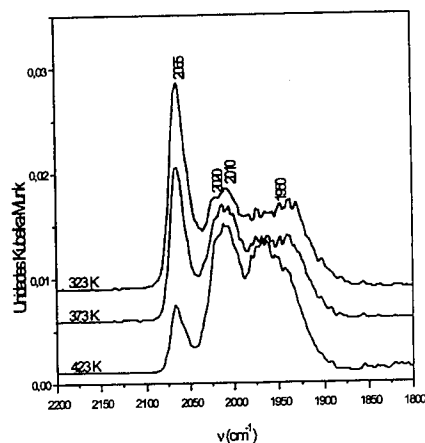


Figura 9. Espectros DRIFTS da dessorção de CO sobre a 6%Ru-7,2%Sn/SiO₂ em função do aumento da temperatura.

Os resultados de adsorção de CO sobre os catalisadores de Ru-Sn/SiO₂ sugerem que a adição de Sn ao catalisador Ru/SiO₂, promove a formação de diferentes espécies de Ru na superfície dos catalisadores. Os resultados de atividade catalítica dos catalisadores Ru-Sn/SiO₂ conforme Figura 1 mostraram que adição de pequenas quantidades de Sn, razão atômica Ru/Sn+Ru = 0,125 promove um forte decréscimo na velocidade de hidrogenação da dupla ligação C=C. A queda na velocidade de formação do butiraldeído pode estar associada a interações entre o Ru e o Sn que podem ocorrer através:

- da formação superficial de ligas metálicas de RuSn que poderiam resultar em uma mudança no modo de adsorção do substrato. A formação de ligas metálicas resultaria em um aumento da densidade eletrônica das partículas metálicas suprimindo a adsorção da molécula do aldeído via ligação C=C [1-4, 10].
- da presença de finas camadas de óxidos de Sn depositados sobre as partículas de Ru. O Sn na forma oxidada não quimissorve nas condições reacionais, inibindo a capacidade de adsorção do Ru metálico [1-4, 10].
- da maior interação entre as partículas de Ru e espécies de Sn, em função do aumento da dispersão metálica com o

aumento do conteúdo de Sn, esta interação resulta em uma modificação da geometria dos sítios ativos necessários para a reação de hidrogenação [1-4, 10].

Os resultados de adsorção de CO sobre os catalisadores Ru-Sn/SiO₂ com menores conteúdos de Sn, mostraram a presença da banda de CO sobre partículas de Ru eletronicamente enriquecidas. A presença de partículas de Ru eletronicamente modificadas pode ser atribuída a formação da liga metálica Ru-Sn. Os resultados de XPS obtidos, mostraram a presença de duas espécies de Sn, presentes na forma de SnO_x e Sn⁰. A presença de Sn⁰ evidencia a formação de liga metálica Ru-Sn [1,2]. A formação de liga metálica, promovendo o aumento da densidade eletrônica das partículas de Ru, pode diminuir a probabilidade de ativação da dupla ligação C=C, dificultando a hidrogenação da função etilênica.

A adsorção de CO sobre o catalisador 6%Ru-1%Sn/SiO₂ mostrou a presença das espécies de carbonilo SnO_x-Ru⁰-CO em pequenas quantidades. A presença das espécies de SnO_x-Ru⁰ pode promover a formação de uma ligação química simultânea da molécula do crotonaldeído, coordenado através do oxigênio da carbonila com as espécies SnO_x-Ru⁰; favorecendo a hidrogenação da função carbonila, levando ao aumento da seletividade a formação do álcool crotilico [1-4, 10].

Os resultados de atividade catalítica, Figura 1, mostraram que a adição de maiores conteúdos de Sn aos catalisadores Ru/SiO₂ acarreta um decréscimo suave e contínuo da velocidade de formação de álcool crotilico e uma estabilização da velocidade de formação de butiraldeído.

A adsorção de CO sobre os catalisadores Ru-Sn/SiO₂ com maiores conteúdos de Sn mostrou um aumento significativo na quantidade dos sítios SnO_x-Ru⁰ e os resultados de atividade catalítica mostraram que o aumento no conteúdo de Sn nos catalisadores de Ru-Sn/SiO₂ promove uma diminuição na velocidade de formação do álcool crotilico. Assim os resultados de atividade catalítica sugerem que os sítios SnO_x-Ru⁰ não são responsáveis pela adsorção e hidrogenação do grupo carbonila do crotonaldeído.

O aumento do conteúdo de Sn nos catalisadores Ru-Sn/SiO₂ leva ao aumento na intensidade da banda a região de 1950-45 cm⁻¹. A adição de maiores conteúdos de Sn promove um aumento na diluição dos clusters de Ru, ou seja, ocorre um aumento do efeito geométrico diminuindo as propriedades hidrogenantes dos catalisadores Ru-Sn/SiO₂.

Conclusões

O aumento na seletividade à formação do álcool crotilico pode estar relacionado à formação da liga metálica Ru-Sn. A formação de liga metálica produz um aumento na densidade eletrônica das partículas de Ru, diminuindo a probabilidade de ativação da ligação C=C. Os resultados de atividade catalítica mostram que a adição de pequenas quantidades de Sn é suficiente para o decréscimo na velocidade de hidrogenação da função C=C devido a formação de liga metálica. O catalisador 6%Ru-1%Sn/SiO₂ apresenta maior velocidade de formação ao álcool crotilico em relação aos catalisadores com maiores conteúdos de Sn. A velocidade de formação do álcool crotilico diminui em função do aumento da quantidade de Sn, para os catalisadores com maiores conteúdos de Sn sugerindo que os sítios SnO_x-Ru⁰, não são os responsáveis pela adsorção e hidrogenação do grupo carbonila do crotonaldeído. Os resultados sugerem também, que esta ocorrendo uma supressão na velocidade de hidrogenação das funções C=C e C=O, ou seja, uma diminuição na propriedade hidrogenante do Ru através da formação de espécies SnO_x e do efeito geométrico.

Agradecimentos

CAPEX, PAPER, CNPq

Referências Bibliográficas

1. P. Galezot; D. Richard, *Catal. Rev. - Sci., Eng.* **1998**, 40, 81.
2. C. E. C. Rodrigues, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
3. P. Kluson, L. Cerveny, *Appl. Catal.*, **1995**, 128, 13.
4. V. Ponc, *Appl. Catal.*, **1997**, 149, 27.
5. A. Davydov, A. *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
6. K. Hadjivanov; J. C. Lavalley; J. Lamotte; J. Saint-Just; M. Che, *J. Catal.*, **1998**, 176, 415.
7. M. Kantcheva; S. Sayan, *Catal. Letters*, **1999**, 60, 27.
8. E. Gluglielminotti; F. Boccuzzi; M. Manzoli; F. Pinna; M. Scarpa, *J. Catal.*, **2000**, 192, 149.
9. A. Dandekar; T. T. K. Baker; M. A. Vannice, *J. Cat.*, **1999**, 183, 131.
10. Z. Poltarzewski; S. Galvano; A. Donato; R. Pietropaolo, G. Neri *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 365.



Catalizadores de Mo-Ni/Al₂O₃. Efecto de la Preparación y de la Etapa de Reducción

Claudia E. Quincoces, Susana P. de Vargas, M. Gloria González

CINDECA (CONICET-UNLP), 47 No 257, B 1900 AJK La Plata. Buenos Aires

e mail: mgg @ quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN - ABSTRACT

Una serie de catalizadores de Ni/Al₂O₃ modificados por Mo fueron preparados para determinar el efecto de la secuencia de impregnación y la etapa de reducción sobre las propiedades catalíticas, la tiorresistencia y la desactivación por carbón durante la reacción de reformado de metano con CO₂. El catalizador fue preparado por impregnaciones sucesivas con sales de Ni y Mo (2% p/p Ni y Mo/Ni = 0.06). Los sólidos fueron activados por reducción en corriente de H₂ puro y en mezclas H₂:He (1:10). El catalizador fue caracterizado por TEM, DRS-UV, adsorción de N₂, TPR, TPH y test catalítico. Los resultados obtenidos indican que el agregado de bajas concentraciones de Mo aumenta sensiblemente la resistencia al envenenamiento por azufre y produce un decrecimiento en la deposición de carbón, sin modificar sustancialmente la actividad y selectividad catalítica.

A serie of Ni/Al₂O₃ catalysts modified by Mo was prepared to enable the effect of preparation sequence and reduction step on the catalytic properties, the thiorresistance and the deactivation by carbon deposition during the CO₂ reforming of methane. The catalysts were prepared by successive impregnation with Ni and Mo salts (2% p/p Ni and Mo/Ni=0.06). The solids were activated by reductions in pure H₂ and H₂:He (1:10) mixture. The catalysts were characterized by TEM, DRS-UV, N₂ adsorption, TPR, TPH and catalytic test. The results obtained indicate that the addition of low amount of Mo increased sensibly the resistance to sulfur and led to a decreasing in the carbon deposition, without substantially modifying the catalytic activity and selectivity.

Introducción:

El empleo de catalizadores bimetalicos constituye una alternativa para mejorar la actividad y selectividad en distintos sistemas reactivos. Los resultados obtenidos por diferentes investigadores indican que los efectos sinérgicos entre el promotor y la fase activa o las interacciones metal-soporte serian los responsables de la buena performance que muestran los catalizadores bimetalicos. Estos efectos, en general, se desarrollan durante las etapas de preparación y activación de los catalizadores. En trabajos previos [1] analizando el comportamiento de Ni-Mo/Al₂O₃ durante el reformado de metano con CO₂ se encontró que el agregado de Mo disminuía la desactivación por azufre y por deposición de carbón sin afectar sustancialmente la actividad del catalizador monometálico. Por lo que se concluyó que el agregado de Mo afecta la actividad y la resistencia a la desactivación por azufre y por deposición de carbón en los catalizadores de Ni/Al₂O₃.

En este trabajo se analiza el efecto del orden de impregnación del promotor y de la fase activa sobre la actividad, selectividad y estabilidad en catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ para el reformado de metano con CO₂.

Experimental

Preparación de los catalizadores

El catalizador de Ni/Al₂O₃ fue preparado por coimpregnación de α -Al₂O₃ (Sg = 5 m²/g) con nitratos de Ni y Al (2% p/p de Ni, Al/Ni = 0.5) donde el agregado de Al evita el sinterizado metálico. El catalizador denominado (Ni-Mo) se obtiene impregnando el catalizador monometálico con solución de heptamolibdato de amonio en cantidades apropiadas para obtener una relación atómica Mo/Ni=0.06. Otra serie de catalizadores denominados (Mo-Ni) se obtienen invirtiendo el orden de impregnación de los metales, con

igual contenido de Mo y Ni. En todos los casos, después de cada impregnación las muestras fueron secadas a 100 °C, 1 h.

Finalmente los diferentes catalizadores se calcinaron a 500 °C durante 2 h. y se activaron por reducción en corriente de hidrógeno puro ó en una mezcla H₂-He (1:10). La reducción se realiza calentando la muestra a 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de 650 °C y mantenerla en esa temperatura durante 1 hora.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por TPR, DRS-UV, difracción de Rayos X, TEM.

Los ensayos de TPR se realizaron en un equipo de flujo convencional sobre 0.04 g de catalizador, a temperaturas entre T.A. y 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una corriente de mezcla H₂:N₂ (1:10) a un caudal de 30 cm³/min.

Los difractogramas de Rayos X se obtuvieron en un equipo Philips PW 1740 empleando la radiación CuK α . Los diagramas fueron obtenidos en el rango de 5 a 50° a una velocidad de 60 °/h.

La distribución de tamaño de partícula se determinó en un equipo JEOL 100CX, de acuerdo a la expresión $dp = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ [2].

La reacción catalítica se estudió en un equipo continuo de flujo a 650 °C y presión atmosférica, conteniendo 0.02 g de catalizador y un caudal entre 160 y 200 cm³/min. La alimentación y efluente del reactor se analiza mediante un cromatografo Perkin - Elmer Sigma1 sobre una columna de Porapak Q y usando un detector de conductividad térmica.

La resistencia a la adsorción de azufre se determina agregando 0.2 ppm de H₂S a la alimentación del reactor y determinando la variación de la actividad con el tiempo de reacción.

La identificación del carbón producido durante la reacción se lleva a cabo por hidrogenación a temperatura programada (TPH) y análisis termogravimétrico (TGA). Para ello se emplea un equipo convencional de flujo con reactor de cuarzo y detector de conductividad y una balanza Shimadzu A-50, respectivamente.

La estabilidad de los catalizadores mono y bimetalicos se determinó manteniéndolos en reacción durante 24 horas a 650 °C, en condiciones de alimentación (CH₄/CO₂ = 0.5) termodinámicamente desfavorables para la deposición de carbón y libre de compuestos de azufre.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestran los termogramas de los catalizadores mono y bimetalicos. La caracterización por Reducción a Temperatura Programada de las especies presentes indica que tanto en los catalizadores mono

como en los bimetalicos la fase activa (Ni) se encuentra interaccionando con el soporte de alúmina. Los catalizadores promovidos (Mo/Ni = 0.06) presentan mayor temperatura de reducción indicando que el agregado de Mo produce una modificación de la fase activa. No se observan picos a altas temperaturas que indiquen reducción del promotor (Mo), lo que indicaría que el promotor se encuentra en la forma de MoOx a la temperatura de reducción de los catalizadores.

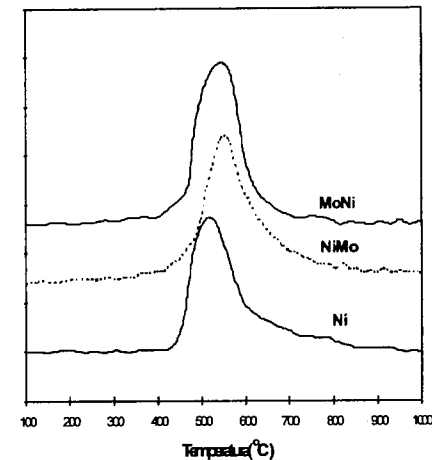


Figura 1 - Termogramas de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃

La caracterización de las diferentes muestras por Reflectancia Difusa (UV-DRS) indica la presencia de Ni octaédrico, coincidente con los picos de reducción a temperatura programada.

Por ninguna de las dos técnicas, TPR y DRS-UV, se observaron las señales correspondientes a la espina de aluminio de Ni.

Los difractogramas de RX sólo muestran los picos correspondientes al Ni^o, NiO y al soporte (α -Al₂O₃). No se observan señales de Mo en correspondencia con el bajo contenido agregado a las muestras.

Actividad catalítica y estabilidad

Los resultados de actividad y selectividad catalítica se muestran en la Tabla 1. Los catalizadores ensayados durante 24 horas con una alimentación CH₄/CO₂ = 0.5 y a un caudal de 160 cm³/min, mostraron ser activos para el reformado de metano con CO₂. Los catalizadores bimetalicos mostraron una disminución en la conversión de metano y en la selectividad. Como se

observa en la Tabla esta disminución de la actividad no puede explicarse por un cambio en la dispersión metálica ya que todas las muestras presentan igual tamaño de partículas. La distribución de partículas se encuentra entre 5 y 20 nm, para los catalizadores mono y bimetalicos. En la Figura 1 se muestra el histograma correspondiente a la muestra bimetalica Ni-Mo que presenta similitud con los correspondientes a las otras dos muestras (Ni y Mo-Ni). En los catalizadores promovidos por Mo la selectividad de la reacción es afectada por la secuencia de impregnación. Este efecto junto con el efecto promotor del Mo se manifiestan sobre el grado de avance de la segunda reacción ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), observándose que en las muestras en que se impregna primero el Mo y luego el Ni es menor el grado de avance para esta reacción y, por ende, se modifica la selectividad.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores

Cataliz.	dp (nm)	Reductor	X _{CH₄} %	λ _{CO₂} %	H ₂ /CO
Ni	14.3	H ₂	60.8	45.4	0.6
Ni-Mo	14.9	H ₂	37.0	31.6	0.47
Mo-Ni	14.3	H ₂	30.0	26.0	0.52
Ni		He-H ₂	56.4	42.8	0.60
Ni-Mo		He-H ₂	33.2	29.2	0.48

Referencia: dp: particle size, X%: porcentaje de conversión, λ: grado de avance de la segunda reacción, dp: diámetro de partícula

El catalizador monometálico muestra una relación H₂/CO igual a 0.6, en tanto para los bimetalicos esta relación es 0.5. Este resultado indicaría que el agregado de Mo disminuye la tendencia del Ni a descomponer el metano generando menor depósito de C sobre la superficie. Este efecto, asociado a modificaciones geométricas producidas por el Mo, aumenta la estabilidad y disminuye la desactivación del catalizador promovido.

Con respecto a la etapa de activación se observó que los catalizadores reducidos en hidrógeno puro presentan mayor actividad y estabilidad que los reducidos en la mezcla H₂-He. Este comportamiento estaría asociado con un mayor grado de reducción para las muestras activadas en hidrógeno puro. En la Fig.3 se muestran, para los sólidos activados en hidrógeno puro, las curvas de estabilidad operando con una alimentación conteniendo H₂ (CH₄/CO₂/H₂/He = 1/2/9/17) y un caudal de 160 cm³/min. Para los catalizadores activados en la mezcla H₂-He se observa el mismo comportamiento cualitativo.

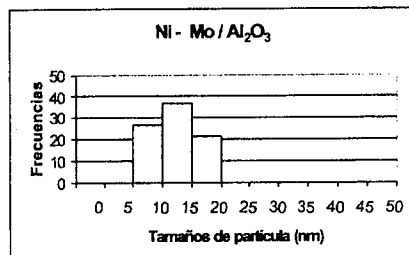


Figura 2. Histogramas del catalizador Ni-Mo/Al₂O₃

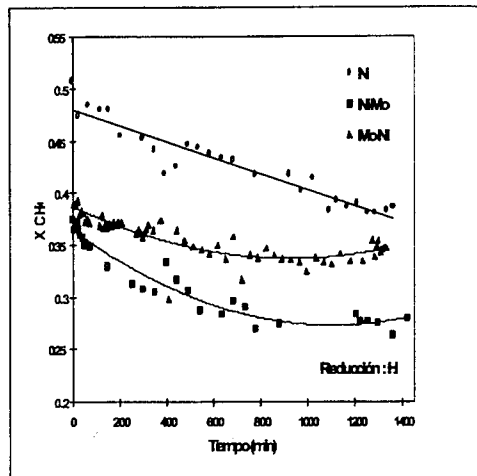


Figura 3. Actividad y estabilidad de los catalizadores reducidos en H₂ puro a 650 °C durante 1 h.

Bajo ambas condiciones de reducción el catalizador monometálico presenta mayor actividad y una velocidad de desactivación casi constante con el tiempo de reacción. Los catalizadores de Ni promovidos (Ni-Mo, Mo-Ni) muestran una menor velocidad de desactivación inicial que llega a hacerse casi nula después de las primeras horas de reacción. De este modo, si bien los catalizadores bimetalicos presentan menor actividad inicial, muestran alta capacidad para mantener una importante actividad catalítica y alta estabilidad a largos tiempos de reacción.

Para analizar la formación de carbón las muestras fueron sometidas a una alimentación CH₄/CO₂=1.3, 650 °C y presión atmosférica. En estas condiciones de alimentación se favorece termodinámicamente la formación de carbón.

Después de la reacción las muestras fueron analizadas por TPO, para determinar la cantidad de carbón formado. Esta experiencia permitió observar el efecto del orden de impregnación sobre la formación de carbón. Así se determinó que el catalizador más eficiente para inhibir la formación de carbón era aquel en que primero se agregaba el Ni y finalmente el Mo (Ni-Mo). Esta muestra mostró una escasa deposición de carbón. La muestra bimetalica obtenida por inversión del orden de impregnación con respecto a esta, al igual que el catalizador monometálico mostraron poseer mayor contenido de carbón depositado.

Con el objetivo de determinar las especies de carbón formadas las muestras se analizaron por TPH. En la Figura 4 se representan los diagramas de TPH del carbón depositado sobre las muestras extraídas del reactor.

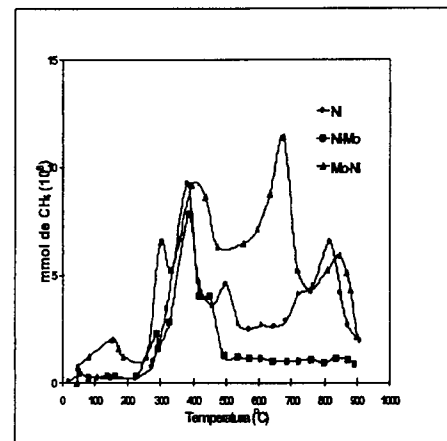


Figura 4. Diagramas de TPH de los catalizadores mono y bimetalicos en estudio.

Todas las muestras presentan carbones hidrogenables a bajas temperaturas los cuales pueden asociarse a carbón de tipo α, que Chen y col [3] le adjudican el rol de intermediarios de reacción. Los picos a mayores temperaturas se asocian a carbón filamentosos de tipo whisker.

El catalizador Ni-Mo extraído del reactor, sólo muestra carbones hidrogenables a temperaturas menores a la de reacción, en concordancia con el bajo contenido de carbón determinado por TPO.

De acuerdo con la bibliografía [1,4,5] el comportamiento del catalizador Ni-Mo podría originarse en un cubrimiento parcial de los sitios activos de Ni por especies MoOx produciendo un efecto de dilución sobre los ensambles de Ni inhibiendo la generación de especies

superficiales que actúan como intermediarios en la formación de carbón.

Resistencia al envenenamiento por azufre

La tierrorresistencia de los catalizadores mono y bimetalicos fue determinada por el agregado de 0.2 ppm de H₂S a la alimentación del reactor. En la Fig. 5 se muestra la actividad normalizada (a), definida como la relación entre la velocidad de reacción al tiempo t y la velocidad de reacción inicial, en función del tiempo de reacción para el reformado de metano con CO₂ a 650 °C. Las curvas de la Figura 5 indican una alta velocidad de desactivación inicial para las tres muestras ensayadas. Sin embargo, a bajos tiempos de reacción

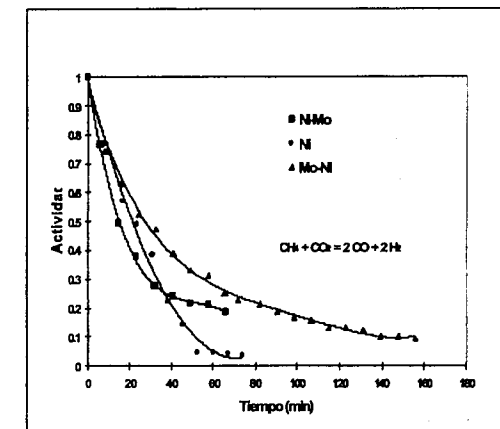


Figura 5. Actividad normalizada (a) vs. Tiempo de reacción a 650 °C para catalizadores de Ni y Ni-Mo en presencia de 0.2 ppm de H₂S en la alimentación.

el efecto del promotor es más evidente en aquellos catalizadores bimetalicos en que primero se impregnó el Mo y después el Ni (Mo-Ni). Estas muestras presentan una mayor resistencia inicial al envenenamiento por azufre.

Para tiempos mayores a 30 min los catalizadores promovidos por Mo presentan una actividad residual ó tolerancia al azufre, contrariamente al comportamiento del catalizador monometálico en el que la actividad normalizada tiende a cero para un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora. De acuerdo con estudios anteriores [1] sobre quimisorción de H₂S en catalizadores de Ni este dato conduce a una relación atómica S/Ni de 0.32 lo que indica que cada átomo de azufre envenena aproximadamente 3 átomos de Ni. Ello concuerda con los resultados de Jiang y Goodman

sobre activación de metano [6] y de Barbier [7] quien encontró que para ese grado de cubrimiento de sitios metálicos por S en catalizadores de Ni, la adsorción de CO es totalmente inhibida.

Los espectros de quimisorción para muestras de Ni y de Ni promovido con Mo indican que la cinética del proceso de adsorción es similar para los catalizadores de Ni y los promovidos con Mo, aunque la presencia del promotor incrementa la cantidad total de H₂S adsorbido a 650 °C.

Esto concuerda con la alta afinidad del Mo con el azufre lo que conduce a que el agregado de Mo actuaría como un sumidero de S, aumentando la resistencia al envenenamiento y asegurando una actividad residual en los catalizadores de Ni/Al₂O₃.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el agregado de Mo, aún en muy bajas concentraciones, mejora el funcionamiento de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ especialmente cuando la activación se lleva a cabo en corriente de H₂ puro.

El agregado de Mo y el orden de impregnación de ambos elementos incide sobre la cantidad y tipos de especies de carbón formadas. El catalizador en el cual el Mo es agregado sobre Ni/Al₂O₃ resulta el más efectivo para esta reacción ya que inhibe fuertemente la formación de carbón y muestra resistencia al envenenamiento por azufre.

Como en trabajos realizados anteriormente [1,6] se observa que el agregado de Mo es una alternativa válida en el diseño de catalizadores de Ni activos y estables para la reacción de reformado de metano con CO₂.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Tca Qca Lilian Osiglio por la determinación de los ensayos espectroscópicos de UV y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional de La Plata por el apoyo económico

Referencias Bibliográficas

1. M.G.González; E. Ponzi; O.A. Ferretti; C.E.Quincoces; P. Marecot, J. Barbier *Ads. Sc. Technol.* **2000**, 18, 541-550
2. P. Gallezot and C. Leclercq in *Catalysts Characterization Physical Technique for Solids Materials*, B. Imelik, J.C. Verdine, Ed.; Plenum Press, New York, **1994**, 521-527
3. Y-G Chen, K. Tomishige, K. Fujimoto *Appl. Catal.* **1997**; 161; L11-L17
4. C.E.Quincoces, S.Perez de Vargas, M.G.González, *St. Surf. Sci. Catal.* **2000**,130,3681-3686
5. A.E.Aksoylu, Z. Misirli, Z. I. Onsan, *Appl. Catal. A.* **1998**,168, 357-364.
6. X. Jiang and D.W. Goodman *Catal. Lett.* **1990**, 4 173
7. J. Barbier in *Catalysis*, B. Imelik et al, Ed.; Amsterdam, **1982**, 293



Efeito Promotor do Zinco sobre Catalisadores Cu/Zn/SiO₂ na Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído

Edson L. Rodrigues^a, Alberto J. Marchi^b, Carlos Apesteguía^b e José Maria C. Bueno^{a*}

^aDepto. Engenharia Química - UFSCar

Rod. Washington Luiz, Km 235 CP 676 CEP 13565-905 São Carlos / SP

e-mail: jmcb@power.ufscar.br

^bINCAPE - Inst. de Investigaciones em Catalis y Petroquímica, Santa Fé, Argentina

Resumo - Abstract

Investigou-se o efeito do zinco nos catalisadores Cu/Zn/SiO₂ na hidrogenação seletiva do crotonaldeído. Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente a partir de soluções de nitrato dos metais em metanol. Eles foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), microscopia eletrônica de transmissão (MET), quimisorção do N₂O, oxidação à temperatura programada (TPO) e espectroscopia na região do infravermelho (DRIFT) do CO adsorvido. Os resultados obtidos mostraram que as espécies superficiais Cu-ZnO_x exerceram um efeito positivo na formação seletiva do álcool insaturado e a formação destas espécies foi favorecida pelo aumento da temperatura de redução. No entanto, os catalisadores Cu/ZnO/SiO₂ mostraram-se altamente instáveis nas condições de reação.

The zinc effect was investigated in the Cu/Zn/SiO₂ catalysts in the selective hydrogenation of the crotonaldehyde. The catalysts were prepared by impregnation incipient. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), transmission electronic microscopy, N₂O chemisorption, temperature-programmed oxidation (TPO) of coke deposits, and infrared spectroscopy (DRIFT) of CO adsorption. Results obtained in the crotonaldehyde hydrogenation showed that the superficial Cu-ZnO_x species was seen to exert a positive effect on the selectivity towards unsaturated alcohol formation and the formation of these species has been favored for the increase of the reduction temperature. However, the Cu/ZnO/SiO₂ catalysts show to be highly unstable at the reaction conditions.

Introdução

Catalisadores de cobre têm sido utilizados na hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados para a obtenção de álcoois insaturados. Com a finalidade de aumentar a seletividade ao álcool insaturado alguns autores têm realizado estudos com a adição de Ni¹ ou a adição de outro elemento não metálico como cloro² e enxofre³. Recente estudo⁴ mostrou que sítios Cu⁺¹, presentes na interface metal-suporte, estão relacionados com a ativação da molécula de aldeídos insaturados e com a formação do álcool insaturado.

O emprego do zinco como promotor para os sistemas com cobre tem apresentado resultados favoráveis nas reações de hidrogenação do CO⁵. Sugere-se que o Zn, nesta reação, é responsável pela ativação do CO.

Em recente estudo⁶ da hidrogenação do crotonaldeído sobre catalisadores de Cu/ZnO/SiO₂ e Cu/ZnO/Al₂O₃, o zinco apresentou um efeito promotor na seletividade ao álcool insaturado. Com o objetivo de compreender o

mecanismo de promoção, investigou-se o efeito promotor do zinco na hidrogenação do crotonaldeído sobre catalisadores à base de cobre.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/ZnO/SiO₂ foram preparados por impregnação incipiente, utilizando-se sílica (Aerosil-200, Degussa, 200m²g⁻¹) com solução de metanol de nitrato de Cu e Zn⁶. Após a secagem do precursor à temperatura ambiente, realizou-se um tratamento térmico em ar sintético com aquecimento até 400°C a 2°/minuto, mantendo-se nesta temperatura por 1 h.

Antes dos testes de atividade catalítica, as amostras foram ativadas em uma faixa de temperatura entre 300°C e 500°C por 2 h em uma mistura de H₂/N₂ com 25% H₂.

Atividade Catalítica

A hidrogenação do crotonaldeído foi estudada em um micro-reator tubular de leito fixo a 120 °C e a pressão

atmosférica. O reator foi alimentado com uma mistura gasosa (crotonaldeído/H₂/N₂ = 1/40/40) com vazão total de 60 cm³/min, utilizando-se um saturador. Os efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa.

Caracterizações Físico-químicas

A composição das amostras foi determinada por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. As amostras na forma de óxidos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e por experimentos de redução à temperatura programada (TPR). As amostras reduzidas foram analisadas por DRX, microscopia eletrônica de transmissão (MET), quimissorção do N₂O e espectroscopia no infravermelho (DRIFT) do CO adsorvido.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Siemens D-5000, utilizando-se um monocromador de grafite e radiação K α do Cu (40kV, 40 mA). Os parâmetros de cela do Cu foram determinados através dos dados difratométricos da posição dos picos Cu (111) e Cu (200) pelo refinamento dos mínimos quadrados. O tamanho médio dos cristallitos de cobre metálico foi determinado pela equação de Scherrer.

Os perfis de TPR foram obtidos empregando-se um Micromeritics Pulse Chemisorb 2707. A amostra (30 mg) foi aquecida a uma taxa de 10 °C/min em fluxo de 30 ml/min de H₂/N₂ (5:95 %v/v). As medidas de MET foram realizadas empregando-se um microscópio de transmissão de elétrons Philips CM-120 equipado com uma sonda de análise elementar EDAX CM-120.

A quantidade de átomos de Cu⁰ superficial foi medida pela redução da camada oxidada obtida pela quimissorção do N₂O, utilizando a técnica de TPR. As amostras (50 mg) foram reduzidas em uma mistura gasosa H₂/N₂ (25/75v/v) nas mesmas condições dos ensaios de atividade catalítica. Após redução, um fluxo de argônio purificado foi passado pela amostra a 300 °C por 1 hora. A amostra foi resfriada até 30 °C sob-argônio e, realizou-se a quimissorção do N₂O por 10 min. Para o cálculo da área superficial do Cu considerou-se uma densidade atômica superficial média de 1,35x10¹⁹ átomos de Cu/m² [7].

As medidas de infravermelho foram realizadas por refletância difusa e com transformada de Fourier (DRIFT) empregando-se um espectrômetro da Nicolet modelo Magna 750. Nos estudos DRIFT do CO adsorvido, as amostras foram reduzidas na cela DRIFT em uma mistura H₂/N₂ (25/75 v/v) por 2h a 250 °C e a 440 °C. Após redução, as amostras foram resfriadas até 200 °C nesta mistura H₂/N₂, completando o resfriamento até a temperatura ambiente em fluxo de N₂. Nesta etapa, realizou-se a aquisição do "background". A adsorção do CO foi realizada através de uma mistura gasosa CO/N₂ (10/90 v/v) com uma vazão de 2,5 ml/min durante 10 min.

Para estudar a quimissorção do CO sobre Cu⁰, um tratamento das amostras reduzidas com N₂O a 30 °C por 10 min foi realizado.

Resultados e Discussão

As amostras preparadas estão apresentadas na tabela 1.

Caracterização das Amostras na Forma de Óxidos

Pelas análises de DRX das amostras, na forma de óxidos, observou-se a presença da fase CuO com estrutura tipo tenorita. Os resultados de DRX da amostra CZnSi não indicaram a presença da fase ZnO cristalina.

Os perfis de TPR das amostras CSI e CZnSi apresentaram um pico a 307 e a 298 °C, respectivamente, característico da redução da fase CuO⁰.

Caracterização das Amostras Reduzidas

a) Cristallitos de Cu⁰, Dispersão e Área Metálica

As amostras exibiram grandes cristallitos de cobre com pequena interação metal-suporte (Tabela 1). A presença do zinco, na amostra CZnSi-300, favoreceu a área metálica de cobre devido a prevenir a aglomeração dos cristallitos de cobre⁹. Nenhuma mudança foi observada na área metálica da amostra CSI quando se aumentou a temperatura de redução de 300 para 500 °C. No entanto, para a amostra contendo Zn a área metálica diminuiu.

Tabela 1. Resultados de caracterização das amostras reduzidas

Amostra	Tredução (°C)	D _{Cu} (nm)	Dispersão (%)	Área Metálica (m ² /gCu)
CSI-300	300	40	4,4	31
CSI-500	500	...	4,6	32
CZnSi-300	300	55	9,0	63
CZnSi-500	500	58	3,4	24

D_{Cu} = dimensão média dos cristallitos de cobre

b) Formação e Estabilidade da Liga Cu-Zn

Com a finalidade de avaliar a interação Cu-Zn e a possibilidade da formação da liga metálica Cu-Zn determinaram-se os parâmetros cristalográficos do Cu⁰ por DRX e MET. Além disso, a estabilidade da liga metálica no meio reacional foi avaliada através da investigação dos parâmetros de cela da fase Cu⁰ da amostra usada na reação e, também, através da determinação da área metálica da amostra submetida a um tratamento em meio oxidante suave.

A amostra CZnSi-300 apresentou um pequeno aumento dos parâmetros de cela do Cu⁰ em relação aos parâmetros da amostra CSI-300. O aumento da temperatura de ativação de 300 para 500 °C favoreceu o aumento dos parâmetros de cela na amostra CZnSi, indicando a formação da liga Cu-Zn (Tabela 2). A MET da amostra CZnSi-500 mostrou características da liga Cu-Zn com uma distância interplanar d₁₁ = 2,15 Å (Cu⁰ padrão, d₁₁ = 2,09 Å) e nenhuma característica do Zn foi observada nos padrões

de difração desta amostra, concordando com as análises de DRX. Estes resultados concordam com os estudos da literatura^{10,11}.

Tabela 2. Parâmetros Cristalográficos do Cu⁰

Amostra	Situação	Parâmetro de Cela - fase Cu ⁰ a (Å)	Composição Da liga Zn/(Cu+Zn)*
CSI-300	Fresco	3,6152(3)	0
CZnSi-300	Fresco	3,6168(3)	0,017
CZnSi-500	Fresco	3,6604(5)	0,208
CZnSi-500	Usado	3,652(3)	0,175
CZnSi-500	Trat.A**	3,6603(4)	0,208

(*) Composição da liga estimada a partir da relação linear com os parâmetros cristalográficos reportada por Van Herwijnen¹⁰.

(**) Tratamento A: Amostra submetida a 120 °C por 19 h em fluxo de 25% H₂/N₂ = 60 ml/min.

Considerando-se que a redução do ZnO é certamente possível a 500 °C⁹ então é razoável supor que, com o aumento da temperatura de redução da amostra CZnSi, espécies ZnO_x migrem para a superfície do Cu e dissolvam-se no interior das partículas de Cu, formando a liga Cu-Zn.

A amostra CZnSi-500 usada em reação apresentou um decréscimo dos parâmetros de cela do cobre (Tabela 2). Os resultados de DRX desta amostra, submetida ao tratamento A (Tabela 2), descartam a possibilidade desta migração do zinco ser devido à instabilidade da liga na temperatura de reação.

A migração de ZnO para a superfície do Cu diminuiu a área superficial metálica (Tabela 3). Submetendo-se a amostra CZnSi-500 ao tratamento III (Tabela 3) a área metálica aumentou. Além disso, submetendo a amostra ao tratamento IV (Tabela 3) a área metálica foi parcialmente restabelecida.

Tabela 3. Área Metálica da Amostra CZnSi após diferentes tratamentos

Tratamento	Área metálica (m ² /gCu)
I- Redução a 300 °C por 2 h	63
II- Redução a 500 °C por 2h	24
III- Redução a 500 °C por 2h, Tratamento com N ₂ O a 30 °C por 12 h, e reativação a 300 °C por 2h	45
IV- Redução a 500 °C por 2h, Tratamento com N ₂ O a 30 °C por 12 h, e reativação a 500 °C por 2h	21

Estes resultados indicam que a exposição da amostra CZnSi, reduzida a alta temperatura, em N₂O a 30 °C,

também provocou a migração do zinco da liga Cu-Zn, da mesma forma quando a amostra foi exposta em reação. Baseando-se nestes resultados é razoável supor que as espécies superficiais Cu-ZnO_x e Cu-Zn, de modo similar quando expostas em N₂O, foram instáveis superficialmente quando na mistura reacional.

c) A Natureza dos Sítios Catalíticos

Com o objetivo de identificar e conhecer a natureza dos sítios catalíticos investigou-se a interação destes com moléculas de CO, através de análises DRIFT do CO adsorvido. Os sítios catalíticos também foram avaliados, após serem oxidados pela quimissorção do N₂O, pelas técnicas de TPR e DRIFT do CO adsorvido.

Os perfis de TPR da amostra CSI, submetida à quimissorção do N₂O, mostraram a presença de dois picos a 120 e a 150 °C (figura 1). O aumento da temperatura de redução favoreceu a presença de espécies superficiais de Cu, oxidadas pelo N₂O, com redução a menor temperatura (120 °C).

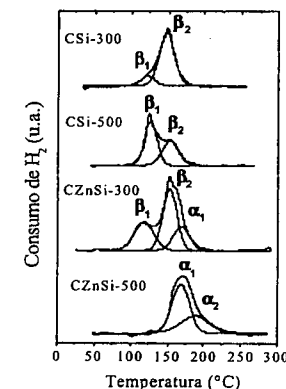


Figura 1. Perfis de TPR das amostras submetidas à quimissorção de N₂O

O perfil de TPR da amostra CZnSi-300, submetida à quimissorção do N₂O, exibiu picos a 120 e a 150 °C e um ombro a 170 °C. Com o aumento da temperatura de redução da amostra CZnSi de 300 para 500 °C, os picos a 120 e 150 °C não foram observados. No entanto, a espécie oxidada com temperatura de redução a 170 °C foi favorecida e, um novo ombro foi observado a 190 °C (figura 1). Baseando-se nestes resultados, pode-se dizer que os picos a 120 e 150 °C são devidos às reduções de espécies de Cu₂O com diferentes estruturas superficiais, as quais denominaremos Cu-beta₁ e Cu-beta₂. A inclusão do zinco na amostra CZnSi favoreceu a geração de uma nova estrutura superficial Cu₂O-ZnO_x, oriunda da interação entre Cu e Zn (Cu-alpha₁). O aumento desta interação, proporcionado pelo aumento da temperatura de redução,

intensificou a presença desta espécie superficial Cu_2O - ZnO_x ($\text{Cu}-\alpha_1$) e, a geração de outra espécie com maior temperatura de redução ($\text{Cu}-\alpha_2$).

O Espectro DRIFT da adsorção do CO sobre a amostra CSI, reduzida a 250 °C, coletado em fluxo de CO/N_2 , apresentou duas bandas a 2170 e a 2122 cm^{-1} (figura 2a). Após substituir o fluxo para N_2 , observou-se uma redução na intensidade e na largura das bandas e um ombro a 2100 cm^{-1} (figura 2b). Submetendo-se esta amostra CSI à reoxidação com N_2O e, realizando-se a adsorção do CO, observou-se um forte aumento da intensidade da banda a 2122 cm^{-1} (figura 2c) e, além disso, não foi observado o ombro a 2100 cm^{-1} . Estes resultados sugerem que a banda a 2122 cm^{-1} seja devida ao CO quimissorvido sobre Cu^+ e, que a banda a 2100 cm^{-1} seja característica da adsorção do CO sobre Cu^0 .

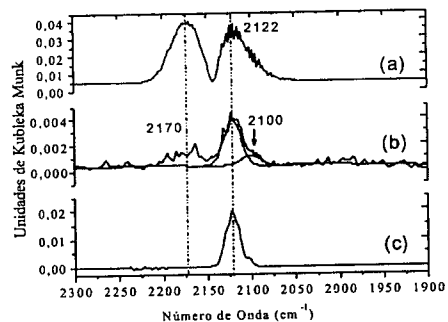


Figura 2. Espectros DRIFT da adsorção do CO sobre a amostra CSI reduzida a 250 °C: (a) em fluxo CO/N_2 ; (b) após dessorção em fluxo de N_2 por 10 min a 25 °C; (c) reoxidada com N_2O , após dessorção em fluxo de N_2 .

Estudos DRIFT do CO adsorvido sobre 5,1% Cu/SiO_2 ^{12,13} apresentaram uma banda a 2105 cm^{-1} atribuída à interação entre o CO e o Cu^0 e, a conversão da superfície do cobre para Cu_2O , intensificou a banda a 2120 cm^{-1} , associada às espécies lineares Cu^+-CO . Estes resultados reforçam as interpretações realizadas no estudo da adsorção do CO sobre a amostra CSI.

A banda a 2170 cm^{-1} sofreu uma forte redução de sua intensidade, em relação à banda a 2122 cm^{-1} , quando a cela DRIFT foi purgada com N_2 (figura 2). Esta fraca interação do CO com a superfície do catalisador tem sido atribuída à interação do CO com cátions Cu^{2+} isolados, muito estáveis interagidos com a sílica^{12,13}.

Os espectros DRIFT da amostra CSI, reduzida a 440 °C, foram semelhantes aos obtidos para esta amostra reduzida a 250 °C.

A adsorção do CO sobre a amostra CZnSi reduzida a 250 °C apresentou bandas a 2123 e 2106 cm^{-1} , similar à amostra (CSI), e uma fraca banda a 1985 cm^{-1} , a qual sugere a presença de um novo sítio devido, possivelmente, à

presença do Zn (figuras 3a e 4a). A adsorção do CO nesta região é característica da interação desta molécula ligada na forma ponte sobre sítios metálicos¹².

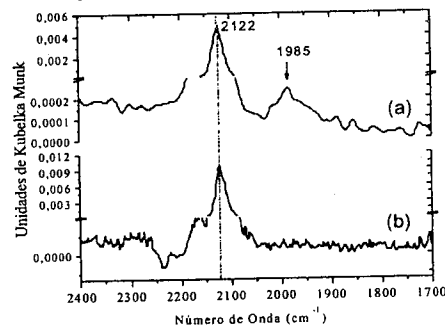


Figura 3. Espectros DRIFT do CO adsorvido sobre a amostra CZnSi: (a) reduzida a 250 °C; (b) reduzida e reoxidada com N_2O . Os espectros foram coletados após dessorção em fluxo de N_2 por 10 min a 25 °C.

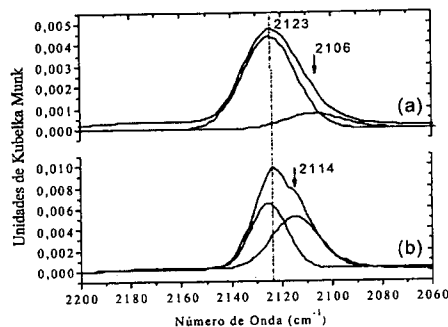


Figura 4. Idem a Fig. 3 exibida na faixa 2200 a 2060 cm^{-1} : (a) reduzida a 250 °C; (b) reduzida e reoxidada com N_2O .

Quando se submeteu a amostra CZnSi, reduzida a 250 °C, a reoxidação com N_2O , observou-se um aumento da intensidade da banda a 2123 cm^{-1} e um ombro a 2114 cm^{-1} (figuras 3b e 4b). Com a reação com N_2O , os sítios de Cu^0 (bandas a 2106 e a 1985 cm^{-1}) foram oxidados a Cu^+ . Assim, as bandas observadas a 2123 e a 2114 cm^{-1} podem ser oriundas da oxidação dos sítios de Cu metálicos.

Na amostra CSI verificou-se a presença de apenas um tipo de interação com o CO, sugerindo a presença de sítios de Cu^0 com a mesma interação $\text{CO}-\text{Cu}^0$, na forma linear (figura 2). No entanto, na amostra CZnSi, foram evidenciadas duas formas de interação com o CO, na forma linear e ponte (figuras 3 e 4). Estes resultados sugerem a presença de pelo menos dois tipos de sítios. Os resultados dos experimentos de TPR das amostras reduzidas e submetidas a quimissorção com N_2O (figura 1)

mostraram que a inclusão do zinco causou a geração de um novo sítio ($\text{Cu}-\alpha$). Os resultados da amostra CZnSi-300, referentes a esta análise, mostraram a presença de três sítios superficiais, $\text{Cu}-\beta_1$ e $\text{Cu}-\beta_2$ (sítios de Cu^0 com diferentes morfologias) e, sítios $\text{Cu}-\alpha_1$ (sítios Cu^0-ZnO_x).

Considerando-se a fraca interação do CO com a superfície do cobre, a possibilidade de identificar diferenças da interação do CO com os sítios $\text{Cu}-\beta_1$ e $\text{Cu}-\beta_2$ é bastante remota. Desta maneira, pode-se atribuir à banda na região 2106-2100 cm^{-1} a interação do CO com os sítios $\text{Cu}^+-\beta_1$ e $\text{Cu}^+-\beta_2$ e, a banda a 1985 cm^{-1} a interação do CO com os sítios $\text{Cu}-\alpha_1$.

A adsorção do CO sobre a amostra CZnSi, reduzida a 440 °C, exibiu três bandas a 2125, 2108 e 2090 cm^{-1} (figura 5b). A intensidade da principal banda a 2125 cm^{-1} diminuiu bruscamente com o aumento da temperatura de redução de 250 °C para 440 °C (figura 5), mostrando uma redução do número de sítios superficiais. A interação do CO com a superfície do Cu, observada a 2090 cm^{-1} , foi proporcionada pelo aumento da temperatura de redução. As bandas de adsorção do CO na região entre 2090 a 2113 cm^{-1} são características da interação do CO sobre sítios de Cu metálicos¹³. Então, as duas bandas a 2108 e 2090 cm^{-1} indicam a existência de dois sítios metálicos. O aumento da interação entre o cobre e o zinco com o aumento da temperatura de redução, possibilitou uma nova interação com o CO a menor número de onda a qual sugere que o sítio metálico sofreu uma modificação eletrônica possivelmente pela formação da liga $\text{Cu}-\text{Zn}$.

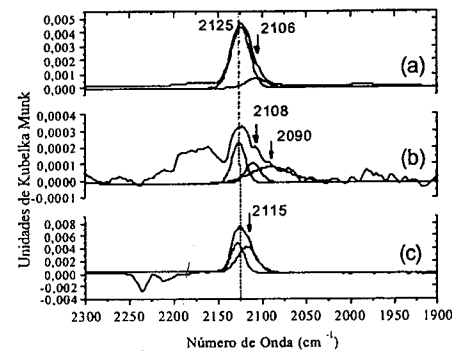


Figura 5. Espectros DRIFT do CO adsorvido sobre a amostra CZnSi: (a) reduzida a 250 °C; (b) reduzida a 440 °C; (c) reduzida a 440 °C e reoxidada com N_2O . Os espectros foram coletados após dessorção em fluxo de N_2 .

No entanto, o suporte ZnO (tipo-n) tem uma função trabalho similar à do Cu (4,55 eV) e, desta forma, a transferência de carga do metal para o ZnO não pode ocorrer¹⁴. O aumento da temperatura de redução pode gerar espécies ZnO_x possibilitando a formação da liga $\text{Cu}-\text{Zn}$ e espécies $\text{Cu}-\text{ZnO}_x$ na superfície. Neste caso, a

transferência de elétrons do metal para o suporte, na interface (ZnO_x-Cu), pode ocorrer. Então a interação $\text{CO}-\text{Cu}^0$ a 2090 cm^{-1} poderia ser devida a um aumento da densidade eletrônica na interface ZnO_x-Cu^0 .

A adsorção do CO sobre a amostra CZnSi, reduzida a 440 °C e submetida à quimissorção com N_2O , exibiu bandas a 2125 e 2115 cm^{-1} (figura 5c), similar a amostra reduzida a 250 °C (figura 4). Por analogia aos resultados obtidos com esta última amostra, pode-se dizer que a banda a 2125 cm^{-1} é devida a interação $\text{CO}-\text{Cu}^+$, ou seja, interação com os sítios $\text{Cu}-\beta_1$ e $\text{Cu}-\beta_2$ oxidados e, a banda a 2115 cm^{-1} é característica da interação do CO com os sítios $\text{Cu}^+-\alpha_1$ e $\text{Cu}^+-\alpha_2$ oxidados.

Atividade Catalítica

O produtos observados durante a hidrogenação do crotonaldeído foram álcool crotilico (CrOH), butiraldeído (BAL) e butanol (BOL).

A amostra CSI apresentou alta seletividade na hidrogenação da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ (Tabela 4) e nenhuma influência na atividade e seletividade foi observada com o aumento da temperatura de redução de 300 para 500 °C, concordando com os resultados de área metálica.

Tabela 4. Velocidade de formação (r_i) em $t=0$ ($\text{mol}/\text{átomo Cu.h}$). 10^{24} , obtidos a $X=30\%$

Amostra	r°_T	r°_{CrOH}	r°_{BAL}	r°_{BOL}	$r^{\circ}_{\text{CrOH}}/r^{\circ}_{\text{BAL}}$	$r^{\circ}_{\text{BOL}}/r^{\circ}_{\text{CrOH}+\text{BAL}}$
CSI-300	88,9	5,3	82,2	1,4	0,064	0,016
CSI-500	83,7	4,9	77,4	1,4	0,063	0,016
CZnSi-300	16,3	0,29	4,6	0,47	0,063	0,096
CZnSi-500	17,4	1,1	1,9	0,45	0,58	0,15

A presença do zinco na amostra CZnSi-300 causou uma forte redução da atividade catalítica inicial (r°_T) no entanto, a razão entre as velocidades de formação inicial do CrOH (r°_{CrOH}) e do BAL (r°_{BAL}) foi similar à amostra CSI. Por outro lado, a inclusão do zinco favoreceu a r°_{BOL} em relação à velocidade da hidrogenação parcial, ou seja, a razão $r^{\circ}_{\text{BOL}}/r^{\circ}_{\text{CrOH}+\text{BAL}}$, Tabela 4.

Interessantemente, as amostras CZnSi reduzidas a diferentes temperaturas apresentaram similar atividade catalítica inicial (r°_T), mas a velocidade de hidrogenação do grupo $\text{C}=\text{C}$ (r°_{BAL}) decresceu na ordem de 2,4 vezes com o aumento da temperatura de redução de 300 para 500 °C. Por outro lado a velocidade de hidrogenação do grupo $\text{C}=\text{O}$ (r°_{CrOH}) aumentou na ordem de 3,8 vezes. Estes resultados sugerem que a presença do zinco na amostra CZnSi promoveu a formação do CrOH em relação à formação do BAL quando a amostra foi reduzida a alta temperatura.

As diferenças estruturais observadas na amostra CSI, modificadas com o aumento da temperatura de redução, não causaram mudanças na atividade catalítica e na

seletividade aos produtos. Esta amostra apresentou alta seletividade na formação do butiraldeído assim, pode-se dizer que os sítios caracterizados, Cu- β_1 e Cu- β_2 , favorecem o modo de adsorção -3,4 do crotonaldeído. Na amostra CZnSi-300 observou-se a presença dos sítios Cu- β_1 , Cu- β_2 e Cu- α_1 , o qual foi relacionado à interação Cu^o-ZnO. Correlacionando-se os resultados de atividade catalítica obtidos pode-se associar a formação de butanol com a presença deste sítio Cu- α_1 .

O aumento da temperatura de redução da amostra CZnSi, de 300 para 500 °C, favoreceu a formação da liga Cu-Zn e espécies superficiais Cu^o-ZnOx, as quais influenciaram fortemente a formação dos produtos, favorecendo a obtenção do álcool insaturado.

Correlacionando-se os resultados de atividade catalítica da amostra CZnSi-500, pode-se sugerir que a formação da liga Cu-Zn e/ou modificações eletrônicas ocasionadas pela interação Cu-ZnO_x proporcionaram a redução da atividade para a hidrogenação da dupla ligação C=C (r^o_{BAL}), a qual mudou o modo de adsorção favorecendo a atividade da função C=O (r^o_{C=O}). O aumento da atividade da hidrogenação da função carbonila poderia ser relacionada à presença das espécies ZnO_x na interface com a partícula metálica. Estas espécies poderiam atuar como sítios tipo ácido de Lewis os quais interagiriam com o par de elétrons isolados do átomo de oxigênio da carbonila. A coordenação do par de elétrons isolados do oxigênio diminuiria a densidade eletrônica da ligação C=O e, conseqüentemente, aumentaria sua reatividade. Este comportamento foi observado empregando catalisadores Pt-Sn¹⁵.

A evolução da atividade e da seletividade aos produtos da reação foram distintas para as amostras CSI e CZnSi. A evolução da atividade apresentou um período de desativação nos primeiros 120 minutos de reação. No entanto, para a amostra CZnSi, após este período de desativação, a evolução foi caracterizada por um pronunciado aumento até a estabilização, sendo que a intensidade desta ativação foi favorecida pelo aumento da temperatura de redução (figura 6). O período de desativação inicial foi devido a deposição de carbono na superfície catalítica, identificada pelas análises de TPO e pelo balanço de carbono durante a reação.

Durante o período de ativação observado com a amostra CZnSi, a r_{BAL} aumentou acentuadamente com o tempo de reação até o estado estacionário. Já a r_{C=O} apresentou um suave aumento.

Com base nas análises de DRX da amostra CZnSi-500 usada em reação (Tabela 2) e as análises de área metálica desta amostra submetida a tratamento com N₂O (Tabela 3), pode-se supor que as espécies CuZnO_x e Cu-Zn foram instáveis quando na mistura reacional, ocorrendo a segregação das espécies ZnO_x.

A pequena redução da composição da liga Cu-Zn, observada após a reação (Tabela 2), em comparação as

significativas mudanças na seletividade indicou que as modificações durante a reação ocorreram na superfície.

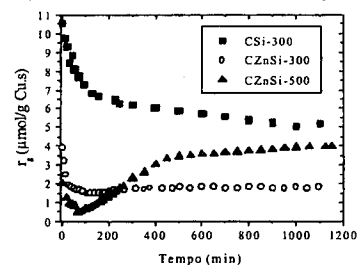


Figura 6. Evolução da atividade (r_r) com o tempo

Após a estabilização da atividade encontrou-se uma razão r_{C=O}/r_{BAL} em torno de 0,06 para todas as amostras estudadas. Além disso, a atividade para a amostra CZnSi-500 tornou-se similar à amostra CSI-300, superior a amostra CZnSi-300 (figura 6). Estes resultados sugerem que a amostra CZnSi-500 seja formada por grandes partículas de cobre, as quais são constituídas no seu interior pela liga Cu-Zn e na superfície por camadas formadas por espécies ZnO_x interagidas com o Cu.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que as espécies superficiais Cu-ZnO_x exerceram um efeito positivo na formação seletiva do álcool insaturado e a formação destas espécies foi favorecida pelo aumento da temperatura de redução. No entanto, os catalisadores Cu/ZnO/SiO₂ mostraram-se altamente instáveis nas condições de reação.

Agradecimentos

A FAPESP, processo n°96/07851-9

Referências Bibliográficas

- H. Noller and W.M. Lin. *J. Catal.* **1984**, 85, 25.
- G.J. Hutchings. et al. *Catal. Lett.* **1994**, 23, 127.
- G.J. Hutchings. et al. *J. Catal.* **1994**, 148, 453.
- A. Dandekar et al. *J. Catal.* **1999**, 184, 421.
- S. Gusi. et al. in *Preparation of Catalysis IV*. B.Delmon Ed. Elsevier, Amsterdam, **1987**, 753
- E.L. Rodrigues et al. in 16th NAM, EUA, **1999**, 9.
- T.J. Osinga et al. *J. Catal.* **1967**, 7, 277.
- G. Fierro et al. *Appl. Catal.* **1996**, 137, 327.
- F.Th. van de Scheur et al. *Appl. Catal.* **1994**, 108, 63.
- T.van Herwijnen; W.A. Jong. *J. Catal.* **1974**, 34, 209.
- J. Nakamura et al. *J. Catal.* **1996**, 160, 65.
- A. Dandekar; M. A. Vannice. *J. Catal.* **1998**, 184, 421.
- M. A. Kohler et al. *J. Catal.* **1989**, 117, 188.
- H-W. Chen et al. *J. Catal.* **1986**, 99, 293.
- F. Coloma. et al. *Phys. Chem. Chemical Physics.* **2000**, 2, 3063.



O Papel dos Suportes TiO₂ e SiO₂ em Catalisadores de Ru-Fe para a Hidrogenação Parcial do Benzeno

José Wilson da-Silva* e Antonio José Gomez Cobo

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13083-970 Campinas, SP, Brasil

* Autor correspondente: jwilson@desq.feq.unicamp.br

Resumo - Abstract

Catalisadores de Ru-Fe suportado em TiO₂ e SiO₂ foram preparados a partir de soluções aquosas dos precursores clorados, através do método de co-impregnação a seco. O objetivo do presente estudo é investigar a influência da natureza dos suportes e do aditivo Fe sobre o desempenho desses catalisadores na hidrogenação parcial do benzeno. Os resultados das análises de difração de raios X, quimissorção de oxigênio e redução à temperatura programada revelaram que a redutibilidade e a dispersão das espécies metálicas são fortemente dependentes da natureza do suporte, enquanto a influência do Fe foi mais acentuada nos catalisadores suportados em SiO₂. Tal comportamento resultou numa maior seletividade em ciclohexeno por parte dos catalisadores suportados em TiO₂ face àqueles suportados em SiO₂.

Ru-Fe supported on TiO₂ and SiO₂ catalysts were prepared from aqueous solutions of chlorides precursors through incipient wetness co-impregnation. The aim of this study is to investigate the influence of the supports properties and Fe additive over the catalysts performance in the partial hydrogenation of benzene. The results of X-ray diffraction, oxygen chemisorption and temperature programmed reduction revealed that the reducibility and dispersion of actives metallic species are strongly dependent on the support properties, while the Fe influence was more evident in the catalysts supported on SiO₂. Such behavior resulted in better cyclohexene selectivity of the Ru supported on TiO₂ catalysts compared to Ru supported on SiO₂ catalysts.

Introdução

A hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno tem despertando o interesse da indústria¹ e da universidade² que atuam na área de síntese orgânica. Tal interesse se justifica devido à possibilidade de obtenção do ciclohexanol através da hidratação catalítica do ciclohexeno. O ciclohexanol, por sua vez, é a matéria-prima básica para a fabricação do nylon 6.6.

Até o momento, os melhores resultados foram obtidos empregando-se catalisadores mássicos à base de Ru³. Contudo, o desempenho de tais catalisadores depende da adição de sais metálicos ao meio reacional trifásico⁴ o que conduz a problemas de ordem operacional⁵. Assim, nos últimos anos, as pesquisas têm sido voltadas ao desenvolvimento de catalisadores de Ru suportados⁶. Estudos visando a utilização de catalisadores Ru-Fe suportados, na hidrogenação parcial do benzeno são quase inexistentes.

Desse modo, o presente estudo tem por objetivo investigar como os suportes TiO₂ e SiO₂ influenciam as propriedades de catalisadores à base de Ru-Fe, destinados à hidrogenação parcial do benzeno. O aditivo Fe foi escolhido com base na sua afinidade eletrônica⁷. A seleção do suporte TiO₂ (parcialmente redutivo) foi feita com base no bom desempenho dos catalisadores Ru/TiO₂ na hidrogenação parcial do benzeno⁸. Por sua vez, a escolha do SiO₂ teve como base sua não redutibilidade, haja visto a possibilidade de algum comportamento catalítico vir a ser oriundo da redutibilidade/não redutibilidade dos suportes.

Experimental

Catalisadores

Os catalisadores foram preparados de modo a obter um teor nominal de Ru de 5% em massa. O Fe foi incorporado para se ter uma razão atômica Ru/Fe = 7 (0,8 % em massa).

Os catalisadores foram preparados através da co-impregnação dos suportes TiO_2 (15,0 mg/g) ou SiO_2 (6,0 mg/g), a partir de soluções aquosas dos precursores clorados de Ru ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e de Fe ($\text{FeCl}_2 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$). Depois da co-impregnação, os catalisadores foram secos (403 K, 3h, 2 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) sob fluxo de argônio, calcinados (573 K, 3h, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) sob fluxo de ar sintético e reduzidos (573 K, 3h, 2 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) sob fluxo de uma mistura 2% H_2/N_2 . Em seguida foram submetidos a uma passivação a temperatura ambiente.

A passivação é um método utilizado para impedir que depois de reduzido o metal sofra oxidação mássica ao entrar em contato com o oxigênio do ambiente. O procedimento adotado no presente estudo foi resfriar o catalisador com argônio até a temperatura ambiente, logo após encerrada a redução. Atingida a temperatura ambiente o fluxo de argônio foi suprimido e a cela de redução aberta para o ambiente. Assim, acredita-se que o metal foi oxidado lentamente e de forma superficial, formando uma crosta de óxido nas partículas metálicas de modo a prevenir oxidações mássicas. Depois de passivados os catalisadores foram acondicionados em recipientes de vidros com tampa e armazenados a temperatura ambiente sem maiores cuidados, portanto susceptíveis a oxidação (reoxidação).

Caracterização dos catalisadores

Difração de raios X (XRD): As medidas foram realizadas dentro da faixa angular compreendida entre 10° e 90° , empregando-se a radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,154$ nm). Catalisadores somente calcinados (não reduzidos) assim como no estado calcinado, reduzido e passivado (chamados simplesmente de reduzidos) foram analisados.

Quimissorção de oxigênio: As isotermas de adsorção foram obtidas à temperatura de 300 K e a quantidade de oxigênio adsorvido foi obtida extrapolando-se a fração linear da isoterma resultante (100-400 mmHg). Previamente, as amostras foram degaseificadas sob vácuo (10^{-6} torr) e temperatura de 393 K, sendo em seguida reduzidas *in situ* a 573 K durante 60 minutos. A estequiometria adotada foi 1:1 para a relação $\text{Ru}:\text{O}^2$.

Redução a temperatura programada (TPR): Quantidades de 50 mg de catalisador foram aquecidas à taxa de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, desde 298 K até 1173 K sob fluxo de uma mistura 2% H_2/N_2 . Catalisadores somente calcinados (não reduzidos) bem como os reduzidos (calcinados, reduzidos e passivados) foram analisados.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em fase líquida, à temperatura de 373 K e sob pressão de hidrogênio de 5,0 MPa. Para tal, empregou-se um reator do tipo "slurry". Antes do início da reação o catalisador sofreu uma redução prévia (ativação) *in situ* dentro do reator, a qual

durou uma hora (1h) e foi conduzida sob pressão de 2,5 MPa e temperatura de 373 K. Encerrada a ativação a pressão de hidrogênio foi elevada até a pressão de reação e dado início à reação. Ao longo da reação foram coletadas amostras do meio reacional e suas composições químicas determinadas através de cromatografia gasosa.

Os valores de Seletividade (S) e de Rendimento máximo (R_{max}), apresentados adiante foram calculados da seguinte forma:

$$R_{\text{max}}(\%) = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0 - [\text{C}_6\text{H}_{10}]_t}{[\text{C}_6\text{H}_6]_0} \times 100$$

$$S(\%) = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}]_t}{[\text{C}_6\text{H}_6]_0 - [\text{C}_6\text{H}_6]_t} \times 100$$

onde $[\text{C}_6\text{H}_6]_0$ é a concentração de benzeno no início da reação;

$[\text{C}_6\text{H}_6]_t$ e $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_t$ são, respectivamente, as concentrações de benzeno e cicloexeno em um dado tempo de reação t.

Resultados e Discussão

Identificação de fases

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos com os suportes sílica (SiO_2) e titânia (TiO_2) empregados neste estudo. De acordo com a literatura especializada¹⁰, o difratograma relativo à titânia (Figura 1a) mostra que este óxido é formado basicamente pela fase anatásio. Por sua vez, o difratograma da sílica (Figura 1b) é característico da fase SiO_2 bem cristalizada.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas dos catalisadores Ru/TiO_2 e Ru/SiO_2 no estado calcinado, bem como os difratogramas dos mesmos após redução. Os resultados revelam a possibilidade da existência de duas fases cristalinas associadas ao Ru: uma fase óxida (Figuras 2a, c e d) e outra metálica (Figuras 2b e 2d). De acordo com a literatura¹⁰, a fase óxida corresponde ao RuO_2 , ao passo que a fase metálica ao Ru^0 .

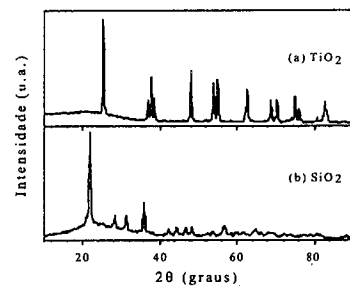
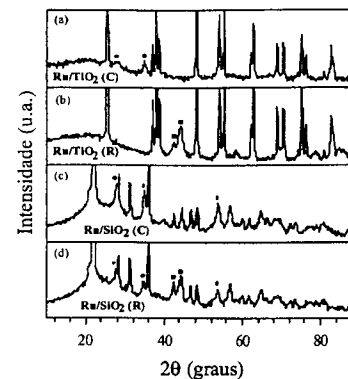


Figura 1. Difratogramas de raios X dos suportes SiO_2 e TiO_2 .

Os difratogramas dos catalisadores calcinados revelam que as raies de difração do RuO_2 no catalisador Ru/SiO_2 (Figura 2c) são mais intensas e definidas do que aquelas do catalisador Ru/TiO_2 (Figura 2a). Esses resultados sugerem um efeito sobre o tamanho das partículas de RuO_2 , provocado pela natureza distinta dos suportes. Considerando-se a característica particular do SiO_2 de interagir fracamente com o Ru^{II} , as partículas de RuO_2 estariam mais dispersas no TiO_2 . Por sua vez, os difrato-



LEGENDA

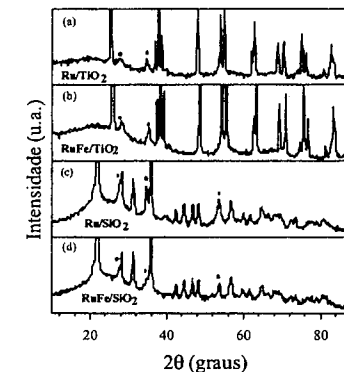
- RuO_2 C = calcinado
- Ru^0 R = calcinado e reduzido

Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores Ru/TiO_2 e Ru/SiO_2 .

gramas dos catalisadores reduzidos mostram a existência de uma quantidade significativa do RuO_2 no catalisador Ru/SiO_2 (Figura 2d), enquanto não há indícios da presença do RuO_2 no difratograma do catalisador Ru/TiO_2 (Figura 2b). Assim, os resultados indicam que sobre o TiO_2 o Ru^0 não sofre oxidação (re-oxidação) intensa, enquanto que sobre SiO_2 o Ru^0 pode ser oxidado, ou então a redução do RuO_2 presente no catalisador Ru/SiO_2 não foi completa. Nesse caso, os resultados de TPR do catalisador Ru/SiO_2 , os quais serão apresentados adiante, revelam que ocorreu redução total do RuO_2 presente no precursor calcinado, bem como oxidação parcial do RuO_2 no caso do catalisador reduzido. Assim, a oxidação mais fácil do Ru^0 no catalisador Ru/SiO_2 pode estar associada à menor força da interação $\text{Ru}-\text{SiO}_2$. Esses resultados também sugerem que o TiO_2 exerce um efeito estabilizador sobre as partículas de Ru^0 . Tal efeito pode estar associado ao fato do TiO_2 ser um óxido parcialmente redutível¹².

Na Figura 3 são comparados os difratogramas dos catalisadores RuFe/TiO_2 e RuFe/SiO_2 calcinados. Os catalisadores bimetalícos foram preparados com o intuito

de investigar se a presença de um segundo metal tem alguma influência sobre os efeitos induzidos pelos suportes. No caso do catalisador RuFe/TiO_2 (Figura 3b) a presença do Fe não provocou alterações significativas na cristalinidade ou na dispersão da fase RuO_2 observada no sistema Ru/TiO_2 (Figura 3a). Esse resultado revela



LEGENDA

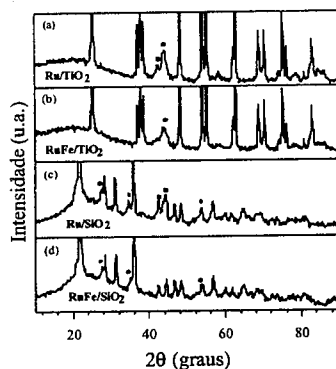
- RuO_2

Figura 3. Difratogramas de raios X dos catalisadores RuFe/TiO_2 e RuFe/SiO_2 calcinados.

que o efeito do TiO_2 na formação da fase RuO_2 é muito mais marcante do que qualquer influência resultante da presença do Fe. Por outro lado, a presença do Fe no catalisador RuFe/SiO_2 (Figura 3d) provocou uma redução significativa na intensidade das raies de difração da fase RuO_2 com relação ao catalisador Ru/SiO_2 (Figura 3c). Este resultado sugere uma melhor dispersão da fase RuO_2 promovida pela presença do Fe, que pode estar associado à ocorrência de fortes interações entre o Fe e o SiO_2 ¹³.

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores RuFe/TiO_2 e RuFe/SiO_2 reduzidos. Comparando-se as Figuras 4a e 4b as raies de difração sugerem que a adição do Fe ao catalisador Ru/TiO_2 pode ter levado a um menor tamanho das partículas de Ru^0 (alargamento/redução da intensidade das raies de difração). Nesse sentido os resultados das análises de quimissorção de oxigênio, apresentados posteriormente, reforçam tal hipótese de redução do tamanho das partículas de Ru^0 . Por sua vez, a comparação das Figuras 4c e 4d revela que a adição do Fe ao catalisador Ru/SiO_2 resultou no desaparecimento da fase Ru^0 observada no difratograma da Figura 4c. Esse efeito pode estar associado à fraca interação $\text{Ru}-\text{SiO}_2$ ¹¹ e/ou à possibilidade do Fe ter sofrido redução¹⁴. Apesar das análises de TPR não evidenciarem tal redução, conforme

os resultados apresentados adiante, o Fe reduzido pode catalisar, pela ativação do oxigênio do ambiente, a oxidação do Ru⁰.



LEGENDA

● RuO₂ ■ Ru⁰

Figura 4. Difratoformas de raios X dos catalisadores RuFe/TiO₂ e RuFe/SiO₂ calcinados e reduzidos.

Dispersão metálica

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das medidas de adsorção de oxigênio, realizadas com os catalisadores preparados para este estudo. Tais medidas foram realizadas com o intuito de obter uma estimativa da dispersão da fase metálica. Portanto, os valores expostos na Tabela 1 não podem ser tomados como absolutos, haja visto a possibilidade de ocorrer SMSI ("Strong Metal-Support Interaction") no caso do TiO₂¹², adsorção do oxigênio em multicamadas, além de uma possível redução do Fe no caso dos catalisadores bimetalicos. Contudo, apesar das fontes de erro apontadas, a estimativa do volume de oxigênio adsorvido permite uma análise qualitativa da influência dos suportes e do aditivo.

Os resultados obtidos sugerem uma maior dispersão do Ru no catalisador Ru/TiO₂ com relação ao Ru/SiO₂. Conforme discussão anterior baseada nos resultados de XRD, esse efeito pode ser um reflexo da interação fraca Ru-SiO₂, que já na etapa de calcinação conduziu a uma fase RuO₂ pouco dispersa.

A adição do Fe aos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ parece aumentar a dispersão da fase metálica. Este efeito pode estar associado a uma interação entre o Ru⁰ e fases óxido de Fe¹⁵, ou a uma melhor dispersão da fase RuO₂ nos precursores calcinados, de acordo com o que sugerem os resultados obtidos por XRD no caso do sistema RuFe/SiO₂. Contudo, mesmo na presença do Fe a

influência apresentada pelos suportes SiO₂ e TiO₂ com relação à oxidação do Ru⁰ nos catalisadores monometálicos se manteve.

Tabela 1. Volume de oxigênio quimissorvido (V_{O₂}) e diâmetro de partícula estimado (dp) para os catalisadores calcinados e reduzidos.

Catalisador	V _{O₂} (cm ³ .g cat ⁻¹)	dp (nm)
Ru/TiO ₂	0,54	6,64
Ru/SiO ₂	0,10	36,1
RuFe/TiO ₂	1,00	3,75
RuFe/SiO ₂	0,51	6,9

Formação da fase ativa

A redutibilidade da fase RuO₂, bem como a oxidação do Ru⁰ nos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ foi estudada com base nos perfis de TPR apresentados na Figura 5. Os perfis relativos aos catalisadores calcinados Ru/TiO₂ (Figura 5a) e Ru/SiO₂ (Figura 5c) mostram que o RuO₂ (pico único de consumo de hidrogênio) foi mais facilmente reduzido no catalisador Ru/SiO₂ do que no catalisador Ru/TiO₂. Este resultado está de acordo com a hipótese de uma menor interação Ru-suporte, no caso do SiO₂.

Com relação aos catalisadores reduzidos Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ observa-se que a oxidação do Ru⁰ ocorreu de forma diferenciada nos dois catalisadores. Para o catalisador Ru/TiO₂ (Figura 5b) o pequeno pico de consumo de hidrogênio sugere que a oxidação foi de baixa intensidade e que o óxido formado foi facilmente

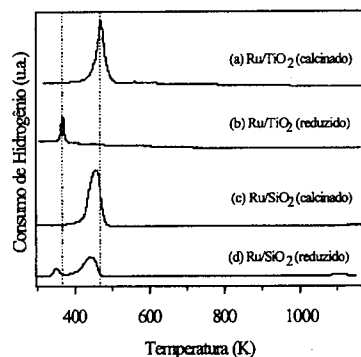


Figura 5. Perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂.

reduzido. Este comportamento indica que a reoxidação nas partículas do Ru⁰ pode ter sido apenas superficial. Por

outro lado, a oxidação do Ru⁰ no catalisador Ru/SiO₂ (Figura 5d) está relacionada à presença de dois picos de consumo de hidrogênio. Nesse caso, a quantidade de Ru⁰ oxidado (detectada nas análises de XRD) é de cerca de três vezes superior àquela encontrada com o catalisador Ru/TiO₂. A presença dos dois picos levam a supor que durante a oxidação do catalisador duas espécies de óxidos de Ru foram formadas.

Na Figura 6 são apresentados os perfis de TPR dos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ aditivados com Fe e calcinados. As Figuras 6b (RuFe/TiO₂) e 6d (RuFe/SiO₂)

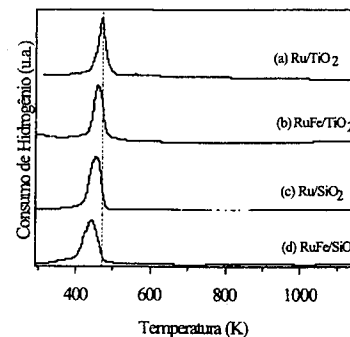


Figura 6. Perfis de TPR dos catalisadores RuFe/TiO₂ e RuFe/SiO₂ calcinados.

revelam que a adição do Fe aos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ (Figuras 6a e 6c) facilitou a redução do RuO₂, independentemente da natureza do suporte. Este efeito pode ter sido resultado de uma maior dispersão das partículas do RuO₂ provocada pela presença do Fe. A diminuição das raia de difração do RuO₂ observada para o catalisador Ru/SiO₂ aditivado com Fe (Figuras 3c versus 3d) reforça tal hipótese.

Os perfis de TPR dos catalisadores reduzidos RuFe/TiO₂ e RuFe/SiO₂ são apresentados na Figura 7. Os perfis de TPR revelam que o Fe teve pouca influência sobre a temperatura de redução do Ru⁰ oxidado (re-oxidado), independente da natureza do suporte (Figuras 7b e 7d). No que diz respeito à fração do Ru⁰ re-oxidada, observa-se que no caso do catalisador RuFe/TiO₂ (Figura 7b) a presença do Fe não alterou a quantidade de Ru⁰ oxidada, comparando-se àquela do catalisador Ru/TiO₂ (Figura 7a). Este efeito é uma indicação de que, mesmo na presença do Fe, o TiO₂ manteve seu efeito estabilizante sobre as partículas do Ru⁰. Contudo, no caso do catalisador RuFe/SiO₂ (Figura 7d), a presença do Fe promoveu a oxidação completa do Ru⁰ formado. Tal constatação é baseada na igualdade das áreas dos picos dos catalisadores no estado calcinado (Figura 6d) e reduzido

(Figura 7d), além dos difratogramas de raios X similares obtidos para tais catalisadores (Figuras 3d e 4d). O Fe, provavelmente, foi responsável por tão intensa oxidação, pois deve ter agido como catalisador nessa oxidação.

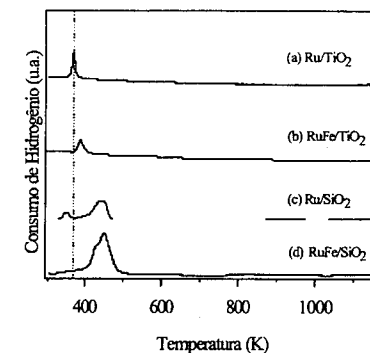


Figura 7. Perfis de TPR dos catalisadores RuFe/TiO₂ e RuFe/SiO₂ calcinados e reduzidos.

Testes catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos realizados com os diferentes catalisadores empregados neste estudo são apresentados na Tabela 2. Os resultados mostram que com o catalisador Ru/TiO₂ o rendimento máximo ciclohexeno foi maior e ocorreu de forma mais seletiva do que com o catalisador Ru/SiO₂. Por outro lado, a atividade catalítica do Ru/SiO₂ foi muito maior do que aquela apresentada pelo catalisador Ru/TiO₂. Estes resultados são semelhantes àquelas obtidos quando se avaliou sistemas Ru/TiO₂ e Ru/Al₂O₃ sob as mesmas condições reacionais (15).

Tabela 2. Desempenho dos catalisadores à base de Ru na hidrogenação parcial do benzeno.

Catalisadores	S ₂₀ (%)	R _{max} (%)	V ₀ .10 ³ (mmolH ₂ .s ⁻¹)
Ru/TiO ₂	15	9,64	145
Ru/SiO ₂	4,75	3,51	515
RuFe/TiO ₂	24,8	9,44	20,1
RuFe/SiO ₂	8,40	6,51	63,7

S₂₀: Seletividade calculada para uma conversão de benzeno de 20%, R_{max}: Rendimento máximo, V₀: Taxa inicial de reação.

Estes comportamentos podem estar relacionados à fraca interação Ru-SiO₂ (pouca influência do SiO₂ sobre o Ru),

conforme demonstrado pelas análises de XRD e TPR, as quais foram discutidas anteriormente. Tal interação pode ter tomado os sítios ativos do catalisador Ru/SiO₂ adequados a uma adsorção mais forte do benzeno com relação ao Ru/TiO₂, isto explicaria a maior atividade catalítica do Ru/SiO₂. Contudo, a baixa seletividade do catalisador Ru/SiO₂ comparativamente àquela do Ru/TiO₂, revela que os sítios disponíveis não são apropriados a formação do cicloexeno, conduzindo o benzeno, em sua grande maioria, à hidrogenação total. Por sua vez, a alta seletividade apresentada pelo catalisador Ru/TiO₂, provavelmente, está associado à redutibilidade do TiO₂, a qual influenciou positivamente na formação de sítios ativos adequados à adsorção/dessorção de reagentes e produtos.

A adição do Fe nos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ aumentou a seletividade a cicloexeno de ambos os catalisadores, apesar de reduzir a atividade catalítica. Uma análise dos resultados da Tabela 2, revela que o catalisador Ru/SiO₂ foi mais fortemente influenciado pelo Fe do que o Ru/TiO₂. Esta observação é uma indicação de que o efeito do TiO₂ sobre o Ru prevalece frente ao efeito do Fe. No caso do SiO₂, que tem pouca interação com o Ru, o aditivo afeta fortemente o desempenho do catalisador.

Portanto, os resultados sugerem que o Fe é um aditivo que pode melhorar o desempenho dos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ com relação ao aumento da seletividade a cicloexeno.

Conclusões

A redução do RuO₂ ocorre mais facilmente quando o Ru está suportado em SiO₂ do que em TiO₂. A adição de Fe aos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ facilita a redução da fase RuO₂.

O TiO₂ estabiliza as partículas do Ru⁰, no sentido de impedir a oxidação, o que não ocorre com o SiO₂. A adição do Fe ao catalisador Ru/SiO₂ promoveu a oxidação completa do Ru⁰ e promoveu forte redução no tamanho das partículas do catalisador RuFe/SiO₂ com relação ao Ru/SiO₂. Com relação ao catalisador RuFe/TiO₂, a presença do Fe também promoveu redução no tamanho das partículas de Ru⁰, mas com intensidade bem mais moderada do que no caso do catalisador suportado em SiO₂. O que deixa evidente a influência da natureza dos suportes.

Os testes catalíticos mostram que o desempenho (seletividade e rendimento) do catalisador Ru/TiO₂ na hidrogenação do benzeno é superior àquela do catalisador Ru/SiO₂. A adição do Fe aos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ aumentou sensivelmente a seletividade em cicloexeno de ambos catalisadores, sendo o catalisador RuFe/TiO₂ mais seletivo do que RuFe/SiO₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida a J. W. da Silva para a realização do presente estudo.

Referências Bibliográficas

1. M.A. Richard, J. De Deken, D.K. Yee, U.S. Patent 5 424 264, 1995;
2. E. Dietzsch; P. Claus, D. Honicke, *Top. Catal.* **2000**, *10* (1-2), 99.
3. H. Nagahara, M. Konishi, E.P. Patent 0 220 525, 1988;
4. J. Struijk; R. Moene, T. Van Der Kamp, J.J.F. Scholten, *Appl. Catal.* **1992**, *89*, 77.
5. P.T. Suryawanshi, V.V. Mahajani, *J. Chem.Tech. Biotechnol.* **1997**, *69*, 154.
6. S. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura, *J. Chem.Tech. Biotechnol.* **1986**, *36*, 236.
7. D. Richard, N. Tanchoux, P. Gallezot in Anais do XV Simpósio Ibero-americano de Catálise, Córdoba, 1996.
8. A. G. Moura, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
9. K.C. Taylor, *J. Catal.* **1975**, *38*, 299.
10. Search Manual - *Powder Diffraction File (PDF)*, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1973.
11. F.J. Berry; L. Liwu, W. Chengyu, T. Renyuan, Z. Su, L. Dongbai, *J. Chem. Soc.Far. Trans. I.* **1985**, *81*, 2293.
12. S.J. Tauster; S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem Soc.* **1978**, *100*, 170.
13. L. Liwu; F.J. Berry, D. Hongzhang, L. Dongbai, L. Renyuan, W. Chegyu, Z. Su, in *Preparation of Catalyst IV*, B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet Ed.; Elsevier, Amsterdam, **1987**; 467.
14. F.J. Berry, L. Liwu, L. Dongbai, W. Chengyu, T. Renyuan, Z. Su, *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 195.
15. L. Guzzi, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1981**, *23*, 329.



Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em CeO₂, ZrO₂ e Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e do Coque Formado Após a Reação de Reforma do CH₄ com CO₂

Myriam Stella Parreira Moitinho, Sabrina Franco Nascimento,
Carla Eponina Hori e Ricardo Reis Soares*

Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia
Av. João Naves de Avila 2160 - Campus Santa Mônica - Bloco 1K - CEP 38902 Uberlândia - MG Brasil
e-mail : rrsouares@ufu.br

Resumo - Abstract

Catalisadores suportados em óxidos de cério, óxido de zircônio e um óxido misto de cério e zircônio com diferentes teores de níquel foram preparados por impregnação seca e caracterizados usando as técnicas de redução a temperatura programada e espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. Espécies octaédricas e quadrado-planares de NiO foram observadas no catalisador 5%Ni/ZrO₂ e tetraédricas de NiO nos demais catalisadores. A análise dos catalisadores utilizando-se a técnica de oxidação a temperatura programada após 20 horas de reação revelou a existência de espécies carbonáceas, carbonato e carbono, localizadas provavelmente em pontos distintos na superfície do suporte. Estas espécies foram formadas preferencialmente em ZrO₂>CeO₂>Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂.

For this study, Nickel supported catalysts with different metal loadings using zirconia, ceria and a ceria-zirconia mixed oxide as carriers were prepared. The catalysts were characterized using temperature programmed reduction and UV-Vis spectroscopy techniques. Octahedral and square planar NiO species were observed for the 5%Ni/ZrO₂ sample and tetrahedral NiO was observed for the other catalysts. The temperature programmed reduction spectra performed after the samples were exposed to reaction conditions for 20 hours revealed the presence of carbonaceous species, probably carbon and carbonates, located at distinct points of the surface of the supports. This carbonaceous species were preferentially formed on catalysts supported on ZrO₂>CeO₂>Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂.

Introdução

O interesse pela reforma do metano com CO₂ (reforma seca) vem aumentando acentuadamente nos últimos anos devido a razões de natureza comercial e ambiental [1-7]. Embora menos favorável termodinamicamente do que a reforma convencional com vapor, a reforma seca apresenta várias vantagens em relação a convencional, podendo-se citar: a reação consome os dois gases mais abundantes que provocam o efeito estufa e o gás de síntese produzido apresenta uma razão H₂:CO (1:1), propícia para a produção de compostos oxigenados com alto valor de mercado.

O maior obstáculo para que o processo se torne viável economicamente reside nas altas temperaturas necessárias para que se obtenha altas conversões. Nestas condições, grande quantidade de carbono é depositada, e portanto, é

necessária a procura de catalisadores eficientes que trabalhem em condições altamente desativantes.

Na busca de catalisadores mais eficientes, estudos recentes [2-5] evidenciaram que o uso de suportes com sítios redox tal como Ce_yZr_(1-y)O₂ [5], possuem um papel fundamental na reação de reforma do CH₄ pelo CO₂, pois podem diminuir a quantidade de carbono depositado. Entretanto, apenas a platina foi testada como metal neste sistema. Neste trabalho foram estudados catalisadores com diferentes teores de níquel suportados em óxidos de cério, de zircônio e um óxido misto de cério-zircônio. O objetivo foi utilizar um metal mais barato que a platina e também mais usado para reações de reforma do metano e verificar a influência da combinação da quantidade de metal e da natureza do suporte. Assim, os catalisadores de níquel suportado foram preparados, caracterizados e

usados na reação de reforma seca do CH₄ para verificar a estabilidade destes e a natureza do coque formado.

Experimental

Os suportes utilizados neste trabalho, CeO₂, ZrO₂ e um óxido misto Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ foram obtidos a partir de soluções de nitrato amoniacal de cério e o nitrato de zircônio através da precipitação dos hidróxidos de cério e zircônio conforme procedimento descrito por Hori [10]. A adição de níquel foi feita por impregnação seca destes suportes utilizando uma solução de nitrato de níquel. A decomposição do precursor foi realizada a 500°C em mufla por 4 horas.

As técnicas de Redução a Temperatura Programada (RTP) e Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (ERD-UV-Vis) foram usadas para caracterizar todas as fases óxidas precursoras dos catalisadores. Na primeira, utilizou-se uma mistura de 2,5% H₂/He a uma vazão de 30 ml/min.

A natureza e a quantidade de coque formado foi analisada mediante Oxidação a Temperatura Programada (OTP) após 20 horas de reação a 800°C escoando (GHSV = 180000 h⁻¹) uma mistura contendo CH₄ e CO₂ (2:1). Após o término da reação procedia-se uma limpeza superficial, à 800°C, com fluxo de He durante 30 min. Posteriormente, resfriava-se a amostra sob fluxo de hélio até a temperatura ambiente antes da OTP. Para as análises de OTP, utilizou-se fluxo de 50 ml/min de uma mistura 20% O₂/N₂. Tal como a RTP, os perfis desta foram obtidos usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e detectando os sinais das moléculas utilizando um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo modelo Omnistar da Balzers.

Resultados e Discussão

Analisando os resultados da Tabela I e os perfis da figura 1, verifica-se que o espectro do catalisador de 5%Ni/ZrO₂ apresentou quatro bandas principais: 336, 381, 413 e 720 nm. As três últimas correspondem, segundo Jitanu et al.[8] e Lever [9], às transições d-d ³A_{2g} → ¹T_{1j}, ³A_{2g} → ¹T_{1g}(P) e ³A_{2g} → ¹T_{1g}(F), respectivamente, de espécies de NiO e íons Ni²⁺ (a transição ³A_{2g} → ¹T_{1g}(P)) com estrutura octaédrica. No trabalho de Jitanu et al. [8] verifica-se a presença de uma banda em torno de 300 nm nos espectros dos catalisadores 0,5 e 10% Ni/γ-Al₂O₃ calcinados a 450°C. No entanto, os autores não fazem nenhum comentário sobre esta banda. Lever [9] aponta que bandas intensas em torno de 300 nm podem ser atribuídas a bandas de transferência de carga de complexos Ni(II) quadrado planar. Além disto, tais complexos como o NiO₄ podem coexistir com espécies octaédricas. Caso existam espécies NiO₄ quadrado planar,

a banda à 413 nm, anteriormente atribuída a íons Ni²⁺, pode estar relacionada com a presença destas espécies [9].

Os espectros dos demais catalisadores são completamente diferentes da amostra suportada em ZrO₂. Bandas assimétricas intensas entre 496 e 568 nm podem ser observadas, além de pequenas bandas em torno de 720 nm para os catalisadores 5 e 10% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. Tais bandas podem ser atribuídas, segundo as referências 8 e 9, às transições d-d ³T₁ → ¹T₂ e ³T₁ → ¹E de íons Ni(II) tetraédricas com coordenação 4. A outra banda referente a estas espécies em torno de 660 nm (³T₁ → ³T₁(P)), deve estar encoberta pela primeira.

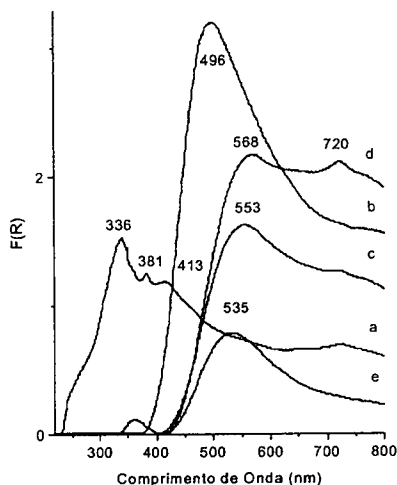


Figura 1. Perfis de EDR-UV-vis. a - 5%Ni/ZrO₂
b - 5%Ni/CeO₂ c - 5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂
d - 10%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e - 1,5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂

Os resultados de RTP podem ser analisados a partir da Tabela I e figuras 2 e 3. O catalisador 5%Ni/ZrO₂ apresenta um perfil de redução contendo um vale assimétrico em torno de 580°C. O consumo de H₂ relativo a este foi de aproximadamente 124 μmoles que está um pouco abaixo do consumo teórico correspondente a reação Ni²⁺ + H₂ → Ni⁰ + 2H⁺. Verifica-se, no perfil de RTP da mistura física (NiO + ZrO₂) apresentado na figura 3, a presença de um vale intenso à 420°C com um ligeiro ombro a 520°C. Uma vez que o óxido de zircônio praticamente não sofre redução e que o consumo de H₂ observado neste é próximo ao valor teórico da redução

Tabela I. Resultados de UV-Vis e RTP dos catalisadores calcinados

Catalisador	UV-Vis					RTP			Espectro ou Perfil (Figuras 1, 2 e 3)
	Bandas observadas (nm)					Massa (g) utilizada	μ moles de Ni teórico	Consumo de H ₂ (μmol)	
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a				
5% Ni/ZrO ₂	336	381	413	-	720	0,2010	171,2	124,4	a
5% Ni/CeO ₂	-	-	-	496	-	0,2028	172,7	548,2	b
5% Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	-	-	-	553	720	0,2000	170,3	374,5	c
10% Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	-	-	-	568	720	0,1007	171,5	334,5	d
1,5% Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	-	-	-	535	-	0,6700	171,2	1547,7	e
CeO ₂						0,1133	-	111,4	
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂						0,1232	-	25,83	
NiO + ZrO ₂	-	-	-	-	-	0,0139	185,7	195,4	
						+ 0,1270			

NiO → Ni, pode-se associar tal perfil a esta redução. Comparando-se o perfil de redução desta mistura física com o do catalisador 5%Ni/ZrO₂, conclui-se que a (s) fase (s) de Ni presente (s) interage (m) ligeiramente com o suporte, já que existe uma dificuldade maior de redução do níquel na amostra 5%Ni/ZrO₂.

O catalisador 5%Ni/CeO₂ apresenta quatro vales de redução, em torno de 300, 400, 500 e 900°C. Pelo consumo de H₂ observado, verifica-se que parte deste perfil é referente à redução parcial do CeO₂. Hori [10] verificou a presença de dois picos nos perfis de redução do CeO₂, em torno de 500 e 900°C. A adição de platina

e - 1,5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ neste suporte levou à redução da temperatura máxima do pico observado a 500°C, enquanto que a posição e o perfil de redução do pico à 900°C permaneceram praticamente inalterados.

Mile et al. [11] verificaram a presença de três picos de redução para o NiO suportado em SiO₂: 250, 400 (principal) e 500°C. Segundo os autores, o pico à temperatura mais baixa estaria relacionado à redução de Ni₂O₃ e os dois últimos à redução do NiO, sendo que o último pico seria relativo a um óxido com maior interação com o suporte, situado dentro dos menores poros deste.

Na figura 3, verifica-se que o perfil de RTP do CeO₂ apresenta vales de redução situados em torno de 400°C e um largo à 830°C com um consumo de H₂ e torno de 111 μmoles de H₂. Isto nos leva à conclusão que no perfil do catalisador 5%Ni/CeO₂, os vales a temperaturas mais baixas podem estar relacionados com a redução tanto de

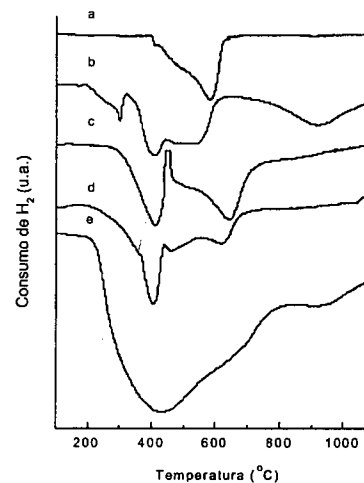


Figura 2. Perfis de Redução a Temperatura Programada dos Catalisadores
a - 5%Ni/ZrO₂ b - 5%Ni/CeO₂
c - 5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ d - 10%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂

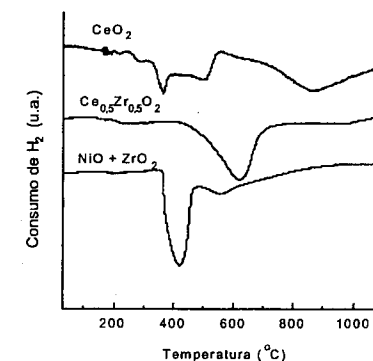


Figura 3. Perfis de Redução a Temperatura Programada dos Suportes e da Mistura Física NiO + ZrO₂

níquel como de CeO_2 . Por outro lado, o vale de redução a temperatura mais elevada deve-se somente à redução do CeO_2 . Os quatro vales de redução do perfil do 5%Ni/CeO₂ dão lugar a dois vales distintos no catalisador 5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ situados à aproximadamente 400 e 620°C. O vale à 400°C apresentou um consumo de H₂ em torno de 130 μmoles, próximo ao consumo teórico de redução do Ni²⁺. Logo, pode-se concluir que os vales situados à 400 e 629°C devem-se à redução do NiO e do Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, respectivamente. Tal fato é ressaltado ao imaginarmos o perfil da soma dos perfis de redução do NiO e Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ mássicos presentes na figura 3.

Esta conclusão é ainda confirmada ao analisarmos os catalisadores 10% e 1,5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ apresentados na figura 2. Enquanto que para o primeiro é verificado somente uma pequena diminuição do pico assimétrico à 600°C, relativa à menor quantidade de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, o segundo apresenta um vale extremamente largo de redução, devido à grande quantidade de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, com o mínimo em torno de 400°C.

A evolução dos perfis de redução do Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ observados em Hori [10] confirmam nossas conclusões.

Vale ressaltar também, a existência de uma promoção mútua na redução das fases existentes. Isto é, o Ni promove a redução do suporte e vice-versa, principalmente no que diz respeito à presença de cério.

Os resultados de RTP apenas confirmam a presença de NiO e Ni²⁺ (principalmente suportado em ZrO₂), entretanto, eles são incapazes de detalhar, como o UV-Vis, a exata coordenação destes. A redução destas fases poderão propiciar catalisadores com diferentes texturas de níquel, além de interações distintas entre metal e suporte. Tais sistemas estão sendo caracterizados no momento e dão origem a performances distintas na reação de reforma seca.

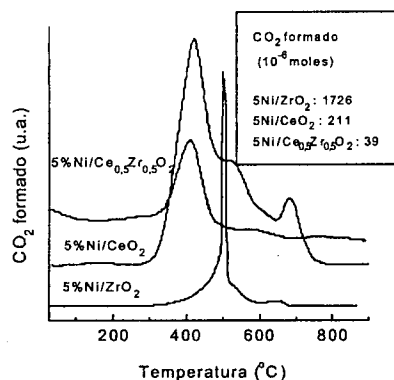


Figura 4. Perfis de Oxidação a Temperatura Programada.

As conversões de CH₄ e de CO₂ ao final das 20 h de reação, em regime estacionário, situaram entre 70 e 90%, próximas às conversões de equilíbrio. Apesar desta situação impedir uma comparação entre as eficiências dos catalisadores usados, ela é apropriada para verificar a estabilidade destes e analisar a natureza e quantidade do coque formado, pelos resultados de OTP apresentados a seguir, na figura 4.

Os valores de μmoles de CO₂ formados durante a oxidação demonstram que a formação de espécies carbonáceas ocorre preferencialmente nos seguintes suportes: ZrO₂>CeO₂>Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. Tal resultado é coerente com aquele observado em Noronha et al. [5] com 1,5% em peso platina suportada nos mesmos suportes utilizados aqui.

Entretanto, os perfis observados no presente trabalho são bastante diferentes do que aqueles em Noronha et al. [5]. O catalisador suportado em ZrO₂ apresentou um pico principal à 500°C, enquanto que em Noronha et al. [5] foi observado um pico principal em torno de 700°C e um outro, bem menos intenso, em torno de 450°C.

O catalisador suportado em CeO₂ apresenta dois picos principais, 420 e 680°C (aproximadamente), e um ombro à 530°C. Noronha et al. [5] observou para o mesmo suporte, um pico principal em torno de 700°C e um outro menor à 430°C.

Por último, o catalisador suportado em Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ apresentou somente um pico em torno de 400°C, e em contra-partida, Noronha et al. [5] observou além deste, um outro menor à 850°C.

Apesar das possíveis diferenças com relação à distribuição dos sítios metálicos ao longo da superfície e dos poros dos suportes utilizados, a evolução dos diversos picos de CO₂ mostrou que as espécies carbonáceas, formadas provavelmente em posições distintas na superfície do catalisador [5], são mais fáceis de serem removidas em catalisadores de níquel do que de platina. Além disso, devido à quase inexistência de formação de H₂O, as espécies formadas são provavelmente carbonatos e carbono, segundo Noronha et al. e Goula et al. [5,6].

Este resultado indicou que a quantidade de coque decresce à medida que a quantidade de sítios redox e/ou básicos aumenta, tal como foi observado em outros trabalhos [5,7].

Conclusões

- Espécies de NiO octaédricas e quadrado-planares são formadas no catalisador suportado em ZrO₂ enquanto que nos demais, espécies de NiO tetraédricas são formadas.
- A presença do NiO catalisa a redução do suporte.
- Espécies carbonáceas são preferencialmente formadas nos seguintes suportes: ZrO₂>CeO₂>Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. Estas espécies, carbonatos

e/ou carbono, podem ser formadas em diferentes posições na superfície do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela realização das análises de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.

Referências Bibliográficas

1. A. Erdohelyi, J. Cserenyi e F. Solumosi; *J. Catal.* **1993**, *141*, 287.
2. J. H. Bitter, K. Seshan e J. A. Lercher; *J. Catal.* **1998**, *176*, 279.
3. J. R. H. Ross et al.; *Catal Today.* **1996**, *30*, 193.
4. M. Bradford e M. A. Vannice; *J. Catal.* **1998**, *173*, 157.

5. F. B. Noronha, E. C. Fendley, R. R. Soares, W. E. Alvarez e D. E. Resasco; *Chem. Eng. Journal. in press.*
6. M. A. Goula, A. A. Lemonidou e A. M. Efstathiou; *J. Catal.* **1996**, *161*, 626.
7. S. B. Tang, F. L. Oiu e S. J. Lou; *Catal Today.* **1995**, *24*, 253.
8. M. Jitanu, A. Jitanu, M. Zaharescu, D. Crisan, e R. Marchidan; *Vibrat. Spect.* **2000**, *22*, 75.
9. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publisher, Amsterdam, 1997.
10. C. E. Hori, Ph.D.Thesis, Wayne State University, Detroit, MI, E.U.A.
11. B. Mile, D. Stirling, M. A. Zammit, A. Lovell e M. Webb; *J. Catal.* **1988**, *114*, 217.



Evidências da Reatividade do Hidrogênio de "Spillover" Utilizando-se CO como Molécula Sonda e Espectroscopia ao Infravermelho.

Ruth L. Martins¹, Victor T. Silva², Martin Schmal^{1,3}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502- Ilha do Fundão, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

e-mail: Ruth@peq.coppe.ufrj.br

² Instituto Militar de Engenharia

³ Escola de Química- UFRJ, Caixa Postal 68542, CEP 21940-900 Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

Resumo - Abstract

Catalisadores de Rh / Al₂O₃ reduzidos a 773 K e, catalisadores de Rh-Mo / Al₂O₃ reduzidos a 573 K são susceptíveis à formação de cadeias hidrocarbônicas na superfície dos catalisadores a partir de espécies de C formadas pela adsorção dissociativa do CO. Este crescimento de cadeia dá-se após a nucleação dos átomos de carbonos na superfície metálica, seguida da interação destes com o H₂ "ativado" por aquecimento. Para que a nucleação se processe, é necessário que o catalisador seja aquecido a uma taxa baixa de temperatura e este processo parece ser facilitada pela presença de Mo no catalisador.

Rh / Al₂O₃ catalyst reduced at 773 K and Rh-Mo / Al₂O₃ catalysts reduced at 573 K are able to form hydrocarbon chain on catalyst surfaces on C species formed during the dissociation of CO on Rh. This growing chain of carbon is done after nucleation of carbon atoms on metallic surface followed by their interaction with H₂, "activated" by heating. The nucleation process is a slow step and depends on the rate of heating. Mo on catalyst seems to improve the nucleation process.

Introdução

O fenômeno de "spillover" foi primeiramente detectado em 1957 por Kuriacose¹, através da decomposição, promovida pela Pt, de GeH₄ em filmes de Ge. Este fenômeno foi oficialmente definido como envolvendo o transporte de uma espécie ativa que é adsorvida ou formada em uma fase, para outra na qual, normalmente, não é adsorvida.

As espécies mais importantes, que experimentam migração de uma fase à outra, são, sem dúvida, hidrogênio e oxigênio dissociados, (H₂ e O₂) mas espécies outras como nitrogênio, compostos oxigenados (CO, NO, NCO, CH₃O, etc) são susceptíveis ao fenômeno. As espécies de H₂ e O₂ são relevantes para o processo catalítico, na

medida em que mantém e / ou criam sítios ativos, funcionando como "controle remoto" segundo o conceito de Delmon² e a escola francesa.

Com respeito à natureza da espécie de H₂, a grande maioria da literatura publicada conclui em favor da partícula mono-atômica neutra, mas espécies carregadas mono-atômicas e tri-atômicas também foram relatadas.

Roland e Roessner³ concluíram, após interpretar uma grande variedade de dados experimentais, que a natureza das espécies de H₂ pode ser descrita considerando sua interação com o sólido. Elas funcionam como doadoras de elétrons, localizadas na superfície do suporte e sua ocupação eletrônica vai depender da razão entre as espécies de hidrogênio fracamente adsorvidas (espécies neutras) e fortemente adsorvidas (ionizadas). Átomos de

H e H⁺ coexistem na superfície e a razão entre estas espécies é determinada pelas propriedades eletrônicas do sistema uniforme adsorvato / sólido.

Em geral, experimentos publicados na literatura, baseados no fenômeno de "spillover" utilizam H₂ na fase gasosa, uma vez que considera-se que as espécies provenientes do "backspillover" do H₂ armazenado no suporte, não são muito reativas.

Em trabalho anteriores⁴⁻⁶ investigou-se as formas do CO e NO irreversivelmente adsorvidas em catalisadores de Ru suportados em NaY, CaY, USY e Ru-Pt suportado em NaY, utilizando-se espectroscopia ao Infravermelho. Esta ferramenta analítica mostrou ser um excelente meio de estudar interações metal-suporte, estado de oxidação de átomos metálicos da superfície, natureza das espécies de CO e NO quimissorvidas, efeitos do tamanho das partículas metálicas, etc. Também foi possível demonstrar a reatividade das espécies de H₂ através de sua "ativação" por aumento de temperatura e subsequente interação com a superfície e espécies nela quimissorvidas.

No presente trabalho, é apresentado um estudo da reatividade do H₂ com as espécies de CO quimissorvidas em catalisadores de Rh e Rh-Mo / Al₂O₃ observadas por experimentos "in situ" utilizando espectroscopia ao Infravermelho.

Experimental

O catalisador contendo 1% Rh / Al₂O₃ (composição mássica) foi preparado por impregnação com cloreto de ródio tri-hidratado, usando-se como suporte uma alumina comercial (AL361P da Engelhard Corp.) com 189 m² / g de área específica.

Os catalisadores de 1%Rh-x%Mo / Al₂O₃ foram preparados por impregnações úmidas sucessivas com heptamolibdato de amônio e cloreto de ródio tri-hidratado, usando-se como suporte a mesma alumina.

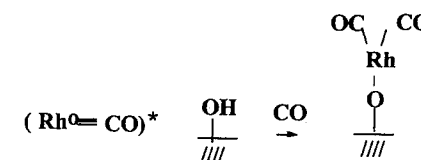
Os experimentos ao Infravermelho foram conduzidos usando um equipamento Perkin Elmer, modelo 2000, e pastilhas auto suportadas com 9,8 mg cm⁻² de "espessura". Célula com janela de CaF₂ adaptada a um sistema de alto vácuo foi utilizada para o pré-tratamento da pastilha e estudos de adsorção. As amostras foram reduzidas "in situ" com H₂ a 573K e 773 K por uma hora seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr por uma hora e à temperatura de redução. Após resfriamento à temperatura ambiente, os espectros foram adquiridos e usados como "background" para os experimentos de adsorção. Estudos de adsorção foram conduzidos expondo as pastilhas reduzidas a 30 Torr de CO, por 30 minutos, seguida de vácuo até 10⁻⁵ Torr.

Resultados e Discussão

As figuras 1 e 2 mostram os espectros de CO irreversivelmente quimissorvido, obtidos após os

catalisadores de Rh / Al₂O₃ serem reduzidos a 573 K e 773 K.

É fato conhecido que catalisadores de Rh suportados, após redução e em presença de CO, tendem a formar carbonilas metálicas. Primet e colaboradores^{7,8} atribuem à sua formação ao Rh (I) obtido durante a adsorção dissociativa do CO no metal. Yates e colaboradores⁹ admitem que estas espécies são formadas em Rh atômica disperso. Outros autores¹⁰ atribuem a sua formação nas bordas e cantos em terraços bidimensionais dos átomos de Rh. Solymosi e colaboradores¹¹ atribuem à sua origem, à ruptura oxidativa dos agregados de Ru⁰ após expostos ao CO. Os autores admitem interação das espécies móveis de (Rh⁰≡CO) com as hidroxilas da superfície dando origem às dicarbonilas de Rh. A presença de H₂O favorece o processo, enquanto a presença de H₂ inibe-o.



Esquema proposto por Solymosi e colaboradores¹¹ para a formação de carbonilas geminadas através da interação com as hidroxilas do suporte.

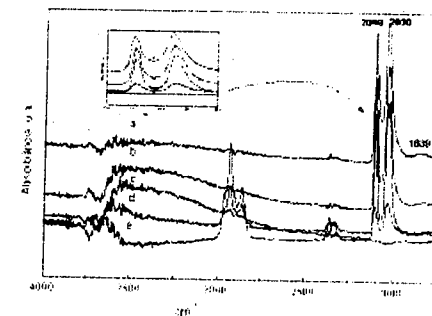


Figura 1-Rh / Al₂O₃ reduzido a 573K :a-adsorção de CO a 298 K, seguida de vácuo a 10⁻⁵ Torr; b-aquecimento em vácuo a 323K; c- aquecimento em vácuo a 373K; d- aquecimento em vácuo a 473 K; e- aquecimento em vácuo a 573K

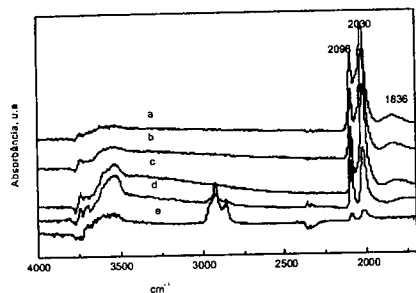


Fig 2-Rh / Al₂O₃ reduzido a 773K :a-adsorção de CO a 298 K, seguida de vácuo a 10⁻⁵ Torr; b-aquecimento em vácuo a 323K; c- aquecimento em vácuo a 373K; d-aquecimento em vácuo a 473 K; e- aquecimento em vácuo a 573K

A análise das figuras 1 e 2 mostra as seguintes características:

-Em ambas as amostras e independente da temperatura de redução, ao adsorver-se CO (espectro a), observam-se bandas em 2098, 2060, 2030 e 1830 cm⁻¹. As bandas em 2098 e 2030, são atribuídas, segundo Solymosi e colaboradores¹¹ a carbonilas geminadas de CO ligadas a espécies de Rh²⁺ e as de 2060 e 1830 cm⁻¹ atribuídas a CO ligado linearmente e em ponte a Rh⁰ respectivamente.

-Na figura 1, o aquecimento a temperaturas crescentes (espectros b-e), mostrou que as espécies correspondentes às carbonilas geminadas apresentaram boa estabilidade térmica, sendo que a dessorção total das mesmas, deu-se à temperatura de 573K. As espécies ligadas ao Ru⁰ (linear e em ponte) foram menos estáveis desorvendo a 373 e 473 K, respectivamente.

-Os espectros também mostram a formação de hidroxilas, observadas por bandas positivas nos espectros a-d, lembrando que estes espectros foram tomados usando como "background" a amostra reduzida. A 573K, houve consumo de hidroxilas, observado através da banda negativa nesta região do espectro, comparativamente à amostra reduzida o que pode ser atribuído a uma desidroxilação da superfície devido à temperatura.

-Diferentemente do relatado acima, a figura 2 mostra que as espécies de CO na superfície, ao serem aquecidas a temperaturas crescentes, desorvem, dando lugar a outras espécies na superfície, e a partir de 473K, surgem bandas absorvendo em 2960, 2926 e 2856 cm⁻¹, características da formação de cadeias hidrocarbônicas. Estas apresentam um máximo em intensidade a 573 K.

-A formação de hidroxilas também é observada ao longo do processo térmico, mesmo à temperatura de 573K significando que estes grupos OH na superfície, são mais termicamente estáveis do que os da amostra reduzida à temperatura de 573 K.. A formação de hidroxilas,

provavelmente, deve-se à interação de espécies de H₂ "ativadas" pelo aquecimento e que afloram à superfície, mais exatamente aos íons O²⁻ do suporte.

A formação de cadeias hidrocarbônicas é explicada primeiramente, pela adsorção dissociativa do CO em átomos de Rh vizinhos, seguida da nucleação dos átomos de C que, por ação de espécies de H₂ "ativadas", dariam origem às ligações CH₂ e CH₃ observadas.

É interessante ressaltar que, se o tratamento térmico for iniciado a 373 K, ao invés de 323 K, não se formam cadeias hidrocarbônicas com o aquecimento progressivo da amostra.

Admite-se que a nucleação de espécies de C em átomos de Ru⁰ seja a etapa crítica do processo, e se o aquecimento for feito rapidamente, como esta etapa é lenta, não há condições para a sua efetivação.

A figura 3 mostra os espectros do catalisador de Rh-1% Mo / Al₂O₃ reduzido à temperatura de 573K.

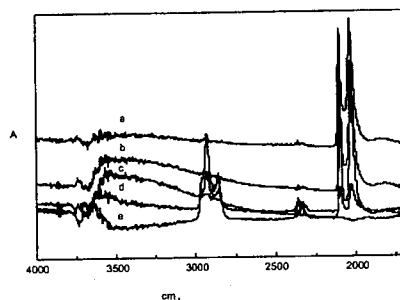


Figura 3 Rh-1% Mo / Al₂O₃ reduzido a 573K :a-adsorção de CO a 298 K, seguida de vácuo a 10⁻⁵ Torr; b-aquecimento em vácuo a 323K; c- aquecimento em vácuo a 373K; d-aquecimento em vácuo a 473 K; e- aquecimento em vácuo a 573K

A análise dos espectros na figura 3 mostra as seguintes características:

-Diferentemente do catalisador de Rh / Al₂O₃, a redução à temperatura de 573 K foi suficiente para formar as espécies hidrocarbônicas na superfície sendo que estas foram detectáveis à temperatura mais baixa, ou seja de 373 K, enquanto no catalisador de Rh / Al₂O₃ reduzido a 737 K, estas espécies só foram detectáveis quando aqueceu-se a amostra a 473 K.

-Também a conversão das espécies de CO adsorvidas em espécies hidrocarbônicas foi total a 573 K, enquanto no catalisador sem Mo, nesta temperatura ainda observam-se resíduos das dicarbonilas de Rh.

-A formação de hidroxilas também é observada ao longo do processo térmico, mesmo a 573 K.

A figura 4 mostra a conversão das espécies carboniladas em cadeias hidrocarbônicas a 573 K nas amostras de Rh / Al₂O₃, reduzida a 773 K, Rh-1% Mo / Al₂O₃ e Rh-10% Mo / Al₂O₃, ambas reduzidas a 573 K.

A comparação dos diferentes catalisadores, mostra que a maior eficiência na conversão do CO em cadeias hidrocarbônicas foi observada no catalisador de Rh-1% Mo. A nucleação das espécies de C em Rh⁰ deve ser facilitada pela presença de Mo, uma vez que cadeias hidrocarbônicas foram formadas mesmo quando os catalisadores foram reduzidos à temperatura de 573 K.

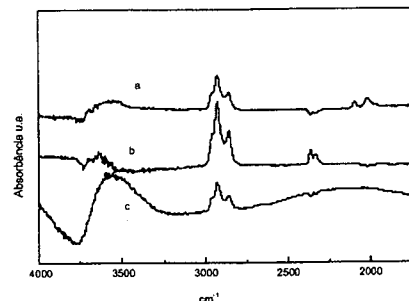


Figura 4a Rh / Al₂O₃ reduzido a 737 K; b-Rh-1% Mo / Al₂O₃ reduzido a 573 K; c- Rh-10% Mo / Al₂O₃ reduzido a 573 K

Com a finalidade de esclarecer a reatividade das hidroxilas formadas pela interação do H₂ com os íons O²⁻ do suporte, um experimento adicional foi conduzido em catalisador de Rh / Al₂O₃ reduzido a 773 K, seguido de vácuo a 10⁻⁵ Torr na temperatura de redução. Sem expor a amostra reduzida ao CO, esta foi aquecida, gradativamente, até 573 K.

A figura 5 mostra os espectros obtidos. Conforme pode ser observado, a formação de hidroxilas é intensa, mesmo a 573K, e sem a presença de CO, mostrando a interação de espécies de H₂ "ativadas" por aquecimento com íons O²⁻ do suporte. Comparando as intensidades destas bandas de hidroxilas com as presentes na Figura 2, vemos que nesta última fica visível o consumo das hidroxilas formadas, quando o catalisador foi exposto ao CO e submetido ao tratamento térmico, especialmente a 573K, onde as bandas relativas às cadeias hidrocarbônicas foram mais intensas. No catalisador contendo 1% de Mo, mostrado na figura 3, o consumo das hidroxilas deu-se à temperatura mais baixa e ao mesmo tempo em que as cadeias hidrocarbônicas foram formadas.

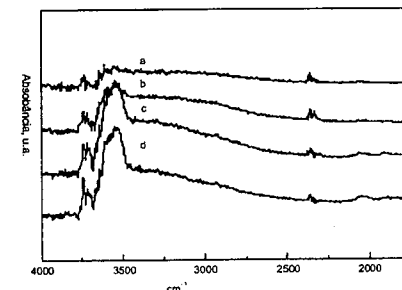


Figura 5-Rh / Al₂O₃ reduzido a 773 K.: a-aquecimento a 328 K; b-aquecimento a 373K.; c-aquecimento a 473 K ; d-aquecimento a 573K.

A formação de hidrocarbonetos de maior número de carbonos a partir de metano em catalisadores de Rh suportado¹² é relatada na literatura como ocorrendo através de reação sequencial em duas etapas: inicialmente forma-se depósitos carbonáceos pelo fluxo de CH₄ no catalisador e, numa segunda etapa, este resíduo é hidrogenado, fornecendo hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Pretende-se futuramente efetuar a redução dos catalisadores utilizando-se Deutério ao invés de Hidrogênio. Desta maneira, a formação de hidrocarbonetos deuterados e grupos deuteroxilas (absorvendo em número de onda menor devido às diferenças nas massas reduzidas como resultado da substituição do Hidrogênio pelo Deutério) provariam a migração das espécies de D₂, para a superfície e sua interação com íons O²⁻ e/ou núcleos de C na superfície do metal.

Conclusões

O presente trabalho leva às seguintes conclusões:

-Catalisadores de Rh / Al₂O₃ e Rh-Mo / Al₂O₃, quando reduzidos a 573 e 773 K experimentam o fenômeno de H₂. Estas espécies após serem "ativadas" por aquecimento, migram novamente para a superfície do suporte e interagem com os íons O²⁻ formando novas hidroxilas.

-Catalisadores de Rh / Al₂O₃ reduzidos a 737 K e Rh-Mo / Al₂O₃ reduzidos a 573 K adsorvem CO dissociativamente e, quando aquecidos a uma taxa baixa de temperatura, são susceptíveis à nucleação das espécies de C na superfície do metal. Estes núcleos de C formam espécies hidrocarbônicas quando o H₂ é "ativado" por aquecimento e aflora à superfície. A interação pode ser direta, com os próprios H₂ ou através das hidroxilas, também formadas pela interação do H₂ com os íons O²⁻ do suporte. Esta última hipótese foi abordada pela diferença

em intensidades das bandas de hidroxilas observadas nas figuras 2 e 5.

-A formação de cadeias hidrocarbônicas a partir de resíduos de C formados na superfície do metal apoia-se em trabalhos da literatura como, por exemplo, o de Pareja e colaboradores¹², no qual hidrocarbonetos de maior número de carbono foram obtidos em processo em duas etapas, com catalisadores de Rh suportado, submetidos a ciclos isotérmicos com metano.

Referências Bibliográficas

- 1-J. Kuriacose, Indian J. Chem., 1957, 5, 646.
- 2-B. Delmon, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. (Paris) Serie C 1979, 289 173.
- 3-U. Roland e F. Roessner in Surface Science and Catalyst, Spillover and Migration of Surface Species on Catalyst, Can Li, Qin Xin Ed Elsevier, Amsterdam, 1997, Vol. 112, 191-200.
- 4-R.L.Martins, C. Barbosa, E.F.S Aguiar in Anais do XVI Seminário Iberoamericano de Catálise, Cartagena, Colombia, Vol3, 1931.
- 5-R.L. Martins, M. A. Baldanza, M.T. Lima, M. Schmal, in Anais do X Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador,Bahia,1999, 57.
- 6-R. L. Martins, M. A. Baldanza, M.T. Lima, M. Schmal, in XVII Seminário Iberoamericano de Catálise, Porto, Portugal, 2000, 137.
- 7-M. Primet Trans. Faraday Soc. 1978, 174, 2570.
- 8-N. Kaufherr, M. primet, M. Dufaux e C. Nacache, C.R. Acad. Sci. Paris 1978, 286, 131.
- 9-J.T. Yates, T.M. Duncan, S.D. Worley, e R.W. Vaughan, J. Chem. Phys 1979, 70,1219.
- 10-D.J.C. Yates, L.L. Murrell, e E.B. Prestridge, J. Catal. 1979, 57, 41.
- 11-F. Solymosi, A. Erdöhelyi, M. Kocsis, J. Catal. 1980, 65, 428.
- 12-P. Pareja, S. Molina, A. Amariglio, H. Amariglio, Appl. Catal. A, 1998, 168, 2, 289.



Caracterização de catalisadores Pt/Ce-ZrO₂

Elaine R. de Oliveira¹, Lisiane V. Mattos², Fábio B. Noronha², Fabio B. Passos^{1,*}

¹ Departamento de Engenharia Química e Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica Universidade Federal Fluminense (UFF). Rua Passo da Pátria, 156., CEP:24210-240- Niterói/RJ-Brasil email: fbpassos@engenharia.uff.br

² Instituto Nacional de Tecnologia (INT)-Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, n°82-CEP:20084-310-Rio de Janeiro/RJ-Brasil, e-mail:bellot@int.gov.br

Resumo - Abstract

Neste trabalho, a fase metálica do catalisador Pt/Ce-ZrO₂ foi caracterizada por difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS), redução a temperatura programada (TPR) além de desorção a temperatura programada de H₂ e de CO (TPD). Catalisadores de Pt suportados em Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ foram utilizados para comparação. Os resultados de DRX permitiram comprovar a formação de uma solução sólida no suporte Ce-ZrO₂ contendo 75% em mol de CeO₂ e 25% em mol de ZrO₂. Os resultados de TPR e DRS indicaram a formação de óxido de platina como precursor, após a etapa de calcinação, além da redução do suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ a baixas temperaturas promovida pela platina. Os experimentos de TPD de H₂ e de CO sugerem a formação de novos sítios de adsorção após a redução da solução sólida Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ nas vizinhanças da Pt.

In this work, the metallic phase of Pt/CeO₂.ZrO₂ was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), temperature programmed reduction (TPR), besides temperature programmed desorption of CO and H₂. Catalysts supported on simple oxides, Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ and Pt/ZrO₂ were also characterized for comparison. XRD results allowed to confirm the formation of a solid solution for the support containing 75% CeO₂ and 25% ZrO₂. The TPR and DRS results indicated the formation of platinum oxide as the precursor after the calcination step, besides a reduction of the mixed oxide in the catalysts Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. H₂ and CO TPD experiments demonstrated the formation of new adsorption sites after the reduction of the solid solution Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ in the neighborhood of Pt.

Introdução

A reforma catalítica do metano com vapor é o principal processo comercial para a produção do hidrogênio¹. Neste processo é produzida uma relação H₂:CO de 3:1 e, normalmente, é utilizado, como catalisador, Ni suportado em α -Al₂O₃, MgO ou MgAl₂O₄, promovidos com CaO e/ou K₂O. Entretanto, a reforma do metano com vapor é altamente endotérmica ($\Delta H = +49,3$ Kcal/mol), tornando necessária a realização da reação a elevadas temperaturas (> 1073 K). Estas condições de reação levam à desativação do catalisador devido à deposição de carbono em sua superfície. Para diminuir esta desativação são utilizadas altas razões vapor/hidrocarboneto, o que faz com que os custos sejam muito elevados (aproximadamente 60 % dos custos de todo o processo de produção de amônia).

Nesse sentido, um grande esforço tem sido concentrado visando a obtenção de hidrogênio através de

rotas alternativas. A oxidação parcial do metano representa um processo alternativo para a geração de hidrogênio^{2,7}. A principal vantagem deste processo está relacionada ao fato de que esta reação é exotérmica ($\Delta H = -8,5$ kcal/mol), enquanto que a reforma com vapor é fortemente endotérmica. Isto significa uma economia considerável de energia. Além disso, a presença de O₂ auxiliaria na redução do depósito de carbono em altas temperaturas, permitindo, então, um aumento do tempo de vida do catalisador e, portanto, provocando uma diminuição dos custos. Resultados economicamente favoráveis foram obtidos⁷ para a produção de metanol utilizando gás de síntese obtido a partir da oxidação parcial do metano. A análise econômica do processo indicou uma redução de 10 a 15 % na energia requerida e uma diminuição de 25 a 30 % do capital investido, quando comparado ao processo que utiliza a reforma com vapor para a obtenção do gás de síntese.

De acordo com a literatura⁶ catalisadores de Pt suportados são estáveis e resistentes ao depósito de coque na oxidação parcial do metano. No entanto, a conversão e a seletividade obtidas para esses materiais são menores do que aquelas observadas para catalisadores de Rh e Ni, especialmente a seletividade para H₂. Alguns autores⁸, entretanto, mostraram que a adição de CeO₂ a catalisadores Pt/Al₂O₃ aumentou a conversão de CH₄ e a seletividade, principalmente, para o H₂. Foi observado^{9,10}, também, que a utilização da ZrO₂ como suporte para catalisadores de Pt confere a esses materiais maior estabilidade na oxidação parcial do metano, quando comparados aos catalisadores Pt/Al₂O₃.

Em estudos recentes¹¹⁻¹³ foi observado que catalisadores Pt/ZrO₂ e Pt/Ce-ZrO₂ apresentaram boa atividade e estabilidade na reação de reforma do metano com CO₂. De acordo com esses estudos, a capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelo óxido de cério-zircônio estaria relacionada com a melhor performance deste catalisador. Hori et al¹⁴ estudaram o efeito da adição de ZrO₂ na capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada para catalisadores Pt/CeO₂. Eles observaram que o catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ apresentou o melhor resultado. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a fase metálica de catalisadores Pt/CeO₂-ZrO₂, comparando com a fase metálica de catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/ZrO₂ submetidos ao mesmo tipo de pré-tratamento.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os materiais de partida utilizados para a obtenção dos suportes Al₂O₃, ZrO₂ e CeO₂ foram uma γ -alumina AL-3916 P (Engelhard Corporation Catalyst), o hidróxido de zircônio e o (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Aldrich, 99,99%), respectivamente.

A alumina foi calcinada a 650°C durante 16 horas, sob ar (50 mL/min).

O ZrO₂ e o CeO₂ foram obtidos pela calcinação dos sais precursores em mufla a 800°C, durante 4 horas e 1 hora, respectivamente.

O suporte contendo Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi obtido pelo método de co-precipitação. Inicialmente, foi preparada uma solução de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e de Zr(NO₃)₂ (Aldrich) contendo 75 % em moles de CeO₂ e 25 % em moles de ZrO₂. Em seguida, o hidróxido de cério e o hidróxido de zircônio foram precipitados através da adição de um excesso de hidróxido de amônio¹⁴. Finalmente, o precipitado foi lavado com água destilada e calcinado em mufla a 800°C, durante 1 hora.

A platina foi adicionada aos suportes através do método de impregnação seca, usando uma solução aquosa de H₂PtCl₆ (Aldrich, 99,995%). Após a impregnação com 1,5 % (em peso) de platina, as amostras foram secas em estufa a 100°C e calcinadas sob ar

(50 cm³/min) a 400°C, durante 2 horas. Foram obtidos, então, quatro catalisadores: Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Difração de Raios X (DRX)

Após a calcinação em mufla, foram feitas as análises de DRX dos suportes. Essas análises foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuK α (1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos entre 2 θ = 25 e 65°, usando um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Espectroscopia no UV-Visível (DRS)

As análises de DRS foram feitas para as amostras impregnadas com platina, após a calcinação. Foi realizada, também, a análise de uma mistura física contendo PtO₂ mássico (1,5 % em peso de platina) e o suporte ZrO₂. Essas análises foram feitas na faixa de 180 - 800 nm, em um espectrofotômetro VARIAN - Cary 500. Os suportes foram usados como referência.

Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os experimentos de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. As amostras (300mg) eram previamente secas a 150°C, por 30 min, sob fluxo de He (30 mL/min). Para a redução empregou-se uma mistura 5% H₂/Ar e uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura final de 1000°C.

Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Experimentos de TPD de H₂ e CO foram realizados na unidade multipropósito citada anteriormente. O pré-tratamento das amostras consistiu na secagem a 150°C, por 30 min, sob fluxo de He (30 mL/min), seguida de redução sob fluxo de H₂ a 500°C, por 1h, e tratamento sob fluxo de He por 30 min a 800°C. As amostras eram resfriadas a temperatura ambiente, e expostas a H₂ (pulsos de mistura 5% H₂/Ar) até a saturação, seguido do aumento da temperatura sob fluxo de He (50 mL/min) a uma taxa de 20°C/min até 800°C. As amostras eram novamente resfriadas a temperatura ambiente e procedimento análogo realizado para dessorção de CO.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X

Os difratogramas obtidos para os suportes CeO₂, ZrO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ estão apresentados na Figura 1.

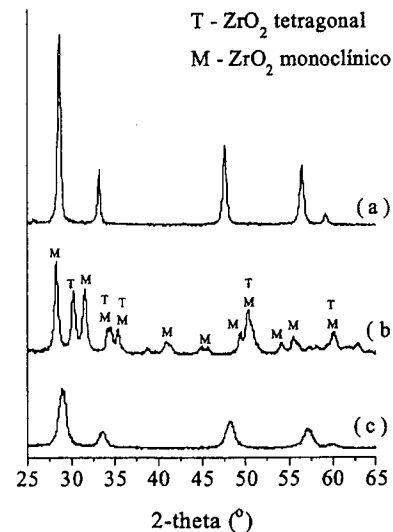


Figura 1. Difratogramas dos suportes: (a) CeO₂; (b) ZrO₂ e (c) Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

O difratograma mostrado na Figura 1.a corresponde ao CeO₂ com estrutura cúbica (JCPDS - 4-0593), enquanto que aquele apresentado na Figura 1.b indica a presença de ZrO₂ com duas fases cristalinas: tetragonal (JCPDS - 14-534) e monoclinica (JCPDS - 13-307).

Comparando o difratograma do suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (Figura 1.c) com aqueles obtidos para o CeO₂ (Figura 1.a) e para o ZrO₂ (Figura 1.b), observou-se que a adição de 25 % de Zr não provocou o aparecimento de uma fase separada de ZrO₂. Além disso, foi observado um deslocamento dos picos a 2 θ = 28,6° e 33,1°, correspondentes ao CeO₂ (Figura 1.a), para 2 θ = 29,0° e 33,5° (Figura 1.c), respectivamente. Segundo a literatura¹⁴, este deslocamento indica uma mudança no parâmetro de rede e evidencia que o CeO₂ e o ZrO₂ formam uma solução sólida com estrutura cúbica.

Espectroscopia no UV-Visível (DRS)

Na Figura 2 são apresentados os espectros de UV-visível dos catalisadores (Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) e da mistura física (PtO₂ + ZrO₂).

Para o catalisador Pt/Al₂O₃, foi observada a presença de bandas a 240 e 351 nm, que indicam a existência de espécies [Pt^{IV}O₂Cl₂]_n¹⁵. A banda a 240 nm é resultante da transferência de carga do cloro para a platina (Cl⁻→Pt⁴⁺),

enquanto que a banda a 350 nm está relacionada as transições d-d.

Para a mistura física (PtO₂ + ZrO₂) e para o catalisador Pt/ZrO₂ foi observada apenas uma banda em torno de 360 nm. Nos espectros obtidos para os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ também foi detectada a presença de somente uma banda a 460 e 504 nm, respectivamente. A ausência da banda correspondente à transferência de carga indica que não ocorreu a formação de complexos clorados nos catalisadores Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, após a calcinação a 673 K, ao contrário do que foi observado para o catalisador Pt/Al₂O₃. A banda em torno de 360 nm pode ser atribuída à presença do PtO₂ mássico, sugerindo que esta é a espécie formada durante a calcinação do catalisador Pt/ZrO₂. As bandas a 460 e 504 nm poderiam estar relacionadas à presença de partículas de PtO₂ dispersas nos suportes CeO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

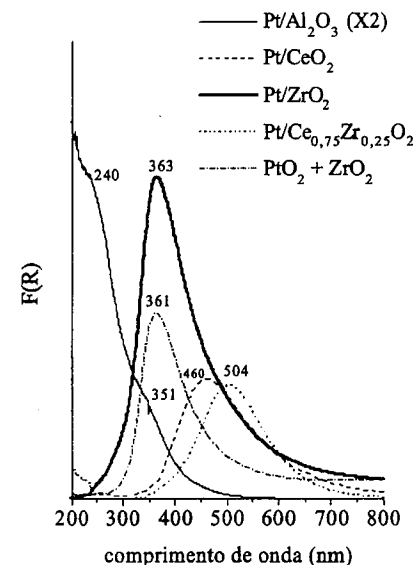


Figura 2. Espectros de UV-visível obtidos para os catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Redução a temperatura programada

Na Figura 3 são apresentados os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. O catalisador Pt/Al₂O₃ apresentou um perfil já conhecido, com um máximo a 216°C e um ombro na faixa de 300°C. Este perfil é atribuído a redução do complexo superficial [Pt^{IV}O₂Cl₂]_n¹⁶.

Para o catalisador Pt/ZrO₂, o consumo de hidrogênio observado a 195°C corresponde, de acordo com os cálculos estequiométricos, à redução do PtO₂. Observou-se, também, um consumo contínuo a partir de 300°C, que estaria relacionado à redução do ZrO₂.

Para o catalisador Pt/CeO₂, foi observada a presença de dois picos com máximos a 170°C e 970°C. O pico a temperatura mais baixa pode ser atribuído à redução da platina e do CeO₂ superficial promovida pela Pt. Segundo a literatura¹⁷, o spillover de H₂ para a superfície do suporte, que ocorre na presença do metal, seria responsável pelo deslocamento do pico correspondente à redução do CeO₂ superficial de 497°C para 122-177°C. O pico a 970°C corresponde à redução do CeO₂ mássico¹⁸.

O catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ apresentou consumo de hidrogênio somente a 216°C, que pode ser atribuído à redução da platina e do suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Nesse caso, não foi possível distinguir entre a redução do óxido superficial e a redução do óxido mássico. A adição de ZrO₂ parece aumentar a redutibilidade do CeO₂. Hori¹⁹ também observou o mesmo resultado para catalisadores de platina suportada em CeO₂ e ZrO₂, quando esses dois óxidos formaram uma solução sólida.

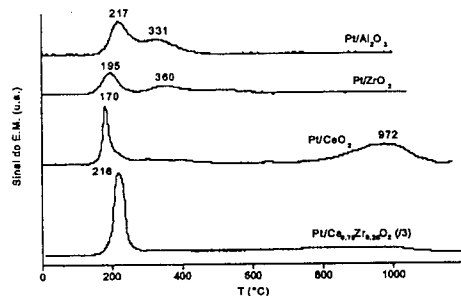


Figura III. Perfis de TPR obtidos para os catalisadores Pt/A₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Dessorção a Temperatura Programada

Os resultados de TPD de H₂ são apresentados na Figura IV. O perfil de TPD do catalisador Pt/A₂O₃ apresentou picos de dessorção a 130°C, 400°C e um consumo amplo a 641°C. O primeiro pico é normalmente atribuído ao H₂ dessorvido da superfície de partículas metálicas, e são indicativos da fração exposta dos átomos de platina²⁰. Os picos a mais alta temperatura têm sido atribuídos a hidrogênio situados em camadas sub-superficiais dos átomos de platina²⁰ ou ao hidrogênio de *spillover* no suporte²¹.

No caso do catalisador Pt/ZrO₂, apenas o pico a alta temperatura foi observado.

O catalisador Pt/CeO₂ exibiu um pico a 80°C, um ombro a 130°C e um pico a 340°C. Bernal et al.²² atribuíram o pico

de dessorção abaixo de 400K ao hidrogênio adsorvido no metal enquanto que o pico acima de 400K seria devido ao hidrogênio de "spillover".

O catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ apresentou uma maior quantidade de moles de hidrogênio adsorvidos com picos a 124°C e a 258°C. O pico a temperatura mais baixa pode ser atribuído a hidrogênio dessorvido da superfície da platina e a maior quantidade de hidrogênio dessorvida demonstra que a redução do óxido misto Ce-Zr próximo às partículas de platina formam sítios superficiais com capacidade de adsorção.

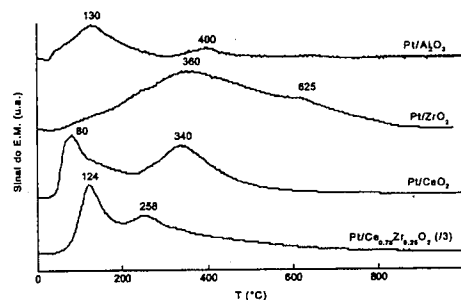


Figura IV. Perfis de TPD de H₂ obtidos para os catalisadores Pt/A₂O₃, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Os resultados de TPD de CO são apresentados nas Figuras V, VI, VII e VIII. O catalisador Pt/A₂O₃ apresentou máximos de dessorção de CO a 98, 261 e 502°C. Este grande número de picos foi interpretado como resultante da heterogeneidade dos sítios de adsorção em catalisadores suportados²³.

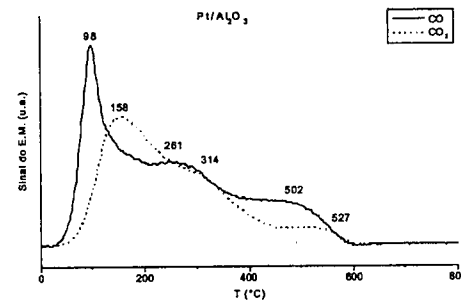


Figura V. Perfil de TPD de CO obtidos para os catalisadores Pt/A₂O₃.

Para o catalisador Pt/ZrO₂ foram observados um pequeno pico de dessorção de CO a 78°C e um pico largo

com máximo a 659°C. Para este catalisador não foi observada a formação de CO₂.

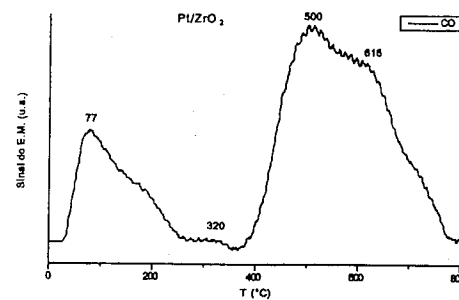


Figura VI. Perfil de TPD de CO obtidos para o catalisador Pt/ZrO₂.

O perfil de TPD do catalisador Pt/CeO₂ exibiu um pico a 99°C, um ombro a 200°C e um pico em torno de 647°C. Não foi observada a formação de CO₂ durante o TPD. Holmgren e Andersson²⁴ realizaram medidas de TPD de CO em um catalisador Pt/CeO₂ após redução a 300 e 650°C. A quantidade de CO adsorvido, após redução a baixa temperatura, foi cerca de 2 vezes maior do que o valor estequiométrico esperado. Além disso, não foi constatada adsorção de CO no suporte puro. O perfil de TPD mostrou a presença de dois picos de dessorção de CO abaixo de 300°C e um pico acima de 300°C. Os picos de dessorção a baixa temperatura foram atribuídos ao CO adsorvido na Pt metálica enquanto que o pico a mais alta temperatura corresponderia ao CO adsorvido na interface Pt-cério, o que explicaria o elevado consumo. Foi observada, também, a formação de CO₂ que seria originado a partir da reação entre o CO e o oxigênio do suporte. Estes autores também realizaram um TPD após redução do catalisador a 650°C. A redução a alta temperatura provocou uma forte redução na quantidade de CO dessorvido, o que foi atribuído ao fenômeno da interação metal suporte forte (SMSI). Medidas de microscopia eletrônica têm revelado a presença de espécies parcialmente reduzidas do suporte na superfície do metal, provocando uma diminuição da capacidade de adsorção do CO após redução a altas temperaturas²². Entretanto, não foi observada a formação de CO₂ após a redução a alta temperatura desde que o suporte já estaria previamente reduzido. Os nossos resultados parecem estar de acordo com as medidas realizadas após redução a alta temperatura, desde que quantidade de CO dessorvida foi menor do que o valor estequiométrico, indicando um recobrimento da superfície da Pt pelo suporte parcialmente reduzido. Além disto, também não foi observada a formação de CO₂, o que confirma a redução do suporte. Este resultado está de acordo com as medidas de TPR. Novamente, parece haver

a retenção de espécies de H₂ que são mais facilmente removíveis na presença de CO.

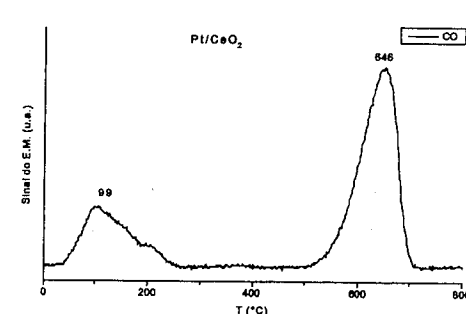


Figura VII. Perfil de TPD de CO obtidos para os catalisadores Pt/CeO₂.

O perfil de TPD de CO do catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi bastante semelhante ao perfil do catalisador Pt/CeO₂. Observou-se um máximo a 99°C e um pico a 628°C não sendo observada a formação de CO₂. Como foi sugerido para o catalisador Pt/CeO₂, o pico a baixa temperatura seria atribuído a dessorção de CO adsorvido nas partículas de Pt enquanto que o pico a alta temperatura seria devido ao CO adsorvido na interface Pt-cério. É importante ressaltar que a quantidade de CO adsorvida foi bem superior ao valor observado no catalisador Pt/CeO₂. Estes resultados estão de acordo com a maior redutibilidade do suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, como foi constatado pelas medidas de TPR.

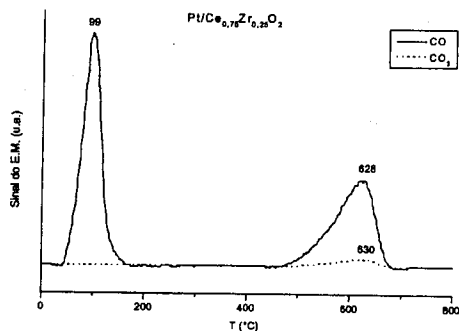


Figura VIII. Perfil de TPD de CO obtidos para os catalisadores Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂.

Conclusões

Neste trabalho, a fase metálica de catalisadores Pt/CeO₂, ZrO₂ foi caracterizada e comparada com a fase metálica de catalisadores suportados em óxidos simples Pt/Al₂O₃, Pt/CeO₂ e Pt/ZrO₂. Os resultados de DRX permitiram comprovar a formação de uma solução sólida para o suporte Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Os resultados de TPR e DRS indicaram a formação de óxido de platina como precursor após etapa de calcinação, além de uma redução do óxido misto no catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Os experimentos de TPD de H₂ e de CO demonstraram a formação de novos sítios de adsorção após a redução de da solução sólida Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ nas vizinhanças da Pt.

Agradecimentos

Ao PADCT-III a FINEP e ao CNPq- (Programa CTPETRO pelo apoio financeiro. Ao NUCAT/COPPE-UFRJ pela autorização para realização das medidas de DRX.

Referências Bibliográficas

1. M.A. Peña, J.P. Gómez e J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **1996**, *144*, 7.
2. P.D.F. Vernon, M.L.H Green, A.K. Cheetham e A.T. Ashcroft, *Catal. Letters*, **1990**, *6*, 181.
3. D.A. Hickman, E. A. Hauptfear e L.D. Schmidt, *Catal. Letters*, **1993**, *17*, 223.
4. D.A. Hickman e L.D. Schmidt, *J.Catal.*, **1992**, *138*, 267.
5. D. Dissanayake, M.P. Rosynek, K.C.C. Kharas e J.H. Lunsford, *J.Catal.*, **1991**, *132*, 117.
6. P.M. Tornainen, X. Chu e L.D. Schmidt, *J.Catal.*, **1994**, *146*, 1.
7. J.K. Hochmuth, *Appl. Catal. B: Environmental*, **1992**, *1*, 89.
8. Q-G. Yan, W. Chu, L.Z. Gao, Z.L. Yu e S.Y. Yuan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *119*, 855.
9. M.E.S. Hegarty, A.M. O'Connor e J.R.H. Ross, *Catal.Today* **1998**, *42*, 225.
10. A.M. O'Connor e J.R.H. Ross, *Catal. Today*, **1998**, *46*, 203.
11. S.M. Stagg, E.Romeo, C. Padro e D.E. Resasco, *J. Catal.*, **1998**, *178*, 139.
12. S.M. Stagg e D.E. Resasco, *Stu. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *119*, 813.
13. S.M. Stagg, F.B. Noronha, G. Fendley e D.E. Resasco, *J.Catal.*, **2000**, *194*, 240.
14. C.E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, * Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller e D. Belton, *Appl. Catal. B: Environmental*, **1998**, *16*, 105.
15. G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke e J. Völter, *J.Catal.*, **1983**, *81*, 17.
16. F.B. Passos, M. Schmal, e Fréty, R, *Catal. Letters*, **1992**, *14*, 57.
17. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, **1999**, *50*, 285.
18. H.C. Yao, Y.F. Yao, *J. Catal.*, **1984**, *86*, 254.
19. C. E. Hori, Tese de Doutorado, Wayne State University, 1997.
20. P. Levy e M. Primet, *Appl. Catal*, **1991**, *70*, 263
21. J. T. Miller, B. L. Meyers, F. S. Modica, G. S. Lane, M. Vaarkamp e D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **1993**, *143*, 395.
22. S.Bernal, J.J.Calvino, M.A.Cauqui, J.M.Gatica, C.Larese, J.A. Perez Omil e J.M.Pintado, *Catal.Today* **1999**, *50*, 175
23. K. Foger e J. R. Anderson, *Appl. Surf. Sci.*, **1979**, *2*, 335.
24. A. Holmgren e B.Andersson, *J.Catal.* **1998**, *178*, 14.



Descomposición de Amoníaco sobre un Catalizador industrial Fe-Co

Teresita G. Marzialetti, Carlos Gigola, Daniel Damiani

PLAPIQUI-(UNS-CONICET)
Camino La Carrindanga Km 7 - cc 717
8000 - Bahía Blanca-Rep. Argentina
e-mail: cgigola@plapiqui.edu.ar

Resumo - Abstract

Un catalizador industrial Fe-Co-Al₂O₃ para la descomposición de amoníaco fue estudiado en reacción a presión atmosférica, en el rango de temperatura de 350°C-500°C. Se determinó que el factor relevante en el pretratamiento de reducción, para obtener una alta actividad, es la temperatura cuyo valor óptimo corresponde a 500°C. Este resultado se obtuvo investigando los distintos parámetros del pretratamiento de reducción mediante el método estadístico de los arreglos ortogonales de Taguchi. Complementariamente, se efectuó la caracterización del catalizador utilizando la técnica reducción a temperatura programada (TPR) obteniéndose resultados concordantes. Los estudios efectuados sobre una muestra del catalizador reducido a 500°C demostraron que no se desactiva en el tiempo.

A commercial Fe-Co-Al₂O₃ catalyst, for the ammonia decomposition was studied for this reaction at atmospheric pressure, in the 350°C-500°C temperature range. It was concluded that, during the reduction pretreatment of the samples, the most relevant parameter is the temperature, being the most suitable value 500°C. This results was deduced from the analysis of several reduction pretreatment parameters, by means of statistical methods of the orthogonal arrangements of Taguchi. Besides, the characterization of the catalyst was performed by temperature programmed reduction (TPR) and agreeing results were obtained. The catalytic test of a sample reduced at 500°C indicated that no deactivation processes take place.

Introducción

La reacción de descomposición de NH₃ comenzó a ser estudiada a principios del siglo pasado debido al interés en la reacción de síntesis [1]. Sin embargo, en la actualidad, existen otras aplicaciones que la hacen merecedora de la atención de los sectores académico e industrial, tales como la obtención de H₂ de alta pureza y de agua pesada, la eliminación de NH₃ contaminante de corrientes gaseosas[2] y de la atmósfera[3].

Si bien es cierto que un catalizador apto para la síntesis de NH₃ es, en principio, capaz de catalizar su descomposición, las diferentes condiciones que requiere cada reacción hace necesario modificar el catalizador base incorporándole promotores para adecuarlo mejor a cada necesidad y mejorar así su eficiencia. Un ejemplo de ello son los trabajos encontrados acerca la interesante habilidad del hierro para formar nitruros, con el NH₃, a presiones bajas [4]-[10]. Esta capa superficial disminuye la

actividad del catalizador durante la reacción de descomposición.

En la actualidad es conocida la existencia de catalizadores de Fe multi-promovidos con Al₂O₃, K₂O, CaO, MgO y CoO, entre otros.

Teniendo en cuenta que la reacción de descomposición se lleva a cabo sobre Fe metálico, la etapa de reducción del catalizador adquiere gran importancia. Brill, Richter y Ruth [11] realizaron interesantes observaciones con respecto a los planos involucrados en las reacciones de descomposición y síntesis, y las investigaciones realizadas por Beeck y col. [12] muestran la preferencia que los cristales de α -Fe formados durante la reducción tienen hacia los planos (111) que son los más activos para la quimisorción de CO. Además, resultan interesantes los estudios de Kowalczyk y col. [13] quienes observaron claramente que el potasio estabiliza esta estructura superficial y que este efecto aumenta con la concentración de amoníaco presente en la fase gaseosa.

En este trabajo se estudió el efecto del pretratamiento de reducción en la actividad de un catalizador comercial Fe-Co-Al₂O₃ en la descomposición de NH₃.

Experimental

Descripción del equipo experimental

De acuerdo a la información facilitada por los usuarios, el catalizador comercial es de Fe-Co con una composición química aproximada de 23 % Co, 24 % Fe, 1 % promotor y Al₂O₃ como remanente. Los estudios de Espectroscopia por Fluorescencia de rayos X (XRFS) realizados a una muestra del catalizador posibilitan suponer que el promotor utilizado es K.

El equipo empleado en el estudio del pretratamiento y las medidas de actividad está formado por un reactor tubular de acero tipo 304 de 1.27 cm de diámetro situado dentro de un horno horizontal eléctrico por donde ingresa, en forma continua, NH₃ (99 %) con un caudal constante de 25 cm³/min. También es posible alimentar al reactor H₂ y N₂. En el centro del reactor se ubica el lecho catalítico de aproximadamente 10 cm de longitud. La masa de catalizador fue de 1830 mg en todos los ensayos. La homogeneidad de la temperatura a lo largo del lecho se logró recubriendo el reactor con un cilindro de bronce.

El reactor tiene dispuestas dos termocuplas tipo J situadas a la entrada y a la salida del lecho registrando su evolución. La temperatura del horno se controla con una termocupla tipo J ubicada dentro del cilindro de bronce en las cercanías del reactor.

Los gases de salida son analizados con un cromatógrafo de gas Varian modelo 3700 constituido por un detector de conductividad térmica y una columna empacada Porapak N (80/100-2m/1.8in); el gas carrier empleado es H₂.

Descripción del equipo para TPR

Estas experiencias se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de ¼ in situado en el interior de un horno eléctrico vertical provisto de un serpentín de enfriamiento y conectado a un controlador de temperatura μ Data-Trak modelo 73211.

El agente reductor es una mezcla H₂ (5%)-Ar cuyo caudal fue regulado con un controlador Matheson modelo 8240 a 20 cm³/min.

Esta técnica de reducción a temperatura programada se aplicó a una muestra con masa de 91 mg. La muestra se pretrató con aire analítico a 300°C durante una hora, se purgó en Ar a 370°C por 20 minutos dejándola enfriar en este mismo gas hasta temperatura ambiente. La velocidad de calentamiento fue de 10°C por minuto.

Procedimiento

El trabajo consistió en la realización de 16 ensayos de actividad, es decir, 8 experiencias que fueron repetidas para determinar la variancia de error que resulta necesaria para la posterior aplicación del método de Taguchi. La secuencia en la que se debió realizar las experiencias se determinó utilizando el método de repeticiones simples y la tabla de números al azar [19,14].

A los factores considerados para el análisis y a los dos niveles posibles de operación se los seleccionó por medio de la libre asociación de ideas o Brainstorming [19] basándose en experiencias previas y en los estudios por TPR.

La tabla 1 resume estos factores y sus niveles que condicionan el pretratamiento de reducción.

Tabla 1. Factores y niveles seleccionados.

Designación	Factor	Nivel 1	Nivel 2
A	Caudal de Reducción	60 cm ³ /min	30 cm ³ /min
B	Temperatura de Reducción	400 °C	500 °C
C	Tiempo de Reducción	3 hs.	4 hs.
D	Atmósfera de Purga	N ₂	H ₂

En cada ensayo, el lecho catalítico fue reducido con H₂ purificado a determinadas condiciones de temperatura, tiempo, caudal y purga, factores seleccionados para el análisis. Posteriormente se evaluó la actividad catalítica midiendo la conversión NH₃ en función de la temperatura desde 350°C hasta 500°C.

Para ejemplificar este procedimiento, en la figura 1 se puede apreciar la evolución de la reacción de descomposición de NH₃ para una muestra del catalizador industrial sometida a las siguientes condiciones de reducción:

- Temperatura: 500°C
- Tiempo: 3 horas
- Caudal: 30 cm³/min

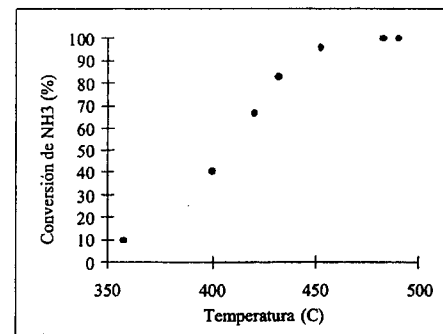


Figura 1. Efectos de la temperatura sobre la conversión de NH₃ sobre el catalizador industrial Fe-Co.

Se observa que la conversión de NH₃ crece rápidamente con la temperatura entre 350°C y 450°C, alcanzándose conversión total.

Resultados y Discusiones

Experiencias por TPR

De la experiencia por TPR se obtuvo un solo pico de consumo de hidrógeno entre 226°C y 566°C con el máximo en 421°C. Nada se sabe a cerca del estado de dispersión de hierro o su estado de oxidación (Fe_xO_y), por lo tanto, no se puede determinar cuál especie fue reducida ni el estado final de reducción. Además, pueden existir interacciones Fe-Co y Fe-Al₂O₃. Tal como lo sugirieron Brunauer, Emmet [15] y Boudart [16], puede encontrarse K repartido entre la superficie de hierro como K₄O₄ y Al₂O₃ como el complejo K₂O-Al₂O₃.

En un estudio realizado por van Ommen [17], se observa consumo de H₂ en un rango de temperatura que va desde 200°C hasta 700°C dividido en dos picos, asumiendo que el primer pico se debe a la reducción del Fe₂O₃ a FeO y que el segundo corresponde a una reducción total a Fe. Debido a que las experiencias por TPR se llevaron a cabo hasta temperaturas de 500°C, no es posible verificar si ambas especies están presentes en el catalizador comercial. Sin embargo, el resultado obtenido permite determinar que la temperatura óptima de reducción se encuentra en el rango de 400°C-500°C.

Con respecto al Co, P. Arnoldy y J. A. Moulijn [18] determinaron la existencia de cuatro regiones de reducción diferentes para el catalizador CoO/Al₂O₃. La fase I (reducción a 327°C) consiste en cristales de Co₃O₄. La fase II (reducción a 477°C) de cristales de Co³⁺ o en especies bien dispersas en la superficie. La fase III (reducción a 627 °C) formada por iones superficiales Co²⁺. Y la fase IV (reducción a 877°C) constituida por Co²⁺ superficiales

(con una mayor interacción con los iones Al³⁺ que en la fase III) o por Co²⁺ subsuperficiales, que se encuentran diluidos en estructuras de espinelas Co²⁺-Al³⁺ o en CoAl₂O₄. Los Al³⁺ influyen fuertemente la reducibilidad de los iones Co.

En base a lo expuesto, se puede suponer que en el catalizador industrial el Co se encuentra parcialmente reducido permaneciendo como Co²⁺; sin embargo, se hacen necesario nuevas experiencias a temperaturas mayores para clarificar los efectos del Co y del Fe.

Determinación de las condiciones óptimas en el pretratamiento de reducción.

Efectuados todos los ensayos de actividad ya descritos, se seleccionaron los valores de conversión de amoníaco obtenidos a 430°C, que se muestran en la tabla 2, y que luego fueron utilizados en la determinación de los factores relevantes en el pretratamiento y su nivel óptimo de operación.

Continuando con la secuencia pasos exigidos al poner en práctica las técnicas estadísticas de Taguchi, se eligió un arreglo ortogonal L8 con dos repeticiones por experiencia (16 ensayos) que admite un 10% de error en la detección de una variación de aproximadamente 1.33 desvíos estándar.

Resulta interesante destacar que éstos arreglos permiten evaluar los efectos individuales de los diversos factores y sus posibles interacciones, realizando una mínima cantidad de ensayos.

Una de las etapas finales de la técnica de Taguchi involucró la aplicación del software [19] apropiado que determinó que la fuente de variación fue el factor B (temperatura de reducción) y el nivel óptimo de operación fue 500°C.

Tabla 2. Valores de Conversión de NH₃ porcentual a 430°C

Experiencia	Conversión (%)	
	Repetición 1	Repetición 2
1	62.1535	84.0705
2	49.1327	42.5882
3	60.6338	71.7058
4	58.5903	77.5419
5	74.1942	40.9812
6	65.1839	66.9698
7	87.5337	82.6320
8	76.0636	92.3857

Es importante comentar que aún cuando los valores de las repeticiones difieran entre sí, como en el caso de las experiencias 4 y 5, siguen siendo válidas para ser utilizadas en este método.

Para estudiar la estabilidad del catalizador comercial, se analizó una nueva muestra reducida a 500°C durante 3 hs. que luego fue expuesta a la reacción a 430°. La evolución de la descomposición de NH₃ se puede observar en la figura 2.

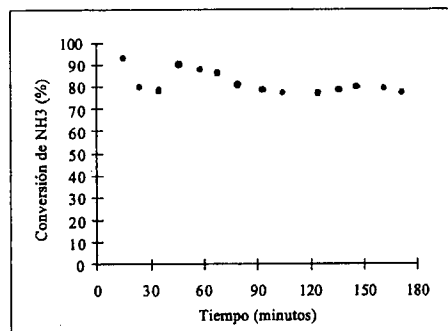


Figura 2. Conversión de amoníaco sobre el catalizador comercial a 430°C.

Conclusiones

En este trabajo se determinó que la temperatura representa la única variable que afecta la actividad del catalizador industrial en la etapa de reducción.

Para lograrlo, se recurrió al método de estadística moderna denominado arreglos ortogonales de Taguchi determinándose que la mejor actividad del catalizador industrial se obtiene cuando el pretratamiento de reducción se lleva a cabo a 500°C. Por otro lado, se aplicó la técnica de reducción a temperatura programada determinándose que el rango de temperaturas entre 400°C y 500°C contiene a la temperatura óptima de reducción.

Por último, se comprobó que el catalizador industrial no presenta problemas de desactivación en el tiempo y que, luego de superar los 100 minutos de reacción, la conversión de NH₃ se mantiene prácticamente constante.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el soporte financiero.

Referencias Bibliográficas

- G.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press New York, 1962.
- Catalytic Science Series*. F.J.J.G. Janssen and R.A. Ed; Environmental Catalysis, 1999; Vol 1.
- B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*; Wiley and Sons: New York, 1986; 547
- J.A. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouma and M. Boudart. *Journal of Catalysis*, 37, 1975, 503
- M. Weiss, G. Ertl and F. Nitschke, *Appl. Surface Sci.* 2, 1979, 614
- W. Erley and H. Ibach, *Surf. Sci.* 119, 1982, 1357
- Nota: *Journal of Catalysis*, 108, 1987, 484
- J.A. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouma and M. Boudart. *Journal of Catalysis*, 37, 1975, 513
- J.A. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouma and M. Boudart. *Journal of Catalysis*, 37, 1975, 486
- R. Brill, E.L. Richter, and E. Ruth, *Angew. Chem.*, 1967, 6, 882.
- O. Beeck, A. Wheeler, and A.E. Smith, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 601.
- Z. Kowalczyk, *Catal. Lett.*, 1996, 37, 173.
- Peace, Glen Stuart, *Taguchi Methods: A Hands-on Approach*.
- S. Brunauer, and P.H. Emmet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1732.
- W.S. Borghard, and M. S. Boudart, *J. Catal.*, 1983, 80, 194.
- J.G. Van Ommen, H. Bosch, P.J. Gellings, J. R. H. Ross. *Preparation of Catalysts IV*, B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Ed.; Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-Printed in The Netherlands, 1987.
- P. Arnoldy, and A. Mouljin, *J. Catal.*, 1985, 93, 38.
- M. Barco y L. Garcia, *Sistema estadístico para Calidad Total Operativamente Robusto*, Centro de estudios de Calidad Total, Departamento de Matemáticas. Universidad Nacional del Sur, 1999.
- Taguchi, Genichi, *Introduction to off-line Quality Control*.



Atividade do Níquel para Hidrogenólise no Sistema Níquel/Nióbia/Silica

Luciana T. Santos¹, Evandro B. Pereira², Jordi Llorca³, Narcis Homs³, Pillar R. de la Piscina³ e Marcelo M. Pereira⁴

¹ Escola de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Instituto de Química/ Universidade do Estado do Rio de Janeiro

³ Instituto de Química/ Universidade de Barcelona

⁴ Instituto de Química/ Universidade Federal do Rio de Janeiro,

e-mail: maciel@iq.ufrj.br

Resumo - Abstract

Níquel foi introduzido por impregnação a seco como octanoato de níquel em meio de tolueno sobre sílica OX50 e sílica modificada por nióbia. Os catalisadores foram caracterizados pela hidrogenólise do etano, TEM e EDX. Os resultados do teste catalítico foram comparados com resultados experimentais da hidrogenólise do ciclohexano obtidos em trabalhos anteriores. Os resultados confirmaram uma forte deposição preferencial do níquel sobre a nióbia. A atividade para a hidrogenólise foi severamente suprimida pela nióbia, mesmo com o catalisador sendo submetido a um severo tratamento térmico. Entretanto, embora a atividade aumente com o tamanho de partícula, os sistemas reacionais requerem sítios diferentes.

Nickel was introduced by wetness-impregnation by nickel octanoate in toluene over silica OX50 and silica modified by niobia. Hydrogenolysis of ethane, TEM and EDX were used to characterize the catalyst. The experimental results of the catalytic tests were compared to cyclohexane hydrogenolysis. Nickel presented a preferential deposition on niobia. The hydrogenolysis activity was strongly suppressed by niobia even after submitted to a severe thermal treatment. Meanwhile the particle diameter influenced the activity differentially for each reaction suggesting that they were carried out in different active sites

Introdução

A utilização de cargas mais pesadas na unidade de FCC associada à característica do petróleo da bacia de Campos, que apresenta baixo grau API e grande quantidade de níquel e vanádio [1], tem levado a um crescente interesse na busca de agentes passivadores para metais.

A presença de níquel como contaminante do catalisador de FCC aumenta muito a formação de produtos desidrogenados. Assim, a quantidade de hidrogênio formada prejudica o desempenho do processo devido a limitações no volume do compressor da unidade.

Em trabalhos anteriores [2] nosso grupo utilizou a nióbia como passivador para a atividade desidrogenante e de hidrogenólise do níquel na reação do ciclohexano. Foram utilizados duas metodologias para a introdução de

nióbia. Os catalisadores que apresentaram partículas mássicas de nióbia suportadas sobre a sílica foram mais eficientes do que os catalisadores que apresentaram a nióbia altamente dispersa [3].

O teste do ciclohexano permitiu avaliar tanto a capacidade desidrogenante, como a atividade para hidrogenólise do metal e, desta forma, apenas baseado nos testes catalíticos os autores propuseram uma possível deposição preferencial do níquel sobre a nióbia [4]. Todavia, moléculas naftênicas são craqueadas pela zeólita em um catalisador de FCC e a utilização deste teste para a quantificação do estado metálico do níquel no catalisador de FCC seria dificultada pela presença de muitas outras rotas reacionais.

A utilização do teste do etano e do ciclohexano na caracterização do níquel foi amplamente utilizada na

literatura [5,6,7]. Ko et al [5] utilizaram estas reações para caracterizar ligas de níquel-cobre e observaram que a seletividade para o benzeno, na maior parte das composições, não dependia da percentagem de cobre, enquanto a hidrogenólise do etano era fortemente influenciada. Este efeito tem sido denominado como reações insensíveis e sensíveis à estrutura respectivamente. Esta denominação está associada a um tipo ou mecanismo reacional mais complexo que necessita de uma organização ou tamanho do sítio ativo que são mais afetados pela vizinhança.

Assim, os objetivos deste trabalho são:

- aplicar a hidrogenólise de etano na caracterização do níquel em baixo teor metálico em compostos modelos;
- comparar o comportamento da hidrogenólise do etano e do cicloexano em relação ao tamanho de partícula de níquel, e
- estudar a localização do níquel no sistema nióbia-silica.

Experimental

A nióbia foi introduzida por duas metodologias. O sistema NS1 está baseado na metodologia proposta por Iwasawa et al [3]. O sistema NS2 está baseado em metodologia desenvolvida por Pereira [8]. Níquel foi introduzido por impregnação a seco a partir do octanoato de níquel em solução de tolueno a temperatura ambiente [9]. A seguir, a mistura é aquecida em rota-vapor a 100°C sob vácuo por duas horas, seca em estufa a 120°C por 12 horas e calcinada em mufla a 600°C durante três horas. Entre cada impregnação, o catalisador é calcinado a 800°C por duas horas.

Os catalisadores foram reduzidos em mistura 10% de hidrogênio/nitrogênio com vazão de 60 ml/min e utilizando uma taxa de 10°C/min até 500°C por de duas horas. A temperatura do reator é diminuída para 340°C e as injeções realizadas em linha com um equipamento Sinc 17, nas temperaturas de 340, 350, 360 e 370°C. O único produto observado foi o metano. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM) combinado com análise de Raios-X por energia dispersiva (EDX) usando um microscópio eletrônico Philips CM-30 operando a 300 kV e equipado com um sistema analítico Link.

Resultados e Discussão

Os catalisadores preparados encontram-se na Tabela 1.

Os catalisadores NiS-A e NiS-B apresentaram uma fase cúbica de NiO homogeneamente distribuída sobre a sílica com tamanho de partícula entre 4 a 6 nm e 6 a 8 nm respectivamente, figuras 1 e 2.

Tabela 1 - Catalisadores estudados

Catalisadores	Características
NiNS1-A	0,5% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ + 6000 ppm de Ni, calcinado 3 h a 600°C
NiNS1-B	Amostra NiNS1-A, calcinada 2 h a 800°C + 6000 ppm de Ni, calcinada 3h a 600°C
NiNS2-A	13% Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ + 6000 ppm de Ni, calcinado 3 h a 600°C
NiNS2-B	Amostra NiNS2-A, calcinada 2 h a 800°C + 6000 ppm de Ni, calcinado 3 h a 600°C
NiNS2-C	Amostra NiNS2-B, calcinada 2 h a 800°C + 6000 ppm de Ni, calcinado 3h a 600°C
NiS-A	SiO ₂ + 6000 ppm de Ni, calcinada 3 h a 600°C
NiS-B	Amostra NiS-A, calcinada 2 h a 800°C + 6000 ppm de Ni, calcinada 3 h a 600°C
NiS-C	Amostra NiS-B, calcinada 2 h a 800°C + 6000 ppm de Ni, calcinada 3 h a 600°C
USY	Zeólita Y foi trocada com nitrato de amônio até teor de sódio de 0,4% e desaluminizada com vapor de água até razão silício/alumínio na rede de 24.

O catalisador NiNS2B apresentou uma distribuição homogênea de partículas sobre sílica com diâmetro em torno de 24 nm, figuras 3 e 4. Nestas partículas coexistem nióbio e níquel formando fases como niobato de níquel e outras não identificáveis. Estas partículas são constituídas por pequenos cristallitos sem orientação preferencial. Entretanto cabe ressaltar que não foi observado níquel suportado sobre a sílica e onde existe níquel existe nióbia. O catalisador NiNS1B apresenta uma distribuição mais homogênea de partículas policristalinas como no caso do catalisador anterior, no entanto existe uma fase extra de NiO sobre a sílica formando partículas com diâmetro em torno de 10 nm, figura 5. Os resultados de microscopia também foram relacionados a área média do níquel. Foi assumido um modelo semi-hemisférico (volume 2/3πr³ e área 4πr²) e densidade do níquel igual a densidade do níquel metálico (8,90 g/cm³), tabela 2.

Os resultados para o teste do etano, tabela 2, indicam uma atividade crescente para os catalisadores de níquel/silica. A atividade diminuiu severamente para o catalisador NiNS1-A em relação ao NiS-A. O catalisador NiNS1-B já apresentou uma atividade maior do que o catalisador NiNS1-A e do que o catalisador NiNS2-B. Entretanto o catalisador NiNS2-C apresenta pequena diminuição da atividade em relação ao catalisador NiS-C. A tabela 2 também contém os resultados da atividade da

reação de hidrogenólise e desidrogenação do cicloexano publicada em trabalho anterior [4].

A relação entre a atividade e a conversão, figura 6, indicou uma ótima concordância. Os resultados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados tanto para a reação do etano: % metano (p/p)/g cat = 43 + 7993 (área m² Ni/ g cat) com R = 0,996; como para a reação do cicloexano: % metano (p/p)/g cat = -142 + 38377 (área m² Ni/ g cat) com R = 0,998.

Os perfis de redução dos catalisadores NiS-A, NiS-B e NiS-C publicados anteriormente [4] indicam grande semelhança no comportamento de redução e embora pequena parte do níquel esteja reduzido até 773K, esta quantidade é proporcional à quantidade de níquel e suficiente para reduzir todo o níquel na superfície, baseado na característica de redução do níquel. Assumir

Tabela 2 - Atividade da hidrogenólise do etano, hidrogenólise e desidrogenação do cicloexano

Amostra	% Ni	Conv / g cat (C2)	Conv / g cat (C6)	D (nm)	V (nm ³)	N part / g cat x 10 ¹⁶	m ² Ni / g cat x 10 ²
NiS-A	0,43	88	84	5	39,3	1,48	58,2
NiS-B	0,87	124	224	6 *	56,5	1,73	97,7
NiS-C	1,30	141	343	7	76,9	1,63	125,3
NiNS1-A	0,36	4,73	21,9				
NiNS1-B	0,77	7,51	33,2	10	157	0,33	51,8
NiNS2-A	0,85	1,52	7,8				
NiNS2-B	0,85	5,48	3,8	10			
NiNS2-C	1,14	56,2	66,5				
USY		0,1**					

* Assumido como tamanho de partícula médio

** teste realizado na temperatura de 470°C

O cicloexano adsorvido na forma cadeira não deveria apresentar uma necessidade de um conjunto de átomos de níquel muito diferente do que para o caso do etano. Entretanto, a quantidade de hidrogênio por molécula é muito maior e o fornecimento de hidreto para a reação de hidrogenólise poderia ser o responsável pelo aumento da atividade com o aumento do tamanho de partícula.

Assumindo também que a distribuição dos sítios ativos continua válida para as amostras contendo nióbia a extrapolação do modelo para o catalisador NiNS1-B indica uma atividade esperada de 84. A relação entre a atividade real (7,5) e a esperada é de 9%. Esta severa supressão de área observada para as amostras de partícula razoavelmente grande (10 nm) confirmaria a hipótese do modelo de decoração colocado pela literatura para o sistema níquel/nióbia [10]. Cabe ressaltar, que neste catalisador parte do níquel se depositou sobre a sílica e neste caso o tamanho de partícula deveria ser semelhante ao tamanho apresentado pelo níquel suportado na sílica pura. Assim, estaríamos subestimando o efeito de

uma densidade do níquel igual ao estado metálico leva então, a uma diminuição da quantidade de partículas por grama de catalisador obtidas pelo modelo.

O comportamento da atividade para a hidrogenólise do cicloexano é semelhante ao observado para a hidrogenólise do etano para os sistemas níquel/silica. O ponto inicial para o catalisador NiS-A coincide para os dois sistemas, porém a inclinação é muito maior no caso da hidrogenólise do cicloexano. Este resultado sugere que embora o número de sítios para hidrogenólise aumentem com a área do níquel nos dois sistemas reacionais, uma diferença em termos de qualidade de sítio com o tamanho de partícula tem que existir.

passivação do níquel pela nióbia formando um sistema de monocamada sobre a sílica.

O efeito do nióbio sobre a atividade do níquel no catalisador NiNS2-B é ainda mais pronunciado em parte também porque este método de preparo conduz a um sistema com maior interação entre a nióbia e o níquel, conforme resultados de TEM-EDX.

Assim, tanto a nióbia em monocamada, quanto o catalisador formando cristallitos sobre a sílica seriam efetivamente capazes de passivar o níquel. Em trabalho anterior [11] este resultado foi discutido em termos de uma maior facilidade para a quebra da ligação Nb=O, mas também a característica dos orbitais do nióbio utilizando-se a teoria de dureza e moleza [12].

A diminuição da atividade para hidrogenólise do níquel para os catalisadores que contêm nióbia tem sido discutida na literatura [5] e atribuída a sensibilidade a estrutura desta reação. Entretanto o cicloexano pareceu ser menos afetado pelo efeito da nióbia.

Para o catalisador NiNS1-A e B a hidrogenólise do cicloexano foi menos afetada em comparação com o etano,

tabela 3. No catalisador NiNS2-A e B os resultados observados entre estes dois sistemas reacionais são mais semelhantes. Cabe ressaltar porém que neste caso a rota para desidrogenação é amplamente favorecida e a

pequena atividade para a hidrogenólise, principalmente nos catalisadores NiNS2 pode contribuir para a discrepância dos resultados obtidos.

% de atividade	/NiS-A	/NiS-B
NiNS1-A	5	26
NiNS1-B	6	15
NiNS2-A	2	9
NiNS2-B	4	2

Tabela 3: Atividade dos catalisadores níquel/nióbia/sílica em relação aos catalisadores de níquel/sílica.

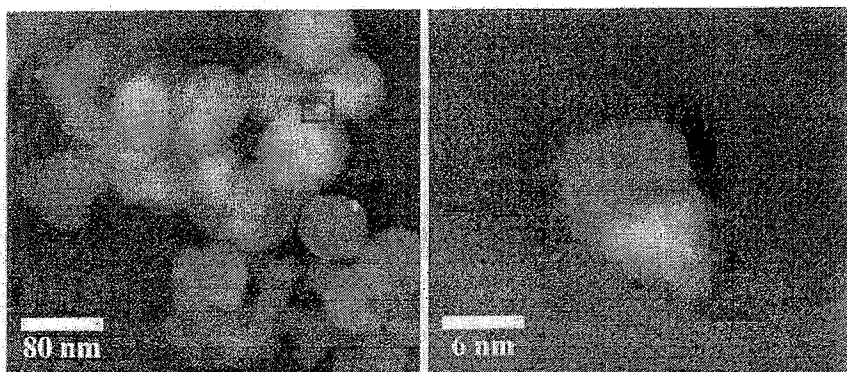


Figura 1 - TEM do catalisador NiSA

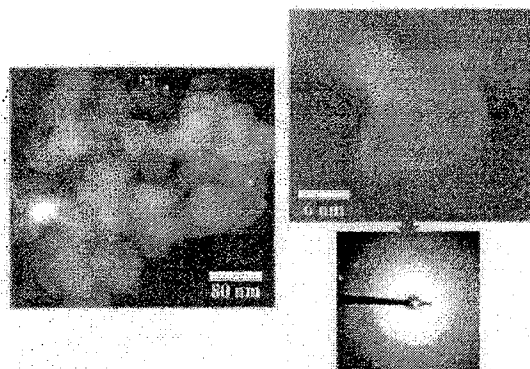


Figura 2 - TEM do catalisador NiSB

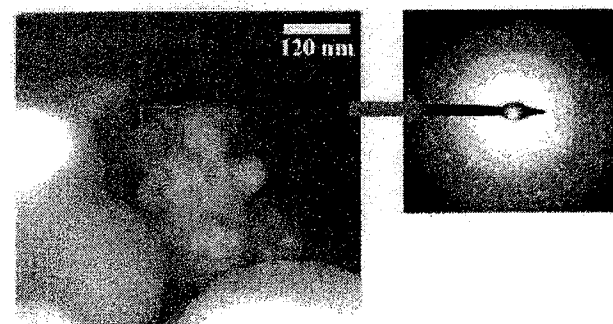


Figura 3 - TEM do catalisador NiNS2B

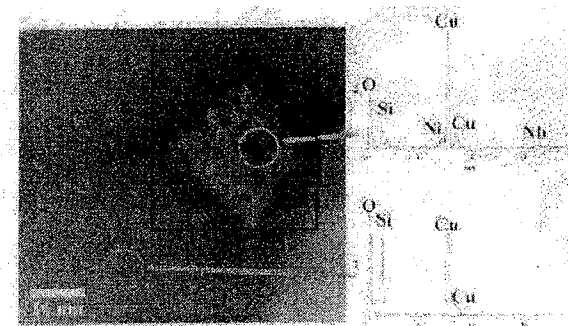


Figura 4 - TEM do catalisador NiNS2B

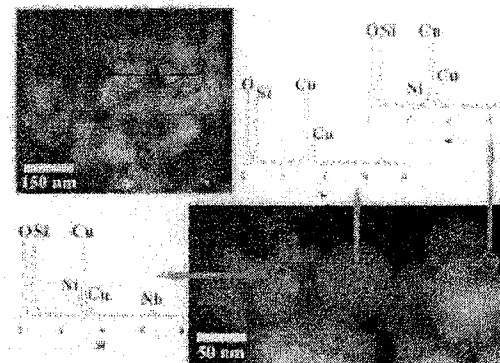


Figura 5 - TEM do catalisador NiNS1B

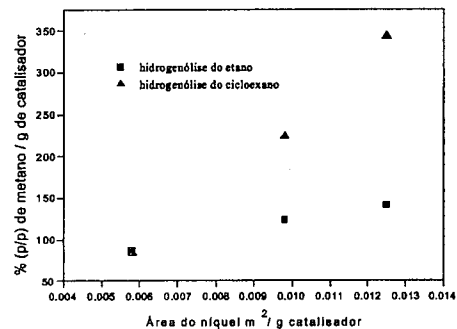


Figura 6 – Relação entre a atividade e a conversão.

Conclusões

A hidrogenólise do etano apresentou-se como uma ferramenta adequada para quantificar a quantidade de níquel ativo no catalisador. A impossibilidade da zeólita craquear a molécula de etano reforça esta aplicação.

Embora a atividade para hidrogenólise aumente com o aumento da área, os dois sistemas reacionais requerem sítios diferentes e a hidrogenólise do ciclohexano é mais sensível ao tamanho de partícula de níquel.

A nióbia formando pequenos cristálicos sobre a sílica é poderoso agente de passivação do níquel, por apresentar uma deposição preferencial e diminuir fortemente a atividade para desidrogenação e hidrogenólise do níquel.

Agradecimentos

Luciana Tavares dos Santos agradece ao CNPQ pela bolsa de estudos.

Ao programa CT-Petro

Bibliografia

- * Guimarães, R.C.L. et al. in *Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 16 -19 Outubro 2000, Rio de Janeiro, Brasil.
- * M. M. Pereira in *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, Vol. 2, 353, 1999.
- * Asakura K and Y. Iwasawa., *J. Phys. Chem.*, 95, 1711-1716, 1991.
- * M. M. Pereira et al. *Studies in Surface Science and Catal.*, 130^o, 2339-2344, 2000.
- * Ko E.I., Hupp J.M., Rogan F.H. e Wagner N.J., *J. Catal.* 84, 85-94, 1983.
- * Sinfelt, J.H. *Cat.Review* 3, 175. 1969.

- * Lam Y.L. Sinfelt, J. H., *J. Catal.*, 42, 319-322, 1976.
- * Pereira E.B., Pereira M. M., Lam Y.L., Perez C.A.C., Schmal M., *Applied Catalysis*, 99-106, 197, 2000.
- * Mitchell B. R., *Ind. Eng. Chem., Prod Res.Dev.*, 19, 209, 1980.
- * Haller G. and Resasco D. E, *Advances in Catalysis*, vol. 36, 1988.
- * M. M. Pereira et al *Cat. Today*, 57, 291-296, 2000.
- 12 James E. Huheey, Ellen A Keiter, Richard L. Keiter, *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, Harper Collins College Publishers, Ed.; 1993; 4ª Ed., 115-127, 350-355.



Efecto del Soporte en la Hidrogenación de Crotonaldehído en Catalizadores de Pt y Pt-Sn

Gerardo F. Santori^{1,2}, Mónica L. Casella¹, Guillermo J. Siri^{1,2}, Hugo R. Adúriz³ y Osmar A. Ferretti^{1,2}

¹ CINDECA (UNLP-CONICET), 47 N° 257, 1900-La Plata, ARGENTINA

² Facultad de Ingeniería, UNLP, 47 N° 257, 1900-La Plata, ARGENTINA

³ PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino de La Carrindanga, km7, 8000-Bahía Blanca, ARGENTINA

Resumo - Abstract

En este trabajo se reporta el efecto de diversos soportes, SiO₂, α-Al₂O₃ y MgO, sobre el comportamiento de catalizadores de Pt y PtSn en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído en fase líquida. El estaño se agrega por medio de las técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales. Los catalizadores fueron caracterizados por TPR, TEM y quimisorción de H₂ y CO. Los resultados evidenciaron que, para los catalizadores monometálicos, a mayor diámetro de partícula, mayor es la selectividad hacia el alcohol insaturado (UOL). En los catalizadores bimetalicos, en cambio, los sistemas más selectivos resultaron los soportados sobre SiO₂.

In this work it is reported the effect of diverse supports, SiO₂, α-Al₂O₃ and MgO, on the behavior of Pt and PtSn catalysts in the selective hydrogenation of crotonaldehyde in liquid phase. Tin is added by means of techniques derived from Surface Organometallic Chemistry on Metals (SOMC/M). The catalysts were characterized by TPR, TEM and H₂ and CO chemisorption. The results evidenced that, for the monometallic catalysts, the bigger the particle diameter, the higher the selectivity toward the unsaturated alcohol (UOL). For the bimetallic catalysts, on the other hand, the most selective systems were those supported on SiO₂.

Introducción

Los alcoholes insaturados que son utilizados como intermediarios de síntesis en el campo de la química fina, se obtienen por hidrogenación selectiva de los correspondientes aldehídos α-β insaturados. En la actualidad son producidos mediante el uso de costosos agentes reductores (hidruros metálicos) en cantidades estequiométricas. Se han efectuado numerosos trabajos (1-3) para desarrollar catalizadores que presenten alta actividad y selectividad en la hidrogenación de aldehídos α-β insaturados. Los catalizadores estudiados contienen metales nobles como componentes activos, siendo el Pt el más utilizado. Sin embargo, la selectividad obtenida es relativamente baja, de modo que es necesario modificar este tipo de catalizadores

La selectividad para la hidrogenación del enlace C=O vs. la hidrogenación del grupo C=C en aldehídos α-β insaturados está controlada por las velocidades de hidrogenación de cada grupo. Un catalizador adecuadamente diseñado debería polarizar al grupo C=O, aumentando su reactividad hacia el hidrógeno. Simultáneamente, la actividad de hidrogenación del enlace

C=C no debería aumentar, o mejor aún, debería disminuir. Trabajos previos (4) muestran que los metales no promovidos presentan selectividades específicas hacia alcoholes insaturados: Ir y Os presentan selectividad elevada; Pt, Ru y Co son moderadamente selectivos; Pd, Rh y Ni son no selectivos o poco selectivos. Trabajos teóricos recientes (5) han racionalizado las selectividades de los metales, en concordancia con los datos experimentales, en términos de una diferente expansión radial de sus bandas d: una banda más grande, provoca mayor interacción repulsiva con el enlace C=C y menor es la probabilidad de su adsorción

La mayoría de los trabajos orientados a mejorar la selectividad hacia el alcohol insaturado, utilizan el control de uno o más de los siguientes factores: interacciones metal-soporte en catalizadores con soportes parcialmente reducibles (6), influencia electrónica y estérica del soporte (3, 7), agregado de modificadores (3), variación del tamaño de partícula (8,9), efectos estéricos de los substituyentes en el C=C (1,5) y efecto de la presión (2,10).

Recientemente se ha estudiado (11) la hidrogenación de crotonaldehído sobre catalizadores mono-, bi- y

organobimetálicos a base de Pt soportado sobre SiO₂. Estos últimos fueron preparados mediante la técnica denominada *Química Organometálica de Superficies sobre Metales* (QOMS/M), a partir de tetrabutilestano (SnBu₄). Esta técnica permite el agregado del segundo metal (Sn) de una manera controlada, asegurando una buena interacción Pt-Sn. La selectividad a alcohol insaturado (S_{UOL}) de Pt/SiO₂ (9 % a 90 % de conversión) fue mejorada mediante el agregado de Sn: 59 % (Pt(SnBu_{1,8})_{0,4}/SiO₂) y 55 % (PtSn_{0,4}/SiO₂), a la misma conversión.

Trabajos realizados por este grupo han demostrado que el tamaño de partícula de Pt influye en la selectividad a alcohol insaturado S_{UOL} (12). Con catalizadores Pt soportado sobre SiO₂ y α-Al₂O₃, la S_{UOL} aumentó con el crecimiento del tamaño de partícula, de 9 % (d_{TEM} = 2,4 nm) a 14 % (d_{TEM} = 3,8 nm) y 18 % (d_{TEM} = 11,3 nm), a 80 % de conversión.

Además del agregado de un segundo metal y de las variaciones del tamaño de partícula, otro factor que influye en S_{UOL} es el soporte. En la literatura se reporta que con SiO₂ y Al₂O₃ las selectividades son relativamente bajas, con una importante producción de aldehído saturado. Sin embargo, se han obtenido mejoras de la selectividad usando metales nobles (Pt, Ir, Ru, Os) sobre soportes reducibles tales como TiO₂ (13). La activación del grupo C=O es adjudicada al efecto denominado SMSI (Strong Metal Support Interactions), asignando la mejora de la selectividad a la decoración de las partículas de metal con capas de subóxidos (14). La presencia de cationes coordinativamente insaturados en las partículas de subóxido incrementa la fuerza de adsorción del enlace C=O, resultando en un incremento de S_{UOL}.

En este trabajo se reporta el efecto de diversos soportes (SiO₂, α-Al₂O₃, MgO) en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído sobre catalizadores mono- y bimetalicos a base de Pt. El Sn se agrega utilizando las técnicas QOSM/M.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores Pt/SiO₂, Pt/α-Al₂O₃ y Pt/MgO mediante las técnicas que se describen a continuación. El catalizador base Pt/SiO₂ (A) (1 % Pt) fue preparado por intercambio catiónico de una solución de [Pt(NH₃)₄]²⁺ a pH= 10,6 y un soporte de SiO₂ Degussa (Aerosil 200, 200 m²g⁻¹). El sólido se mantuvo bajo agitación durante 24 h a 298 K y fue separado por filtración al vacío. Seguidamente fue lavado, secado a 378 K, calcinado a 773 K y reducido a la misma temperatura. La muestra Pt/SiO₂ (B) se preparó mediante sinterización del catalizador base Pt/SiO₂ (A) a 1073 K en flujo de H₂ saturado con agua.

El catalizador Pt/α-Al₂O₃ fue preparado mediante impregnación de α-Al₂O₃ Rhône Poulenc (Spheralite 512, 10 m²g⁻¹) con acetilacetato de Pt en solución bencénica. El soporte fue previamente calcinado a 773 K, luego se

puso en contacto con la solución durante 72 h a temperatura ambiente. Se filtró y el sólido fue secado a 383 K, calcinado y reducido a 773 K.

El catalizador Pt/MgO fue preparado con la misma técnica usando un soporte de MgO Aldrich.

Los catalizadores bimetalicos se prepararon a partir de los correspondientes catalizadores monometálicos mediante reacción con una solución de SnBu₄ en n-heptano a 363 K en flujo de H₂. La concentración utilizada de SnBu₄ fue la necesaria como para obtener una relación Sn/Pt = 0,4. Luego de 4 h de reacción, se separó la fase líquida, el sólido se lavó con n-heptano y se secó en Ar a 363 K. La variación de la concentración de SnBu₄ y la de los gases desprendidos durante la reacción se determinó por CG. Los catalizadores bimetalicos se obtuvieron eliminando los fragmentos orgánicos mediante el tratamiento de las muestras en H₂ durante 2 h a 773 K.

Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados mediante quimisorción de hidrógeno y CO, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y reducción a temperatura programada (TPR).

Las medidas de adsorción se efectuaron, en el rango de 13,3-53,2 kPa, en un equipo volumétrico de bajo volumen muerto provisto de un manómetro de capacitancia. Las muestras fueron secadas en flujo de He a 393 K, reducidas a 773 K y evacuadas hasta una presión final de ~10⁻² Pa durante 14 h a la misma temperatura. La cantidad de hidrógeno y CO quimisorbido sobre el Pt (expresada como H/Pt y CO/Pt, respectivamente) se calculó mediante el método de la doble isoterma. La diferencia entre las dos isotermas representa el hidrógeno o CO adsorbido en forma irreversible.

La determinación de la distribución de tamaño de partícula y tamaño promedio (d_{TEM}) se efectuó en un microscopio Jeol 100 CX (voltaje de aceleración: 100 kV, resolución: 0,6 nm, magnificación: 80000 X), tomando imágenes de campo claro. El tamaño promedio se calculó con la ecuación $d = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$, donde n_i es el número de partículas con tamaño d_i.

Los ensayos de TPR se efectuaron en un equipo en flujo convencional alimentado con una mezcla de 10 % H₂ en Ar. Las muestras fueron calcinadas previamente durante 2 h a 773 K en una mufla.

Ensayos de actividad

La hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida se efectuó en un reactor Autoclave Engineers a 10 bar y 313 K (modo batch) empleando 1 g de catalizador previamente reducido a 773 K por dos horas. El aldehído se introdujo solubilizado en alcohol isopropílico. Se tomó un número suficiente de micromuestras, cuya composición se analizó con un cromatógrafo Varian GC 3400, equipado con una columna capilar de 30 m J&W DB-WAX y un detector de ionización de llama.

Resultados y Discusión

Los resultados de la caracterización de los catalizadores se presenta en la Tabla 1.

Catalizadores monometálicos

Los resultados de Pt/SiO₂ (A) evidencian que el Pt se encuentra bien disperso con un tamaño promedio de

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

Catalizador	Sn/Pt	H/Pt	CO/Pt	d _{TEM} (nm)	T _{TPR} (K)	
					Pico BT*	Pico AT**
Pt/SiO ₂ (A)	—	0,60	0,56	2,4	390	700
PtSn/SiO ₂ (A)	0,4	0,21	0,25	2,9	430	700
Pt/SiO ₂ (B)	—	0,21	0,16	3,8	390	700
PtSn/SiO ₂ (B)	0,4	—	—	4,1	430	700
Pt/α-Al ₂ O ₃	—	0,18	0,17	11,3	490	700
PtSn/α-Al ₂ O ₃	0,35	0,07	0,10	12,8	380	690
Pt/MgO	—	0,12	—	—	400	565
PtSn/MgO	0,4	0,03	0,05	—	400	560/740

*Pico de TPR de baja temperatura ** Pico de TPR de alta temperatura

Como se observa en la Tabla 1, los resultados de TPR obtenidos presentan dos picos principales de consumo de hidrógeno: un pico de reducción a baja temperatura, que se asigna a óxido de platino que interacciona debilmente con el soporte, y otro pico de reducción a alta temperatura, que se asigna a óxido de platino que tiene una interacción más fuerte.

Los resultados de quimisorción de los catalizadores monometálicos están de acuerdo con los valores de dispersión calculados por TEM.

Catalizadores bimetalicos

Los valores de Sn/Pt= 0,4, obtenidos con los catalizadores soportados sobre SiO₂ y α-Al₂O₃, corresponden a la máxima cantidad de Sn que es posible fijar a 363 K. En efecto, luego de 2 h de tiempo de reacción, la concentración de SnBu₄ en solución no varió. Sin embargo, para el caso del catalizador PtSn/MgO, la curva de consumo de SnBu₄ en función del tiempo revela que la cantidad de Sn que es posible fijar sería > 0,4.

En todos los casos los sistemas bimetalicos muestran una fuerte caída en la cantidad de hidrógeno quimisorbido, en comparación con los correspondientes sistemas monometálicos, lo que está de acuerdo con lo

reportado previamente para sistemas PtSn/SiO₂ y Pt/SiO₂, donde se observa que aún para relaciones atómicas Sn/Pt tan bajas como 0,06, H/Pt disminuye de 0,64 a 0,27 (15). En la Tabla 1 también se pone de manifiesto que H/Pt < CO/Pt, en concordancia con un efecto envaneante del Sn sobre el Pt, que impide en parte la disociación del H₂.

Con respecto a los resultados de TPR, en los sistemas PtSn/SiO₂ se observa un aumento en el tamaño del pico de reducción de baja temperatura (-430 K), lo cual fue asignado a la reducción de óxido de Pt y de al menos parte del óxido de Sn. Este resultado se puede interpretar considerando que el Pt genera hidrógeno disociado para la reducción del Sn que se encuentra más cercano a él. El pico de alta temperatura se observó también a ~700 K.

Para el sistema PtSn/α-Al₂O₃ el pico de baja temperatura descendió a 378 K. Este resultado puede asignarse a la modificación en la interacción entre el óxido de platino y el soporte, debido a la existencia de un íntimo contacto entre los óxidos de platino y de estaño, tal como se ha reportado para sistemas de NiSn soportados en α-Al₂O₃ (16).

En el caso del sistema PtSn/MgO, el perfil de la TPR fue similar al del Pt monometálico, aunque en este caso también se observó un tercer pico a mayor temperatura,

que podría asignarse a la reducción de una parte del Sn depositado sobre el soporte.

Actividad catalítica

En la hidrogenación de crotonaldehído, los productos de reacción fueron butanal (SAL), alcohol crofílico (UOL), butanol (SOL) y a nivel de trazas, productos de craqueo por hidrogenólisis. En las Fig. 1-3 se grafica la variación de la conversión (%) vs. tiempo de reacción (min) para diferentes catalizadores estudiados.

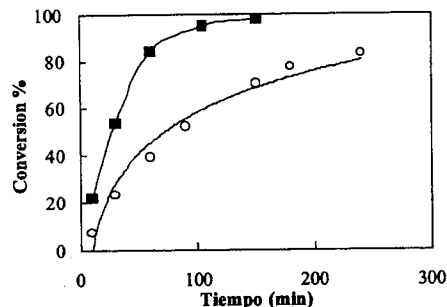


Figura 1. Conversión vs tiempo para (o) Pt/SiO₂, (■) PtSn/SiO₂ (A)

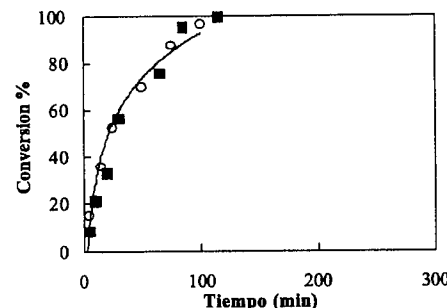


Figura 2. Conversión vs tiempo para (o) Pt/MgO, (■) PtSn/MgO.

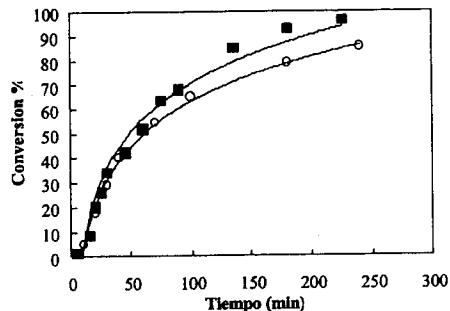


Figura 3. Conversión vs tiempo para (o) Pt/α-Al₂O₃, (■) PtSn/α-Al₂O₃.

En concordancia con resultados previos (11), para los catalizadores bimetalicos PtSn/SiO₂ (A), PtSn/SiO₂ (B) y PtSn/α-Al₂O₃, se observó un aumento en la velocidad de hidrogenación con respecto a los correspondientes monometalicos, a pesar de la importante caída de la cantidad de hidrógeno quimisorbido. Este efecto se adjudicó a la presencia de nuevos sitios activos generados por la interacción específica entre SnBu₄ y los respectivos catalizadores monometalicos. Para estos sistemas también se observó un cambio en la selectividad, con un muy importante incremento de la S_{UOL}. En el caso de catalizadores PtSn/MgO, no se manifestó el importante aumento en la actividad ni en la S_{UOL} que presentan los sistemas PtSn antes mencionados.

Al analizar el comportamiento de los catalizadores monometalicos se observa que la S_{UOL} disminuye en el orden: Pt/α-Al₂O₃ > Pt/SiO₂ (B) > Pt/MgO > Pt/SiO₂ (A). Resulta evidente (Ver Fig. 4) que la S_{UOL} de Pt/SiO₂ (A) es muy baja para todo el intervalo de conversión (S_{UOL} ~10 %). Para los demás catalizadores se observa que a medida que aumenta el tamaño de partícula de Pt, la S_{UOL} aumenta, en concordancia con un trabajo previo (12). Delbecq y Sautet (5) han modelizado la adsorción de varios aldehídos α,β-insaturados utilizando el método de Hückel extendido sobre cristales de platino, encontrando que la cara Pt (111) sería favorable a la obtención del alcohol insaturado por ataque selectivo del grupo C=O por parte del hidrógeno disociado. Esto sugiere que catalizadores de Pt soportados de baja dispersión, partículas grandes con alta contribución de caras (111), llevarían a mayores valores de selectividad que sistemas similares, pero de elevada dispersión.

Para los catalizadores bimetalicos (Ver Fig. 5) la S_{UOL} disminuyó en el orden: PtSn/SiO₂ (B) > PtSn/SiO₂ (A) > PtSn/α-Al₂O₃ >> PtSn/MgO. Estos resultados podrían explicarse de la siguiente manera: para el sistema PtSn/SiO₂ se obtiene una elevada S_{UOL},

independientemente del tamaño de partícula del catalizador, lo que estaría evidenciando que la metodología de preparación conduce a la formación de un nuevo sitio PtSn capaz de hidrogenar selectivamente el grupo C=O.

Con PtSn/α-Al₂O₃ no se alcanza una S_{UOL} tan alta como la del PtSn/SiO₂, contrariamente al comportamiento de los correspondientes sistemas monometalicos. Es probable que la menor dispersión del catalizador Pt/α-Al₂O₃ no permita la formación de sitios PtSn tan eficientes como los existentes en los catalizadores soportados sobre SiO₂. Sobre la base de lo presentado en un trabajo previo, una explicación posible para este comportamiento podría ser que el soporte α-Al₂O₃ seguramente no genera en proporciones similares a la SiO₂ especies iónicas Sn²⁺, en la interfase metal-soporte, necesarias para una adecuada polarización del grupo carbonilo (11).

Con respecto a los sistemas PtSn/MgO y Pt/MgO, los resultados encontrados mostraron que: (i) se podrían alcanzar relaciones Sn/Pt mayores que 0,4 en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, (ii) existe similitud entre los diagramas TPR, en lo que respecta a los 2 primeros picos, (iii) en el catalizador bimetalico, aparece un pico de reducción a altas temperaturas asignado a óxidos de Sn interactuando con el soporte, (iv) la S_{UOL} sólo aumenta levemente al pasar del catalizador monometalico al bimetalico. Esto lleva a proponer que sobre MgO, el estaño no reacciona selectivamente con el Pt, si no que simultáneamente lo hace con el soporte, conduciendo a la formación de aleaciones PtSn con bajos contenidos en Sn, lo que a su vez da origen a fases activas cuyo comportamiento difiere escasamente del obtenido con el catalizador monometalico. Un estudio sistemático sobre la formulación de sistemas PtSn/MgO, vía QOMS/M, es necesario para optimizar el método de preparación que conduzca a catalizadores más selectivos a UOL.

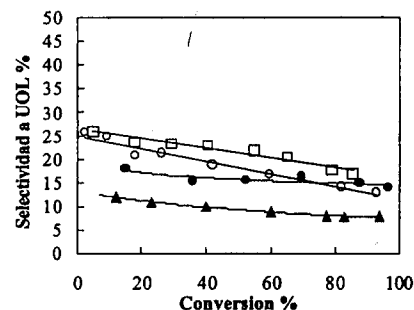


Figura 4. Selectividad a alcohol insaturado (UOL) en función de la conversión. (□) Pt/α-Al₂O₃, (o) Pt/SiO₂ (B), (●) Pt/MgO, (▲) Pt/SiO₂ (A).

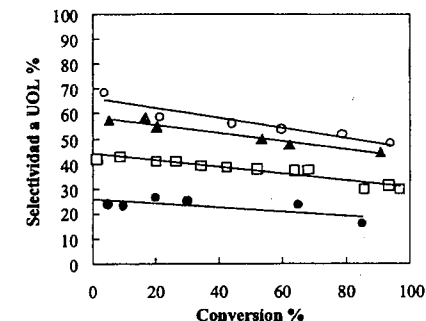


Figura 5. Selectividad a alcohol insaturado (UOL) en función de la conversión. (o) PtSn/SiO₂ (B), (▲) PtSn/SiO₂ (A), (□) PtSn/α-Al₂O₃, (●) PtSn/MgO.

Conclusiones

Se prepararon sistemas Pt y PtSn vía QOMS/M sobre diferentes tipos de soportes (MgO, SiO₂, α-Al₂O₃) para ser utilizados en la hidrogenación del crotonaldehído.

En el caso de los sistemas monometalicos se determinó que no existe un efecto importante del soporte sobre la S_{UOL}. En cambio aparece una influencia del tamaño de partícula metálica; a mayor tamaño de partículas mayor S_{UOL}.

El agregado del Sn a catalizadores de Pt vía QOMS/M, genera sistemas bimetalicos con mayor selectividad a alcohol crofílico. En este caso el efecto del soporte es muy importante, siendo la secuencia de S_{UOL}, PtSn/SiO₂ > PtSn/Al₂O₃ >> PtSn/MgO.

A pesar que tanto sobre SiO₂ como sobre α-Al₂O₃, la QOMS/M lleva a una específica interacción entre ambos metales, los catalizadores PtSn/SiO₂ muestran mejores propiedades catalíticas que PtSn/α-Al₂O₃, probablemente como consecuencia de una mayor capacidad para generar sitios Sn²⁺ en contacto con la fase metálica para lograr una mayor polarización del grupo carbonilo.

En el caso de PtSn/MgO, la S_{UOL} es sólo levemente superior que para Pt/MgO, como consecuencia de un menor grado de especificidad de la reacción entre el SnBu₄ con el Pt/MgO.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 98 N° 14-04378), Argentina.

Referências Bibliográficas

1. V. Ponec, *Appl. Catal. A* **1997**, *149*, 27.
2. P. Claus, *Topics in Catalysis* **1998**, *5*, 51.
3. P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, *40* (1&2), 81.
4. P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1972.
5. F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, *152*, 217.
6. H. Yoshitake, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88* (3), 503.
7. S. Recchia, C. Dossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *J. Catal.* **1999**, *184*, 1.
8. S. Galvano, G. Capannelli, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, 237.
9. M. English, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, *166*, 25.
10. P. Claus, T. Honicke, en *Catalysis of Organic Reactions*, Chemical Industries Series Vol. 62, M. G. Scaros, M. L. Prunier, Ed.; Dekker, New York, **1995**, 43.
11. G. F. Santori, M. L. Casella, G. J. Siri, H. R. Adúriz, O. A. Ferretti, *Appl. Catal. A* **2000**, *197*, 141.
12. G. F. Santori, M. L. Casella, G. J. Siri, H. R. Adúriz, O. A. Ferretti, en Proc. AICHE 2000 Annual Meeting, Los Angeles, **2000**, Work 361ac.
13. M. A. Vannice, B. Sen, *J. Catal.* **1989**, *115*, 65.
14. B. Coq, P.S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, F. Figueras, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10180.
15. G.F.Santori, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, **2000**.
16. N.N.Nichio, M.L.Casella, G.F.Santori, E.N.Ponzi, O.A.Ferretti, *Catal. Today* **2000**, *62*, 231.



Catalisadores de Pd, PdMo e PdW/ γ -Al₂O₃ Obtidos via Organometálica: Atividade Catalítica para a Combustão de CH₄

Ione M. Baibich*, Carlos Gigola¹, Rogério M. Dallago² e Rosana Migliore¹

¹ PLAPIQUI - UNS - Camino Carrindanga, Km 7 C.P. 717- Bahía Blanca - 8000 - Argentina

² Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - Bairro Agronomia - 91501-970 POA-RS - Brasil
e-mail: ilone@iq.ufrgs.br

Resumo - Abstract

Foram preparados catalisadores de Pd/ γ -Al₂O₃, Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ e Pd-W/ γ -Al₂O₃ utilizando precursores organometálicos; Pd(acac) and [M(CO)₆] (M= W, Mo). Os compostos metálicos foram depositados via reação fotoquímica. Os resultados de dispersão obtidos por quimissorção de H₂ mostram haver uma elevada interação M-Pd, mesmo usando uma baixa concentração de metal ($\leq 1\%$). Os catalisadores foram avaliados para a reação de combustão de CH₄ em condições estequiométricas. Os resultados de velocidade de reação obtidos a 290°C para os catalisadores monometálicos de Pd demonstram uma clara influência do tamanho das partículas de Pd sobre esta reação. Os agregados de W e Mo não proporcionam alterações significativas nos valores de conversão de metano e de energia de ativação, sugerindo que sobre condições de reação todos os átomos de Pd são ativos para a reação.

Pd/ γ -Al₂O₃, Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ and Pd-W/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared using organometallic precursors; Pd(acac) and [M(CO)₆] (M= W, Mo). The hexacarbonyl compounds were deposited on the Pd surface by a photochemical reaction. The H₂ chemisorption results indicated a high Pd-M interaction, even at metal low loading ($\leq 1\%$). The catalysts were tested for the CH₄ combustion under stoichiometric conditions. For the monometallic Pd catalyst the rate of reaction obtained at 290°C evidenced a clear particle size dependence. The addition of W or Mo does not alter the level of CH₄ conversion or the activation energy exhibited by the Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst, suggesting that under reaction conditions all Pd atoms became active.

Introdução

A minimização de poluentes atmosféricos (HCs, CO e NOx) emitidos por veículos automotores pode ser obtida mediante alterações das condições de combustão (relação ar : combustível) e empregando conversores catalíticos, conhecidos como de três vias. Estes catalisadores empregam Pd e/ou Pt para oxidar CO e HCs e Ródio (Rh) para reduzir óxidos de nitrogênio (NOx). O inconveniente do ródio é seu elevado custo e escassa disponibilidade. Uma alternativa para minimizar seu emprego em catalisadores automotivos é a sua substituição por outro metal.

Gandhi e co-autores^{1,2} demonstraram o potencial oferecido por sistemas PdMo e PdW para eliminar NOx em diferentes condições redutoras. Halasz e co-autores^{3,4} verificaram que um catalisador Pd-Mo contendo uma carga de 2% Pd e 20% Mo é ativo e seletivo para a redução de NO com CO e/ou H₂. O elevado conteúdo de Mo assegura a existência de interações Pd-Mo, que é considerado um dos requisitos para alcançar alta seletividade. O inconveniente da adição de altos teores de Mo é sua perda por volatilização de seus óxidos.

A preparação de catalisadores bimetálicos Pd-M mediante o emprego de precursores organometálicos permite obter uma boa interação entre os metais, mesmo empregando baixas concentrações, além de obter catalisadores onde o Mo e W encontram-se em estados de redução inferiores aos obtidos quando do emprego de precursores inorgânicos (+4 < M < +6).

Neste trabalho foi realizada a preparação de catalisadores Pd-Mo e Pd-W suportados em γ -Al₂O₃, empregando como precursor organometálico [M(CO)₆].

O objetivo do nosso trabalho é avaliar a eficiência destes catalisadores na redução seletiva de NO em presença de HCs e O₂. Dessa forma, os catalisadores foram testados cataliticamente para a reação de combustão de CH₄ + O₂. O objetivo deste ensaio é obter dados que nos proporcione, futuramente, uma melhor compreensão da atividade catalítica destes catalisadores na redução seletiva de NO com HCs em presença de O₂.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Impregnação de Paládio

O catalisador de Pd/ γ -Al₂O₃ foi preparado empregando uma solução de acetilacetato de paládio em benzeno e γ -Al₂O₃ (Rhône-Poulenc, 96 mg). O sólido e a solução foram deixados em contato, sob agitação mecânica, por 24 horas a temperatura ambiente. Após a impregnação, o líquido foi removido e o sólido seco em fluxo de N₂. Posteriormente, o sólido foi calcinado em ar sintético a 300 °C por 2 horas seguido de redução em fluxo de H₂ na mesma temperatura.

Parte do sólido foi submetido a um processo de sinterização (redução a 500 °C por 10 horas em fluxo de H₂) (Pd_{sin}).

Previamente a reação, o suporte foi ativado por 3 horas a 450 °C em ar sintético, seguido por 1 hora em vácuo na mesma temperatura.

Impregnação do Molibdênio (Mo) e do Tungstênio (W)

O Mo e o W foram impregnados via reação fotoquímica⁵. Uma solução de hexano contendo Mo ou W, [M(CO)₆] e o suporte Pd_{sin}/ γ -Al₂O₃, (relação M-paládio de 2:1) foi irradiada com luz UV por 6 horas consecutivas. A reação foi processada a temperatura ambiente e em atmosfera inerte (Ar).

Após a impregnação, os catalisadores foram decompostos por 2 horas a 450 °C em vácuo. Depois de resfriados a temperatura ambiente, em vácuo, foram armazenados em atmosfera inerte (Ar).

Previamente a reação, o suporte foi ativado a 300 °C por 1 hora em fluxo de H₂.

Caracterização

Análise Química

O teor metálico para todos os catalisadores foi obtido por espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

Quimissorção de Hidrogênio

As medidas de quimissorção de H₂ foram conduzidas em um equipamento volumétrico, empregando pulsos com diferentes pressões de H₂ (60 – 270 torr), a temperatura ambiente.

As amostras foram previamente tratadas em fluxo de H₂ a 300 °C por 1 hora, e sob vácuo na mesma temperatura durante 18 – 20 horas e, posteriormente, esfriadas em vácuo a 25 °C. Mediram-se duas isotermas de adsorção, seguindo o método descrito por Benson *et al.*⁶. A segunda isoterma foi obtida após 30 minutos sob vácuo a 25 °C.

A fração de paládio exposta (Pd_s/Pd) foi calculada a partir da diferença entre as duas isotermas extrapoladas a pressão nula, assumindo uma razão H_{2,atm}/Metal de 1:1.

Atividade Catalítica - Combustão do Metano

A reação de combustão do CH₄ sob condições estequiométricas (CH₄/O₂ = 0,5) foi realizada à pressão atmosférica em um reator tubular de vidro pirex de leito empacotado (d.i. 6 mm). Os catalisadores foram oxidados por 1 hora a 470 °C com a mistura reacional e após realizou-se os ensaios entre 230 e 420 °C. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa com detecção

condutimétrica (110 °C / 80 mA). Uma coluna tipo peneira molecular 5A (80/100 mesh) operando isotermicamente a 60 °C foi usada para a separação. Como a peneira molecular 5A retém os produtos da reação (H₂O e CO₂), a atividade catalítica foi calculada em função da diminuição do sinal de CH₄.

A combustão de metano foi estudada em função da temperatura, entre 0 e 100% de conversão, mantendo constante a velocidade espacial. As velocidades de reação foram calculadas a 290 °C, temperatura onde todos os catalisadores apresentam conversões inferiores a 20 %.

Resultados e Discussão

Caracterização

A tabela 1 apresenta os valores de teor metálico, dispersão e tamanho de partículas de Pd obtidos para os diferentes catalisadores.

Tabela 1. Resultados de Caracterização: Teor metálico e Quimissorção de H₂

Catalisador	% Metal			Pd _s /Pd	dp(nm) ^a
	Pd	W	Mo		
Pd	0.87	-	-	0.66	1.7
Pd _{sin}	0.87	-	-	0.40	2.8
Pd _{sin} Mo	0.87	-	1.0	0.28	-
Pd _{sin} W	0.87	0.64	-	0.24	-

^a dp(nm) = 1.12 Pd/Pd_s

O catalisador de paládio sinterizado (Pd_{sin}) apresenta uma acentuada redução de sua área superficial de paládio (= 40 %) em relação ao não sinterizado (Pd). Esta diminuição da área superficial atribui-se ao aumento do tamanho das partículas de Pd.

Também se observa uma diminuição da capacidade de adsorção de H₂ nos catalisadores Pd_{sin}Mo e Pd_{sin}W em relação ao seu precursor Pd_{sin}. Esta diminuição na capacidade de adsorção de H₂ é atribuída à interações do tipo Mo-Pd e W-Pd. A diferença observada nos valores de dispersão sugerem um acentuado grau de interação Mo-Pd, provavelmente devido a eficiência do método de impregnação utilizado.

Medidas de atividade Catalítica

A atividade catalítica do Pd na reação de combustão do CH₄ é uma propriedade dependente de seu estado químico. Distintas formas ativas tem sido proposta para a combustão do metano: partículas de óxido de Pd com elevado grau de dispersão, cristais de Pd cubertos por uma camada de PdO, oxigênio quimissorvido em Pd e reconstrução superficial do óxido de Pd em condições de reação.

As variações de conversão com a temperatura, encontram-se representadas na figura 1.

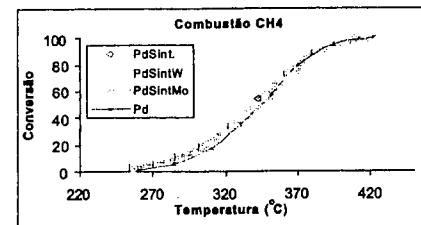


Figura 1-. Conversão de CH₄ em função da temperatura.

De acordo com a figura 1 todos os catalisadores apresentam valores muito similares de conversão de metano na faixa de temperatura estudada. Os catalisadores Pd_{sin}W > Pd_{sin}Mo > Pd_{sin} mantêm a esta mesma ordem de atividade em toda a faixa de temperatura estudada, sugerindo um efeito inibidor dos elementos W e Mo em relação aos átomos de Pd.

Resultados cinéticos

As energias de ativação para a reação de combustão de metano (tabela 2) foram calculadas a partir de gráficos de Arrhenius. Os pontos experimentais foram obtidos variando a temperatura e o fluxo da mistura reacional, considerando sempre conversões entre 8 e 25 %. As similaridades dos valores de Ea observadas para um mesmo catalisador em diferentes faixas de granulometria e entre os 4 catalisadores dentro da mesma granulometria sugerem a inexistência de efeitos difusivos relacionados com transferência de massa e calor e a inexistência de alterações no mecanismo cinético, devido ao efeito de sinterização e dos agregados de W e Mo, para a reação de combustão do metano.

Tabela 2. Energia de Ativação e Velocidades de reação obtidas a 290 °C.

Catalisador	Pd _s /Pd	dp(nm)	290 °C		Ea(kcal/mol)	
			Rate ^a	TOF ^b	d.i. <0.3mm	d.i. >1.0mm
Pd	0.66	1.7	4.07	6.18	32.08	31.10
Pd _{sin}	0.40	2.8	7.16	17.90	33.12	32.28
Pd _{sin} Mo	0.28	-	5.71	20.39	30.98	30.32
Pd _{sin} W	0.24	-	6.88	28.66	29.24	28.94

^a = mols CH₄/h.molPd_{tot}

^b = mols CH₄/h.molPd_{sp}

Na tabela 2 também encontram-se os resultados de velocidade de reação para a combustão de CH₄.

Tendo em conta a fração de paládio exposta, observa-se um aumento da velocidade de reação (TOF) com a diminuição da dispersão (tabela 2). A diferença de atividade observada entre os catalisadores monometálicos (Pd e Pd_{sin}) atribui-se aos diferentes tamanhos de partícula de Pd^{7,11}. As partículas de Pd observadas para o catalisador sinterizado (Pd_{sin}) são aproximadamente 2 vezes maior que as observadas para o catalisador não sinterizado (Pd). O aumento de tamanho das partículas de paládio causa uma minimização na influência do suporte sobre os átomos de Pd mais externos, alterando a força

da ligação Pd-O. Esta mudança na intensidade da ligação Pd-O favorece a transformação reversível PdO ↔ Pd⁺, etapa fundamental na performance do paládio na combustão catalítica de metano^{7,11}.

Com relação aos catalisadores Pd_{sin}W e Pd_{sin}Mo, estes apresentam valores de velocidade de reação específica (TOF) superiores ao seu precursor (Pd_{sin}). Considerando o acentuado grau de interação M-Pd, observado nos resultados de quimissorção de H₂ (tabela 1), e que o Pd apresenta uma atividade catalítica para combustão de CH₄ significativamente superior ao W e ao Mo, os maiores valores de TOF apresentados pelos catalisadores bimetalicos poderiam ser interpretados como um efeito promotor dos átomos de W e de Mo sobre os átomos de Pd superficial, favorecendo a reação de combustão de CH₄. No entanto, os valores de energia de ativação (tabela 2) indicam a inexistência deste efeito promotor.

Outra hipótese aceita é considerar que todo o paládio participe da reação de combustão de metano. Analisando os valores de velocidade global (Rate - tabela 2), observa-se um significativo aumento entre os catalisadores monometálicos (Pd_{sin} > Pd). Com relação aos bimetalicos, estes apresentam uma diminuição nos valores de Rate em relação ao seu precursor. Esta diminuição nos valores de Rate, similares aos observados na figura 1, atribui-se a obstrução de sítios de Pd, ativos para a reação, por átomos de W e Mo inativos. A variação dos valores de velocidade de reação global são mais condizentes, que os valores de TOF, com os resultados de quimissorção de H₂ e valores de Ea apresentados por estes catalisadores.

Os resultados por nós obtidos nos levam a crer que todos os átomos de paládio, e não apenas os superficiais, participam de reação de combustão de metano.

Conclusões

Os resultados de quimissorção de H₂ sugerem haver um acentuado grau de interações M-Pd, demonstrando a eficiência do método de impregnação utilizado.

Com relação aos catalisadores monometálicos, sua performance catalítica na combustão do CH₄ é claramente dependente do tamanho das partículas de Pd.

A boa correlação obtida entre os valores de velocidade de reação global (Rate) e os resultados de quimissorção de H₂ e de Ea, sugerem que todos os átomos de paládio, e não apenas os superficiais, participam de reação de combustão de metano.

Agradecimentos

CAPES, FAPERGS, CONICET e ANPCyT

Referências Bibliográficas

- 1- Gandhi, H.S.; Yao H.C. & Stephen H.K. in Bell A.T. & hegedous L. (Eds) C.S. Symp. Ser. 178 Catalysis Under Transient Conditions, *Am. Chem Soc.* 1982, 143.
- 2- Gandhi, H.S.; Adams, K.M. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Der.* 1983, 22, 207.
- 3- Halasz, I.; Brenner, A.; Shelef, M.; Ng, K.Y.S. *Appl. Catal. A: General* 1992, 82, 51.
- 4- Halasz, I.; Brenner, A.; Shelef, M. *Appl. Catal. B: Environmental* 1993, 2, 131.
- 5- Baibich, I.M.; dos Santos, J.H.Z.; Sica, A.M. and Gigola, C.E. *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 1999, 137, 287.
- 6- Benson, J.; Wang, H. and Boudart M. *J. Catal.* 1973, 30, 146.
- 7- Carstens, J. N.; Su, S.C. and Bell, A.T. *J. of Catalysis* 1998, 176, 136.
- 8- Briot, P.; Auroux A. and Primet M. *Applied Catalysis* 1990, 59, 141.
- 9- Groppi, G.; Cristiani, C.; Lietti, L.; Forzatti, P. *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, 3801.
- 10- Müller, C.A.; Maciejewski, M.; Koeppel R.A.; Baikar A. *Catalysis Today* 1999, 47, 245.
- 11- Farrauto, R.J.; Hobson, M.C.; Kennelly, T.; Waterman, E. *Appl. Catalysis A* 1992, 227, 81.



Combustión de Propano y Propileno en Catalizadores de Pt/Al₂O₃

Teresita F. Garetto, Eduardo R. Rincón y Carlos R. Apesteguía

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) FIQ-UNL-CONICET. Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe. Argentina tgaretto@fiqus.unl.edu.ar

Resumo - Abstract

Se estudió la actividad catalítica y la sensibilidad a la estructura de las reacciones de combustión de propano y combustión de propileno sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃. Los órdenes de reacción en oxígeno y en hidrocarburo fueron cero y 1 (propano), y 1 y -0.5 (propileno), respectivamente. Las energías de activación fueron 12 y 16 Kcal/mol para las oxidaciones de propileno y propano, respectivamente. Las actividades intrínsecas (TOF, s⁻¹) no variaron significativamente al aumentar el tamaño de partícula de Pt, lo que indica que ambas reacciones son poco sensibles a la estructura. Los resultados son interpretados en base a dos diferentes mecanismos de reacción sobre los sitios activos de Pt metálico. La combustión de propileno estaría caracterizada por la adsorción competitiva de los reactivos sobre los mismos sitios de Pt metálico siendo limitante la etapa consecutiva de reacción superficial. El mecanismo de oxidación del propano involucra la abstracción del primer hidrógeno de la molécula de propano adsorbida como etapa limitante.

Abstract

The catalytic activity and structure sensitivity of the combustion of propane and propylene over Pt/Al₂O₃ catalysts were studied. The reaction orders in oxygen and the hydrocarbon were zero and 1 (propane), and 1 and -0.5 (propylene), respectively. The apparent activation energy was 12 and 16 kcal/mol for the combustion of propylene and propane, respectively. Turnover frequencies (TOF, s⁻¹) did not change significantly by increasing the Pt particle size, thereby indicating that both reactions are not structure-sensitive reactions. Results are interpreted in basis of two different reaction mechanisms over the metallic Pt active sites. Propylene oxidation is characterized by the competitive adsorption of reactants on Pt active sites, being the consecutive surface reaction the rate-determining step. The propane oxidation mechanism includes the abstraction of the first hydrogen of the adsorbed propane molecule as the rate-determining step.

Introducción

La oxidación total de hidrocarburos ha sido estudiada en distintos procesos tales como control de olores, eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), control de emisiones de automóviles, fabricación de pinturas e impresiones (1-3)

Los catalizadores a base de metales nobles son muy activos para promover reacciones de oxidación y son usados de manera preferencial en la práctica comercial. Particularmente, platino y paladio soportados sobre alúmina se utilizan ampliamente en la combustión de VOCs no halogenados. Excepto para el Pd en el caso de metano, Pt es reconocido como el metal más activo en la oxidación de hidrocarburos (4,5). El efecto que tiene variar el tamaño de cristalito de Pt sobre la combustión de diferentes hidrocarburos ha sido extensamente estudiado, pero los resultados obtenidos son conflictivos, probablemente porque la correlación entre actividad catalítica y dispersión metálica depende del tipo de hidrocarburo a ser eliminado (6-10). En

trabajos previos (11-13), hemos estudiado la combustión total de benceno, metano y ciclopentano sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃. Los resultados obtenidos nos permitieron establecer que el mecanismo de reacción depende del tipo de molécula reactivo. La combustión de benceno y ciclopentano procede a través de un mecanismo redox superficial, donde la etapa limitante es la adsorción disociativa del oxígeno. En cambio, en la combustión de metano la etapa determinante de la velocidad de reacción es la abstracción de un átomo de H del metano adsorbido. En el presente trabajo se profundizan estos estudios cambiando el tipo de molécula reactivo. Específicamente, se estudia la combustión de propano y propileno sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ sin cloro de diferente dispersión metálica.

Experimental

Los catalizadores utilizados fueron de Pt soportados en alúmina. El soporte es una γ - Al_2O_3 comercial de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica y $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volumen de poro libre de impurezas. Los catalizadores fueron preparados por impregnación (11) utilizando como precursor metálico $\text{Pt}(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2$. Se prepararon dos series de catalizadores de diferente contenido de metal: serie A (0,37% Pt) y serie B (0,29% Pt). En cada una de las series se prepararon muestras con distinta dispersión metálica mediante tratamiento en atmósfera oxidante (2% O_2/N_2) a distintas temperaturas entre 600-700 °C durante 26 horas. Las muestras fueron caracterizadas por análisis químico para determinar el contenido de Pt y la dispersión metálica se midió por quimisorción selectiva de H_2 y O_2 . En la Tabla 1 se dan las características de los catalizadores utilizados.

Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. La combustión de propano se efectuó con una mezcla C_3H_8 (0,6%)/ O_2 (10,9%)/ N_2 (88,5%). La combustión de propileno se llevó a cabo en una mezcla C_3H_6 (0,4%)/ O_2 (10,9%)/ N_2 (88,3%). El avance de la reacción se siguió por cromatografía gaseosa en línea y el único producto de reacción detectado, para ambas reacciones, fue el CO_2 el cual fue transformado a CH_4 previo pasaje por un reactor de metanación. Se utilizaron dos tipos de ensayos catalíticos para determinar la actividad de los catalizadores. La oxidación total del hidrocarburo se estudió obteniendo curvas de conversión (X) en función de la temperatura (curvas X vs T). La temperatura se aumentó por etapas de 25 °C, desde 25 a 500°C. Los estudios cinéticos se realizaron a temperatura constante, siempre trabajando a conversiones menores del 10%.

Tabla 1. Características de los catalizadores

Muestra	%Pt	Dispersión (%)
A	0,37	53
A-S1	0,37	42
A-S2	0,37	22
A-S3	0,37	19
B	0,29	68
B-S1	0,29	41
B-S2	0,29	27
B-S3	0,29	20

Resultados y Discusión

1. Ensayos catalíticos. Curvas X vs T

En las Figs. 1 y 2 se graficaron las curvas de conversión en función de la temperatura obtenidas en la combustión de propano sobre los catalizadores A y A-S3. Para ambas muestras la reacción comienza alrededor de 220-240 °C alcanzándose conversiones del 100% a temperaturas cercanas a 450-500 °C.

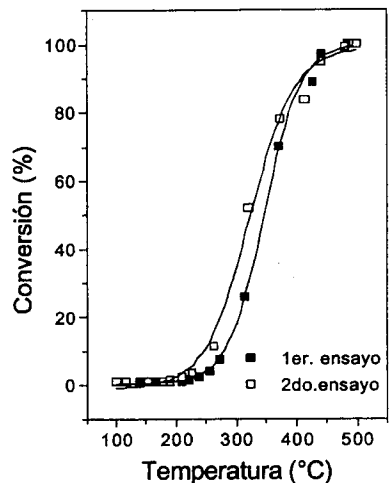


Figura 1.. Combustión de propano sobre catalizador A

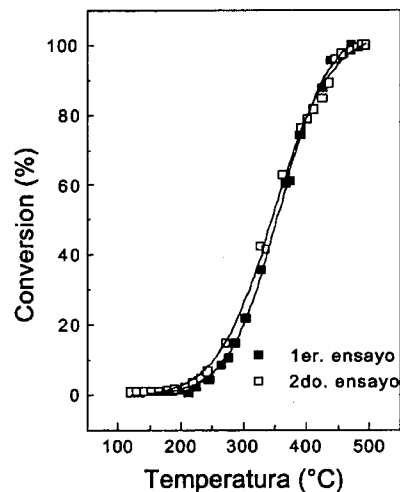


Figura 2. Combustión de propano sobre catalizador A-S3

En las Figs. 3 y 4 se muestran las curvas X vs T obtenidas en la reacción de combustión de propileno sobre los catalizadores B y B-S1. Se observa que la

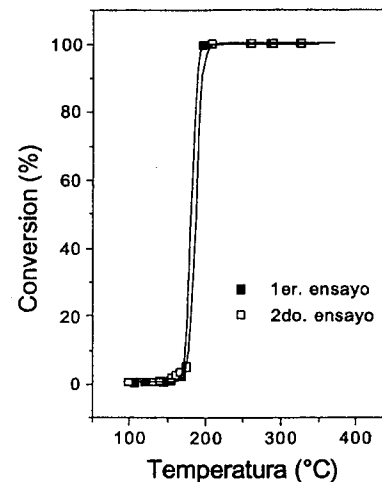


Figura 3. Combustión de propileno sobre catalizador B

reacción comienza a temperaturas menores comparando con la oxidación de propano. Sobre la muestra B la reacción comienza a una temperatura entre 170-180 °C y rápidamente se alcanzan conversiones cercanas al 100% a temperaturas de 210-220 °C. En el caso de la muestra B-S1, la reacción comienza aproximadamente a 240 °C y se obtiene conversión total a 280 °C.

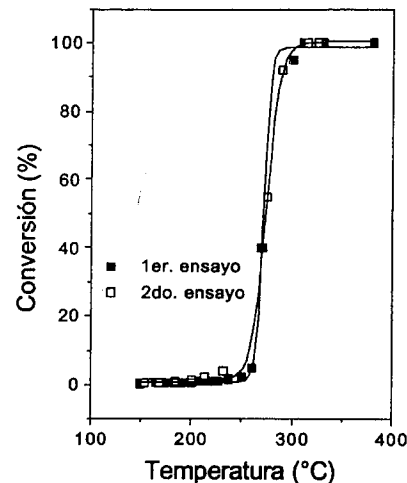


Figura 4. Combustión de propileno sobre catalizador B-S1

En la combustión de propano, la temperatura a la cual la conversión es de 50% (T^{50}) es aproximadamente 350 °C, tanto para el catalizador A como para el catalizador A-S3. En la combustión de propileno, los valores de T^{50} son 190 °C y 270 °C sobre los catalizadores B y B-S1, respectivamente. Es decir, sobre ambos catalizadores, el valor de T^{50} en la combustión de propileno resulta menor que en la de propano.

En las Figs. 1 a 4 también se graficaron los resultados de dos curvas X vs T consecutivas. Se observa que en todos los casos las dos curvas fueron prácticamente coincidentes, lo cual sugiere que no se verifican fenómenos de activación. El desplazamiento de las curvas hacia temperaturas menores al efectuar dos ensayos catalíticos consecutivos es típica de la activación in-situ del catalizador, y se ha verificado en la combustión de otros hidrocarburos, tales como benceno y ciclopentano (12, 13).

2. Estudios cinéticos

Las oxidaciones de propano y propileno también se realizaron a temperatura constante, entre 240 y 280 °C (propano) y 190 y 220 °C (propileno). En todos los casos la conversión fue menor de 10%. La Fig. 5 muestra como ejemplo las curvas X vs tiempo obtenidas sobre los catalizadores B y B-S1 para la combustión de propileno.

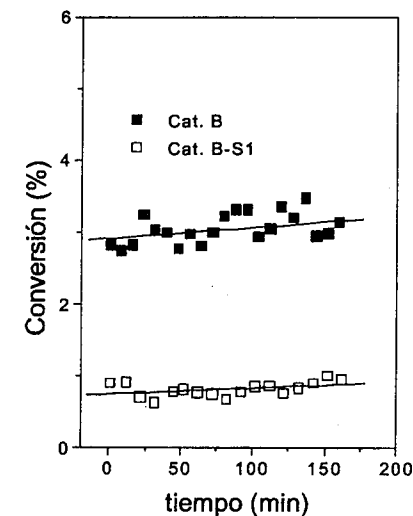


Figura 5. Conversión de propileno vs tiempo, cat. B y B-S1

Se efectuaron experiencias cinéticas con el objeto de determinar los órdenes de reacción en el oxígeno y en el hidrocarburo. Los órdenes de reacción se determinaron

considerando una ley de potencia para la velocidad de reacción inicial r_0 :

$$r_0 = k (P_{HC}^0)^\alpha (P_{O_2}^0)^\beta \quad (1)$$

donde $P_{O_2}^0$ y P_{HC}^0 son las presiones parciales de oxígeno y del hidrocarburo, respectivamente, en la alimentación. En la combustión de propano las condiciones de trabajo fueron: $T = 260^\circ\text{C}$, la presión parcial de oxígeno fue entre 0,048 y 0,21 atm, y la presión parcial de propano se mantuvo constante e igual a 0,0125 atm. El efecto de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de reacción en un catalizador disperso (A) y un catalizador sinterizado A-S1 se muestra en la Figura 6.

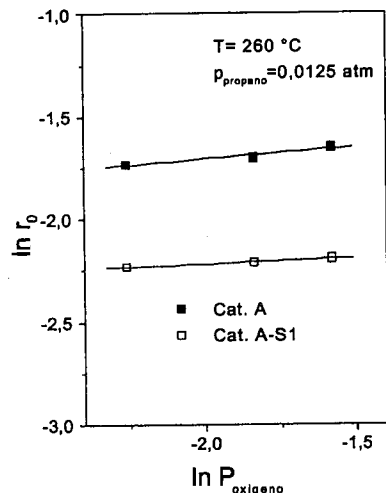


Figura 6. Combustión de propano. Orden de reacción en O_2 .

La velocidad de reacción se mantiene constante a medida que aumenta la concentración de oxígeno, indicando que en las condiciones experimentales utilizadas el orden en O_2 es aproximadamente 0, probablemente debido a un alto cubrimiento en oxígeno de la superficie metálica.

En la Figura 7 se observa el efecto de la concentración de propano sobre la velocidad de reacción. En estas experiencias se trabajó a presión parcial de oxígeno constante e igual a 0,104 atm y la presión parcial de propano varió entre 0,0125 y 0,160 atm. Tanto para el catalizador disperso como para las muestras sinterizadas se observa que el orden en propano es aproximadamente uno. Estos resultados indicarían que el propano está débilmente adsorbido sobre la superficie del catalizador o que reacciona desde la fase gas (14). Por lo tanto aun hay sitios disponibles para la combustión de propano cuando la superficie está cubierta de oxígeno.

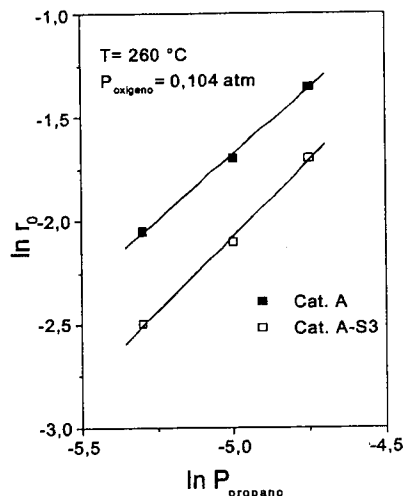


Figura 7. Combustión de propano. Orden de reacción C_3H_8

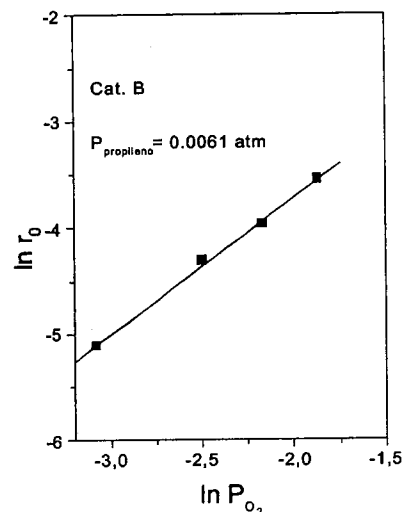


Figura 8. Combustión de propileno. Orden de reacción en O_2 .

En la Fig. 8 y 9 se puede observar el efecto de la presión parcial de oxígeno y la presión parcial de propileno, respectivamente, en la reacción de combustión de propileno para el catalizador B. Cualitativamente, se obtuvieron similares gráficas sobre catalizadores

sinterizados (resultados no mostrados aquí). Las experiencias para determinar el orden en oxígeno se

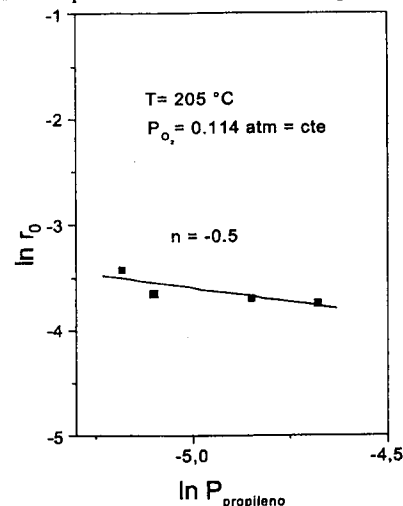


Figura 9. Orden de reacción en propileno, Catalizador B

realizaron a presiones parciales de oxígeno entre 0,046 y 0,154 atm mientras que la presión parcial de propileno se mantuvo constante e igual a 0,0056 atm. Para determinar el orden en propileno la presión parcial de oxígeno se mantuvo constante e igual a 0,114 atm mientras que la presión parcial de propileno varió entre 0,0056 y 0,0092 atm.

De las Figs. 8 y 9 se observa que:

1- a medida que aumenta la concentración de oxígeno, la velocidad de reacción aumenta, encontrándose un orden igual a 1 (Fig. 8)

2- a medida que aumenta la concentración de propileno la velocidad de reacción disminuye, lo cual coincide con lo observado para la oxidación de propileno sobre catalizadores de Pd (15). El orden en propileno determinado fue de -0.5 . Iguales órdenes de reacción en O_2 y propileno se encontraron en las experiencias utilizando el catalizador BS3 (resultados no mostrados aquí).

Las diferentes expresiones cinéticas determinadas para las combustiones de propano y propileno sobre Pt indican que el mecanismo de oxidación depende del reactivo usado. En la combustión de propileno la superficie estaría predominantemente cubierta con propileno o especies derivadas del C_3H_6 . El doble enlace del C_3H_6 puede interactuar y/o reaccionar fuertemente con el Pt superficial dando un alto cubrimiento de especies C_3H_6 . La competencia con el oxígeno por los sitios activos de Pt metálico explicaría el efecto inhibitorio observado al

aumentar la presión parcial de propileno en la mezcla reaccionante (16).

En el caso del propano, un hidrocarburo saturado, debe romperse un enlace GH para que pueda quimisorberse sobre el Pt. El orden de reacción en propano se ha encontrado que es casi 1, lo cual sugiere que la etapa determinante es la adsorción disociativa del C_3H_8 desde la fase gas sobre el Pt superficial y las especies propilo adsorbidas reaccionan rápidamente (17).

La actividad intrínseca, TOF (s^{-1}), se calculó a partir de los valores de conversión inicial obtenidos de las curvas X en función del tiempo. Los valores de TOF fueron calculados a 260°C para la combustión de propano y a 205°C para la combustión de propileno. En la Tabla 2 se muestran los valores de la actividad intrínseca del Pt en función de la dispersión metálica para las series A y B, respectivamente. En ambas reacciones se observa que no hay variación significativa del TOF con el tamaño del cristalito de Pt, lo cual estaría indicando que ambas reacciones son poco sensibles a la estructura

Tabla 2. Actividad intrínseca del Pt

Muestra	Dispersión(%)	TOF (s^{-1}) ^a	TOF (s^{-1}) ^b
A	53	0,023	
A-S1	42	0,025	
A-S2	22	0,021	
A-S3	19	0,031	
B	68		0,027
B-S1	41		0,025
B-S2	27		0,025
B-S3	20		0,022

^a combustión de propano, $T=260^\circ\text{C}$
^b combustión de propileno, $T=205^\circ\text{C}$

Los valores de ln TOF se graficaron en función de $1/T$ para determinar las energías aparentes de activación (E_a) y los factores preexponenciales A vía una función tipo Arrhenius.

En la combustión de propano la E_a aparente para un catalizador disperso (A) y uno sinterizado (A-S3) se encuentra entre 16 ± 2 Kcal/mol. Estos valores resultan ligeramente inferiores a los determinados en combustión de CH_4 (13).

En la combustión de propileno la E_a determinada para el catalizador disperso (B) y los catalizadores sinterizados (B-S1, B-S2 y B-S3) resultó ser de 12 ± 1 Kcal/mol.

Conclusiones

La reacción de combustión de propano y propileno sobre catalizadores de Pt/Al_2O_3 procede a través de diferentes mecanismos de reacción. Los estudios cinéticos en combustión de propano son consistentes con un mecanismo cuya etapa determinante de la velocidad de reacción es la abstracción de un átomo de H de la molécula de propano para formar especies tipo propilo mientras que el oxígeno adsorbido sobre el Pt puede

promover la reacción así como la ruptura de los enlaces C-C.

En la combustión de propileno el reactivo está fuertemente adsorbido al metal a través de enlaces π y compete con el oxígeno los mismos sitios de Pt metálico, siendo limitante la etapa consecutiva de reacción superficial.

La combustión de propano y la combustión de propileno sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ resultan ser reacciones insensibles a la estructura.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral por el apoyo económico a través del proyecto CAI+D 023-155 y al CONICET.

Referencias

1. J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 2165.
2. K.T. Chuang, S. Cheng and S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 2466.
3. J. Hernia and S. Vigneron, *Catal. Today*, **1993**, 17, 349.
4. R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young and R.G. Lee, *J. Catal.*, **1990**, 122, 280.
5. F.H. Ribeiro, M. Chow and R.A. Dalla Beta, *J. Catal.*, **1994**, 146, 277.
6. K. Otto, *Langmuir*, **1989**, 5, 1364.

7. P. Briot, A. Auroux, D. Jones and M. Primet, *Appl. Catal.*, **1990**, 59, 141.
8. M. Kobayashi, T. Kanno, A. Konishi and H. Takeda, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1988**, 37, 89.
9. V. Labalme, E. Garbowsky, N. Ghilhaume and M. Primet, *Appl. Catal. A*, **1996**, 138, 93.
10. R.F. Hicks, R.G. Lee, W.J. Han and A.B. Kooh, in R.K. Graselli, W. Sleight (Eds.), *Structure-activity and selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 127.
11. T.F. Garetto and C.R. Apestequia, *Catalysis Today*, **2000**, 62, 189.
12. T.F. Garetto and C.R. Apestequia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 575.
13. T.F. Garetto and C.R. Apestequia, *Appl. Catal. B*, en prensa.
14. R. Burch and T.C. Wating, *Catal. Lett.* **1997**, 43, 19.
15. T. Maillet, C. Solleau, J. Barbier Jr and D. Duprez, *Appl. Catal. B*, **1997**, 14, 85.
16. A.A. Barresi, G. Baldi, *Chem. Eng. Science*, **1992**, 47, 1943.
17. R. Burch and T.C. Wating, *J. Catal.*, **1997**, 169, 45.

ÍNDICE DE AUTORES

A			
Abras, A.	466		
Abreu, C.M.	1132*		
Adúriz, H.R.	545		
Alvarez, A.M.	758		
Alvarez, H.M.	359		
Alves, O.L.	176		
Amadeo, N.	566		
Andrade, H.M.C.	592	905	
Antunes, O.A.C.	154	319	332
	359	1061	1116
Anunziata, O.A.	832	961	967
Aouine, M.	56		
Apestequia, C.R.	182	507	554
Appel, L.G.	204	258	437
	622	633	724
Aranda, D.A.G.	134	154	228
	319	408	449
	793	1061	1084
	1116	1124	
Araújo, A.S.	1000		
Araújo, E.C.C.	34		
Assaf, E.M.	689		
Assaf, J.M.	62	689	
Assis, M. das D.	124		
Augusto, C.C.C.	443		
Autino, J.C.	100		
Ayude, A.	276		
Azzellini, G.C.	871		
B			
Baggini, L.P.	97		
Baibich, I.M.	551		
Baldanza, M.A.S.	232	770	
Barbosa, C.M.B. de M.	934		
Barbosa, F.A.	821		
Barbosa, L.V.	809	850	
Barendregt, R.	657		
Barieri, L.G.	838		
Baronetti, G.	402		
Barros, H.J.V.	338		
Bastiani, R.	736		
Bastos, F. dos S.	855		
Batista, A.A.	313		
Batista, M.S.	222	1017	
Baugis, G.L.	916		
Bayón, J.C.	338		
Becerra, A.M.	129		
Belelli, P.G.	1176		
Beltramone, A.R.	967		
Beltrão Neto, B.D.	486		
Bengoa, J.F.	758		
Bentes Jr, A.M.P.			
Bentes Jr, A.M.P.	736		
Bernardi Jr., J.L.	861		
Bhering, D.L.	1006		
Bianchini, D.	1187		
Bidart, A.M.F.	877		
Bittencourt, C.L. da R.	695		844
Bittencourt, C.P.	984		
Bittencourt, R.C.P.	844		984
Bizzo, H.R.	332		359
Blanco, M.N.	100		148
Boaventura, J.S.	610		1165
Bogado, A.L.	313		
Borges, A.P.S.	877		
Borges, C.P.	74		
Borges, L.E.P.	106		210
Bosch, P.	628		
Botto, I.L.	118		899
Boveri, M.	402		
Braga, C.F.	343		
Brandão, S.T.	1165		
Brasil, M.C.	291		
Britto, J.M.	799		
Brun, M.	216		
Bueno, J.M.C.	34	496	507
	571	667	815
	1072		
Buffon, R.	86	297	657
Bulbulian, S.	628		
Bussi, J.	51	1120	
C			
Cabello, C.I.	118	899	
Cáceres, C.V.	100	148	
Cagnoli, M.V.	758		
Caliman, E.	144		
Câmara, L.D.T.	793		
Camorim, V.L.D.L.	922		
Campani, A.D.	1254		
Campos, F.C.	871		
Canafoglia, M.E.	899		
Carabineiro, S.A.	45		
Cardoso, D.	753	838	1041
	1046	1052	
Cardoso, M.J.B.	645		
Carneiro, J.W. de M.	154	1061	1116
	1124		
Carreño, N.L.V.	471		
Carvalho, N.M.F.	359		
Carvalho, R.M.	1202		
Casagrande, A.C.A.	1227		

Casagrande Jr., O.L.	1148	1154	1227	de Jesus, D.S.	414				
	1233	1239	1244	de la Piscina, P.R.	432	539			
	1249	1258		de Lecea, C.S.-M.	40				
Casella, M.L.	391	545		D'Elia, E.	332				
Castiglioni, J.R.	168			Delichere, P.	216				
Castro-Luna, A.E.	129			de Lima Filho, N.M.	343				
Casuscelli, S.G.	148	576		de Lima, O.A.	855				
Caumo, L.	809	850		Dellacassa, E.	51				
Cavalcanti, L.F.N.	243			de Mattos, P.B.	164				
Cesar, D.V.	482			de Mello, L.F.	216	232			
Cobo, A.J.G.	513			de Melo, R.A.A.	1017				
Constantino, A.M.	154			de Menezes, S.M.C.	916	1011			
Conz, V.	809	850		de Miguel, S.R.	40				
Corma, A.	01			de Oliveira, A.S.	799				
Corrêa, R.J.	776	1056		de Oliveira, B.N.	651				
Costa, A. de F.	827			de Oliveira, C. da S.B.	1061				
Costa, J.L.R.	580			de Oliveira, E.R.	529				
Coutinho, E.B.	74			de Oliveira, K.C.B.	302				
Crivello, M.	148			de Oliveira, M.L.	683				
Crivello, M.E.	576			de Oliveira, P.G.P.	56	172	604		
Cunha, D. dos S.	486			de Oliveira, W.	916				
				de Resende, N.S.	164	748	1078		
D				Descotes, G.	343				
Da Costa, S.R.R.	995			de Sousa, A.P.G.	673				
da Cruz, G.M.	476	486	491	de Souza, A.T.C.P.	144				
da Cunha, F.V.	1193			de Souza, A.O.	176				
Dalchiele, A.	1120			de Souza, K.R.	645				
Dallago, R.M.	551			de Souza, M.O.	809	850			
Dallmann, K.	297			de Souza, M.P.	144				
D'Amato, M.A.	426			de Souza, P.R.N.	154	1061	1124		
Damiani, D.	23	198	535	de Souza, R.F.	349	373	382		
	1176				809	850	1148		
Damyanova, S.	34				1154	1160	1212		
da Rosa, R.G.	323				1233	1244	1249		
da Silva, A.C.	302			de Vargas, S.P.	502				
da Silva, A.D.	332			Dias, J.A.	144				
da Silva, C.C.	934			Dias, J.A.C.	62				
da Silva, C.M.	154	1116		Dias, S.C.L.	951				
da Silva, J.M.	491			Di Cosimo, I.	182				
da Silva, J.W.	513			Dieguez, L.C.	651	882	1181		
da Silva, K.A.	80			Dockal, E.R.	805				
da Silva, L.P.	1254			Domingues, S.M.	799				
da Silva, M.A.P.	252	911	1011	dos Santos, A.C.B.	821				
da Silva M.F.S.	188			dos Santos, E.N.	302	338			
da Silva, M.I.P.	821			dos Santos, J.H.Z.	23	1187	1193		
da Silva, M.J.	327				1216	1244	1254		
da Silva, P.R.N.	683			Dos Santos, L.	182				
da Silva, V.T.	639			dos Santos, L.T.	989				
Daturi, M.	633			dos Santos, M.C.	385				
David, J.M.	799			Dullius, J.E. de L.	373				
de Abreu, C.A.M.	343	934		Dupont, J.	285	363	373		
de Almeida, R.M.	706				382	1216			
de Araújo, G.C.	414	580	695	Duran, R.M.	667				
de Castro, F.R.	916			Durão, M.C.	258				
de Farias, A.M.D.	56	172		Dutra, M.R.A.	701				
de Jesus, C.P.	701								

E				Eberhardt, A.M.	198				
				Egues, S.	748				
				Egusquiza, M.G.	118				
				Eimer, G.A.	961				
				Eon, J.-G.	56	742			
F				Fabris, J.D.	598	956			
				Farias, A.M.D.					
				Faro Jr., A.C.	443	645			
				Fassina, V.	368	1212			
				Fenoglio, R.	276				
				Fernandes, F.B.	45				
				Fernandes, L.D.	855	928			
				Fernandes, M.	718				
				Fernandes, R.M.	1138				
				Fernández, J.D.	148	576			
				Ferreira, M.L.	23	1176			
				Ferreira, R.S.G.	604				
				Ferretti, O.A.	391	545			
				Fetter, G.	628				
				Fierro, J.L.G.	391				
				Fígoli, N.S.	420				
				Figueiredo, J.L.	91				
				Figueiredo, R.T.	432				
				Foca, C.M.	338				
				Foletto, E.L.	1090				
				Fonseca, D.L.	718				
				Fonseca, I.F.	45				
				Fornés, V.	01				
				Forté, M. de C.	1187	1193			
				Fraga, M.A.	91	204	437		
				Franceschini, F.C.	1199				
				Franco Jr., M.R.	1067				
				Furlan, L.G.	1239				
G				Gagnaire, J.	343				
				Gallegos, N.G.	758				
				Gamallo, O.D.	995				
				Garcia, C.A.	861				
				García, M.F.	168				
				Garetto, T.F.	554				
				Garrido, F.S.	742				
				Gaspar, A.B.	651	1181			
				Gemal, A.	319				
				Gerbase, A.E.	291	355			
				Gheno, S.M.	815				
				Gigola, C.	194	198	247		
					535	551			
				Gil, M.P.	1239				
				Gil, R.A.S.	882	1035			
				Gilbert, W.R.	1104	1110			
				Giotto, M.V.	838				
				Giudici, R.	1094				
				Gomes, C.V.	491				
				Gomes, E.L.	1046				
				Gomes Jr, M.	319				
				Gomes Jr., W.A.	905				
				Gonçalves, J.A.	280				
				Gonzalez, J.F.	276				
				Gonçalves, R.G.	989				
				Gonzaga, A.R.E.	905				
				Gonzalez, W. de A.	56	172			
				González, M.G.	502				
				Gorte, R.J.	867				
				Grau, J.M.	420	560			
				Greca, M.C.	204				
				Gregório, J.R.	291	355			
				Guarino, A.W.S.	882				
				Guimarães, M.J.O.C.	264				
				Guimarães, C.A.	385				
				Gusevskaya, E.V.	80	280	302		
					327	338			
H				Haag, M.C.	1216				
				Hackbart, M.E. dos S.	861				
				Haure, P.	276				
				Henriques, C.A.	706	736	781		
					978				
				Herrero, E.R.	148	576			
				Herrmann, J.-M.	56	622			
				Hofmann, P.	307				
				Homs, N.	432	539			
				Hori, C.E.	519				
				Hsu, C.C.L.	730				
I				Iamamoto, Y.	97				
				Irigoyen, B	566				
				Izário Filho, H.J.	491				
J				Jahn, S.L.	888				
				Jin, J.	1143				
				Jordão, E.	91	112	455		
					466				
				Jordão, M.H.	753				
				Julieta Vilella, I.M.					
				Junges, F.	1244				
				Júnior, W.G. da S.	1067				
				Junqueira, I.S.	701				
K				Kobayashi, F.K.	753				
				Kozhevnikov, I.V.	80				
				Kress, J.	1170				

Kunrath, F.A.	1148	1249	1258	Marques, C.M.P.	34	496	667
Kunz, A.	238				815		
L				Marques, M. de F.V.	1221		
Laborde, M.	402			Marques, V.G.	639		
Lachter, E.	877	1138		Martim, E.	1098		
Lago, R.M.	243	598	673	Martinelli, L.	323		
	956			Martinelli, M.	291		
Lam, Y.L.	827	844	867	Martins, B.B.B.	228		
	984	989	1023	Martins, J.I.P.	91		
	1104			Martins, L.	270		
Lando, V.R.	363			Martins, P.R.	97		
Larentis, A.L.	1078			Martins, R.L.	408	524	770
Larrondo, S.	566			Marzioletti, T.G.	535		
Leão, M.M.D.	243			Massa, P.	276		
Lede, E.	832			Matos, J.M.E.	1207		
Legracie, F.B.	1098			Matranga, M.	566		
Leite, E.R.	471			Mattos, L.V.	529	787	
Leite, M.A.B.	742			Mauler, R.S.	1148	1154	1160
Lelis, M. de F.F.	598				1212	1233	1258
Leme, D.F.	1052			Mauler, R. dos S.	1244		
Lhul, R.	1199			Medeiros, P.R.S.	258	724	
Lick, D.	899			Mendes, A.N.F.	291		
Liegel, R.M.	871			Mendes, F.M.T.	616	809	850
Lima, M.T.	770			Mendes, M.J.	91	466	
Lima Neto, B.S.	1202	1207		Mendonça, M.A.	1094		
Linares-Solano, A.	40			Meneghetti, M.R.	307		
Liu, B.	08			Meneghetti, S.M.P.	1170		
Llorca, J.	539			Miglioli, C.A.	639		
Loh, W.	297			Migliore, R.	551		
Lombardo, E.A.	397			Milt, V.G.	397		
Longo, E.	471			Miotto, D.M.M.	893		
Lopes, D.E.B.	1221			Miro, E.	832		
López, A.	51	1120		Moczydlower, P.	1029		
López, C.M.	13			Mohallem, M.D.S.	673		
Lopez, J.R.	832			Moitinho, M.S.P.	519		
Lorenzo, D.	51			Mol, J.C.	657		
Loridant, S.	56			Monteiro, A.L.	285	363	368
Lovón-Quintana, J.J.	68				1212		
Luis, J.P.H.	476			Monteiro, J.L.F.	706	736	781
Lutz, P.	1170				787	972	978
					1029	1035	
M				Monteiro, M.S.	154	1116	
Maier, W.F.	1263			Moraes, C.	995		
Machado, F.J.	13			Moreira, C.R.	586		
Machado, N.R.C.F.	678	861	893	Moreno, E.L.	1035		
Macedo, J.L.	951			Morgado Jr, E.	718		
Maluf, S.S.	689			Mota, C.J.A.	359	776	877
Marchetti, S.G.	580	758			1006	1056	
Marchi, A.J.	507			Mota, F.F.	1154	1233	1258
Marcico, P.	1244			Moure, G.T.	827		
Marcilio, N.R.	1072			Mussel, W.M.	598		
Marin, F.L.M.	455						
Mariño, F.	402			N			
Marochio, I.J.	657			Najjar, R.	349		
Marques, A.P.A.	805			Nascimento, S.F.	519		
				Natal, A.M.D.	815		

Nele, M.	592			Polato, C.M.S.	781	978	
Neyertz, C.	247			Pontes, L.A.M.	1000		
Nobre, P.S.S.	158	188	580	Porto, L.M.	1090		
	610	695	730	Portugal Jr., U.L.	34	888	
Noda, L.K.	712			Pos, W.H.	243		
Nogueira, L.	877			Probst, L.F.D.	140	471	712
Noronha, F.B.	106	210	216		1090		
	222	232	258	Puzer, L.	319		
	529	604	616				
	787			Q			
Nova, G.D.	228	1116		Queneau, Y.	343		
				Quincoces, C.E.	502		
O				Quini, J.G.	916		
Oliveira, A.C.	158						
Oliveira, L.C.A.	956			R			
Orio, O.A.	576			Raiol, G.M.O.	112		
Oumi, Y.	1143			Rajagopal, K.	793		
				Ramirez-Solis, A.	1006		
P				Ramminger, C.	368	1212	
Paredes, S.P.	628			Ramos, A.L.D.	134	228	1124
Parera, J.M.	420	560		Ramos, A.M.	45		
Pastore, H. de O.	838	1029	1035	Rangel, M. do C.	158	176	188
Passos, F.B.	529	911	939		414	420	580
	945	1061			610	695	730
Patitucci, M.L.	332				799		
Peguín, R.P.S.	270			Requejo, F.	832		
Peirotti, E.M.	426			Resasco, D.	832		
Peixoto, D.P.B.	1011			Reyes, P.	799		
Peixoto, F.S.	610			Ribeiro, F.H.	07		
Penteado, J.C.P.	461			Ribeiro, R.A.R.	1124		
Peralta-Zamora, P.	1128			Riguetto, B.A.	496		
Pereira, C.C.M.	1138			Rincón, E.R.	554		
Pereira, E.B.	539	742		Rios, R.V.R.A.	598		
Pereira, J.F.R.	1132			Rios, R.V.A.	956		
Pereira, M.M.	359	539	586	Rios, S.P. de O.	1041	1052	
	742	989	1023	Rizzo, R.C.P.	678		
Pereira, R.	1041			Robles-Dutenhefner, P.A.	80		
Peréz, C.A.	106	210	616	Rocha, E.M. de A.	1254		
	736			Rodrigues, A.C.C.	972		
Pérez, C.A.C.	164	482		Rodrigues, E.L.	507	571	
Pérez, C.F.	148	576		Rodrigues, J.A.J.	476		
Pérez, C.N.	706			Rodrigues, M.B.	238	1128	
Perez-Lopez, O.W.	1072			Roma, M.N.S.C.	491		
Piccin, E.	385			Romanelli, G.P.	100		
Pieck, C.L.	420	426		Rominger, F.	307		
Pierella, L.B.	832	961	967	Roncolatto, R.E.	827		
Pimenta, R.D.	867	989	1104	Rosa, I.L.V.	805	871	
Pinheiro, M.F.	1160			Rosas, D. de O.	867		
Pinto, J.C.	1078			Rudler, H.	301		
Pinto, J.C. da C. S.	1116						
Pinto, M. de F.C.	106	210		S			
Pinto, R.R.C.	264			Saavedra, A.	827		
Pires, M.L.	355			Sacco, H.C.	97		
Pizzio, L.R.	100	148		Sala, O.	712		
Poço, J.G.R.	1094			Sales, F.G.	1132		
Ponzi, E.	899						

Sales, L.S.	661		
Salgado, A.L.S.M.	939	945	
Salim, V.	74		
Salim, V.M.M.	164	432	482
	1078		
Sampaio, C.M.S.	264		
Sano, T.	1143	1187	
Santori, G.F.	545		
Santos, A.da S.	827		
Santos, A.C.S.F.	34		
Santos, L.P.S.	471		
Santos, L.T.	539	742	
Santos, M.C.S.	420		
Sapag, K.	956		
Sartori, L.	888		
Scelza, O.A.	40		
Schmal, M.	134	216	232
	252	408	449
	482	524	586
	616	748	770
	844	911	939
	945	984	989
	1084		
Schuchardt, U.	86		
Schalamuk, I.B.	899		
Sequeira, M.	168		
Sica, A.M.	194		
Siddiqui, H.R.M.	80		
Silva A.M.	466		
Silva, F.R.C.	1132		
Silva, M.A.	838		
Silva, M.L.	1000		
Silva, V.T.	524		
Silva, S.M.	377		
Silveira, P.B.	363		
Simplicio, L.M.T.	1165		
Siri, G.J.	391	545	
Soares, E.T.	888		
Soares, R.	519	815	
Soares, R.R.	701	1067	
Soga, K.	1143		
Sottoriva, P.	238	1128	
Sousa-Aguiar, E.F.	764	922	934
Sousa, E.M.B.	661		
Souza, C.	989		
Souza, C.D.R.	1000		
Souza, H.P.	1023		
Souza, M. de M.V.M	408	449	1084
Souza, M.O.G.	695		
Spinacé, E.V.	461		
Spitzer, M.	297		
Stedile, F.C.	1187	1216	1254
Stumbo, A.M.	821		
Suarez, P.A.Z.	382		

T

Tabak, D.	1138		
Teixeira, S.	86		
Teranishi, T.	1187		
Terano, M.	08		
Thomas, H.J.	118	148	
Tiburtius, E.R.L.	1128		
Timbal, P.	51		
Tonetto, G.M.	198		
Torres, G.	182		
Tsao, M.	349		
Trigueiro, F.E.	764	922	
Trota Filho, J.	928		
Tsubaki, S.	1143		

U

Ulla, M.A.	397		
Urtel, H.	307		
Umpierre, A.P.	382		
Uozumi, T.	1143	1187	
Urquieta-Gozález, E.	222	270	
Urquieta-Gozález, E.A.	1017		

V

Valdez, R.H.	319		
Valença, G.P.	68	1098	
Valentini, A.	140	158	188
	471	730	799
	1090		

Valle, M.L.M.	264		
Vayá, V.I.C.	23		
Vaz, J.M.	461		
Vázquez, M.	1120		
Vázquez, P.G.	100	148	
Vera, C.R.	426		
Vilas Bôas, A.T.	154	1116	
Vilella, I.M.J.	40		
Villain, F.	437	622	
Vinhado, F.S.	97		
Vital, J.S.	45		
Voigt, R.	307		
Volpe, M.A.	247		
Volta, J.-C.	29	56	

Y

Yeramián, A.A.	758		
Yori, J.C.	426	560	
Yoshida, V.P.	124		

Z

Zamora, P.P.	238		
Zim, D.	285		
Zonno, I.V.	706		
Zotin, F.M.Z.	764	922	
Zotin, J.L.	443	718	