

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Ana Paula Guimarães de Sousa

**Preparação, Caracterização e Aplicação de Aerogéis e Xerogéis,
de Paládio, Platina e Rutênio-Estanho Dispersos em Sílica, como
Catalisadores em Reações de Interesse Ambiental**

Belo Horizonte
2003

UFMG/ICEx/DQ.510

T.187

Ana Paula Guimarães de Sousa

**Preparação, Caracterização e Aplicação de Aerogéis e Xerogéis,
de Paládio, Platina e Rutênio-Estanho Dispersos em Sílica, como
Catalisadores em Reações de Interesse Ambiental**

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas
da Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em
Ciências - Química.

Belo Horizonte

2003

S725p Sousa, Ana Paula Guimarães de
2003 Preparação, caracterização e aplicação de aerogéis e
T xerogéis, de paládio, platina e rutênio-estanho
dispersos em sílica, como catalisadores em reações de
interesse ambiental [manuscrito] / Ana Paula Guimarães
de Sousa. 2003.

210 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallen.
Coorientador: Rochel Montero Lago.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Sílica - Teses 3.
Catálise - Teses 4. Química ambiental - Teses 5.
Catalisadores - Teses I. Mohallen, Nelcy Della
Santina, Orientadora II. Lago, Rochel Montero,
Coorientador III. Título.

CDU 043




CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
 31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
 TEL.: 031 - 3499-5732
 FAX: 031 - 3499-5700
 E-MAIL: pgquimic@apolo.qui.ufmg.br

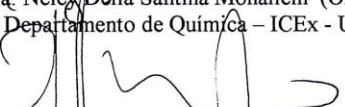
UFMG

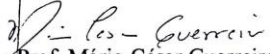
**“Preparação, Caracterização e Aplicação de Aerógeis e Xerógeis, de
 Paládio, Platina e Rutênio-Estanho Dispersos em Sílica, como
 Catalisadores em Reações de Interesse Ambiental”**

Ana Paula Guimarães de Souza


Tese aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



 Profa. Nelcy Della Santina Mohallem (Orientadora)
 Departamento de Química - ICEX - UFMG


 Prof. Rochel Montero Lago (Co-orientador)
 Departamento de Química - ICEX - UFMG


 Prof. Mário César Guerreiro
 Departamento de Química - UFLA


 Dra. Edésia Martins Barros de Sousa
 CDTN/CNEN


 Prof. Wellington Ferreira de Magalhães
 Departamento de Química - ICEX - UFMG


 Profa. Arilza de Oliveira Porto
 Departamento de Química - ICEX - UFMG

Belo Horizonte, 31 de março de 2003

**Esta tese foi realizada sob a orientação da Prof^a. Dra. Nelcy Della
Santina Mohallen e co-orientada pelo
Prof. Dr. Rochel Montero Lago**

Dedico esta tese aos meus pais, os quais nunca mediram esforços para que nada faltasse a suas filhas. Sou grata por todo o incentivo, apoio e compreensão que sempre tiveram.

Muito Obrigada.

Agradecimentos Especiais

À Prof^a Nelcy Della Santina Mohallen, pela oportunidade de realização deste trabalho, por todo o aprendizado adquirido, apoio e, sua sempre disponibilidade em ajudar.

Ao Prof. Rochel Montero Lago, orientador exigente e amigo, crítico incansável e dedicado que me fez acreditar na minha própria capacidade, desafiando-me e encorajando-me com seus valiosos conselhos e orientação.

Ao Ricardo, meu marido, que durante todo este tempo acompanhou minha luta e minhas vitórias. Obrigada pela paciência, compreensão e, principalmente, por toda ajuda.

À Luciana, minha irmã, pelo companheirismo, união e toda beleza de vivermos juntas.

Aos amigos do laboratório, Ana Cláudia, Regina, Luís Cláuzio, Luiz Carlos, Maurício, Rachel, Flávia, Jamerson, Charles, Cristina, Zumba, Gilmara, Grazielle, Rodrigo, Prof^a. Maria Helena, aos agregados, Luiz Cláudio (Bitoca), Jonas e Adailton e ao “chefe” Wellerson, pelas discussões enriquecedoras e pela amizade.

Ao Pesquisador José Domingos Ardisson, CDTN, pelas análises por Espectroscopia Mössbauer.

Ao Prof. José Valadão, CETEC, pelas análises de Porosimetria de Mercúrio.

Prof. José Maria C. Bueno e doutorando, Benecildo Riguetto, Departamento de Engenharia Química da UFSCAR, pelas análises DRIFTS.

Funcionários, professores e alunos do Departamento de Química da UFMG.

À todos que colaboraram de alguma maneira na realização deste trabalho.

FAPEMIG, CNPq, CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho consiste na síntese e caracterização de aerogéis e xerogéis preparados pelo método sol-gel e sua utilização como catalisadores em reações de interesse ambiental.

Utilizar catalisadores preparados pelo método sol-gel possui a vantagem de se controlar as propriedades texturais tais como, área superficial, distribuição de poros, tamanho de partícula e propriedades químicas. Estes materiais têm sido estudados em reações, tais como reações de oxidação parcial, epoxidação, nitroxidação, aminação, hidrogenações, hidrogenólises, dentre outras.

Neste trabalho foram preparados 8 séries de catalisadores: xerogéis e aerogéis da matriz SiO_2 pura e dos compósitos Pd/SiO_2 e Pt/SiO_2 , todos tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C. Os catalisadores (xerogéis) RuSn suportados em sílica foram obtidos dopando-se a matriz de sílica com o complexo precursor $\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{SnCl}_3$ e a partir da co-impregnação com RuCl_3 e SnCl_2 , variando-se os teores dos sais.

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, para identificação das fases presentes. A determinação da área superficial específica e da porosidade dos compósitos foram obtidas pela técnica BET. Foram realizadas análises térmicas (DTA/TG), absorção atômica para identificação do teor de Pd e Pt e análises de RTP (Redução à Temperatura Programada). Foram feitas, também, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microsonda eletrônica (WDS). Além destas técnicas, os xerogéis RuSn/SiO_2 foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS) e espectroscopia Mössbauer para ^{119}Sn .

As reações catalíticas se concentraram, principalmente, na hidrogenodescloração de CCl_4 em fase gasosa e clorobenzeno em fase líquida, oxidação do clorobenzeno e hidrogenação do 1,5-ciclo-octadieno, ambas em fase gasosa. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massas.

Abstract

Aerogels and Xerogels were synthesized by sol-gel method, characterized and utilized as catalysts in environmental interest reactions.

This process is unique for the production of catalytic material with specific morphological, textural and chemical properties, allowing the introduction of different catalytic phases dispersed in an inert matrix. Materials obtained by this process were used as catalysts in reactions as partial oxidation, epoxidation, nitrooxidation, amination, hydrogenolysis, etc.

In this work, 8 series of catalysts were prepared: SiO₂ pure matrix aerogels and xerogels and the composites Pd/SiO₂ and Pt/SiO₂. All samples were treated thermally at 300, 500, 700 and 900°C. The catalysts (xerogels) formed by RuSn supported on silica were obtained mixing to the silica matrix a precursor complex RuCp(PPh₃)₂SnCl₃ or salts of RuCl₃ and SnCl₂, changing the salts quantities.

The obtained materials were characterized by:

- X-ray diffraction, for the phase identification;
- Gas adsorption, for determination of the surface specific area and porosity;
- Thermal analysis (DTA/TG);
- Atomic absorption, for the Pd and Pt contents determination;
- Temperature programmed reduction (TPR) analysis;
- Scanning electronic microscopy (SEM) for morphological analyses;
- And electronic microprobe (WDS) for chemical analyses.

The RuSn xerogels were characterized also by DRIFTS and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy.

The catalytic reactions studied were the hydrogendechlorination of CCl₄, in gas phase, and clorobenzene, in liquid and gas phases, clorobenzene oxidation, in gas phase, and 1,5-ciclooctadiene, in liquid phase. The reactions products were analyzed by gas chromatography, ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance and mass spectrometry.

Índice de Figuras

Figura I.1 – Esquema da formação de partículas durante o processo sol-gel	7
Figura I.2 - Representação esquemática das diferenças estruturais entre um aerogel e um xerogel	11
Figura I.3 - (a) Esquema da segregação dos dois metais durante a preparação do catalisador por co-impregnação e (b) a formação de liga durante a preparação do catalisador	17
Figura II.1 - Esquema do equipamento usado para evacuação do solvente sob condições supercríticas	20
Figura II.2 – Esquema da célula DRIFTS	28
Figura II.3 - Esquema da montagem utilizada na realização dos testes Catalíticos	29
Figura II.4 - Esquema da autoclave utilizada na realização das reações de hidrogenação de olefinas	31
Figura II.5 - Montagem utilizada nas reações de hidrogenodescloração de clorobenzeno em fase líquida	32
Figura III.1 - Curvas de (a) DTA/TG e (b) TG/DTG para amostras de xerogel de sílica pura, tratadas a 110 ⁰ C (10°C/min, em N ₂)	35
Figura III.2 - Curvas de (a) DTA/TG e (b) TG/DTG para amostras de aerogel de sílica pura após secagem supercrítica em etanol a 300 ⁰ C (10°C/min, em N ₂)	37
Figura III.3 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para matriz de sílica xerogéis tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c)700°C e (d) 900°C	40
Figura III.4 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para matriz de sílica aerogéis tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c)700°C e (d) 900°C	43
Figura III.5 – Curvas DTA/TG para xerogel de Pd/SiO ₂ tratado a 110°C (10°C/min, em N ₂)	47

- Figura III.6** – Curvas DTA/TG para aerogel de Pd/SiO₂ tratado a 300°C (10°C/min, em N₂) 48
- Figura III.7** – Difratogramas de Raios-X de xerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C 50
- Figura III.8** - Difratogramas de Raios-X de aerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300°C, 500°C, 700°C e 900°C 51
- Figura III.9** - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para xerogéis Pd/SiO₂ tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c)700°C e (d) 900°C 55
- Figura III.10** - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para aerogéis Pd/SiO₂ tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c)700°C e (d) 900°C 58
- Figura III.11** – Análises dos aerogéis de Pd/SiO₂ por MEV (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C 61
- Figura III.12** – Análises dos xerogéis de Pd/SiO₂ por MEV (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C 62
- Figura III.13** – Análise do aerogel de Pd/SiO₂ por elétrons retro-espalhados (amostra tratada a 900°C) 63
- Figura III.14** – Espectro WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy) do aerogel de Pd/SiO₂ tratado a 900°C na (a) região escura e (b) região clara. 64
- Figura III.15** – Perfis de RTP dos aerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500 e 700°C 65
- Figura III.16** – Perfis de RTP dos xerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500 e 700-900°C 67
- Figura III.17** – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença dos xerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C 70
- Figura III.18** – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença dos aerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C 70
- Figura III.19** – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença do xerogel Pd/SiO₂ pré-reduzido com H₂ a 500°C e pré-oxidado com O₂ a 500°C 72

Figura III.20 – Ciclo catalítico para oxidação do clorobenzeno na superfície do Pd ⁰	74
Figura III.21 – Ciclo catalítico para oxidação do clorobenzeno na superfície do PdO	75
Figura III.22 – Atividade dos catalisadores, aerogel e xerogel Pd/SiO ₂ , <i>versus</i> tempo de uso, frente à oxidação catalítica do clorobenzeno a 600°C	76
Figura III.23 – Hidrogenação do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos xerogéis Pd/SiO ₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.	78
Figura III.24 – Hidrogenação do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos aerogéis Pd/SiO ₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C	79
Figura III.25 – Possíveis produtos obtidos nas condições de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno	80
Figura III.26 - Análise cromatográfica dos produtos da hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador Pd/SiO ₂ a 150°C.	82
Figura III.27 – Conversão e Rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos xerogéis de Pd/SiO ₂ (300, 500, 700 e 900°C)	82
Figura III.28 – Conversão e Rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos aerogéis de Pd/SiO ₂ (300, 500, 700 e 900°C)	84
Figura III.29 - Seletividade (Eno/Ano) e os raios médios de poros para os aerogéis e xerogéis tratados em diferentes temperaturas	87
Figura III.30 – Esquema do efeito da variação do tamanho de poros em Pd/SiO ₂ na seletividade na reação de hidrogenação do 1,5-COD	89
Figura III.31 – Análise por cromatografia a gás dos produtos, em diferentes temperaturas, da reação de hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono	91
Figura III.32 - Análise por espectrometria de massas dos sub-produtos (C2) da reação de hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono .	92
Figura III.33 - Conversão de CCl ₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO ₂ tratados a 500, 700 e 900°C	93

Figura III.34 - Conversão de CCl_4 e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO_2 tratados a 500, 700 e 900°C	94
Figura III.35 - Conversão de CCl_4 durante a hidrogenação em presença da matriz SiO_2	96
Figura III.36 – Curvas DTA/TG para xerogel de Pt/SiO_2 a 110°C (10°C/min, em N_2)	99
Figura III.37 – Curvas DTA/TG para aerogel de Pt/SiO_2 a 300°C (10°C/min, em N_2)	100
Figura III.38 – Difractogramas de Raios-X dos xerogéis de Pt/SiO_2 tratados a 300, 500, 700 e 900°C	101
Figura III.39 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel de Pt/SiO_2 (300°C)	107
Figura III.40 – Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para xerogel de Pt/SiO_2 (300°C)	107
Figura III.41 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel de Pt/SiO_2 (500°C)	108
Figura III.42 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para xerogel de Pt/SiO_2 (500°C)	108
Figura III.43 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel de Pt/SiO_2 (700°C)	109
Figura III.44 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para xerogel de Pt/SiO_2 (700°C)	109
Figura III.45 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO_2 (300°C)	110
Figura III.46 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO_2 (300°C)	111
Figura III.47 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO_2 (500°C)	111
Figura III.48 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de	

poros para aerogel de Pt/SiO ₂ (500°C)	112
Figura III.49 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO ₂ (700°C)	112
Figura III.50 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO ₂ (700°C)	113
Figura III.51 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO ₂ (900°C)	113
Figura III.52 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO ₂ (900°C)	114
Figura III.53 – Micrografias dos aerogéis de Pt/SiO ₂ tratados a (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C	115
Figura III.54 – Imagens por elétrons retro-espalhados dos xerogéis de Pt/SiO ₂ tratados a (a) 110°C e (b) 900°C	116
Figura III.55 – Conversão e rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos xerogéis de Pt/SiO ₂ (300 e 900°C)	117
Figura III.56 – Conversão e rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos aerogéis de Pt/SiO ₂ (300 e 900°C)	119
Figura III.57 – Hidrogenodescloração do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos xerogéis Pt/SiO ₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C	121
Figura III.58 – Hidrogenação do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos aerogéis Pt/SiO ₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C	122
Figura III.59 - Conversão de CCl ₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos aerogéis de Pt/SiO ₂ tratados a 500, 700 e 900°C	123
Figura III.60 - Conversão de CCl ₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos xerogéis de Pt/SiO ₂ tratados a 500, 700 e 900°C	124
Figura III.61 – Curvas DTA/TG para o xerogel (Ru1+Sn1)/SiO ₂ (10°C/min em N ₂)	128
Figura III.62 – Curvas DTA/TG para o xerogel (Ru1+Sn1)/SiO ₂ (10°C/min em ar)	129

- Figura III.63** – Curvas DTA/TG para o xerogel RuSnCl (1)/SiO₂ (10°C/min em ar) 131
- Figura III.64** - Curvas TG para os complexos precursores RuCp(Pφ₃)₂SnX₃ (X =Cl ou Br), obtidas em nitrogênio 132
- Figura III.65** - Curvas TG para os complexos precursores RuCp(Pφ₃)₂SnX₃ (X = Cl ou Br), obtidas em ar 133
- Figura III.66** - Difratogramas de Raios-X de xerogéis de (a) RuSnCl(1)/SiO₂ e (b) RuSnCl(6)/SiO₂ 134
- Figura III.67** - Difratogramas de Raios-X de xerogéis de (a) (Ru1+Sn1)/SiO₂, (b) (Ru6+Sn6)/SiO₂, (c) (Ru6+Sn20)/SiO₂ e (d) (Ru6+Sn30)/SiO₂ 135
- Figura III.68** - Difratogramas de Raios-X de xerogéis de (a) (Ru1+Sn1)/SiO₂, (b) (Ru6+Sn6)/SiO₂, (c) (Ru6+Sn20)/SiO₂ e (d) (Ru6+Sn30)/SiO₂ 138
- Figura III.69** - Difratogramas de Raios-X de xerogéis de Ru6/SiO₂ 139
- Figura III.70** - Difratogramas de Raios-X de xerogéis de (a) Sn1/SiO₂, (b) Sn30/SiO₂ 140
- Figura III.71** – Difratogramas de Raios-X de aerogéis de Ru6Sn6/SiO₂ tratados termicamente a 500°C em atmosfera de (a) ar, (b) H₂ e (c) N₂. 141
- Figura III.72** – Difratogramas de Raios-X de xerogéis de RuSnCl(6) tratados termicamente a 500°C em atmosfera de (a) ar, (b) H₂ e (c) N₂ 142
- Figura III.74** - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio e curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para o xerogel RuSnCl(6)/SiO₂ 146
- Figura III.75** - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para os xerogéis (a) (Ru1+Sn1)/SiO₂, (b) (Ru6+Sn6)/SiO₂ e (c) (Ru6+Sn30)/SiO₂ 146
- Figura III.76** - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para os xerogéis (a) Ru1/SiO₂ – 110, (b) Ru1/SiO₂ – 300, (c) Ru1/SiO₂ – 500 148

- Figura III.77** - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio e curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para o xerogel Ru6/SiO₂ 149
- Figura III.78** - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para os xerogéis (a) Sn1/SiO₂ e (b) Sn30/SiO₂ 150
- Figura III.79** – Análise WDS dos xerogéis de RuSn(1)/SiO₂ tratados a 110°C 152
- Figura III.80** – Micrografias dos xerogéis RuSnCl/SiO₂ (a) detalhe da amostra sem tratamento, (b) amostra sem tratamento, (c) detalhe da amostra reduzida e (d) amostra reduzida 153
- Figura III.81** – Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador Ru1/SiO₂ – 110 a 25°C em função do tempo (P_{CO} = 30 Torr) 154
- Figura III.82** – Espectros DRIFTS da dessorção do CO adsorvido sobre o catalisador Ru1/SiO₂ – 110 em função da temperatura (região 2200 a 1800 cm⁻¹) 157
- Figura III.83** – Espectros DRIFTS da adsorção do CO sobre o catalisador (Ru1+Sn1)/SiO₂ a 25°C em função do tempo (P_{CO} = 30 Torr) 159
- Figura III.84** - Espectros DRIFTS da dessorção do CO adsorvido sobre o catalisador (Ru1+Sn1)/SiO₂ em função da temperatura 160
- Figura III.85** – Espectros DRIFTS da adsorção do CO sobre o catalisador RuSn(1)/SiO₂ a 25°C em função do tempo (P_{CO} = 30 Torr) 161
- Figura III.86** - Espectro Mössbauer de ¹¹⁹Sn obtidos a 23K para os catalisadores RuSn(1)/SiO₂ e (Ru1+Sn1)/SiO₂ submetidos a H₂ a 500°C e exposto ao ar 164
- Figura III.87** - Esquema dos procedimentos utilizados para verificar a possibilidade da ocorrência de oxidação do estanho, (a) recobrimento com benzeno e (b) encapsulamento da amostra em um tubo 165
- Figura III.88** - Espectro Mössbauer de ¹¹⁹Sn obtidos a 23K para o catalisador RuSn(1)/SiO₂ submetido a dois tratamentos (a) exposta ao ar e (b) protegida com benzeno 168

Figura III.89 - Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador RuSn(1)/SiO₂ submetido a diferentes tratamentos (a) exposta ao ar, (b) tratada por 2 horas e encapsulada e (c) encapsulada e depois exposta ao ar 169

Figura III.90 - Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador RuSn(1)/SiO₂ submetido a tratamento com H₂ a 900°C por 2 horas e exposto ao ar 170

Figura III.91 – (a) Análise de OTP para a amostra RuSn/SiO₂, (b) Análise de OTP para amostra de Ru metálico e (c) Análise de OTP para amostra de Sn metálico 172

Figura III.92 – (a) Análise de RTP para a amostra RuSn/SiO₂, (b) Análise de RTP para amostra de óxido de Rutênio e (c) Análise de RTP para amostra de óxido de estanho 172

Figura III.93 – Esquema dos processos descritos nas análises por TPO e TPR 173

Figura III.94 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru1/SiO₂ – 300, Ru6/SiO₂, Sn30/SiO₂ e SiO₂. 175

Figura III.95 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru1/SiO₂ – 300 e (Ru1+Sn1)/SiO₂ 177

Figura III.96 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru6/SiO₂, (Ru6+Sn20)/SiO₂, (Ru6+Sn30)/SiO₂ 178

Figura III.97 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru1/SiO₂ – 300, RuSn(1)/SiO₂, Ru1/SiO₂ – 300, RuSn(6)/SiO₂ 180

Figura III.98 – Atividade do catalisador RuSn(6)/SiO₂ e distribuição dos produtos, *versus* tempo de uso, frente a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono 187

Figura III.99 – Atividade do catalisador RuSn(6)/SiO₂, *versus* o seu tempo de uso, frente a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono com variação

dos fluxos	188
Figura III.100 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador RuSn(6)/SiO ₂ após a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono	189
Figura III.101 - Conversão do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO ₂ – 110 a 80°C.	191
Figura III.102 - Conversão do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO ₂ – 110 a 150°C.	192
Figura III.103 - Seletividades para a hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO ₂ – 110 a 80°C.	193
Figura III.104 - Mecanismo de hidrogenação do 1,5-COD.	194
Figura III.105 - Seletividades para a hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO ₂ – 110 a 150°C.	195
Figura III.106 - Conversão do 1,5-COD em presença do catalisador RuSn(1)/SiO ₂ , H ₂ 500°C, T=150°C, 20 atm H ₂	196
Figura III.107 - Seletividades para a hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador RuSnCl (1)/SiO ₂ , H ₂ 500°C, T=150°C, 20 atm H ₂	196

Índice de Tabelas

Tabela I - Descrição dos catalisadores preparados	23
Tabela II - Características estruturais das matrizes de SiO ₂ xerogel e aerogel tratadas em diferentes temperaturas, obtidas pela adsorção de gases (BET)	39
Tabela III - Análises por absorção atômica dos teores de Pd nos aero e Xerogéis	49
Tabela IV - Valores de 2θ e intensidades relativas para as fases de paládio Pd ⁰ , PdO, PdO ₂ e Pd ₄ Si	52
Tabela V - Características texturais das amostras de Pd/SiO ₂ obtidas por adsorção de gases e por porosimetria de mercúrio	53
Tabela VI - Pré-Tratamentos realizados no xerogel Pd/SiO ₂ , 500°C, anteriormente à reação de oxidação do clorobenzeno	71
Tabela VII - Análises por absorção atômica dos teores de Pt nos aero e Xerogéis	101
Tabela VIII - Valores de 2θ e intensidade relativa para determinados picos de platina	104
Tabela IX - Características texturais das amostras de Pt/SiO ₂ tratadas em diferentes temperaturas, obtidas pela adsorção de gases (BET)	105
Tabela X - Perdas de massa e temperaturas de decomposição observadas	132
Tabela XI - Análise BET por adsorção de nitrogênio dos diferentes xerogéis de RuSn/SiO ₂	144
Tabela XII - Atribuição na literatura das bandas no infravermelho do CO adsorvido sobre os catalisadores Ru/SiO ₂	156
Tabela XIII - Parâmetros Mössbauer de ¹¹⁹ Sn obtidos a 23K para os catalisadores RuSn(1)/SiO ₂ e (Ru1+Sn1)/SiO ₂ submetidos a H ₂ a 500°C e exposto ao ar	163
Tabela XIV - Parâmetros Mössbauer de ¹¹⁹ Sn obtidos a 23K para o catalisador RuSn(1)/SiO ₂ submetidos a diferentes tratamentos (a)exposto ao ar, (b) protegida	

com benzeno, (c) encapsulada e tratada por 2 horas e (d) encapsulada e depois
exposta ao ar 167

Tabela XV - Parâmetros Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador
RuSn(6)/SiO₂ após a reação de hidrogenação do tetracloreto
de carbono 190

Sumário

Capítulo I – Introdução	1
I.1 – O Processo Sol-Gel	4
I.1.1 – Princípios Básicos	5
I.1.2 – Descrição do Método Sol-Gel	7
I.2 – Aerogel <i>versus</i> Xerogel	10
I.3 – Aerogéis e Xerogéis como Compósitos	11
I.4 – Aerogéis e Xerogéis como Catalisadores	12
I.5 – Catalisadores contendo Paládio	14
I.6 – Catalisadores contendo Platina	15
I.7 – Catalisadores contendo RuSn	16
Capítulo II – Parte Experimental	18
II.1 – Síntese da Matriz de Sílica	19
II.2 – Síntese dos Compósitos	21
II.2.1 – Aerogéis e Xerogéis de Pd/SiO ₂ e Pt/SiO ₂	21
II.2.2 – Xerogéis de RuSn/SiO ₂	22
II.2.3 – Caracterização das amostras	24
Análises Térmicas	24
Espectrometria de Absorção Atômica	25
Difração de Raios-X	25
Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET)	25
Porosimetria de Mercúrio	26
Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica	26
RTP – Redução à Temperatura Programada	26
DRIFTS – Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho	26
Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹ Sn	28
II.3 – Reações de Hidrogenodescloração de CCl ₄	29

II.4 – Reações de Hidrogenação de Olefinas	30
II.5 – Reações de Oxidação de Clorobenzeno	31
II.6 – Reações de Hidrogenodescloração de Clorobenzeno em Fase Líquida	32
Capítulo III – Resultados e Discussão	33
III.1 – Aerogéis e Xerogéis da Matriz de Sílica	35
III.1.1 – Análises Térmicas	35
III.1.2 - Análises por adsorção de gases das matrizes SiO ₂ tratadas termicamente	39
III.2 – Aerogéis e Xerogéis de Pd/SiO ₂	46
III.2.1 – Análises Térmicas	47
III.2.2 – Espectrometria de Absorção Atômica	49
III.2.3 – Difração de Raios-X	49
III.2.4 - Análises por adsorção de gases dos aerogéis e xerogéis tratados termicamente	53
III.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica	61
III.2.6 - RTP – Redução à Temperatura Programada	65
III.2.7 – Testes Catalíticos	69
III.2.7.1 – Reações de Oxidação do Clorobenzeno	69
III.2.7.2 – Reações de Hidrogenação do Clorobenzeno em Fase Líquida	77
III.2.7.3 – Reações de Hidrogenação do 1,5-Ciclooctadieno	80
III.2.7.4 – Reações de Hidrogenodescloração do Tetracloroeto de Carbono em Fase Gasosa	90
III.3 – Aerogéis e Xerogéis de Pt/SiO ₂	98
III.3.1 – Análises Térmicas	99
III.3.2 – Espectrometria de Absorção Atômica	101
III.3.3 – Difração de Raios-X	101

III.3.4 - Análises por adsorção de gases dos aerogéis e xerogéis tratados termicamente	105
III.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica	115
III.3.6 – Testes Catalíticos	117
III.3.6.1 – Reações de Hidrogenação do 1,5-Ciclooctadieno	117
III.3.6.2 – Reações de Hidrogenação do Clorobenzeno em Fase Líquida	120
III.3.6.3-Reações de Hidrogenodescloração do Tetracloreto de Carbono em Fase Gasosa	123
III.4 – Xerogéis de RuSn	127
III.4.1 - Análises Térmicas	128
III.4.2 – Difração de Raios-X	134
III.4.3 - Análises por adsorção de gases	144
III.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica	152
III.4.5 – DRIFTS – Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho	154
III.4.6 – Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	163
III.4.7 - RTP – Redução à Temperatura Programada	171
III.4.8 – Testes Catalíticos	174
III.4.8.1 – Reações de Hidrogenodescloração do Tetracloreto de Carbono em Fase Gasosa	174
III.4.8.2 - Reações de Hidrogenação do 1,5-Ciclooctadieno	191
Capítulo IV – Conclusões	197
Referências Bibliográficas	203
Anexos – 1 - DRIFTS – Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho	212
2 - Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	220

Capítulo I – Introdução

I - Introdução

O processo sol-gel tem sido extremamente utilizado na preparação de vidros e cerâmicas para aplicações estruturais, óticas e eletrônicas. Este método possui grande potencial na preparação de catalisadores, pois produz materiais com alta superfície específica, porosidade controlada, permitindo a incorporação de diferentes componentes altamente dispersos na matriz.

Materiais obtidos pelo processo sol-gel na forma de xerogel e aerogel têm sido extensivamente estudados como catalisadores em uma variedade de reações, tais como reações de oxidação parcial, epoxidação, nitroxidação, aminação, hidrogenações, hidrogenólises, dentre outras.

Recentemente, xerogéis de paládio e prata suportados em sílica e em alumina foram testados em reações de hidrogenodescloração de compostos organoclorados e CFCs. A presença de catalisadores bimetálicos Ru-Sn dispersos em uma matriz porosa, por exemplo sílica, são descritos na literatura. Sabe-se que estes compostos são importantes em catálise, especialmente para reações de hidrogenação seletiva.

Atualmente, um dos principais interesses na área de catálise é o desenvolvimento de materiais mesoporosos. Os mesoporos possuem uma importante função na estrutura porosa do material em aplicações que envolvam moléculas surfactantes, hidrofílicas, em engenharia biomédica, e na produção de materiais óticos e eletrônicos. Em reações utilizando aerogéis e xerogéis como catalisador ou suporte, a presença de mesoporos irá não só aumentar a disponibilidade dos sítios ativos para moléculas de maior volume, como também influenciar na efetividade e seletividade das reações. Apesar de já existirem grande número de trabalhos envolvendo o estudo das características microporosas de diversos materiais, trabalhos envolvendo os mesoporos têm sido feitos apenas recentemente.

Um dos processos catalíticos mais estudado é a adição de H_2 à ligações $C=C$, consistindo basicamente da mistura de hidrogênio, olefina e catalisador em um solvente orgânico, em temperaturas e pressões relativamente baixas. A

hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos com insaturações múltiplas, por exemplo dienos ou acetilenos, levando à hidrogenação parcial e, posteriormente, a monômeros é de importância fundamental. A síntese seletiva de dienos pela hidrogenação catalítica é largamente utilizada em laboratórios e na obtenção de produtos de química fina.

Dentre os contaminantes orgânicos, atenção especial tem sido dada aos organoclorados devido à sua toxicidade e permanência no meio ambiente. A tecnologia utilizada para a destruição de compostos organoclorados é a incineração a altas temperaturas ($>1000^{\circ}\text{C}$), produzindo então CO_2 , HCl e pequenas quantidades de Cl_2 e CO . A incineração é um processo caro, pois as altas temperaturas de incineração e as baixas concentrações de organoclorados exigem grande consumo de combustível, sendo necessários materiais especiais para a construção de reatores resistentes à corrosão, devido à presença de HCl/Cl_2 a alta temperatura.

Como alternativa para a incineração, existe a oxidação catalítica em condições reacionais brandas, utilizando como catalisadores metais nobres suportados, óxidos de metais de transição (como cromo, cobre, ferro, manganês, cobalto e níquel) e óxidos de natureza ácida (por exemplo zeólitas).

Estudos recentes têm se concentrado, principalmente, na hidrogenodecloração de compostos organoclorados utilizando catalisadores que possuem como base metais nobres, como por exemplo paládio, platina e rutênio.

Neste trabalho foram preparados catalisadores de Pd/SiO_2 , Pt/SiO_2 e RuSn/SiO_2 meso e macroporosos pelo processo sol-gel, que foram caracterizados e estudados em reações de oxidação catalítica e hidrogenodescloração.

I.1. – O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel consiste basicamente na transformação de um sol que é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, em um gel. Em um sol, as partículas coloidais são tão pequenas, da ordem de 1 a 100 nm, que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de pequena ordem, tal como atração de van der Waals e cargas superficiais.

A formação de um gel coloidal ou particulado é o resultado da diminuição da carga superficial das partículas coloidais suspensas, que perdem a sua mobilidade através da sua interconexão, dando origem a uma rede tridimensional rígida e porosa.

Os géis podem ser obtidos pelo controle da polimerização de um composto precursor hidrolisado, resultando em um gel polimérico, ou seja, numa única molécula que alcança dimensões macroscópicas de forma que ela se estenda através da solução. Um gel úmido, então, é uma substância que contém um esqueleto sólido contínuo cercado de uma fase líquida.

No processo sol-gel, os precursores usados para a preparação do material consistem de um elemento metálico rodeado por vários ligantes. Os precursores utilizados podem ser inorgânicos ou orgânicos. Aqueles mais extensamente usados na pesquisa do processo sol-gel são os alcóxidos metálicos. Um alcóxido é um ligante resultante da remoção de um próton de uma hidroxila em um álcool (OR), onde R é um alquil. Os alcóxidos metálicos apresentam ligação do tipo metal-oxigênio-carbono. Eles são geralmente reativos, sendo que a presença de grupos alcóxidos fazem os átomos metálicos propensos ao ataque nucleofílico. Os precursores alcóxidos são susceptíveis à hidrólise pela umidade atmosférica, requerendo então um determinado cuidado quando da sua manipulação.

Os alcóxidos mais extensamente estudados são os de silício, como o TEOS, tetraetilortossilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e o (TMOS), tetrametilortossilicato, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

O interesse nesse processo surgiu por volta de 1840, quando Ebelmen acidentalmente descobriu a preparação da sílica vítrea pela rota sol-gel. Ele usou o ácido silícico e com a umidade atmosférica, obteve um gel cuja fórmula correta

era desconhecida. Tal processo foi abandonado por mais de um século. A partir da década de trinta, as pesquisas sobre o assunto retornaram e após anos de estudo, quando surgiu a primeira patente do método, Roy e Dislich demonstraram, por volta de 1970, a importância das reações em baixas temperaturas para obtenção do sólido final. Uma vez estabelecida a necessidade de novos materiais devido ao crescente desenvolvimento tecnológico, o processo apresenta-se hoje em estado considerável de evolução, com um aumento de volume e de qualidade de trabalhos que vêm sendo publicados nessa área. Recentemente, os aerogéis de sílica produzidos pelo processo sol-gel têm sido considerados como integrantes do grupo dos dez mais importantes desenvolvimentos científicos e tecnológicos da atualidade.

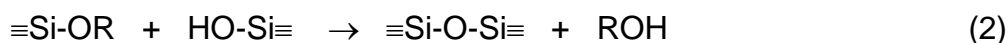
I.1.1. - Princípios Básicos

Os géis silicatos poliméricos são produzidos pelas reações de hidrólise e condensação do precursor alcóxido. Considerando os grupos funcionais, três reações são geralmente usadas para descrever o processo sol-gel:

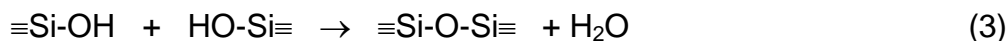
- Hidrólise



- Condensação alcoólica



- Condensação aquosa



onde R representa um grupo alquil. A reação de hidrólise substitui um grupo alcóxido (OR) por um grupo hidroxila (OH). Dependendo da quantidade de água presente, a hidrólise pode se processar até o final, de forma que todos os grupos

OR são substituídos por OH, ou parar enquanto o precursor está parcialmente hidrolisado. Reações subsequentes de condensação ocorrem envolvendo grupos silanol (Si –OH) para produzir ligações siloxanas Si-O-Si (grupo siloxano) mais água ou álcool como subproduto.

Em algumas condições, a reação de condensação pode começar antes da hidrólise finalizar. Uma vez que a água e os alcóxidos são imiscíveis, um solvente miscível em ambos, tal como álcool, é normalmente usado como agente homogeneizador.

A reação de hidrólise (Eq. 1) é mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores. Vários são os catalisadores empregados no processo sol-gel, tais como ácidos minerais, amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, etc.

Tanto a hidrólise quanto a condensação são rápidas em pH baixos, mas em elevados pHs a condensação é controlada pela taxa de hidrólise. Sob condições ácidas, a hidrólise procede através de um mecanismo eletrofílico. A hidrólise catalisada por base envolve a substituição nucleofílica, fazendo com que o estado de transição passe por um número de coordenação do silício igual a cinco. A ordem da reação é muito difícil de estabelecer, pois os grupos alcóxidos podem hidrolisar em diferentes taxas, e as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente. Além disso, o pH pode passar de condições ácidas para básicas, pois o catalisador é neutralizado pelos grupos silanol (Si-OH).

I.1.2. - Descrição do Método Sol-Gel

A Figura I.1 ilustra a formação de partículas de diversos materiais durante o processo sol-gel.

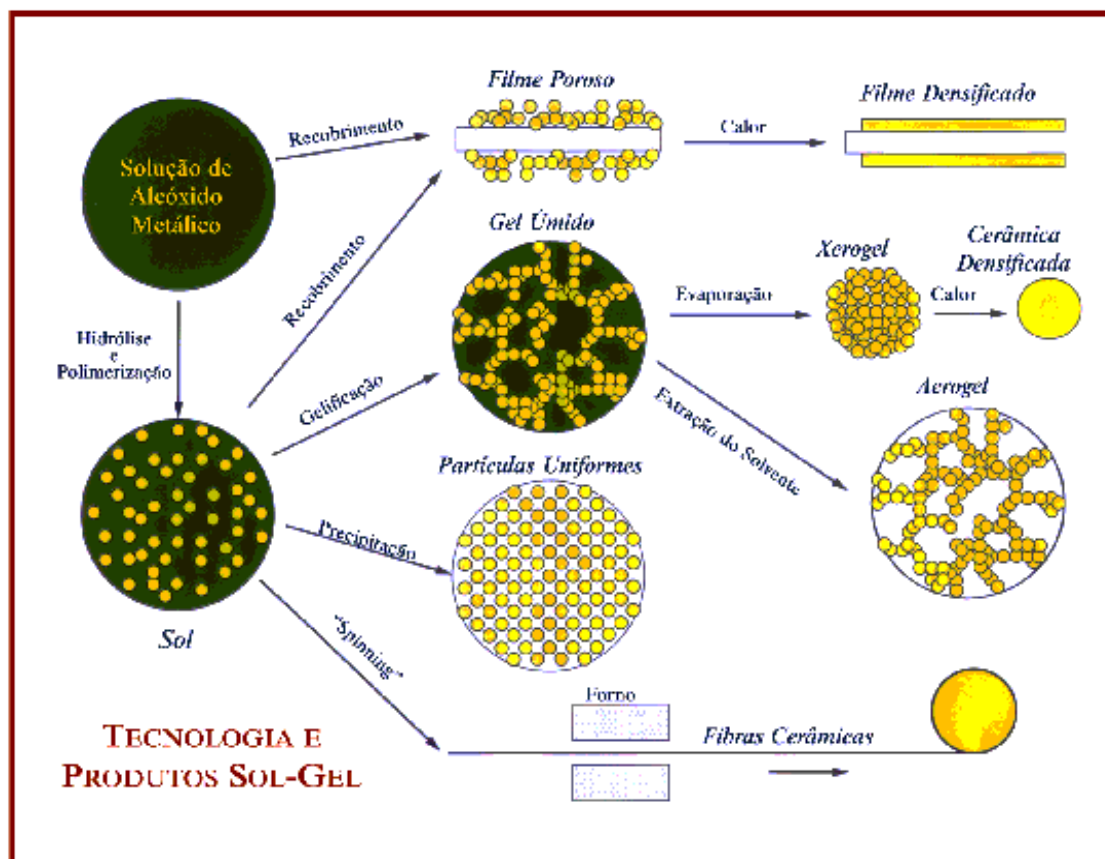


Figura I.1 – Esquema da formação de partículas durante o processo sol-gel

O processamento sol-gel derivado de alcóxidos envolve uma série de etapas distintas, dentre as quais pode-se citar: mistura, vazamento, gelificação, envelhecimento e secagem. A etapa de secagem realizada a partir do momento que se obtém um gel úmido merece destaque por ser determinante das propriedades dos xergéis e aerogéis.

Secagem

Durante a secagem, ocorre a remoção do líquido contido nos poros interconectados do gel úmido. O gel pode ser considerado seco quando não ocorre perda do peso com o aumento do tempo de exposição numa determinada temperatura.

A estrutura porosa de um gel de sílica ou outros materiais porosos produzidos pela secagem de um sistema de duas fases sólido-líquido, é grandemente influenciada pela estrutura inicial da rede sólida e pela interação entre as fases sólida e líquida. Esse fato é particularmente verdadeiro para sólidos porosos derivados do processo sol-gel como um resultado de seus pequenos tamanhos de poros, o que implica em uma interação íntima do sólido e do líquido, e elevadas pressões capilares durante a secagem. A habilidade de controlar o grau de contração durante a secagem é importante para muitas aplicações potenciais variando desde isolantes térmicos avançados (onde nenhuma contração é desejável) até vidros ópticos (onde a contração é desejável para controlar a porosidade e o índice de refração).

No estágio inicial da secagem, a evaporação do líquido dos microporos do gel causa grandes tensões capilares, que podem causar o início de trincas no gel. Essas forças capilares dependem da taxa de evaporação, que está relacionada com a pressão do vapor do solvente e é inversamente dependente do tamanho do poro. Assim, grandes tamanhos de poros e uma rede de gel bem resistente tende a reduzir a possibilidade de fratura do gel. Durante o estágio final da secagem, a presença de fratura é o resultado de uma contração não uniforme do material. Isso pode ser devido a gradientes de temperatura e diferentes taxas de reação local.

A secagem ocorre em três estágios. Durante o primeiro estágio, a diminuição do volume do gel é igual ao volume do líquido perdido por evaporação. A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade, que causam contração no material. Durante esse estágio, que é também chamado de período de taxa constante pelo fato da taxa de evaporação por unidade de área da superfície seca

ser independente do tempo, a velocidade de perda do peso não é constante para materiais com pequenos tamanhos de poros, mas diminui com a contração do gel. O primeiro estágio termina quando cessa a contração.

O segundo estágio começa no ponto onde as contrações não ocorrem mais. Quando o gel é resistente o suficiente para suportar a compressão, o menisco é deslocado para baixo da superfície e os poros começam a esvaziar. O líquido restante é transportado até a superfície, através do gradiente da pressão de capilaridade, onde ele evapora devido à pressão de vapor do ambiente ser mais baixa que dentro dos poros. Logo após a entrada no segundo estágio, o gel se torna opaco, iniciando nas extremidades e progredindo linearmente para o centro. Uma causa para esse fenômeno é a separação de fase do líquido do poro ou a pulsão de gás do líquido.

O terceiro estágio é melhor definido como o final do estágio opaco. O líquido restante evapora dentro dos poros e é removido por difusão do seu vapor até a superfície. Ele não é afetado por mudanças de temperatura, pressão de vapor, taxa de fluxo, etc. No início desse estágio, o gel pode ser considerado seco. Ele pode ser removido da câmara de secagem e ser desidratado sob condições iniciais drásticas sem risco de fraturas. A característica marcante deste estágio é a inexistência de contração volumétrica do gel, que apenas sofre uma perda de peso. Os materiais obtidos através desta secagem são chamados de xerogéis.

Para evitar problemas com as forças capilares, o gel úmido pode ser seco utilizando-se um processo de secagem dentro de uma autoclave sob condições supercríticas. O princípio da evacuação do solvente sob condições supercríticas é baseado no fato de que acima do ponto crítico de um sistema puro não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa. Assim, os problemas relacionados à aparição de forças capilares e interfaciais que agem sobre as linhas de contato líquido-sólido-gás empurrando ou puxando as partículas vizinhas são eliminadas. A partir deste processo obtêm-se materiais ultraporosos denominados aerogéis.

I.2. - Aerogel versus Xerogel

A diferença entre um aerogel e um xerogel está na porosidade, ou seja, na quantidade e no tamanho dos poros, que podem ser micro ($<20\text{\AA}$), meso ($20 < d < 500\text{\AA}$) e macroporos ($d > 500\text{\AA}$). No caso dos xerogéis, preparados pela secagem convencional, a tensão na secagem causa mudanças significativas na área superficial, no volume, tamanho e morfologia dos poros e na densidade.

A morfologia dos aerogéis é caracterizada por uma estrutura de partículas primárias ramificadas e interligadas, as quais formam cavidades ultrafinas ($<100\text{nm}$). Os xerogéis, entretanto, apresentam efeitos de colapsos e agregação-densificação durante a evaporação, os quais proporcionam estruturas mais densas com “extremidades afiadas e terraços”. Os macroporos, geralmente, estão presentes nos aerogéis e ausentes nos xerogéis. A morfologia dos poros é significativamente diferente. Os poros nos aerogéis são mais abertos, enquanto que nos xerogéis são mais fechados. Esse comportamento é refletido mais tarde, nas contrações sofridas pelos xerogéis quando comparadas com os aerogéis correspondentes, durante a secagem.

As diferenças nas morfologias também são evidentes nas propriedades texturais. As isotermas de adsorção observadas para os xerogéis são características, geralmente, de mesoporos; enquanto que para os aerogéis, as isotermas observadas são características de micro, meso e/ou macroporos. Entretanto, os aerogéis apresentam de meso a macroporos com pequena microporosidade e possuem área superficial mais alta quando comparada com os xerogéis correspondentes, onde prevalecem os micro e mesoporos. Para os aerogéis, estas propriedades texturais são interessantes para a catálise, pois resultam em uma alta acessibilidade da área superficial interna e, conseqüentemente, mais sítios ativos disponíveis.

A Figura I.2 apresenta um esquema das diferenças estruturais entre um aerogel e um xerogel.

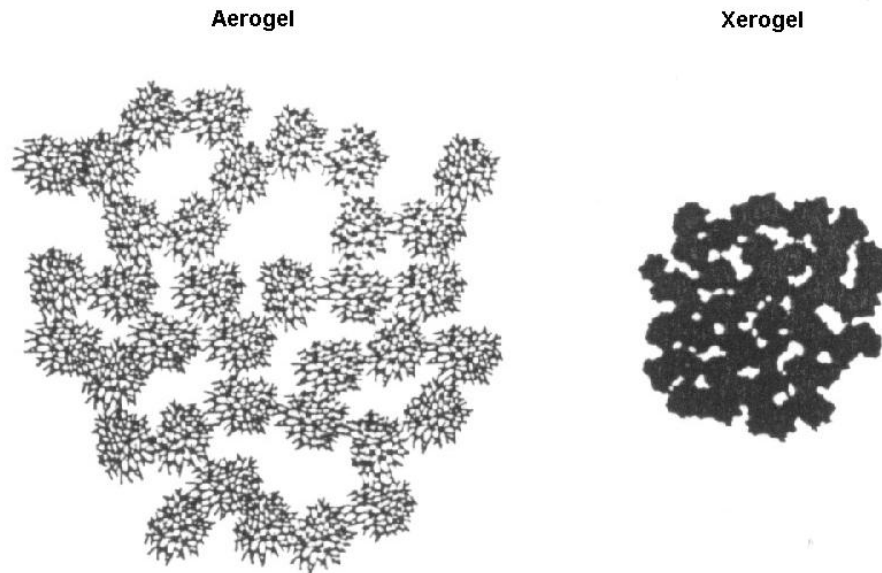


Figura I.2 - Representação esquemática das diferenças estruturais entre um aerogel e um xerogel.

I.3. - Aerogéis e Xerogéis Compósitos

Os aerogéis e xerogéis compósitos podem ser considerados como uma classe totalmente nova de materiais, nos quais pequenas partículas de carbono, elementos metálicos, óxidos e silício elementar, entre outros, com alguns nanômetros de diâmetro, são incorporadas às suas estruturas. Os aerogéis e xerogéis compósitos de sílica com ferro e óxido de ferro possuem propriedades magnéticas e podem vir a ser usados nos ciclos de resfriamento de automóveis e condicionadores de ar. Os aerogéis e xerogéis de sílica com silício apresentam uma intensa fotoluminescência e podem vir a ser usados em mostradores.

Aerogéis e xerogéis de sílica também são utilizados em detectores chamados contadores Cherenkov, que medem a velocidade de partículas elementares e raios cósmicos. Monolitos aerogéis de sílica são de grande utilidade

em nanoengenharia por serem materiais leves, fortes e não colapsarem em contato com líquidos.

A resistência de certos materiais à pressão mecânica é fundamental do ponto de vista tecnológico. Com esta intenção foram desenvolvidos aerogéis e xerogéis de carbono-sílica com propriedades mecânicas especiais. Aerogéis e xerogéis aluminosilicatos impregnados com polímeros orgânicos são utilizados como materiais piezoeletrônicos de baixa densidade.

Xerogéis de sílica são usados, também, como suportes apropriados e inertes para o crescimento de fungos. Esta aplicação de materiais de óxidos metálicos, preparados pelo processo sol-gel, mostraram ser eficientes para estudos de fermentação. Heparina, um anticoagulante potente usado como preventivo de trombozes, foi incorporada em uma matriz xerogel de sílica. Estudos da influência desta matriz na taxa de liberação da droga no organismo constataram que a heparina mantém sua atividade biológica em 90%, sendo um promissor material de liberação controlada de antibióticos.

A grande área superficial e elevada reatividade química dos aerogéis e xerogéis compósitos sugerem seu uso como catalisadores em reações químicas.

I.4. - Aerogéis e Xerogéis como Catalisadores

Uma série de adsorventes microporosos sintéticos tem obtido um vasto campo de aplicações técnicas, principalmente em reações catalíticas, bem como em processos de separação e purificação. Neste contexto, é de fundamental importância uma estrutura de poros muito bem definida, assim como um conhecimento das características inerentes a cada sistema catalítico.

Nas últimas décadas tem-se tornado claro que muitos adsorventes e catalisadores são microporosos, ou seja, eles possuem poros de dimensões moleculares (diâmetros menores que 10Å). Nesse sentido, materiais obtidos através do método sol-gel são excelentes candidatos para essa finalidade.

Pajonk apresenta uma série de aplicações de aerogéis e xerogéis em

catálise de diversas reações. Dentre elas, pode-se citar:

Catalisador	Reação	Referência
NiO/SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , NiO/Al ₂ O ₃ , NiO/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ e CuO/Al ₂ O ₃	oxidação parcial	
TiO ₂ /SiO ₂	epoxidação	
PbO ₂ /ZrO ₂	nitroxidação	
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	aminação	
metais e óxidos metálicos suportados em SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e misturas destes componentes	hidrogenação	
Rh ou Ni/ TiO ₂ -SiO ₂	hidrogenólises	

Pode-se citar também reações catalisadas por aerogéis de paládio ou platina suportados em MoO₂, TiO₂, Al₂O₃, e SiO₂-Al₂O₃.

I.5 – Catalisadores Contendo Paládio

Paládio é um dos catalisadores heterogêneos mais estudados na literatura. Para explicar a versatilidade do paládio em diferentes reações catalíticas, os químicos utilizam modelos baseados em vários centros superficiais com diferentes geometrias. Paládio tem interesse especial para a química teórica devido à sua especial posição na tabela periódica, sendo o único elemento com configuração eletrônica $d^{10}s^0p^0$. Esta configuração eletrônica do paládio muda em várias situações dependendo da sua ligação química e determina o seu comportamento químico específico. Ativação de hidrogênio e a química de superfície tem servido como um clássico modelo para o entendimento do mecanismo da ação catalítica.

O sistema paládio – hidrogênio é o mais estudado tanto no ponto de vista experimental quanto teórico. O interesse na interação do hidrogênio com paládio na superfície é devido às diversas aplicações deste sistema em processos que alcançam desde hidrogenação catalítica, pilhas de combustíveis para estoque de energia até a purificação do hidrogênio.

No campo da química fina, paládio é discutidamente o mais versátil e o mais aplicado catalisador metálico. Reações de hidrogenação/desidrogenação com catalisador de paládio, em muitos processos comerciais, estão em operação, são descritas também muitas reações na literatura de patentes realizadas com catalisadores homogêneos de paládio. A aplicação de catalisadores heterogêneos de paládio em química fina é menos extensa, e até a década passada ficou restrita a reações de hidrogenação e desidrogenação. Esta situação está mudando vagarosamente e nos últimos anos a aplicação de paládio metálico suportado em transformações formando ligação C-C tem aumentado significativamente.

Catalisadores de paládio preparados pelo método sol-gel têm sido muito estudados na literatura. Dentre estes trabalhos, pode-se citar o estudo da atividade catalítica de Pd/Al₂O₃ na combustão do metano, a reatividade de Pd-Cu e Pd-Sn usados na desnitração da água potável, a hidrogenação de tolueno e outros derivados do benzeno por catalisadores de Pd-Rh, preparação de catalisadores de Pd/SiO₂ através de um agente complexante-assistente e sua aplicação na formação seletiva de aldeídos, entre outras.

I.6 – Catalisadores Contendo Platina

Aerogéis e xerogéis de platina suportados em matrizes porosas, preparados pelo método sol-gel, são largamente empregados em diversas reações catalíticas. O desempenho destes materiais depende fortemente dos parâmetros da síntese, das condições de secagem, tratamento térmico, dispersão do metal na matriz, caracterização do sítio ativo e das partículas metálicas. Estas propriedades foram estudadas por catalisadores Pt/Al₂O₃ e mostraram que, amostras que continham uma estrutura mais condensada e uma alta porosidade, possuíam maior área superficial e maior estabilidade térmica. Isto permitiu a formação de uma estrutura mais amorfa da alumina e limitou a segregação de partículas de platina na superfície dos poros.

As propriedades catalíticas de catalisadores bimetálicos de Pt-Rh/SiO₂, preparados pelo processo sol-gel, foram investigadas na reação de hidrogenólise do propano. Estes catalisadores mostraram atividade, seletividade e cinética diferentes devido à presença de um segundo metal. Estudos realizados por d'Itri e colaboradores na dechlorinação de 1,2,3-tricloropropano utilizando catalisadores contendo a liga Pt-Sn suportada em carvão ativo, mostraram que o aumento do teor de estanho no catalisador diminui a atividade catalítica. Esta diminuição pode ser interpretada como uma diminuição da atividade da Pt, tanto em função da presença do estanho quanto em função da presença de depósitos de cloro na superfície ativa. Já o grupo de Homs e colaboradores estudou a oxidação de CO usando ligas M-Sn (M = Ni, Pd e Pt) suportadas em sílica, verificando que as ligas Pt-Sn mostram maior resistência à oxidação que o estanho metálico, comportamento semelhante ao observado para a liga Pd-Sn.

Os catalisadores à base de platina, suportados em diferentes materiais (alumina, sílica) e associados ou não a outros metais, são também, amplamente empregados na indústria química e petroquímica e na redução de emissão de hidrocarbonetos e outros poluentes. 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.

I.7 - Catalisadores Contendo RuSn

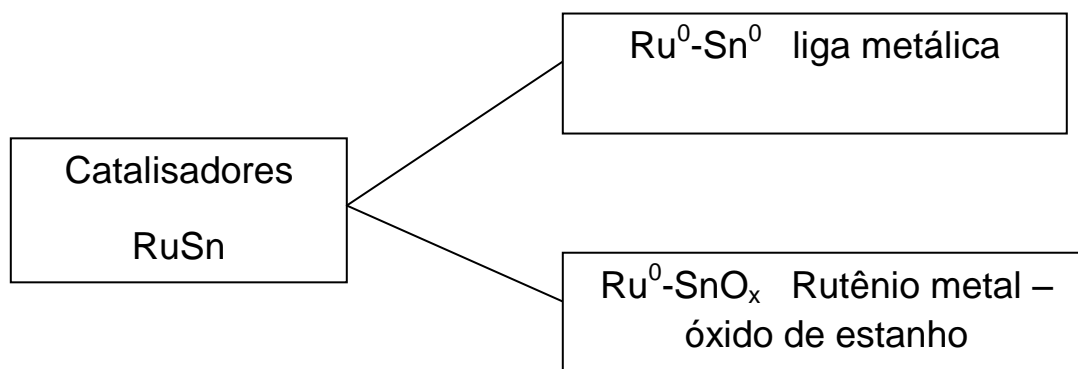
Catalisadores bimetálicos têm sido bastante investigadas em diferentes processos. A possibilidade de estudar efeitos geométricos, tais como o ordenamento dos metais na estrutura, e efeitos eletrônicos, por exemplo verificar a importância do preenchimento dos orbitais d , tem sido de grande utilidade para o entendimento de reações catalíticas em superfícies metálicas. Por outro lado, a grande importância dos catalisadores bimetálicos é a possibilidade de aumentar a seletividade em reações catalisadas por metais.

Alguns dos efeitos que a formação de ligações Metal-Metal pode ter no processo catalítico são:

- a) Quando o metal A se liga com um metal B , a estrutura eletrônica local em torno dos átomos A e B sofre modificações, que pode exercer grande influência no processo catalítico.
- b) A formação da ligação Metal-Metal pode levar a mudanças estruturais significativas ao redor dos sítios metálicos catalíticos. Por exemplo, a introdução de dopantes nos catalisadores de ferro para a síntese de amônia pode mudar completamente a contribuição das diferentes fases cristalinas do ferro presente, o que altera grandemente a performance catalítica do material.

Catalisadores bimetálicos RuSn suportados têm sido descritos na literatura como sistemas bastante promissores em várias reações de hidrogenação seletiva. Por exemplo, reações de hidrogenação seletiva de diolefinas e aldeídos α,β -insaturados tem sido baseadas em Pt, Ru e Rh, atuando como metais ativos e Sn, Fe, Pb, Ni, Co e Ge, atuando como promotores. Entre estes promotores Sn é o que tem apresentado os resultados mais significativos em termos de efeito nas seletividades das reações.

Estes catalisadores de RuSn podem ser divididos em dois grupos:



Em ambos os casos o efeito da seletividade depende da interação Ru-Sn.

No entanto, uma importante limitação na preparação destes catalisadores é a obtenção da liga Ru-Sn, onde os metais Ru e Sn tenham uma forte interação entre si na superfície do suporte. O método mais comum de preparação de catalisadores bimetálicos é a co-impregnação ou impregnações consecutivas do suporte com dois metais diferentes. Porém, a preparação de ligas desta forma leva em geral à formação ineficiente de ligas bimetálicas, resultando na produção de partículas metálicas dos dois metais segregadas como é ilustrado para Ru e Sn na Figura I.3. A utilização de um precursor heterobimetálico, que contenha os dois metais ligados quimicamente, deve mostrar resultados muito melhores com a formação das ligas e pouca segregação (Figura I.3).

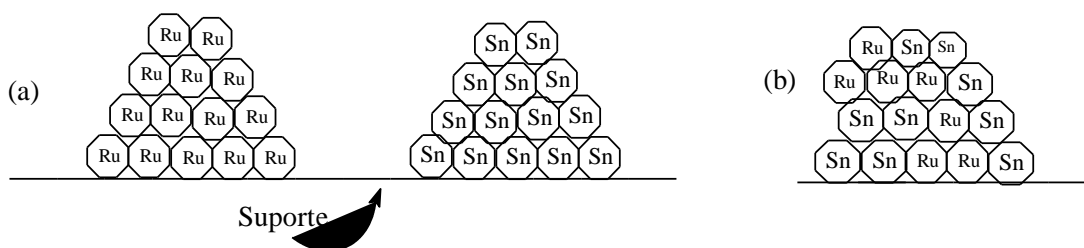


Figura I.3 - (a) Esquema da segregação dos dois metais durante a preparação do catalisador por co-impregnação e (b) a formação de liga durante a preparação do catalisador.

Capítulo II – Parte Experimental

II - Parte Experimental

II.1 - Síntese da matriz de sílica

A matriz de sílica foi preparada misturando-se tetraetilortosilicato (TEOS), etanol, água e, utilizando como catalisadores, HCl e HF. Foi mantida uma relação água/ácido fixa para se obter uma solução com pH em torno de 1,5. A razão molar de TEOs, etanol e água foi mantida constante e igual a 1/3/10, respectivamente.

Esta mistura ficou sob agitação por uma hora, para homogeneização e, em seguida, foi transferida para recipientes cilíndricos de polietileno, que foram fechados e deixados em repouso em um dessecador, a temperatura ambiente até a gelificação, que ocorre devido à hidrólise e policondensação.

Os géis úmidos foram, então, submetidos ao envelhecimento a temperatura de 110°C por 24 horas, obtendo-se assim os xerogéis.

Os aerogéis foram obtidos através de uma secagem supercrítica, em uma autoclave, sob condições de temperatura e pressão controladas (300°C e 180 atm).

O processo consiste em colocar os tubos abertos de géis úmidos dentro da autoclave (Figura II.1), juntamente com uma pequena quantidade de solvente, álcool por exemplo. Depois de fechada, é introduzido um gás inerte (N₂), suficiente para fornecer ao sistema uma pressão inicial (60 atm) que anule as forças capilares existentes nos géis. A temperatura é elevada lentamente (1 a 2°C/min), o mesmo acontecendo com a pressão. Ao alcançar a temperatura e pressão máximas (300°C e 180 atm), o sistema é assim mantido por aproximadamente 2 horas, sendo então a pressão relaxada lentamente através da evacuação dos gases a 300°C até a pressão atmosférica. Neste momento, o sistema de aquecimento é desligado para que a autoclave esfrie até a temperatura ambiente.

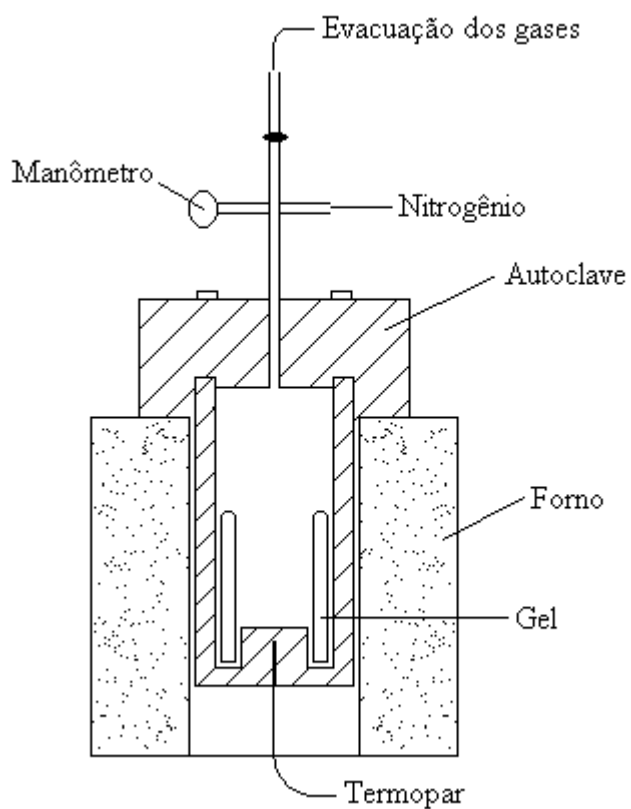


Figura II.1 - Esquema do equipamento usado para evacuação do solvente sob condições supercríticas

Tanto os aerogéis quanto os xerogéis, foram tratados termicamente a 300, 500, 700, e 900°C por 2 horas ao ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

II.2 - Síntese dos compósitos

Durante a etapa de mistura (descrita em II.1) foram adicionados os dopantes, no sol de sílica, para a obtenção dos compósitos. Foram obtidos compósitos de sílica com sais de paládio, platina, rutênio e estanho e com compostos organobimetálicos de rutênio e estanho.

II.2.1- Aerogéis e Xerogéis de Pd/SiO₂ e Pt/SiO₂

As dopagens foram realizadas utilizando-se PdCl₂ (Merck) e PtCl₂ (Merck) a uma concentração de 5% em peso do metal. Os sais foram previamente dissolvidos na solução ácida e misturados ao tetraetilortosilicato (TEOS) e etanol, sob agitação contínua e mantida por uma hora. A razão TEOS/água foi mantida igual a 1/10. Foram deixados em repouso durante 3 dias para a gelificação.

Os géis úmidos foram, então, submetidos ao envelhecimento à temperatura de 110°C, em ar, por 24 horas, obtendo-se assim os xerogéis.

Os aerogéis foram obtidos do mesmo modo descrito para a matriz de sílica.

Também neste caso, tanto os aerogéis quanto os xerogéis, foram tratados termicamente a 300, 500, 700, e 900°C por 2 horas ao ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

II.2.2 - Xerogéis de RuSn/SiO₂

Os xerogéis RuSn/SiO₂ foram preparados de duas maneiras distintas: (i) a partir do precursor Cp(PPh₃)₂Ru-SnCl₃ e (ii) a partir dos sais RuCl₃·xH₂O (Merck) e SnCl₂ (Merck).

Os teores de rutênio variaram de 1 a 6% em peso e de estanho de 0 a 30% em peso. Os catalisadores preparados são descritos na Tabela I.

O complexo e os sais foram previamente dissolvidos e misturados ao tetraetilortosilicato (TEOS), etanol e uma solução ácida (pH ≈ 1,5), sob agitação contínua e mantida por uma hora até a gelificação. A razão TEOS/água foi de 1/10. Os géis úmidos foram submetidos ao envelhecimento a temperatura de 110 °C por 24 horas, sendo então obtidos os xerogéis.

Tabela I - Descrição dos catalisadores preparados.

Catalisador (xerogel)	Preparação	Rutênio % p/p	Estanho % p/p
RuSnCl(1)/SiO₂	A partir do precursor RuCp(Pφ ₃) ₂ SnCl ₃ /SiO ₂	1	1
RuSnCl (6)/SiO₂	A partir do precursor RuCp(Pφ ₃) ₂ SnCl ₃ /SiO ₂	6	6
(Ru1+Sn1)/SiO₂	A partir dos sais (RuCl ₃ + SnCl ₂)/SiO ₂	1	1
Ru1/SiO₂ - 110	A partir do sal RuCl ₃ /SiO ₂ – Tratado termicamente a 110°C	1	-
Ru1/SiO₂ - 300	A partir do sal RuCl ₃ /SiO ₂ – Tratado termicamente a 300°C	1	-
Ru1/SiO₂ - 500	A partir do sal RuCl ₃ /SiO ₂ – Tratado termicamente a 500°C	1	-
Sn1/SiO₂	A partir do sal SnCl ₂ /SiO ₂	-	1
Ru6/SiO₂	A partir do sal RuCl ₃ /SiO ₂	6	-
(Ru6+Sn6)/SiO₂	A partir dos sais (RuCl ₃ + SnCl ₂)/SiO ₂	5	6
(Ru6+Sn20)/SiO₂	A partir dos sais (RuCl ₃ + SnCl ₂)/SiO ₂	6	20
(Ru6+Sn30)/SiO₂	A partir dos sais (RuCl ₃ + SnCl ₂)/SiO ₂	6	30
Sn30/SiO₂	A partir do sal SnCl ₂ /SiO ₂	-	30

II.2.3 - Caracterização das amostras

Uma das etapas mais importantes na pesquisa com materiais, refere-se à caracterização química e estrutural dos materiais estudados, a fim de se estabelecer uma relação, composição/estrutura/propriedades, adequada à aplicação desses materiais. Nenhuma técnica sozinha é capaz de caracterizar satisfatoriamente um material, por isso normalmente é empregada uma combinação de técnicas de caracterização. Nesse trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de raios-X de pó, adsorção de gases, porosimetria de mercúrio, análises térmicas (DTA/TG), espectrometria de absorção atômica, análises de RTP (Redução à Temperatura Programada), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microsonda eletrônica. Além destas técnicas, os xerogéis RuSn/SiO₂ foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS) e espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn.

Análises Térmicas

A natureza e a temperatura dos vários processos que ocorrem durante o aquecimento dos aerogéis e xerogéis foram determinadas usando a análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TGA). Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960 simultaneous DTA-TGA, onde aproximadamente 10 mg de amostra em forma de pó foi colocada em cadinho de alumina. Os ensaios foram realizados com uma taxa de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 1400°C, utilizando gás N₂ ou ar.

Espectrometria de Absorção Atômica

Os dados relativos ao teor de paládio e platina nas amostras foram obtidos no aparelho HITACHI mod.Z8200. As amostras foram tratadas com água-régia, em aquecimento, para a dissolução dos metais. Erro de medida é de 10%.

Difração de Raios-X (DRX)

Foi utilizado um aparelho Rigaku Geiger-Flex 2037, $\text{CuK}_\alpha = 1.54051\text{Å}$, em ângulos de 2θ variando de 4 a 80° e velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$. As fases presentes foram confirmadas através de comparação com os padrões do JCPDS.

Adsorção/dessorção de nitrogênio (BET)

Foram utilizados dois equipamentos:

- amostras da matriz de sílica e de Pd/SiO_2 foram analisadas no Autosorb - Quantachrome NOVA 1200, utilizando-se nitrogênio em 22 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras foram degaseificadas por 3 horas a 300°C , e posteriormente foram resfriadas em nitrogênio líquido para a realização das análises em função dos valores de pressão, p/p_0 .

- amostras de Pt/SiO_2 e RuSn/SiO_2 foram analisadas no Autosorb - 1 Quantachrome, utilizando-se nitrogênio em 35 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras foram degaseificadas por 12 horas a 300°C , e posteriormente foram resfriadas em nitrogênio líquido para a realização das análises em função dos valores de pressão, p/p_0 .

A faixa de resolução da técnica está entre 20 e 500Å . O erro de medida é de 5%.

Porosimetria de mercúrio

Pesou-se cerca de 100 mg de amostra e colocou-se no penetrômetro. Os volumes de intrusão e extrusão são medidos, em função da pressão, pela diferença no nível de mercúrio na amostra. Foi utilizado um porosímetro de mercúrio da Micromeritics AutoPore II modelo 9220 V3.03. Este equipamento pertence ao Laboratório de Vidros – Setor de Química – CETEC-MG. A faixa de resolução da técnica está entre 40 e $2,0 \times 10^6 \text{ \AA}$. O erro de medida é de 5%.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Microssonda Eletrônica

As amostras em pó foram depositadas sobre uma fita condutora recobertas com uma camada de ouro, para a realização da análise de morfologia. As amostras no formato de tarugos foram embutidas em uma resina, lixadas, polidas e recobertas com uma camada de carbono, para a realização das microanálises. Estas análises foram feitas em um aparelho da marca JEOL-JKA-8900RL (WD/ED microanálise combinada) no Laboratório de Microanálise pertencente ao convênio Departamento de Física/ Departamento de Química / Geologia da UFMG e CDTN-CNEN.

RTP - Redução a Temperatura Programada

O estudo de RTP foi feito utilizando-se 20 mg de amostras colocadas num tubo de quartzo e levadas ao forno com controle de temperatura (CHEMBET 3000 da Quantacrome). Passou-se um fluxo de H_2/N_2 (5% v/v de H_2) a uma taxa de 40 mL/min. O material foi aquecido de 25 a 900°C , a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Estas análises foram realizadas no LACSUMP da Universidade Nacional de San Luiz, Argentina.

Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)

As amostras para análise por DRIFTS foram inicialmente reduzidas em fluxo de gás H₂ a 500 °C por 2 horas, depois resfriadas em fluxo de gás H₂ até temperatura ambiente.

Os espectros DRIFTS foram adquiridos usando o espectrofotômetro Nicolet Magna-IR™ System 750 pertencente ao Departamento de Engenharia Química, da UFSCAR.

Os espectros foram obtidos nas seguintes condições:

- resolução de 4 cm⁻¹,
- 128 scans,
- abertura da íris igual a 100,
- detector DTGS-KBr.

Para a realização dos ensaios de adsorção do CO utilizou-se uma célula DRIFT HTHP Spectra Tech constituída por um micro-reator de porcelana microporosa na forma de cadinho acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O micro-reator contém um termopar do tipo K para medir a temperatura diretamente na amostra. A célula possui um *domu* de aço inoxidável com janela de ZnSe. Ao redor do *domu* há uma serpentina para a circulação de água, com a finalidade de refrigerar a janela de ZnSe. Na matriz de aço há ainda quatro conectores para as entradas e saídas dos gases e água.

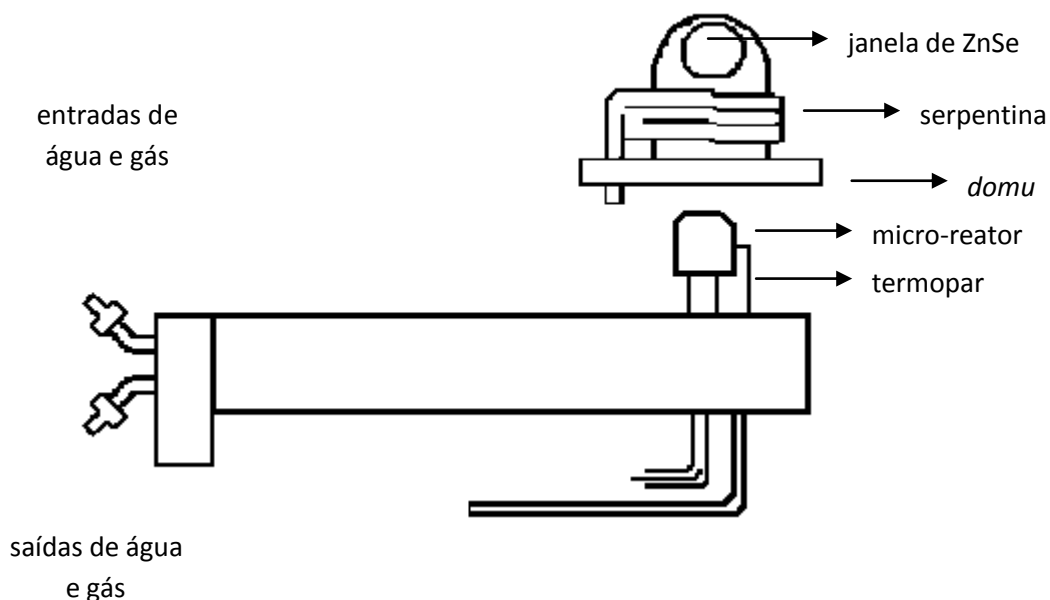


Figura II.2 - Esquema da célula DRIFT.

Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

As amostras para análise por Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn foram inicialmente reduzidas em fluxo de gás H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, depois resfriadas em fluxo de gás H_2 até temperatura ambiente e seladas, em forma de cápsulas, sem contato com o ar. Foram feitas análises das amostras também após exposição ao ar.

Para os experimentos de Mössbauer de Sn foi usada uma fonte de ^{119}Sn na matriz radioativa de BaSnO_3 com ressonância a 23.9 keV do ^{119}Sn . Em todos os experimentos a fonte e a amostra permaneceram a 23 K em He líquido.

As análises foram realizadas no CDTN-CNEN/MG.

II.3 - Reações de Hidrogenodescloração de CCl_4

As reações de hidrogenodescloração foram realizadas utilizando-se 30 mg de catalisador, que foram previamente reduzidos em fluxo de H_2 a 500°C por 2 horas, em um reator de leito fixo na forma de um tubo de quartzo de 60 cm de comprimento e 0,3 cm de diâmetro interno. O reator foi aquecido em um forno tubular Lindberg/BlueM TF55035A. As reações foram realizadas em fluxo de 60 mL/min de H_2 controlado por um controlador de fluxo Read Out & Control Electronics 0154 – Brooks Instruments. O tetracloreto de carbono foi colocado em um saturador e foi introduzido no reator através do fluxo de H_2 , como mostrado na Figura II.3. O saturador foi mantido na temperatura de $25\text{-}28^\circ\text{C}$ resultando em uma pressão de vapor de aproximadamente 110-120 mm Hg, o que resulta em um fluxo de CCl_4 de 0,476 mmol/min.

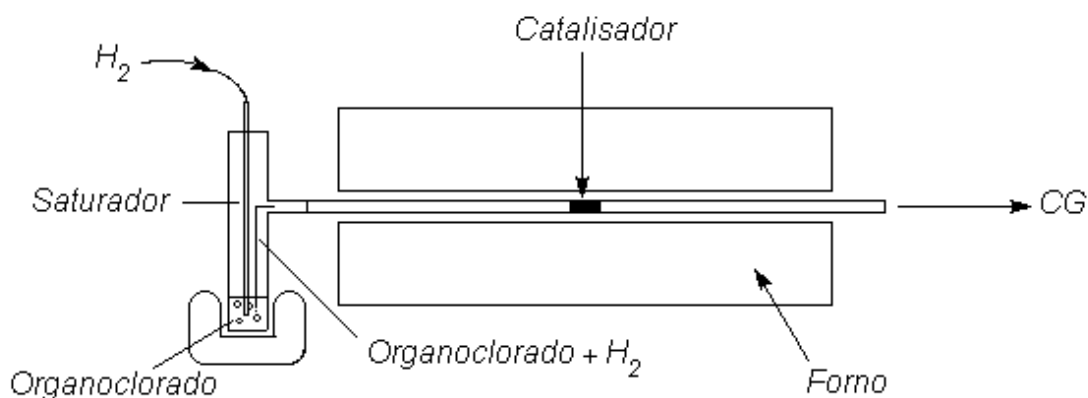


Figura II.3 - Esquema da montagem utilizada na realização dos testes catalíticos

O reator foi conectado “on-line” com o cromatógrafo, sendo as análises realizadas através de injeções que foram feitas por uma válvula de 6 vias, com uma amostra de 2,0 mL.

Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo GC-17A Shimadzu, equipado com detector tipo FID e coluna capilar Alltech Econo-Cap Carbowax (30m x 0,32mm x 0,25 μm). A coluna foi mantida a temperatura de 50°C

durante 3 minutos, aumentando-se 10°C/min até 200°C, ficando nesta temperatura por 5 minutos e o detector a 250°C. Os produtos foram identificados através da injeção de padrões e analisados por espectrometria de massas. Para se realizar estas análises, os produtos foram coletados em um tubo de ensaio, que foi conectado diretamente à válvula de 6 vias, e imerso em nitrogênio líquido.

II.4 - Reações de Hidrogenação de Olefinas

As reações de hidrogenação de olefinas foram realizadas utilizando-se 40 mg de catalisador, que foram previamente reduzidos em fluxo de H₂ a 500°C por 2 horas, 40 mL de solução 0,4 mol.L⁻¹ de *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno em benzeno. Os catalisadores reduzidos foram imersos em benzeno seco e transferidos para a autoclave a fim de evitar oxidação pelo ar. As reações foram realizadas em autoclave, com pressão de hidrogênio igual a 20 atm e temperatura de 150°C. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia a gás, utilizando-se um cromatógrafo GC-17A Shimadzu, equipado com detector tipo FID e coluna capilar Carbowax 20M (25 m x 0,32 mm x 0,25 µm). A coluna foi mantida a temperatura de 50 °C e o detector e o injetor a 280 °C. A Figura II.4 apresenta um esquema da autoclave utilizada. Esta autoclave permitiu a coleta de amostras durante a reação para análise cromatográfica.

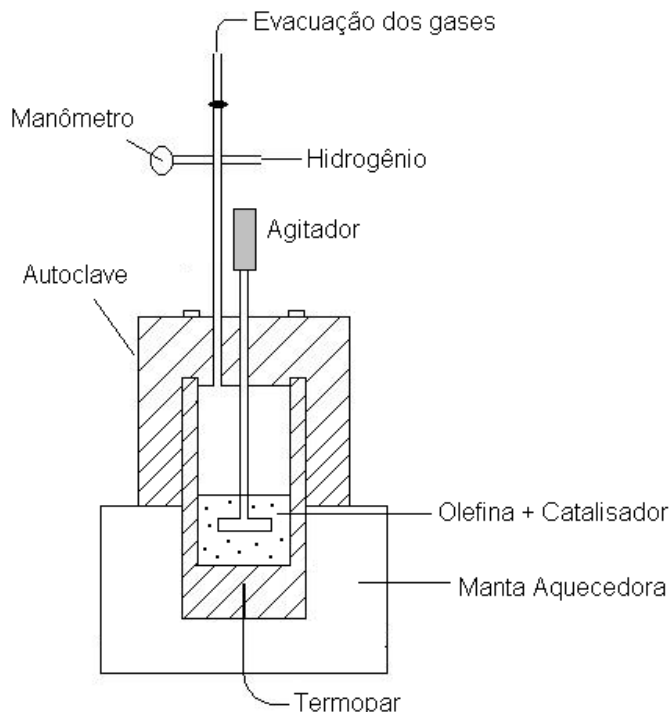


Figura II.4 - Esquema da autoclave utilizada na realização das reações de hidrogenação de olefinas

II.5 - Reações de Oxidação do Clorobenzeno

As reações catalíticas foram conduzidas em um reator de leito fixo, com 30 mg de catalisador, passando-se um fluxo de ar sintético ($30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). O composto organoclorado foi introduzido na corrente de ar através de um saturador com temperatura controlada (Figura II.3). Para o clorobenzeno a temperatura do saturador foi mantida a 0°C , produzindo uma pressão de vapor de aproximadamente 4 mmHg e uma concentração de aproximadamente 0.057 mol/L. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo (Shimadzu / GC 17A) equipado com detector FID e coluna capilar Alltech Econo-Cap SE ($30\text{m} \times 0,32\text{mm} \times 0,25\mu\text{m}$), conectado “on-line” ao reator.

II.6 - Reações de Hidrogenodescloração do Clorobenzeno em Fase Líquida

As reações de hidrogenodescloração do clorobenzeno, em fase líquida, foram realizadas utilizando-se 100 mg de catalisador, 40 mL de solução 0,4 mol/L de clorobenzeno em etanol. As reações foram realizadas em um balão tritubulado em refluxo, com pressão de hidrogênio igual a 1 atm e temperatura de 70°C. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo (Shimadzu / GC 17A) equipado com detector FID e coluna capilar Alltech Econo-Cap SE (30m x 0,32mm x 0,25 μ m), conectado “on-line” ao reator. A Figura II.5 apresenta um esquema da montagem utilizada.

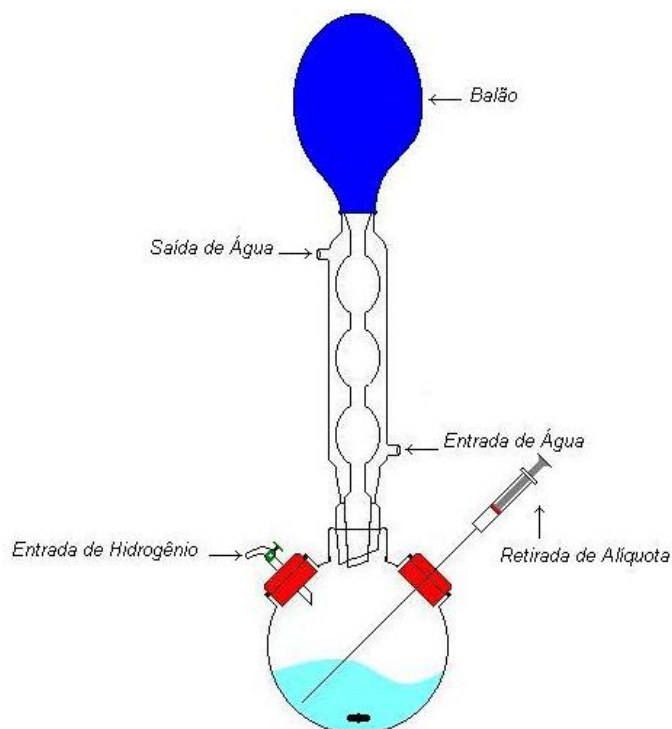


Figura II.5 - Montagem utilizada nas reações de hidrogenodescloração de clorobenzeno em fase líquida

É importante salientar que, para as reações em fase gasosa, foram feitas 5 injeções para cada temperatura estudada.

Capítulo III – Resultados e Discussão

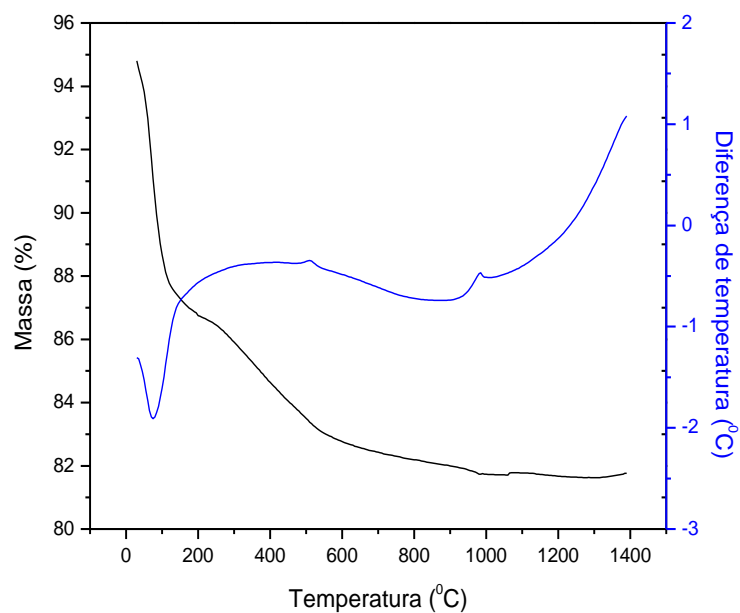
Matriz de Sílica

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

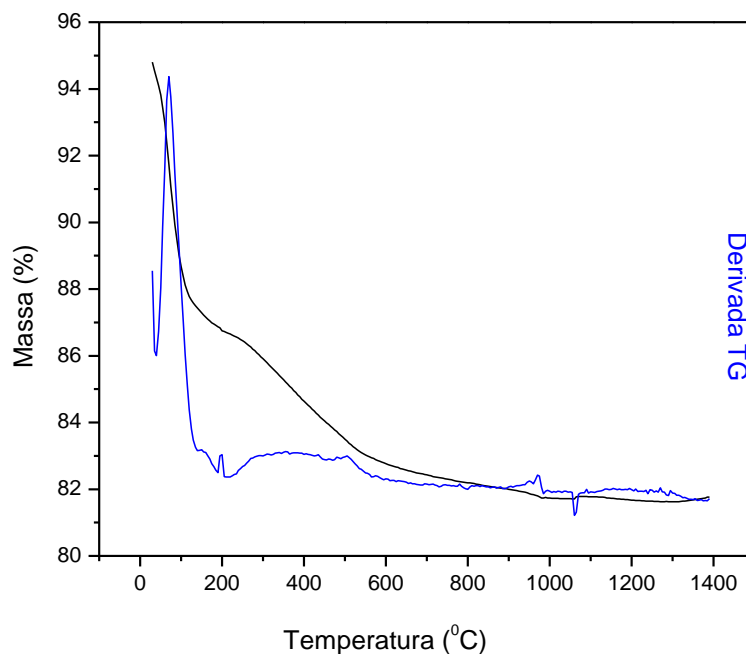
III.1 - Aerogéis e Xerogéis da matriz de sílica

III.1.1 - Análises Térmicas

A Figura III.1 mostra a curva TG/DTA para o xerogel de sílica puro tratado a 110°C.



(a)



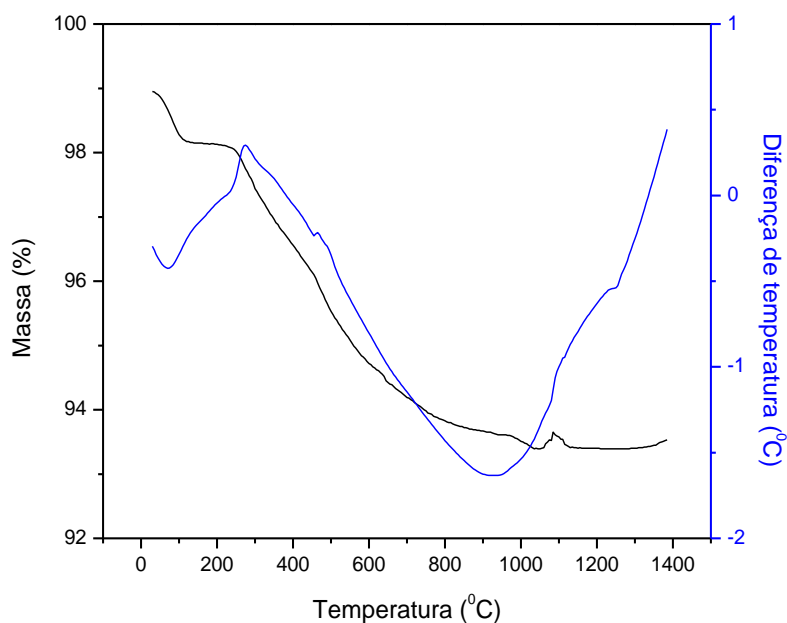
(b)

Figura III.1 - Curvas de (a) DTA/TG e (b) TG/DTG para amostras de xerogel de sílica pura, tratadas a 110^oC (10^oC/min, em N₂)

Observa-se uma perda de massa de cerca de 13% acompanhada de um pico endotérmico em aproximadamente 100^oC, provavelmente devido à evaporação de álcool e água residual. Entre 150 e 1000^oC ocorre uma perda continuada de massa de 5% que poderia ser atribuída a vários processos, tais como, a decomposição térmica de grupos orgânicos residuais que não reagiram até a etapa final de secagem e à possíveis reações tardias de polimerização que levaria à formação e perda de H₂O. Observa-se um pequeno pico DTA exotérmico, em aproximadamente 500^oC, que pode também estar relacionado aos processos descritos acima, bem como um fenômeno de relaxação estrutural.

Observa-se um evento endotérmico entre 500 e 1400°C, que pode ser atribuído ao processo de densificação da sílica pura. O pequeno pico observado a temperaturas mais elevadas, 1000°C, é atribuído à formação de cristais de cristobalita e de quartzo.

A Figura III.2 mostra a curva DTA/TG para o aerogel de sílica pura, após secagem supercrítica, em etanol, a 300°C.



(a)

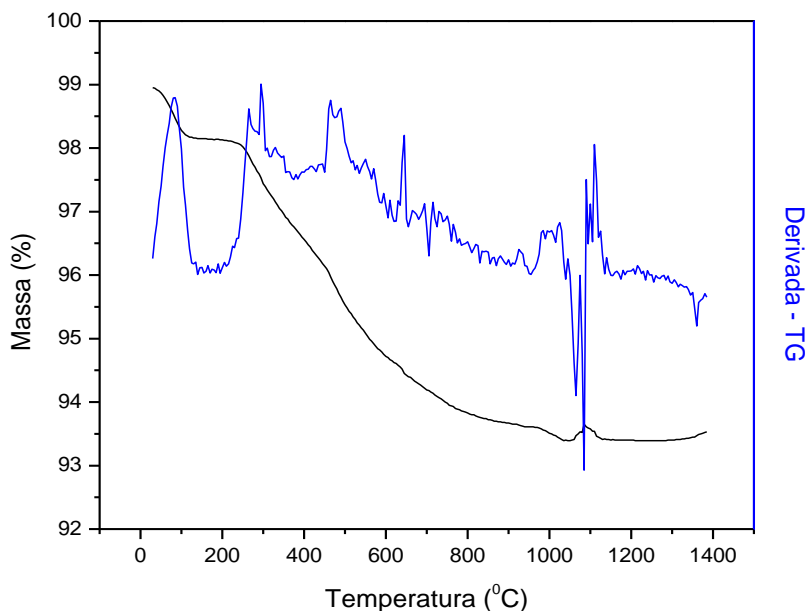


Figura III.2 - Curvas de (a) DTA/TG e (b) TG/DTG para amostras de aerogel de sílica pura após secagem supercrítica em etanol a 300°C (10°C/min, em N₂)

Observa-se para o aerogel uma perda de massa de apenas 2%, até 300°C, significativamente menor que a observada para o xerogel (13%). Esta menor perda de massa durante o tratamento térmico do aerogel é devida à remoção do solvente (álcool e água) durante a secagem supercrítica. Em 300°C, aparece um pico DTA exotérmico, que não foi verificado para o xerogel, provavelmente devido a pirólise dos compostos orgânicos retidos na estrutura da sílica. Por outro lado, os eventos DTA, em 500 e 1000°C, observados para o xerogel foram também observados para o aerogel.

Com base nestas análises TG/DTA foram selecionadas as temperaturas de tratamento térmico de 300, 500, 700 e 900°C para as amostras estudadas.

III.1.2 - Análises por adsorção de gases das matrizes SiO₂ tratadas termicamente

A área superficial específica foi obtida pelo método BET, o tamanho médio de poros e o volume total de poros foram obtidos através do método BJH. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela II, para as amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela II - Características texturais das matrizes de SiO₂ xerogel e aerogel tratadas em diferentes temperaturas, obtidas pela adsorção de gases (BET)

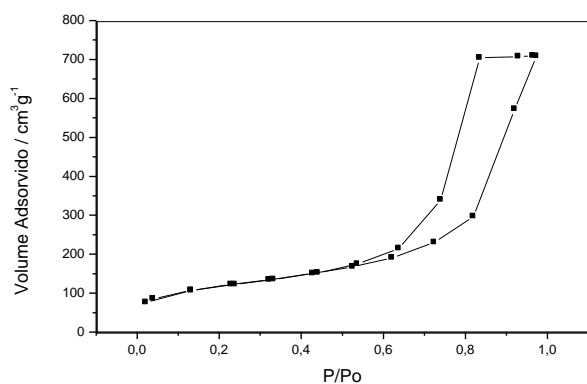
Amostras	Temperatura de Tratamento (°C)	Área Sup. Espec. (m²/g)	Diâmetro Médio de Poros (Å)	Volume Total de Poros (cm³/g)
SiO₂ - Xerogel	300	543	104	0,7
	500	396	78	0,7
	700	341	110	0,9
	900	20	46	0,02
SiO₂ - Aerogel	300	500	132	1,6
	500	71	46	0,08
	700	99	44	0,1
	900	81	40	0,08

Pode-se observar pela Tabela II, que as características texturais dos xerogéis dependem fortemente da temperatura de tratamento. Para os xerogéis, com o aumento da temperatura de tratamento, tanto a área superficial específica e o volume médio de poros diminuem lentamente até 700°C. Para o xerogel tratado a 900°C observa-se uma grande diminuição da área superficial, do diâmetro e

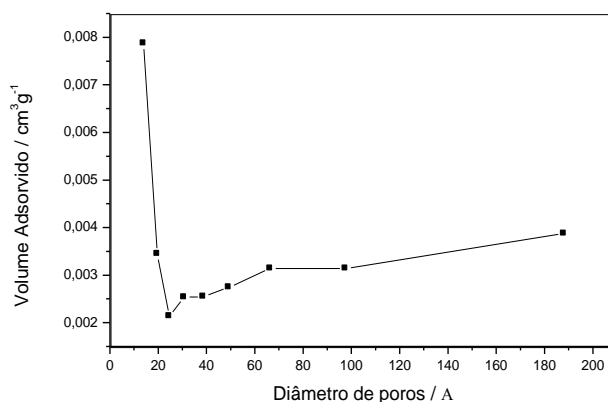
volume dos poros, que provavelmente está relacionado a um forte processo de densificação da amostra.

Para os aerogéis observa-se, de maneira geral, áreas superficiais específicas inferiores aos valores obtidos para os xerogéis. Este resultado pode ser devido a uma limitação da técnica que detecta basicamente mesoporos, já que medidas de densidade aparente dos aerogéis obtidos forneceram uma porosidade de 90%. Os aerogéis podem ser formados por micro, meso e macroporos, dependendo das condições de preparação. Neste caso, os resultados obtidos podem sugerir que, nas condições de obtenção dos aerogéis, está ocorrendo uma contribuição maior dos macroporos.

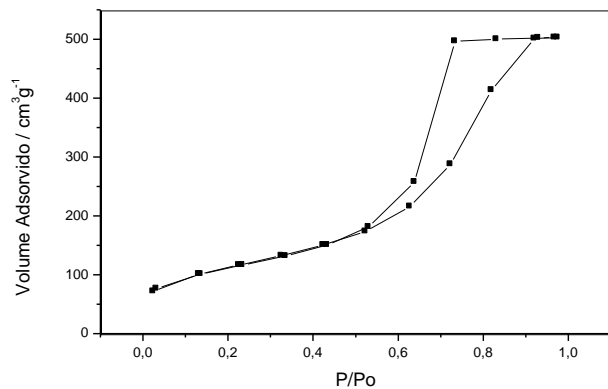
As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras e as curvas de distribuição de volumes de poros são mostradas nas Figuras III.3 e III.4.



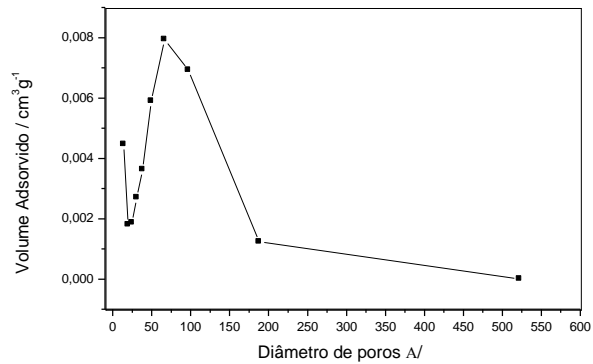
(a)



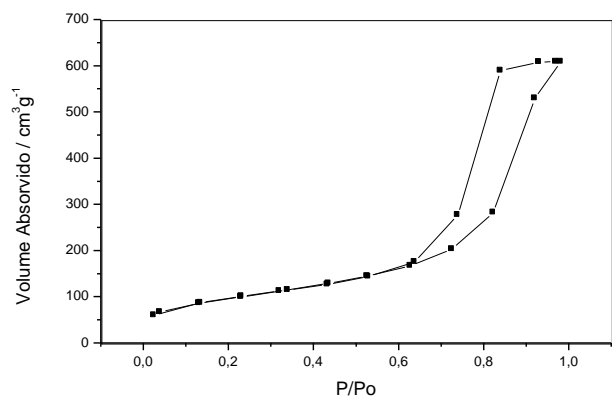
(a)



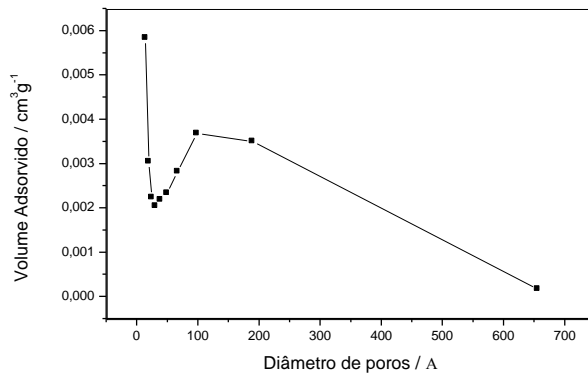
(b)



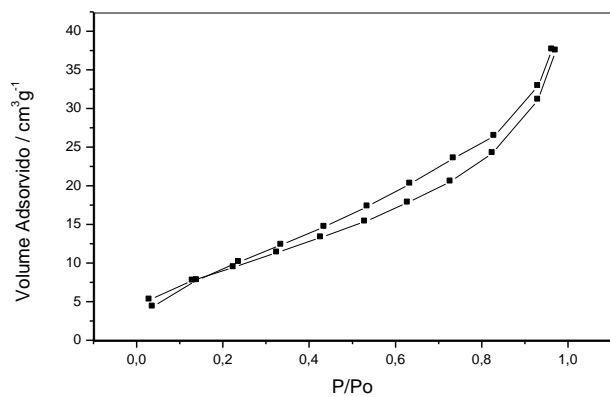
(b)



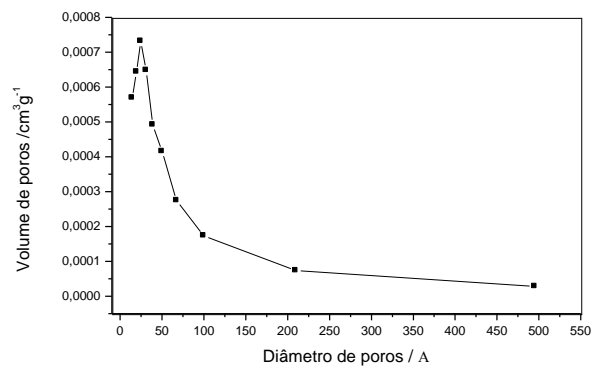
(c)



(c)

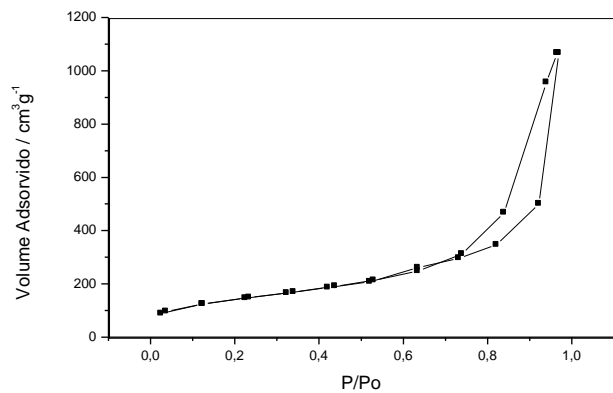


(d)

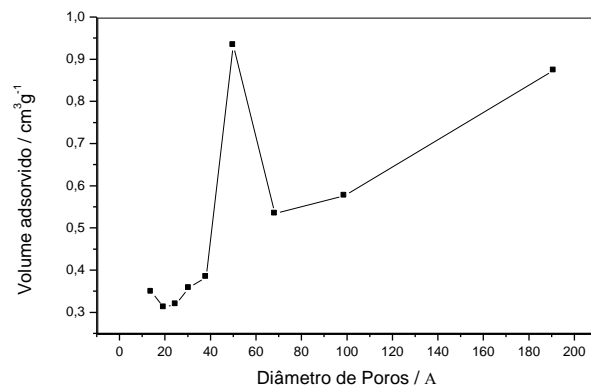


(d)

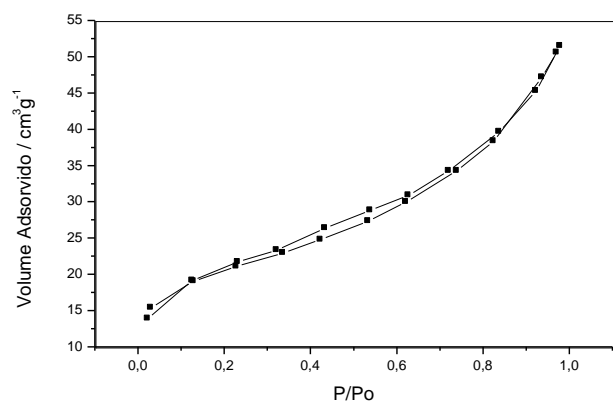
Figura III.3 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para matriz de sílica xerogéis tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C



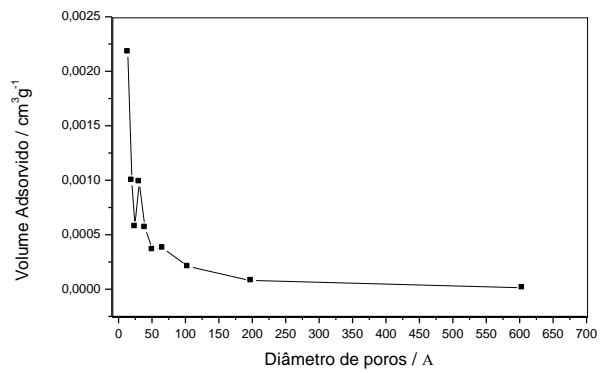
(a)



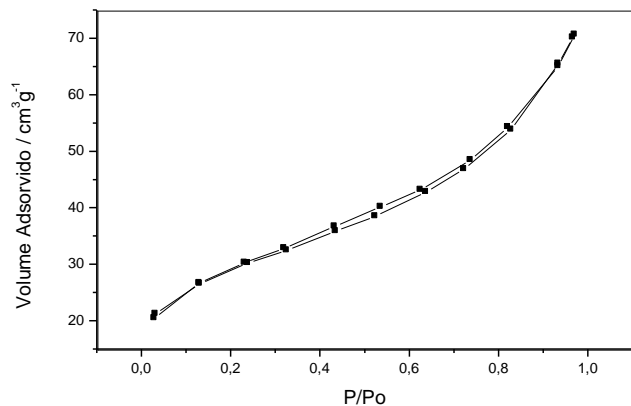
(a)



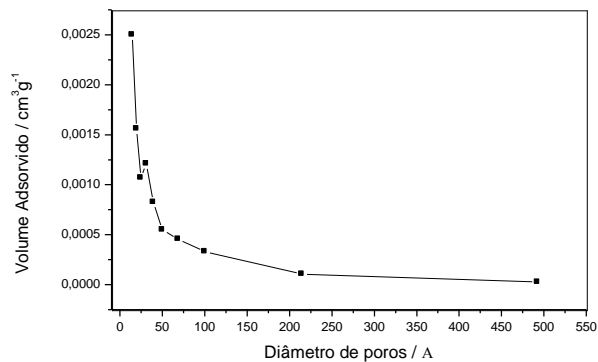
(b)



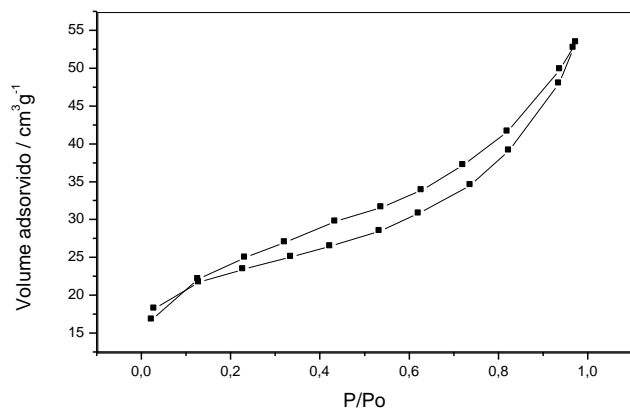
(b)



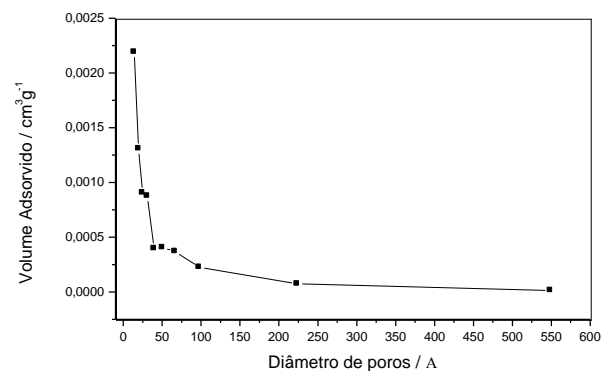
(c)



(c)



(d)



(d)

Figura III.4 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para matriz de sílica aerogéis tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C

Observa-se para os xerogéis, isotermas de adsorção do tipo IV e para os aerogéis, uma isoterma de adsorção do tipo II, que são tipicamente observadas para sólidos com grande contribuição de mesoporos e macroporos, respectivamente. Estes resultados sugerem que os xerogéis obtidos neste trabalho devem possuir uma quantidade significativa de mesoporos, ao contrário dos aerogéis que apresentam uma contribuição dos microporos e o restante de macroporos, que não são observados por adsorção de gases.

É interessante citar também que as isotermas obtidas para os xerogéis tratados a 300, 500 e 700°C mostraram um comportamento de histerese semelhante (Figura III.3). Este comportamento pode oferecer alguma informação sobre a forma dos poros presentes na material. A forma de histerese observada é semelhante à do tipo H2 que sugere a distribuição de tamanho e tipo de partículas não definidas.

Por outro lado, os aerogéis obtidos mostraram isotermas do tipo H3 que sugere poros tipo fendas ou placas, ou seja, poros abertos, novamente sugerindo a menor contribuição de mesoporos.

O xerogel tratado a 900°C não mostra histereses, provavelmente devido à densificação do material com o desaparecimento dos micro e mesoporos.

É interessante observar, também, que as isotermas para os xerogéis apresentam saturação, já para os aerogéis não satura. Isto é devido ao não preenchimento dos poros dos aerogéis pelo nitrogênio, sugerindo novamente a contribuição dos macroporos. O que não ocorre para os xerogéis.

Aerogéis e Xerogéis Pd/SiO₂

III.2 - Aerogéis e Xerogéis de Pd/SiO₂

Os resultados de caracterização dos aerogéis e xerogéis de SiO₂ contendo paládio são apresentados a seguir.

III.2.1 - Análises Térmicas

As Figuras III.5 e III.6 mostram as curvas TG/DTA para o xerogel e aerogel de Pd/SiO₂.

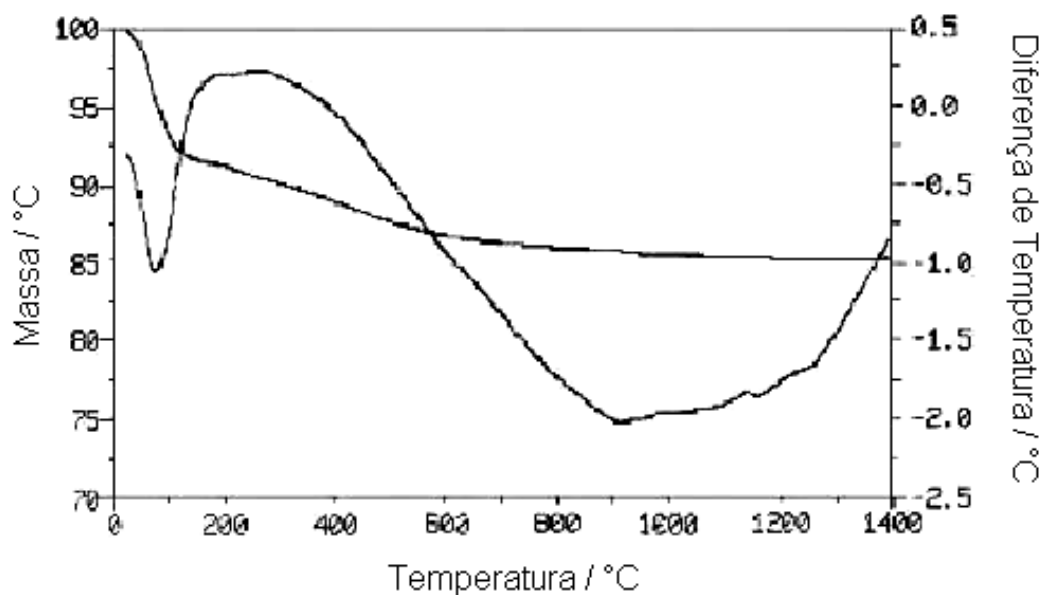


Figura III.5 – Curvas DTA/TG para xerogel de Pd/SiO₂ tratado a 110°C (10°C/min, em N₂)

Observa-se para o xerogel de Pd/SiO₂ uma perda de massa total menor do que para a matriz SiO₂ xerogel. Verifica-se uma perda de massa de cerca de 7% acompanhada de um pico endotérmico, em aproximadamente 100°C, atribuído à evaporação de água e álcool residual. Entre 150-900°C ocorre uma perda de massa de 6% que pode ser atribuída à decomposição térmica de grupos

orgânicos, reações de polimerização e processo de densificação do compósito. Observa-se dois picos endotérmicos, em 1150 e 1280°C, que foram atribuídos à formação de cristais de cristobalita e quartzo.

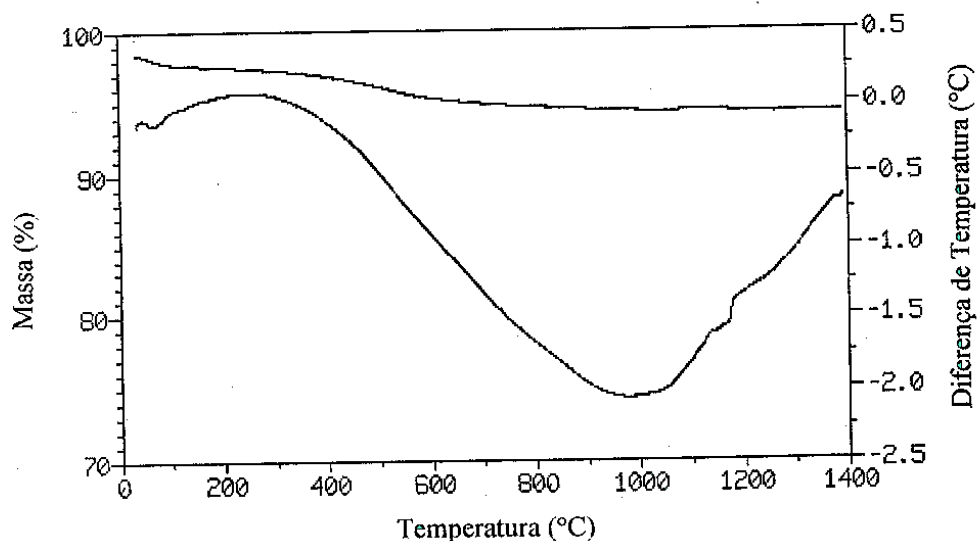


Figura III.6 – Curvas DTA/TG para aerogel de Pd/SiO₂ tratado a 300°C (10°C/min, em N₂)

Para o aerogel observa-se uma perda de massa inicial de 1%, que é significativamente menor e ocorre de maneira mais suave que a obtida para o xerogel (7%). Esta menor perda de massa durante o tratamento térmico do aerogel é devida à remoção do solvente que ocorre durante a secagem supercrítica. Como observado para a matriz SiO₂ e para o aerogel de Pd/SiO₂, entre 200 e 900°C, há uma perda de massa de cerca de 6% atribuído aos mesmos processos citados anteriormente. Percebe-se, também, o pico endotérmico em 1150°C referente à formação de cristobalita e quartzo.

III.2.2 - Espectrometria de Absorção Atômica

Os teores de Pd nos aerogéis e xerogéis foram analisados por absorção atômica e os resultados são mostrados na Tabela III.

Tabela III: Análises por absorção atômica dos teores de Pd nos aero e xerogéis

Amostras	%Pd / (p/p)
Pd/SiO ₂ - xerogéis	4,7
Pd/SiO ₂ - aerogéis	4,6

Como se esperava uma porcentagem Pd/SiO₂ de 5%, levando em consideração o erro de medida, os resultados foram satisfatórios.

III.2.3 - Difração de Raios-X

As Figuras III.7 e III.8 apresentam os difratogramas para os xerogéis e aerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.

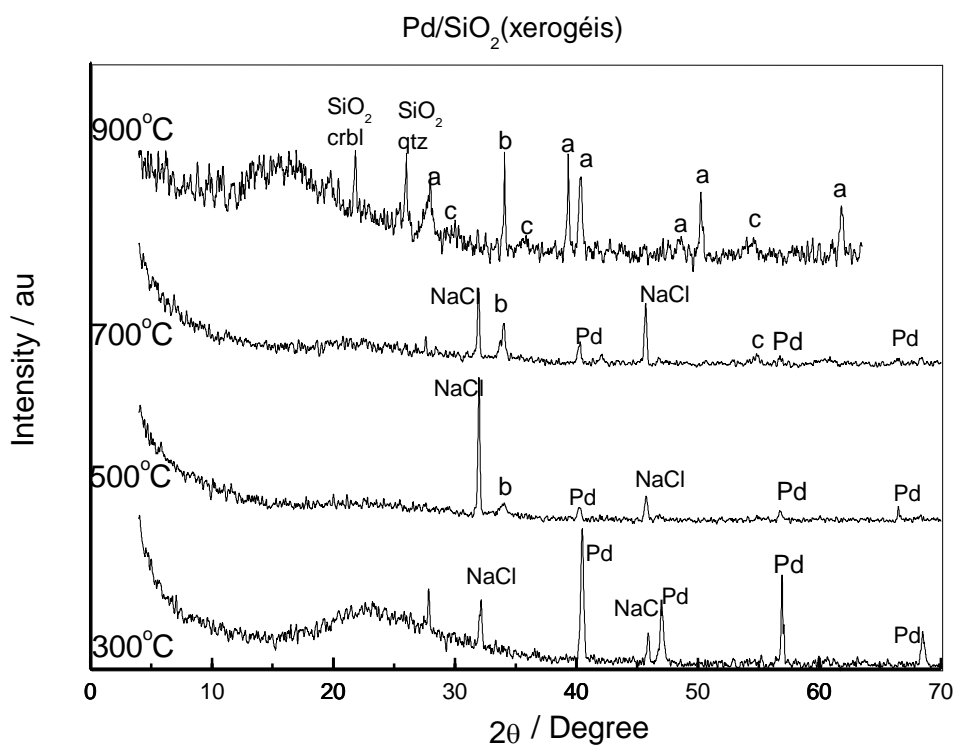


Figura III.7 – Difratoigramas de Raios-X de xerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C

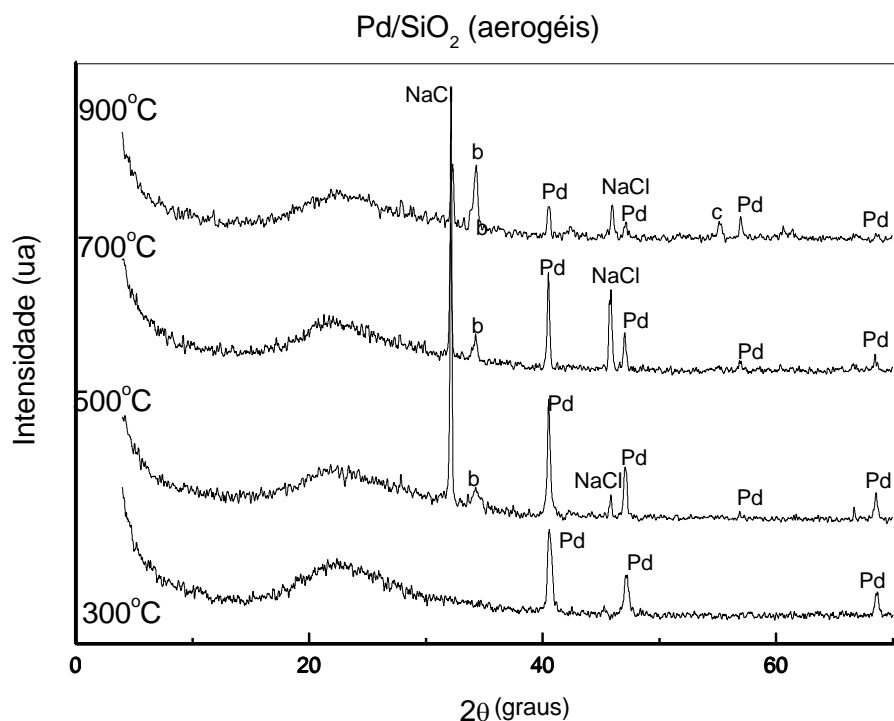


Figura III.8 - Difrátogramas de Raios-X de aerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300°C, 500°C, 700°C e 900°C

Observa-se, tanto para os aerogéis quanto para os xerogéis, a presença de paládio metálico nas amostras tratadas termicamente a 300°C, mostrando que nas condições sol-gel, após tratamento a 300°C, o Pd(II) é reduzido a Pd⁰. Quando a amostra é aquecida de 500 a 900°C, nos xerogéis, os picos relativos ao paládio metálico diminuem fortemente, o que não acontece para os aerogéis. Percebe-se o surgimento do pico (b), para xerogéis e aerogéis, que irá aumentar em intensidade com o aumento da temperatura de tratamento. Este pico sugere a formação do óxido de paládio PdO (Tabela IV). Observa-se, também, o aparecimento do pico (c) que pode ser atribuído ao óxido de paládio PdO₂ (Tabela IV). O difratograma do xerogel tratado a 900°C sugere, ainda, a cristalização da

sílica com a formação de quartzo e cristobalita. A 900°C observa-se, também, o aparecimento de uma série de novos picos (a). Embora estes picos não tenham sido atribuídos definitivamente, eles podem estar relacionados à formação de Pd₄Si (Tabela IV). Percebe-se também que nos aerogéis a formação de Pd⁰ é favorecida e que não há formação de picos (a).

Tabela IV– Valores de 2θ e intensidades relativas para as fases de paládio Pd⁰, PdO, PdO₂ e Pd₄Si

Atribuições	2θ / °	Intensidade relativa / %
Pd ⁰	40,113	100
	46,659	42
	68,080	25
PdO	33,874	100
	33,573	35
	54,790	30
PdO ₂	54,592	100
	35,365	75
	28,059	50
Pd ₄ Si	40,260	100
	39,560	80
	50,717	40

III.2.4 - Análises de adsorção de gases dos aerogéis e xerogéis de PdSiO₂ tratados termicamente

A área superficial específica, o tamanho médio de poros e o volume de poros dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO₂ obtidos por adsorção de gases são apresentados na Tabela V, para as amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela V - Características texturais das amostras obtidas por adsorção de gases e por porosimetria de mercúrio

Amostras	Temp. (°C)	A_{BET} (m²/g)	A_{Hg} (m²/g)	d_{BET} (Å)	d_{Hg} (Å)	V_T (cm³/g)
Pd/SiO₂ - Xerogel	300	378	390	64	52	0,6
	500	392	550	70	44	0,7
	700	402	496	70	44	0,7
	900	74	74	72	-	0,1
Pd/SiO₂ - Aerogel	300	180	138	42	964	0,2
	500	179	36	38	1310	0,2
	700	165	73	36	948	0,1
	900	169	-	38	226	0,1

A_{BET} = área superficial específica BET; A_{Hg} = área superficial porosímetro de mercúrio; d_{BET} = diâmetro médio de poros BET; d_{Hg} = diâmetro médio de poros porosímetro de mercúrio; V_T = volume total de poros.

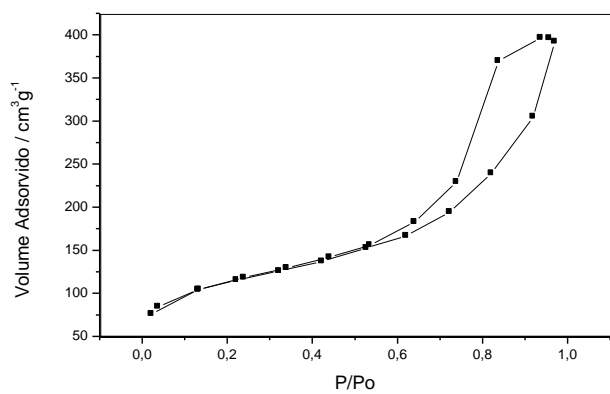
Os resultados da Tabela V para os xerogéis mostram um pequeno aumento na área superficial específica, quando a temperatura de tratamento aumenta até 700°C. Entretanto, para o xerogel tratado a 900°C há uma grande diminuição da

área superficial, que está relacionado a um processo de densificação da amostra. Áreas superficiais maiores, porém similares, foram obtidas para estes xerogéis através da técnica de porosimetria de mercúrio. Os diâmetros de poros obtidos por ambas as técnicas, são similares e se encontram na região de mesoporos, isto é, entre 44 e 72 Å.

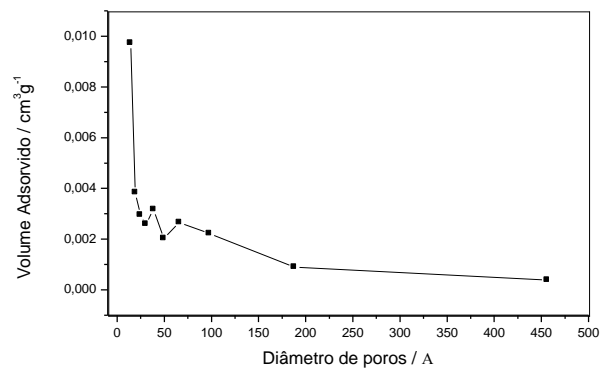
Observa-se para os aerogéis, áreas superficiais significativamente menores do que para os xerogéis. Este resultado pode ser devido a uma limitação da técnica que detecta basicamente mesoporos, já que medidas de densidade aparente dos aerogéis obtidos forneceram uma porosidade de 60%. Por outro lado, as áreas dos aerogéis não são afetadas pelo tratamento térmico na faixa de 300 a 900°C. Já as áreas superficiais medidas pelo porosímetro de mercúrio são bastante afetadas pela variação de temperatura (138 – 73 m²/g). Isso pode ser devido ao fato dos aerogéis possuírem área proveniente majoritariamente dos macroporos, que são mais afetados pelo tratamento a altas temperaturas. Esta maior contribuição de macroporos pode ser vista quando se comparam os valores dos diâmetros dos poros obtidos pelo método BJH (36 – 42 Å) e por porosimetria de mercúrio (226 - 1310 Å). Outra questão é a possibilidade dos poros dos aerogéis terem sido destruídos devido à pressão de mercúrio aplicada. Este fato já foi comprovado na literatura.

Observa-se, também, para o xerogel de Pd/SiO₂ tratado a 900°C que a redução da área superficial é menos drástica do que para o xerogel de sílica pura (Tabela V). Este efeito tem sido observado em diversos trabalhos onde se propõe o “fortalecimento” da estrutura (aumento da estabilidade térmica) do xerogel provocado pela presença do paládio.

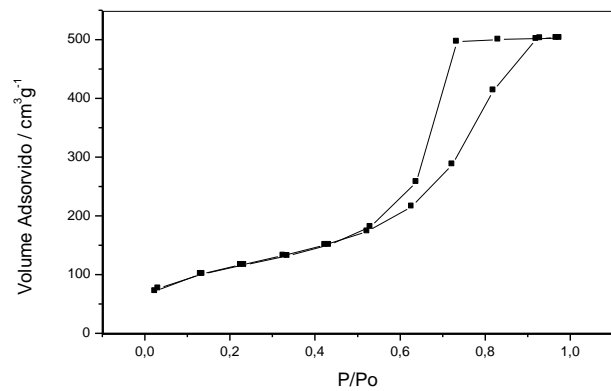
As isotermas de adsorção e as distribuições de volume de poros em função do diâmetro de poros obtidas para os compostos Pd/SiO₂ são mostradas nas Figuras III.9 e III.10.



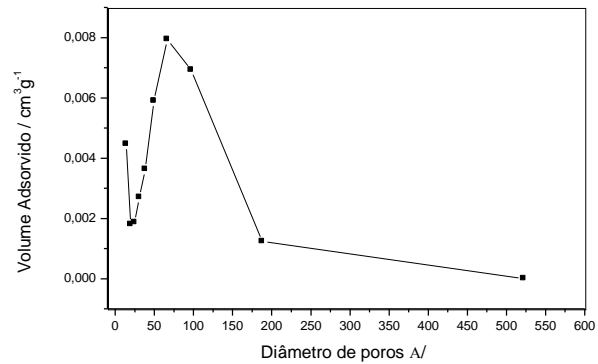
(a)



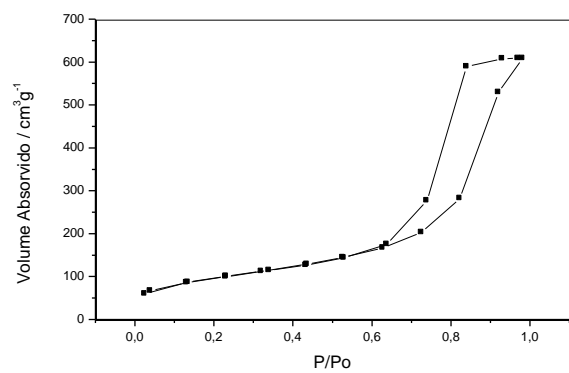
(a)



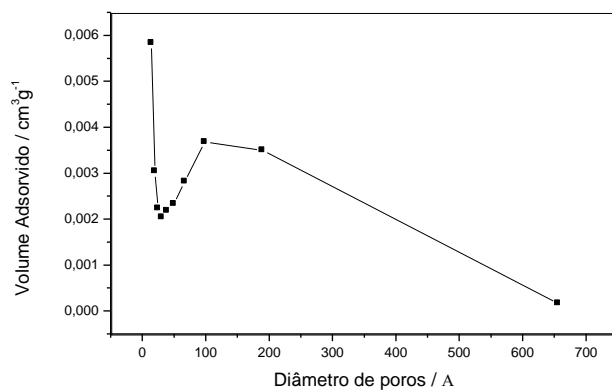
(b)



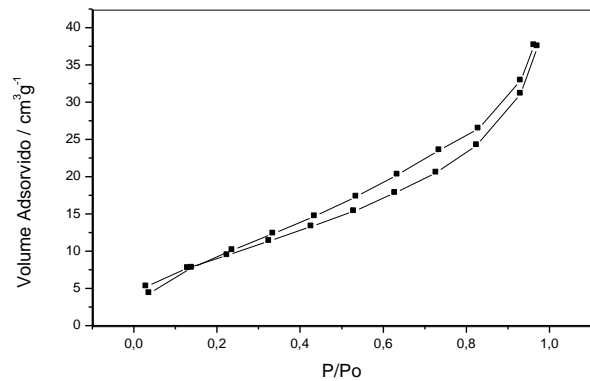
(b)



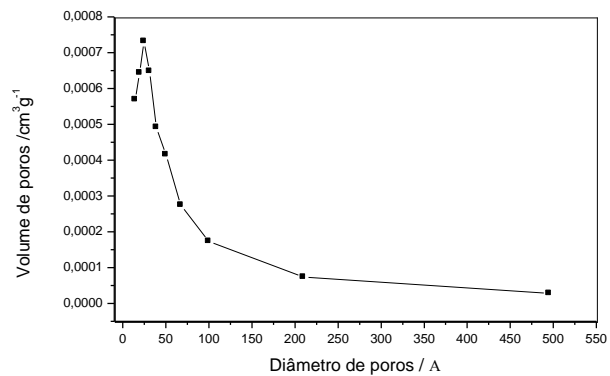
(c)



(c)

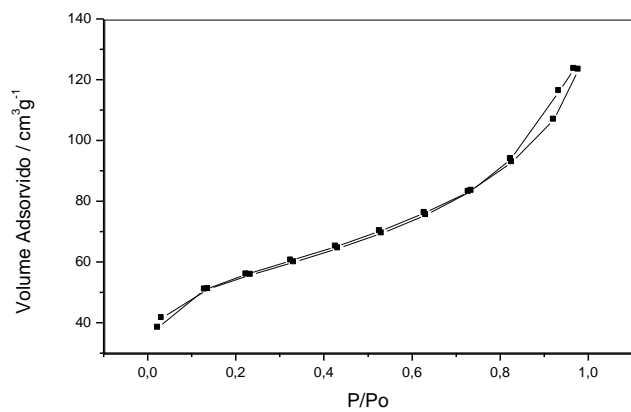


(d)

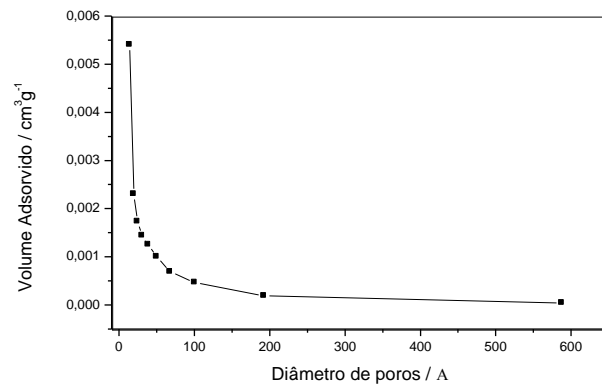


(d)

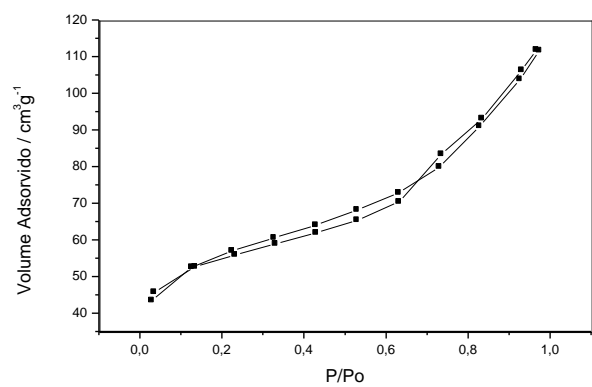
Figura III.9 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para xerogéis Pd/SiO₂ tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C



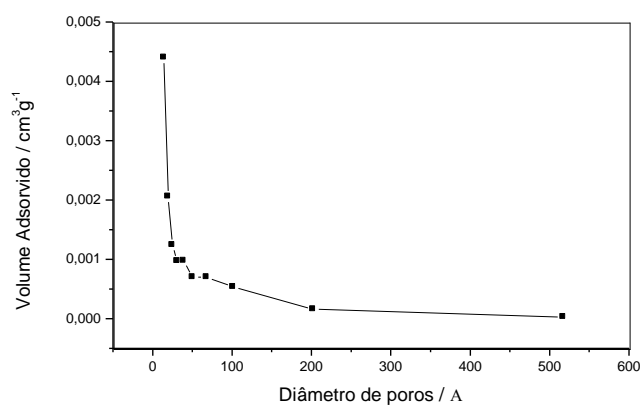
(a)



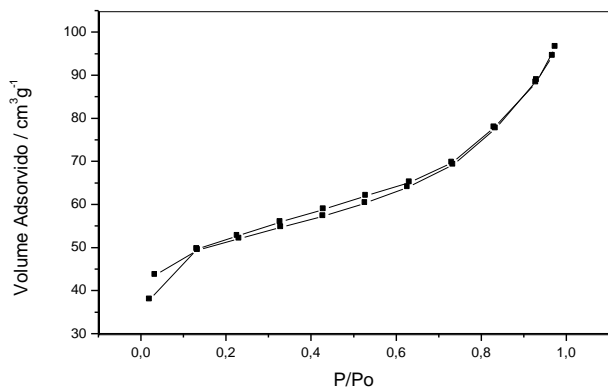
(a)



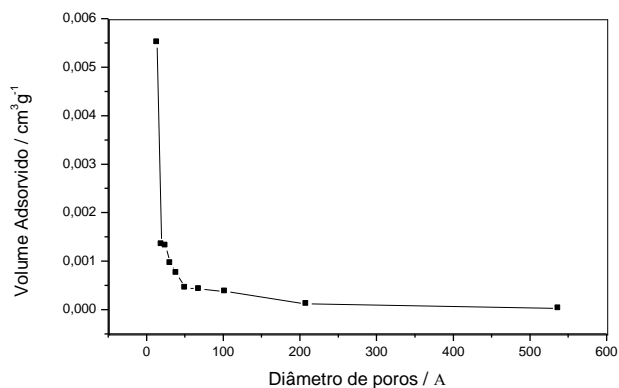
(b)



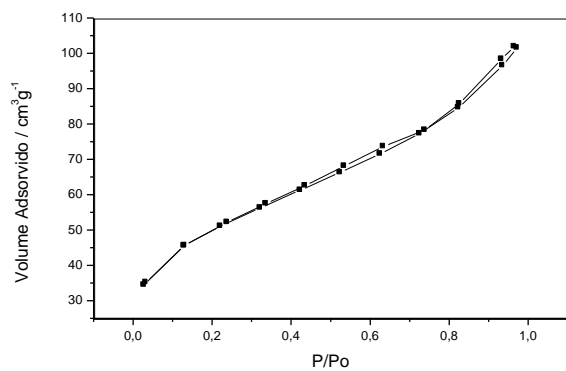
(b)



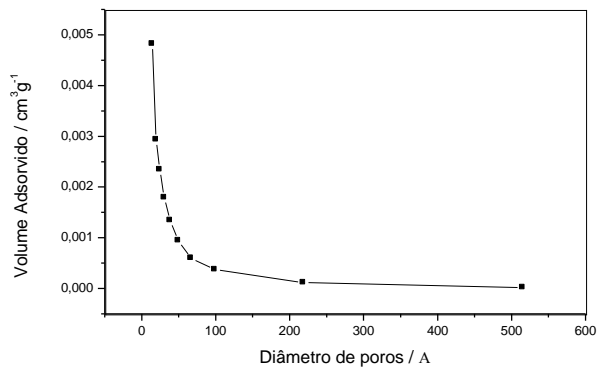
(c)



(c)



(d)



(d)

Figura III.10 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de volume de poros em função do diâmetro médio de poros para aerogéis Pd/SiO₂ tratados à (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C

Observa-se para os xerogéis e aerogéis de Pd/SiO₂ isotermas semelhantes aos obtidos para a matriz SiO₂. Para os xerogéis obteve-se isotermas de adsorção do tipo IV, material mesoporoso, e para os aerogéis, uma isoterma de adsorção do tipo II, material macroporoso. Estes resultados sugerem que os xerogéis obtidos neste trabalho devem possuir uma quantidade significativa de mesoporos, ao contrário dos aerogéis que apresentam uma contribuição dos microporos e o restante de macroporos, que não são observados por adsorção de gases. Porém foram detectados por porosimetria de mercúrio.

É interessante citar também que as isotermas obtidas para os xerogéis tratados a 300, 500 e 700°C mostraram um comportamento de histerese semelhante (Figura III.9). Fornecendo a informação que os poros presentes pertencem ao tipo H2 que sugere a distribuição de tamanho e tipo de partículas não definidas. Já o xerogel tratado a 900°C não mostra histereses, provavelmente devido à densificação do material com o desaparecimento dos micro e mesoporos.

Por outro lado, os aerogéis obtidos mostraram isotermas sem a presença de histereses, do tipo H3, que sugere poros tipo fendas ou placas, ou seja, poros abertos, novamente sugerindo a menor contribuição de mesoporos.

É interessante observar, também, que as isotermas para os xerogéis apresentam saturação, já para os aerogéis não satura, sugerindo novamente a contribuição dos macroporos. O que não ocorre para os xerogéis.

III.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica

Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Pd/SiO₂ tratados a diferentes temperaturas. Alguns resultados são apresentados nas Figuras III.11 e III.12.

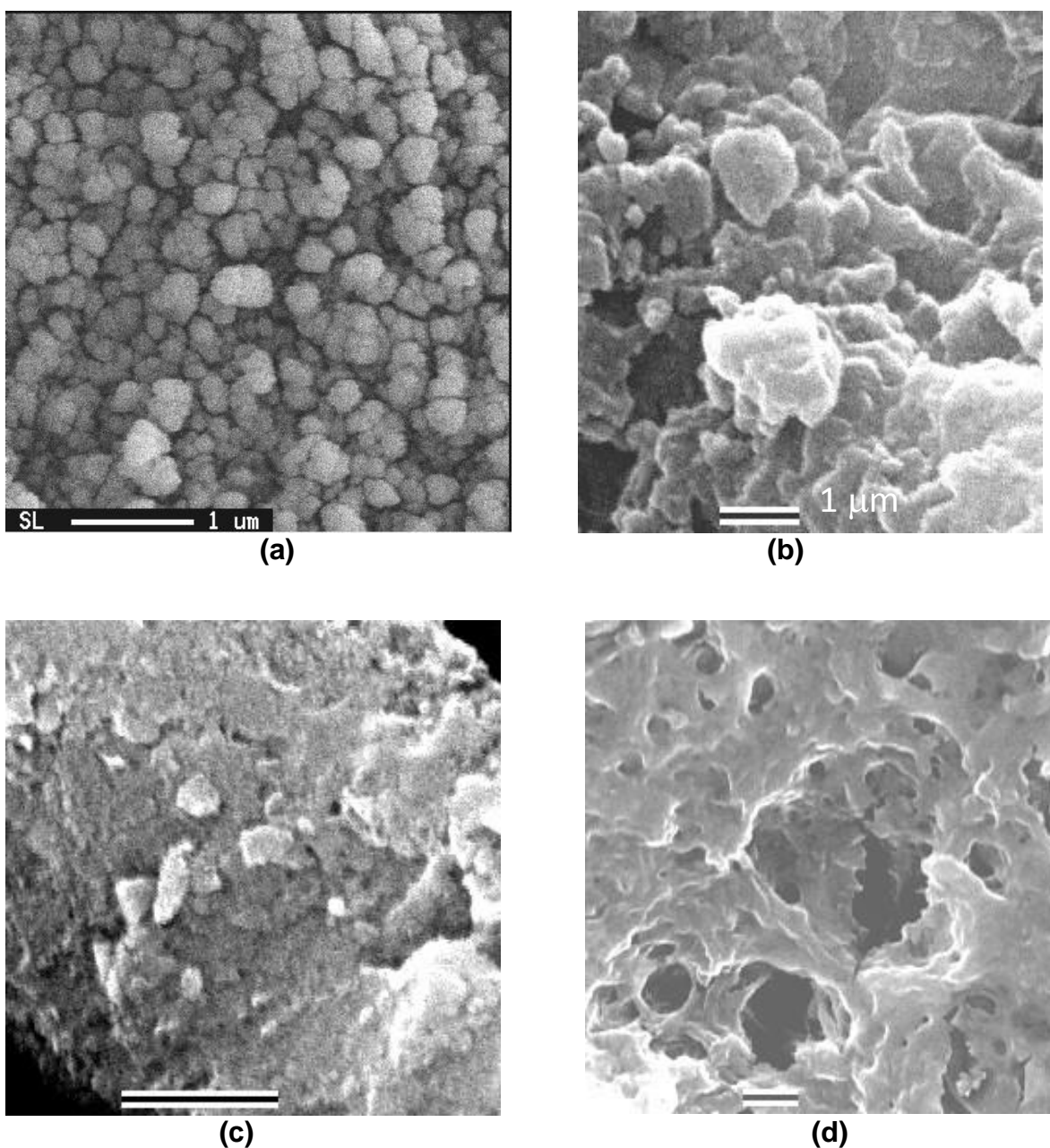


Figura III.11 – Análises dos aerogéis de Pd/SiO₂ por MEV (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C

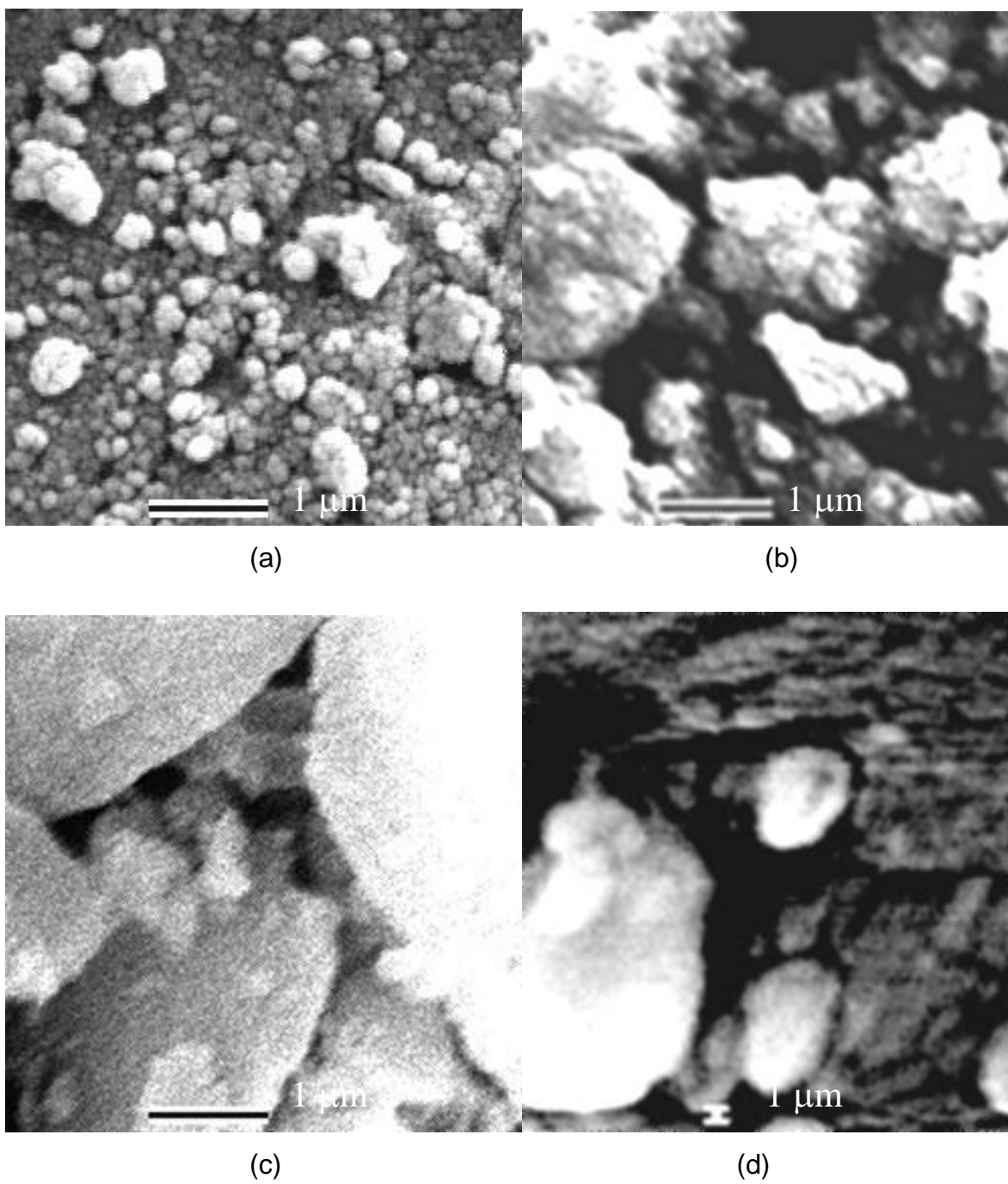


Figura III.12 – Análises dos xerogéis de Pd/SiO₂ por MEV (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C

As Figuras III.11(a) e III.12(a) mostram o xerogel e o aerogel de Pd/SiO₂ tratados a 300°C que na forma de pó foram depositados em uma fita condutora e recobertos com ouro. Observa-se um material composto de aglomerados mais ou menos regulares de aproximadamente 0.2 μm que formam uma estrutura porosa na forma de esponja, característica destes materiais. Para os materiais tratados a maiores temperaturas, 700 e 900°C, observa-se claramente um processo de sinterização com os aglomerados tendendo a se fundirem, aumentando o tamanho e levando provavelmente à diminuição da estrutura porosa, especialmente dos micro e mesoporos. Resultados similares foram obtidos para os aerogéis.

Foram feitas também análises de microsonda eletrônica para o aerogel Pd/SiO₂ tratados a 900°C. Os resultados são apresentados na Figura III.13.

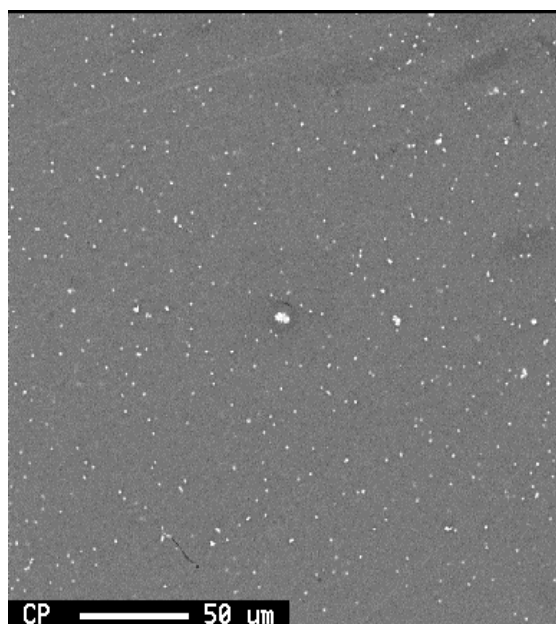


Figura III.13 – Micrografia do aerogel de Pd/SiO₂ por elétrons retro-espalhados (amostra tratada a 900°C)

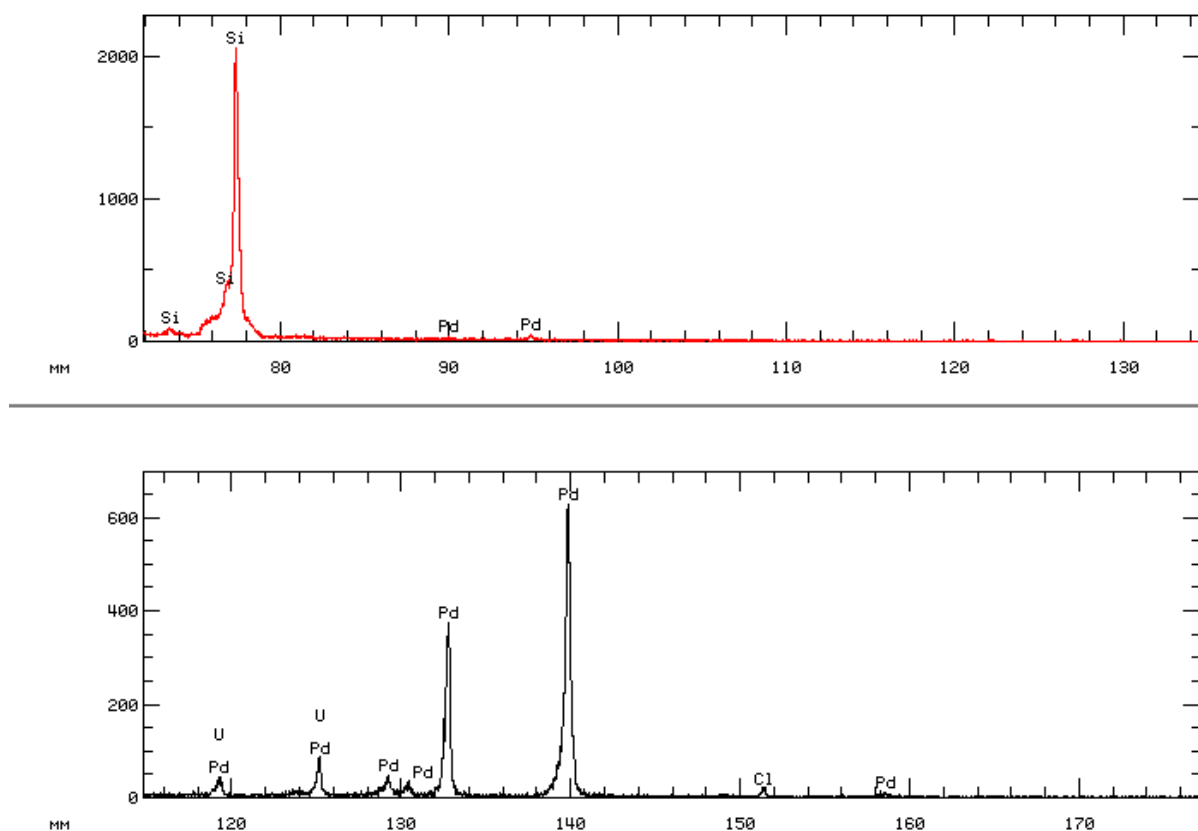


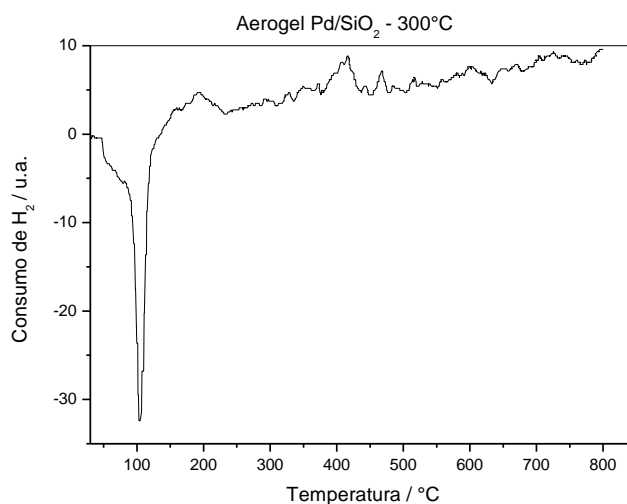
Figura III.14 – Espectro WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy) do aerogel de Pd/SiO₂ tratado a 900°C na (a) região escura e (b) região clara.

Para as microanálises utilizou-se o aerogel de Pd/SiO₂ tratado a 900°C que mostrou maior rigidez e dureza para a técnica de embutimento com resina. Utilizou-se a técnica de WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy) e os elétrons retro-espalhados com diferentes energias os quais detectam comprimentos de onda diferentes, obtendo-se assim, os diversos elementos na amostra. Observa-se na Figura III.13 pequenos pontos claros em uma matriz

escura. Análise por WDS nas regiões escuras revelou a presença de Si (77.8 mm) e uma pequena quantidade de Pd (90 e 95 mm). A análise das regiões claras revelou a presença de Pd(133 e 140 mm), em maior quantidade, e também pequenas quantidades de Cl (151 mm).

III.2.6 - Redução a Temperatura Programada (RTP)

Foram feitas análises de RTP dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO₂ tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C. As Figuras III.15 e III.16 mostram os perfis de RTP das amostras.



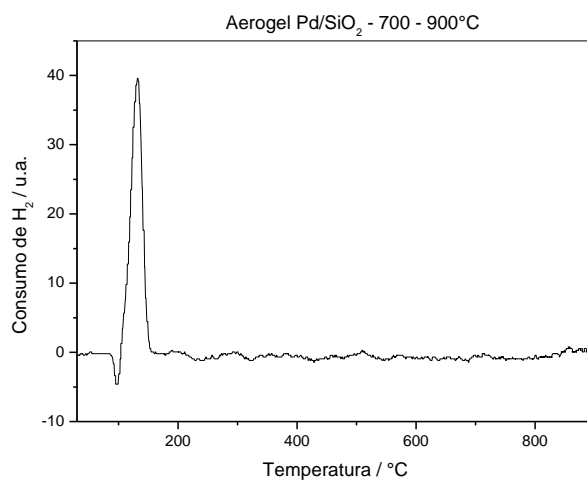
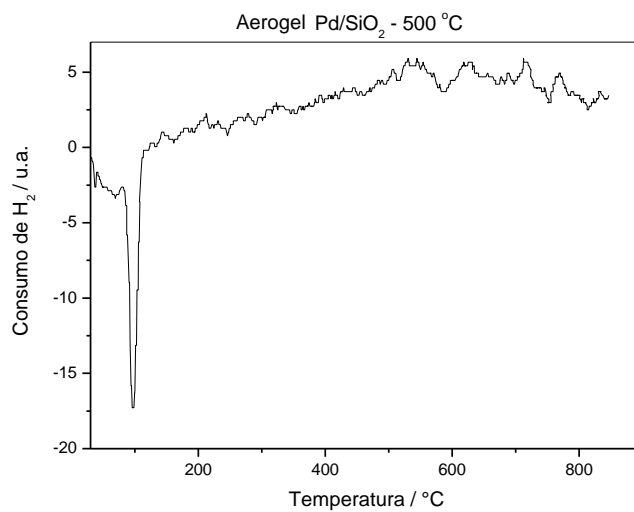
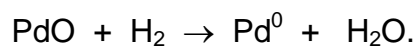


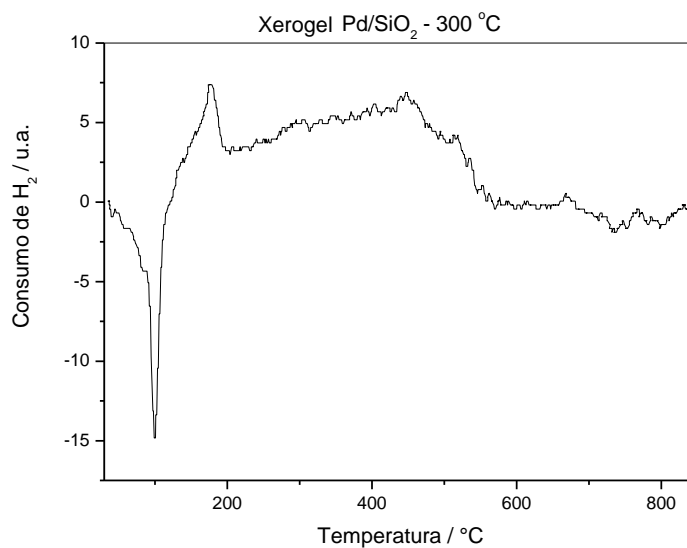
Figura III.15 – Perfis de RTP dos aerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500 e 700°C

Análises de RTP para os aerogéis Pd/SiO₂ revelaram a presença de um pico negativo, em torno de 100°C, que pode ser atribuído à dessorção de hidrogênio fracamente adsorvido na superfície do paládio metal e a decomposição

do hidreto de paládio formado na temperatura ambiente. Estes resultados estão de acordo com a DRX que sugere a presença de paládio metálico. Já o perfil de RTP do aerogel tratado a 700°C exibiu um pico negativo a 100°C e do aerogel tratado a 900°C exibiu um forte pico positivo em torno de 150°C, que pode ser atribuído à presença de paládio oxidado, PdO ou PdO₂, que é reduzido por H₂ de acordo com o processo:



Este resultado também está de acordo com os estudos de DRX que sugerem a presença da fase PdO para os aerogéis tratados a 700 e 900°C.



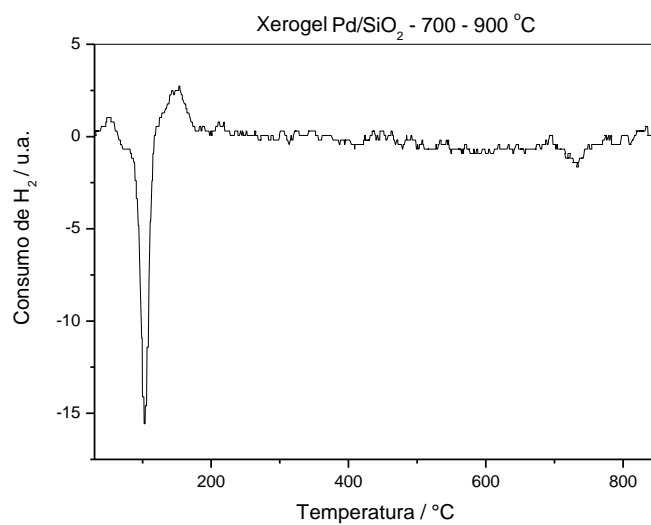
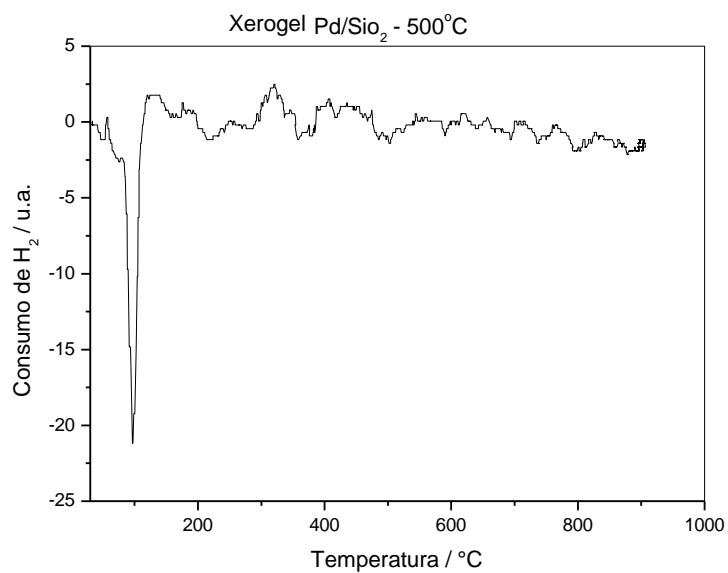


Figura III.16 – Perfis de RTP dos xerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 300, 500 e 700-900°C

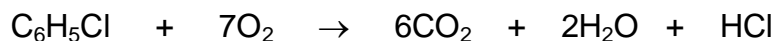
Análises de RTP para os xerogéis Pd/SiO₂ também revelaram a presença de um pico negativo, em torno de 100°C, e um pequeno pico positivo de redução a 150°C, que indica novamente a presença da fase Pd⁰ majoritariamente e PdO em menor proporção.

III.2.7 - Testes Catalíticos

III.2.7.1 - Reações de Oxidação do Clorobenzeno

Os compósitos Pd/SiO₂ xero e aerogéis foram testados como catalisadores para a oxidação de clorobenzeno (uma molécula modelo de contaminantes organoclorados) na faixa de temperatura de 150 a 600°C.

Análises por cromatografia a gás indicaram que nas condições de reação, o clorobenzeno é oxidado completamente não sendo detectado qualquer subproduto orgânico:



As Figuras III.17 e III.18 mostram os resultados obtidos de conversão de C₆H₅Cl na presença dos xerogéis e aerogéis Pd/SiO₂ tratados em diferentes temperaturas.

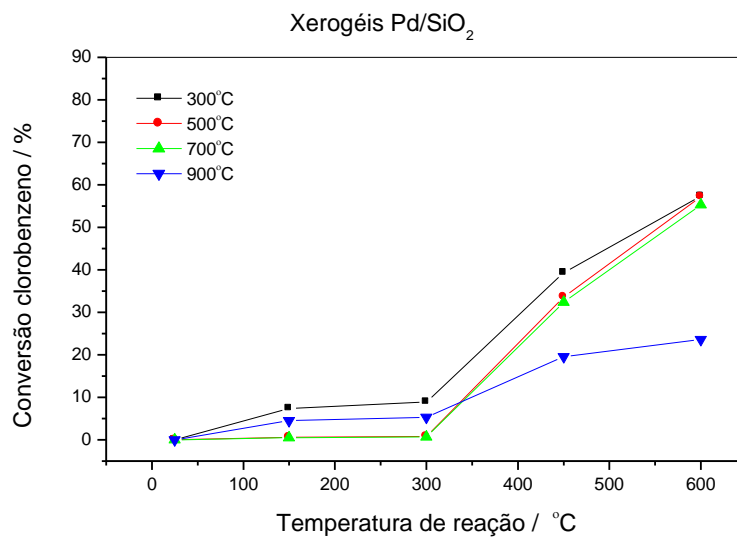


Figura III.17 – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença dos xerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C

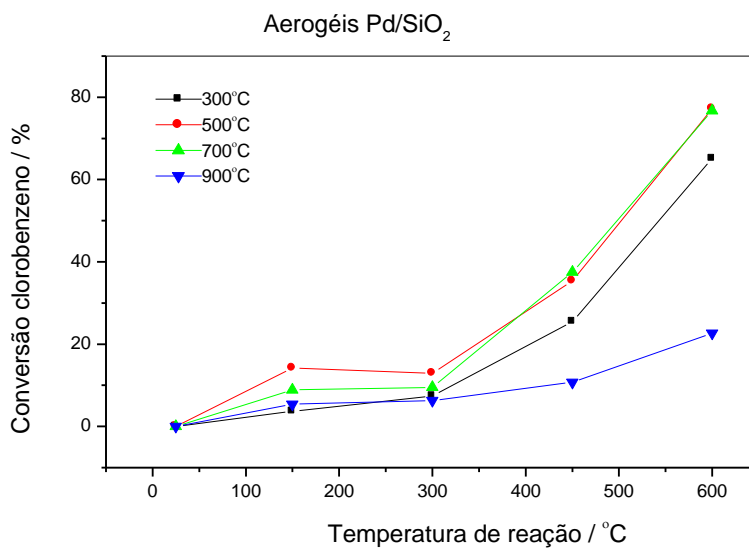


Figura III.18 – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença dos aerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C

Observa-se que o xerogel tratado a 300°C mostra atividade catalítica superior, convertendo ca. de 8% já a 150°C. Por outro lado, os materiais tratados a 500, 700 e 900°C são ativos para a conversão C₆H₅Cl somente a partir de 300°C. Para explicar estes resultados dois fatores devem ser analisados: área superficial e fase ativa do catalisador. No caso dos catalisadores Pd/SiO₂(300°C), Pd/SiO₂(500°C) e Pd/SiO₂(700°C) que mostram áreas superficiais e porosidades semelhantes, a atividade catalítica deve estar sendo determinada pela forma do paládio presente. Estes resultados sugerem que a fase ativa na oxidação total de clorobenzeno é o paládio metálico. De acordo com os dados de DRX, observa-se que concentração de Pd⁰ aumenta na seguinte ordem: Pd/SiO₂ (300°C) > Pd/SiO₂(500°C) ~ Pd/SiO₂(700°C), que é a mesma ordem de atividade catalítica observada. No caso da amostra Pd/SiO₂(900°C), o paládio foi completamente oxidado para PdO₂, ocorrendo também forte sinterização do material, levando a uma drástica redução da atividade catalítica.

Já para os aerogéis, os catalisadores Pd500 e Pd700 mostraram as maiores atividades, seguidos por Pd300 e Pd900.

Para se investigar o efeito da fase de paládio na atividade catalítica foram realizados pré-tratamentos nos catalisadores xerogéis tratados termicamente a 500°C. Estes pré-tratamentos devem favorecer as fases Pd⁰ ou PdO:

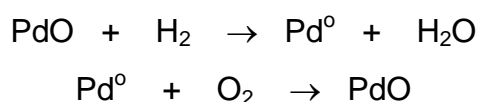


Tabela VI - Pré-Tratamentos realizados no xerogel Pd/SiO₂, 500°C, anteriormente à reação de oxidação do clorobenzeno

Catalisador	Pré-Tratamento	Conv. a 500°C clorobenzeno
Xerogel Pd/SiO ₂ – 500°C	500°C / H ₂	43%
Xerogel Pd/SiO ₂ – 500°C	500°C / O ₂	10%

Assim, com esses testes, pode-se observar que para Pd/SiO₂ pré-tratado com H₂ a 500°C houve uma conversão significativa de cerca de 43% à temperatura de 600°C, o que não foi observado para o xerogel pré-tratado com ar a 500°C, que mostrou apenas 10% de conversão nesta mesma temperatura. Além disso, observou-se que para o primeiro teste houve atividade catalítica a partir de 300°C e, para o segundo, a pouca atividade observada só ocorreu a partir de 450°C (Figura III.19).

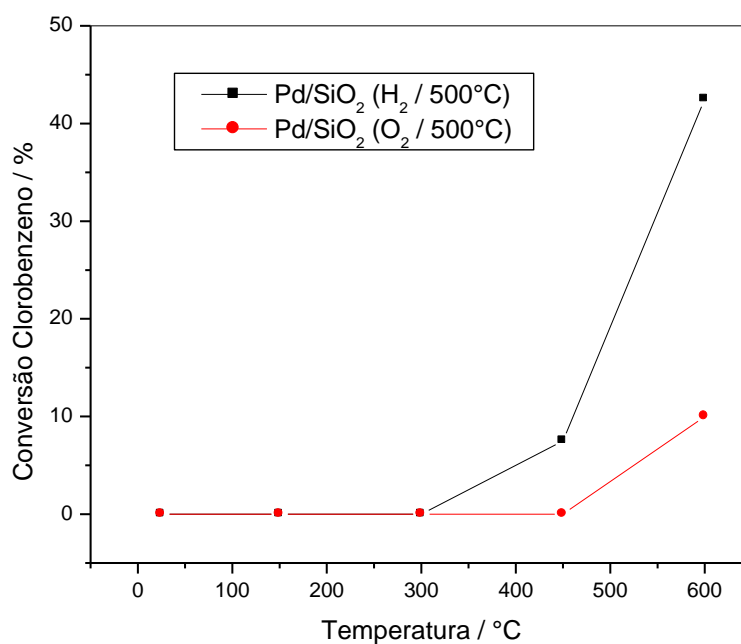
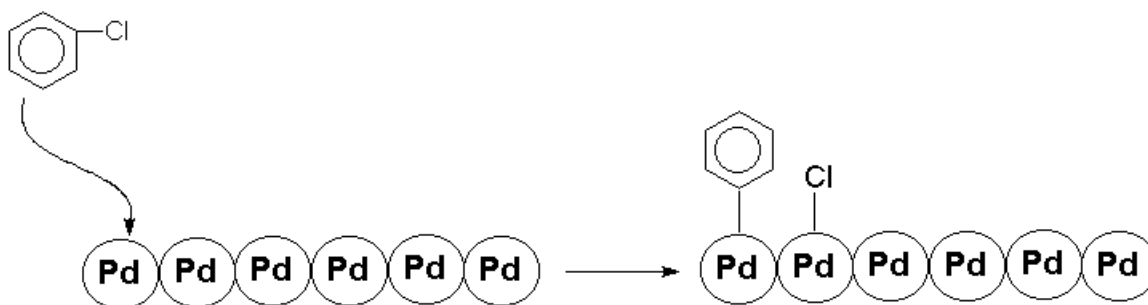


Figura III.19 – Oxidação catalítica do clorobenzeno na presença do xerogel Pd/SiO₂ pré-reduzido com H₂ a 500°C e pré-oxidado com O₂ a 500°C

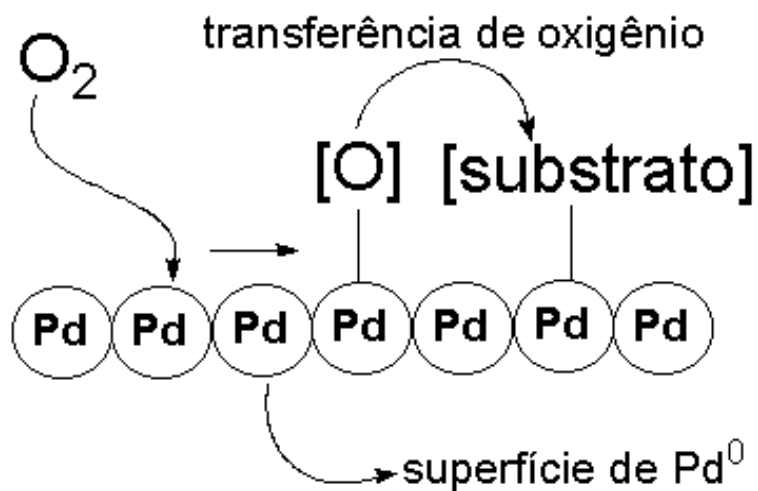
A natureza da fase ativa na oxidação de hidrocarbonetos em catalisadores a base de paládio tem sido muito discutida na literatura. Muitos trabalhos têm proposto que o paládio metálico é inativo na oxidação de hidrocarboneto ou apresenta uma menor atividade do que a forma oxidada. Fujimoto et al.

propuseram um mecanismo redox semelhante ao de Mars van Krevelen, no qual um hidrocarboneto 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 à capacidade de criação das vacâncias de oxigênio. Lyubovsky e Pferfferle sugeriram um mecanismo no qual a forma mais ativa corresponderia ao par Pd⁰/PdO. Yazawa et al. estudaram o efeito do suporte na combustão catalítica de propano sobre catalisadores de paládio suportados em diversos óxidos metálicos: ZrO₂, Al₂O₃ e SiO₂-Al₂O₃. De acordo com os autores, a reação de oxidação possui um mecanismo que envolve o par Pd⁰/PdO. Além disso, 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.

Neste trabalho, a oxidação do clorobenzeno parece ser favorecida pela presença de Pd⁰. Por outro lado, não é possível excluir uma participação da fase PdO. Uma possível causa da necessidade da fase metálica seria a ativação da ligação C-Cl, que é favorecida por Pd⁰:



Um possível mecanismo simplificado para oxidação catalítica do clorobenzeno na superfície de Pd⁰ pode ser proposto:



1) Primeira possibilidade é do O_2 ser ativado pela superfície de Pd^0 formando uma espécie oxidante ativa que pode então reagir com o substrato também ativado pela superfície do Pd. Este ciclo é representado na Figura III.20.

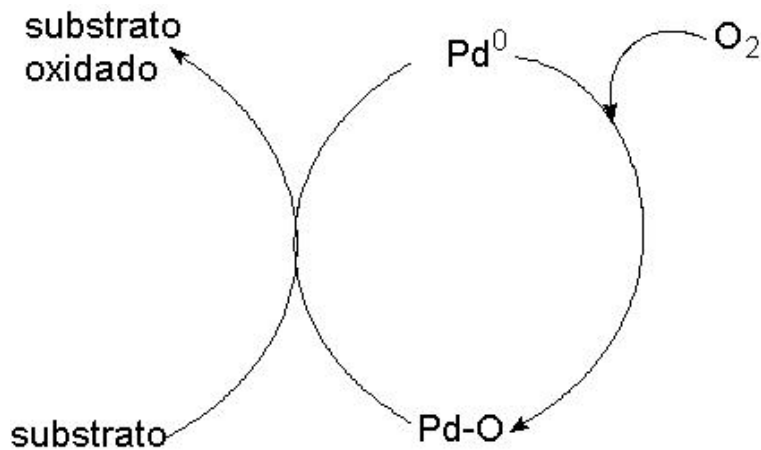


Figura III.20 – Ciclo catalítico para oxidação do clorobenzeno na superfície do Pd^0

Outra possibilidade é que o óxido de paládio também seja ativo na reação. Neste caso, o substrato reagiria com oxigênio do PdO criando uma espécie superficial parcialmente reduzida, que seria então re-oxidada pelo O_2 molecular (Figura III.21).

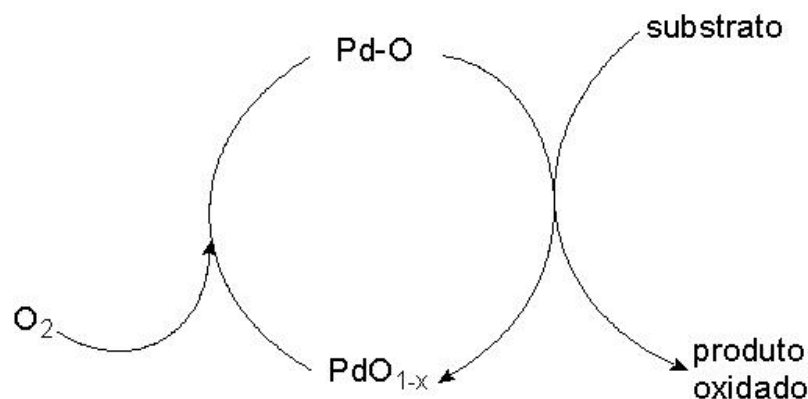


Figura III.21 – Ciclo catalítico para oxidação do clorobenzeno na superfície do PdO

Estudos da Estabilidade dos Catalisadores

Foi investigada, também, a estabilidade dos catalisadores de Pd/SiO₂ (aerogel e xerogel) frente à oxidação de clorobenzeno a 600°C por cerca de 80 horas. Os primeiros pontos foram medidos a 500°C, sendo a temperatura então, elevada a 600°C (Figura III.22).

Observou-se que ambos catalisadores se mantiveram ativos nas condições de reação, contudo seus comportamentos são diferentes. Para o aerogel, a atividade diminuiu levemente até 30 horas de reação e aumentou lentamente até 80 horas de reação. Para o xerogel, a atividade tende a subir lentamente até 80 horas de reação.

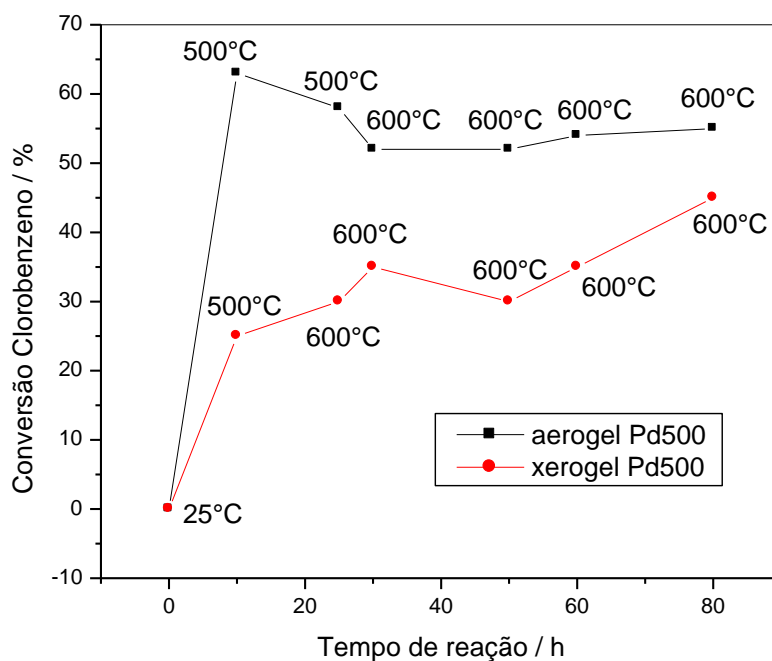
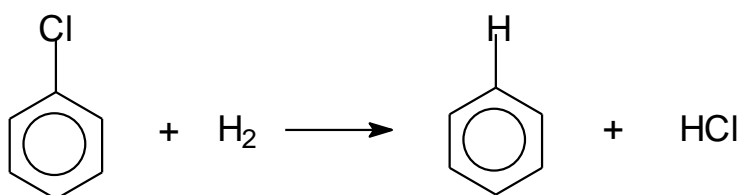


Figura III.22 – Atividade dos catalisadores, aerogel e xerogel Pd/SiO₂, versus tempo de uso, frente à oxidação catalítica do clorobenzeno a 600°C

Os experimentos de oxidação catalítica de compostos organoclorados demonstraram que os catalisadores estudados foram ativos na conversão de clorobenzeno. As análises por cromatografia a gás indicaram que nas condições de reação, o clorobenzeno é oxidado a CO₂ não sendo detectado qualquer subproduto orgânico. Nas condições estudadas, a oxidação do clorobenzeno parece ser favorecida pela presença de Pd⁰. Por outro lado, não é possível excluir uma participação da fase PdO. Uma possível causa da necessidade da fase metálica seria a ativação da ligação C-Cl, que é favorecida por Pd⁰. Foi estudada, também, a estabilidade dos catalisadores de Pd/SiO₂ e observou-se que tanto os xerogéis quanto os aerogéis se mantiveram ativos nas condições de reação.

III.2.7.2 - Reações de Hidrogenodescloração do Clorobenzeno em Fase Líquida

Realizou-se o estudo da hidrogenodescloração do clorobenzeno, em fase líquida, na presença de xerogéis e aerogéis de Pd/SiO₂ tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C. As reações foram estudadas na temperatura de 70°C e 1 atm de H₂ e são mostradas abaixo.



As Figuras III.23 e III.24 mostram os resultados obtidos de conversão de C₆H₅Cl na presença dos catalisadores de Pd/SiO₂.

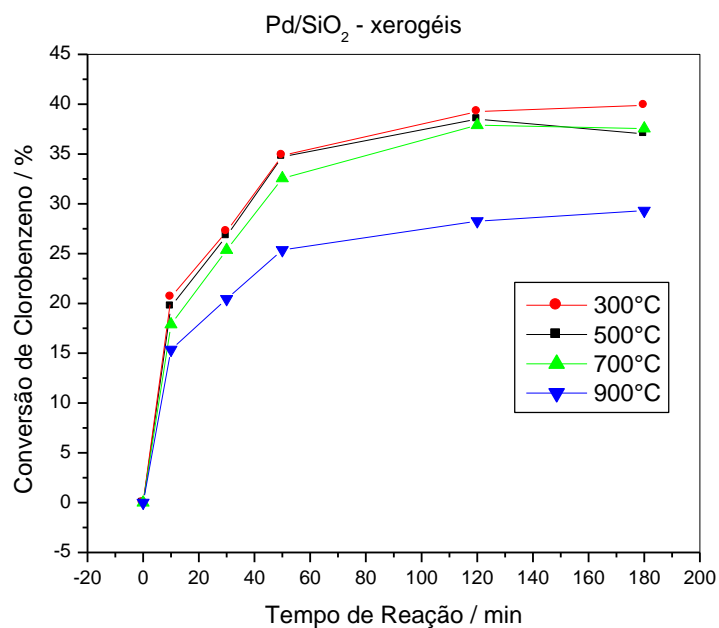


Figura III.23 – Hidrogenação do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos xerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.

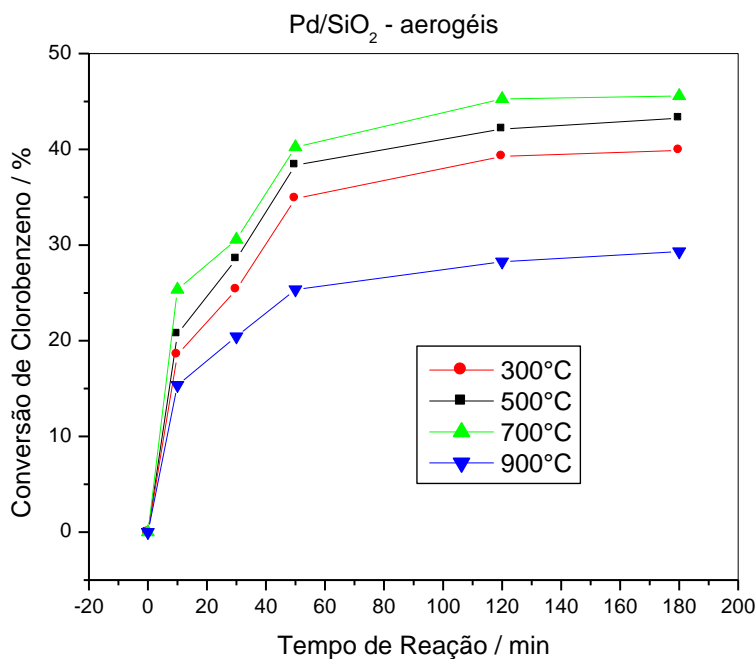


Figura III.24 – Hidrogenação do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos aerogéis Pd/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.

Observa-se que os xerogéis tratados a 300, 500 e 700°C mostram atividades catalíticas semelhantes, convertendo ca. de 20% com 10 minutos de reação. No caso da amostra Pd/SiO₂ (900°C), percebe-se uma redução da atividade catalítica. Do mesmo modo observado para a oxidação do clorobenzeno, estes resultados são explicados através da variação da área superficial e da fase ativa do catalisador. Os xerogéis Pd300, Pd500 e Pd700 mostram áreas superficiais e porosidades semelhantes, ou seja, a atividade catalítica foi determinada por estes parâmetros. Para o xerogel Pd900, houve uma drástica redução na área superficial e ocorreu também forte sinterização do material, levando a uma diminuição na atividade catalítica.

Já para os aerogéis, os catalisadores Pd700 e Pd500 mostraram as maiores atividades, seguidos por Pd300 e Pd900. Nota-se também que os aerogéis são um pouco mais ativos que os xerogéis, como observado anteriormente para a oxidação do clorobenzeno.

III.2.7.3 - Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

Os compósitos Pd/SiO₂ aero e xerogel foram estudados, também, como catalisadores para a hidrogenação de 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD). Os possíveis produtos obtidos nas condições de reação de hidrogenação do 1,5-COD são descritos na Figura III.25.

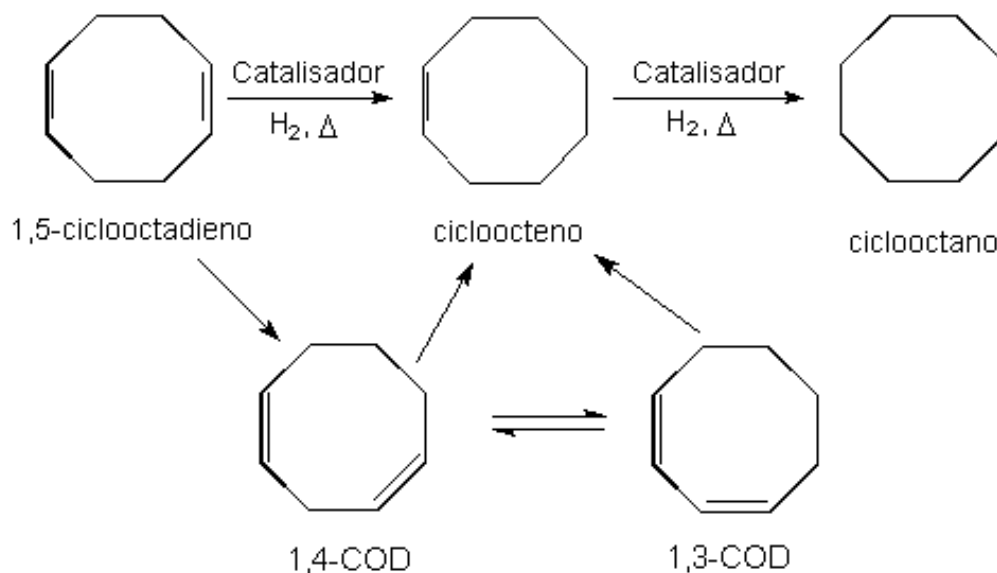


Figura III.25 – Possíveis produtos obtidos nas condições de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

A hidrogenação do 1,5-COD ocorre produzindo o cicloocteno (COE) e ciclooctano (COA). Observa-se também a formação dos isômeros 1,3- e 1,4-COD. Deve-se considerar que estes isômeros podem ser formados e hidrogenados durante a reação para formar o cicloocteno e o ciclooctano.

As reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) foram estudadas na temperatura de 70°C e 20 atm de pressão de H₂.

A Figura III.26 apresenta um cromatograma típico para a reação de hidrogenação do 1,5-COD em diferentes tempos.

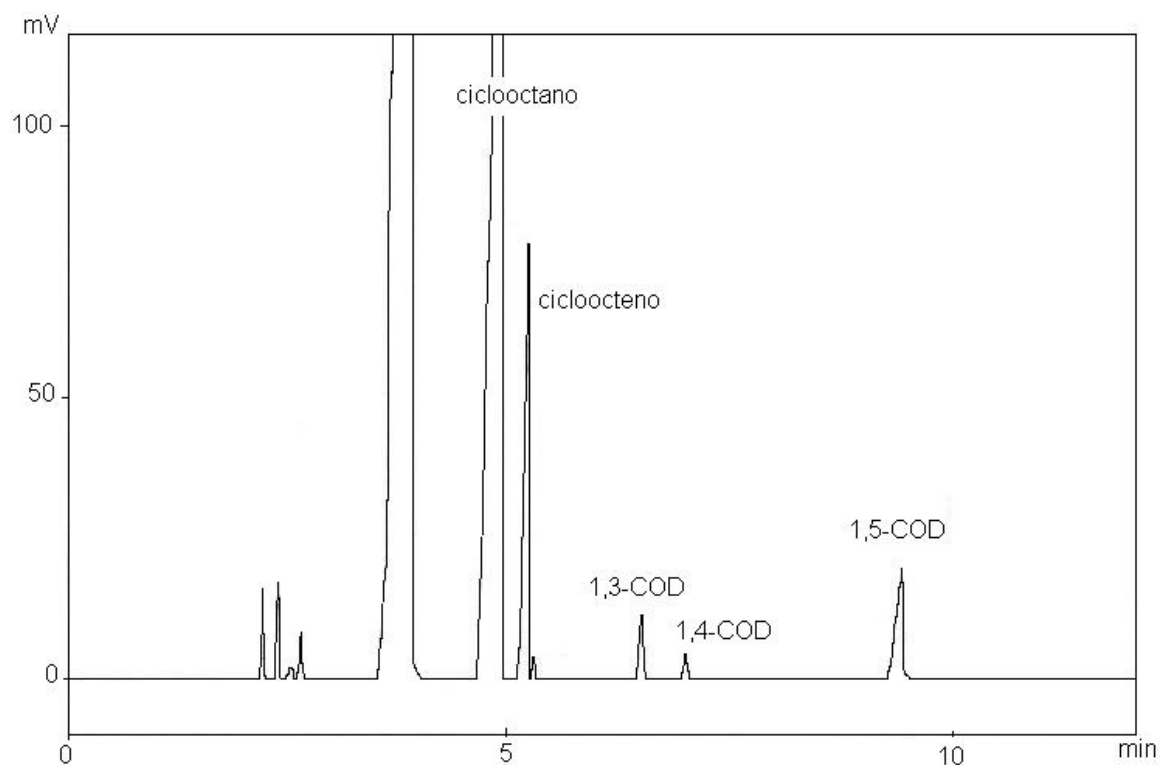
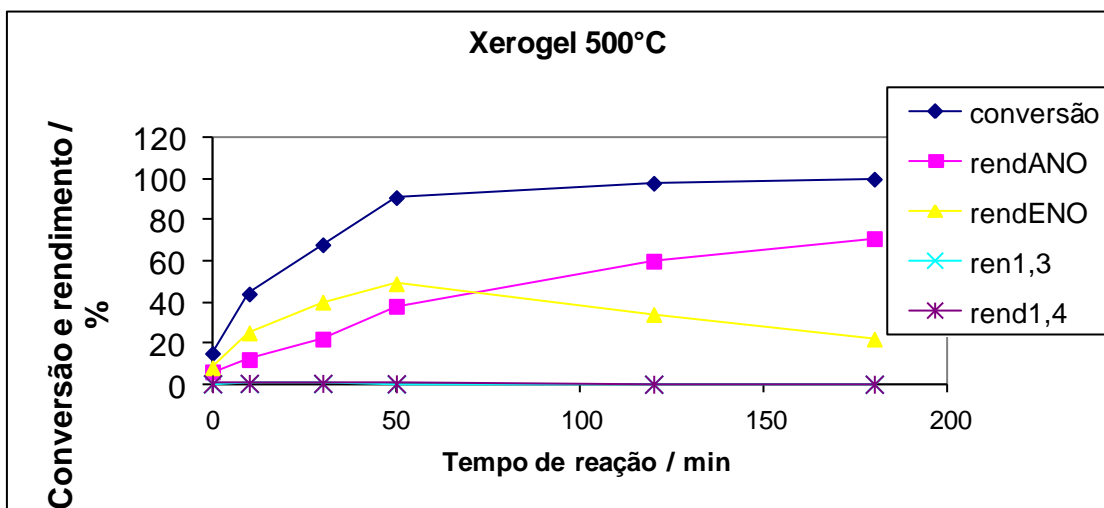
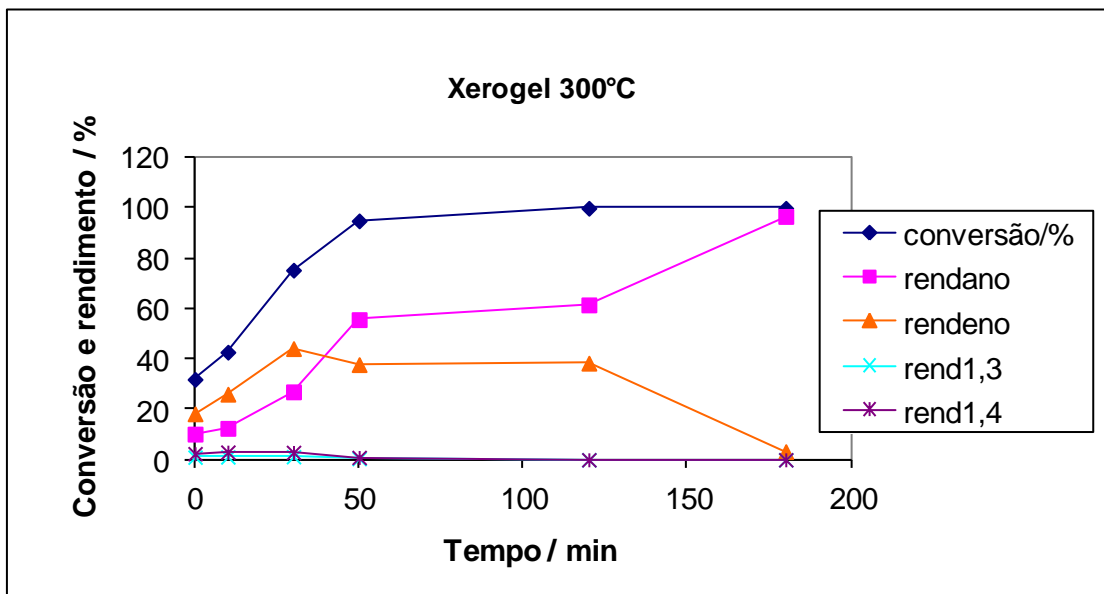


Figura III.26 - Análise cromatográfica dos produtos da hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador xerogel Pd/SiO₂ (500°C), a 70°C.

As conversões de 1,5-COD nas reações feitas a 70°C na presença dos catalisadores de Pd/SiO₂ (300, 500, 700 e 900°C) são mostradas nas Figuras III.27 e III.28.



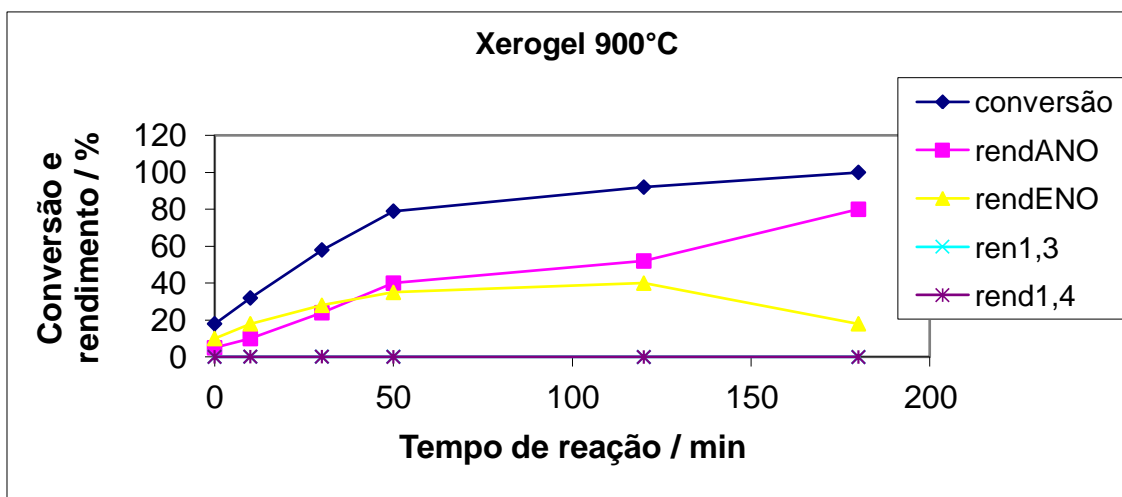
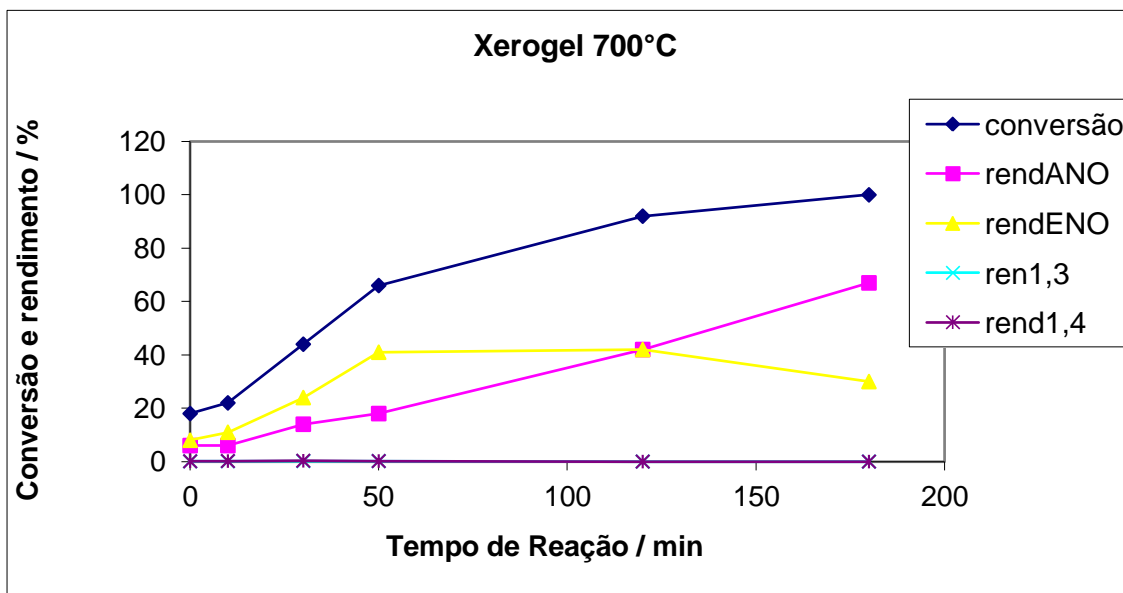
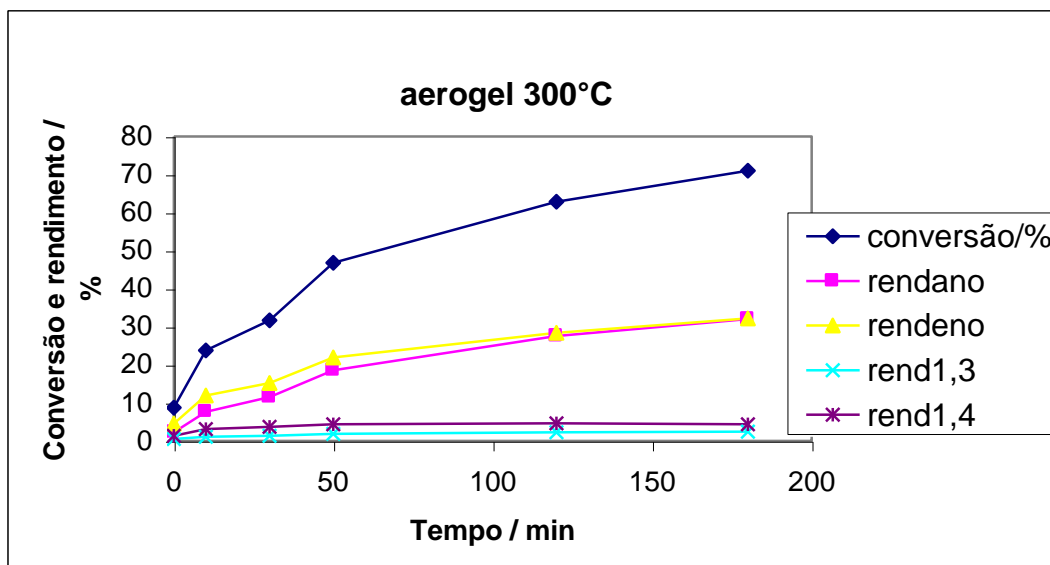
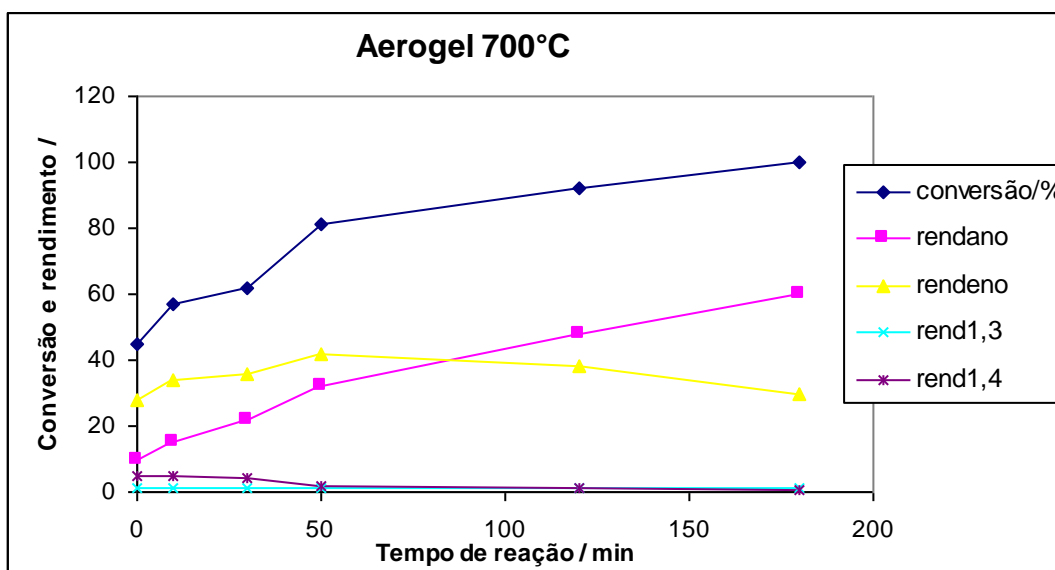
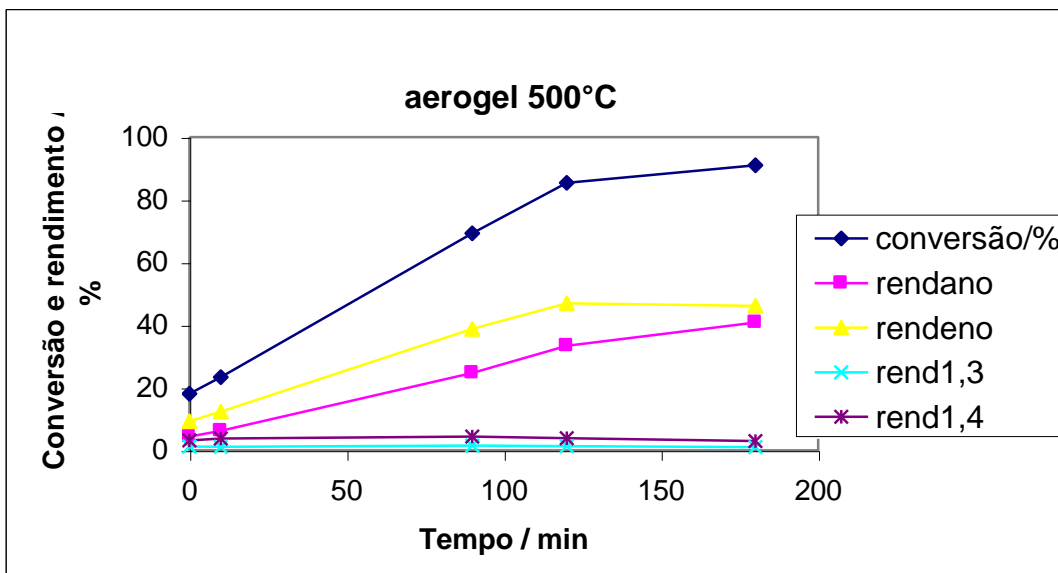


Figura III.27 – Conversão e Rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos xerogéis de Pd/SiO₂ (300, 500, 700 e 900°C); rendANO = rendimento para ciclooctano, rendENO = rendimento para cicloocteno, rend1,3 = rendimento para 1,3-ciclooctadieno, rend1,4 = rendimento para 1,4-ciclooctadieno.

Para o Pd/SiO₂ xerogel (300°C) observa-se a presença de dois produtos principais: cicloctano (ANO) e ciclocteno (ENO). Os isômeros 1,3-ciclooctadieno (1,3-COD) e 1,4-ciclooctadieno (1,4-COD) são formados apenas no início da reação e, mesmo assim, em pequena quantidade. Após 50 minutos de reação os isômeros foram totalmente consumidos. Verifica-se, também, que o produto ciclocteno é formado inicialmente e, logo depois, hidrogenado ao produto ANO. Resultados semelhantes são observados para os xerogéis Pd/SiO₂ tratados a 500, 700 e 900°C. Nota-se que a conversão do 1,5-COD é mais lenta à medida que se aumenta a temperatura de tratamento, especialmente para o xerogel tratado a 700°C, e que este composto apresenta a maior seletividade para o produto ANO.





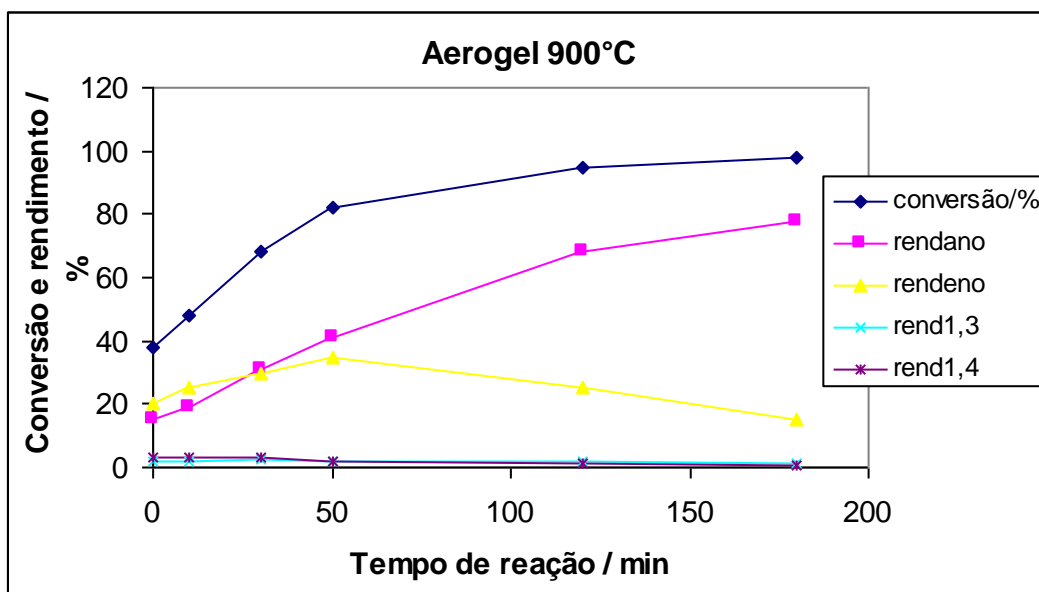


Figura III.28 – Conversão e Rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos aerogéis de Pd/SiO₂ (300, 500, 700 e 900°C); rendANO = rendimento para ciclooctano, rendENO = rendimento para cicloocteno, rend1,3 = rendimento para 1,3-ciclooctadieno, rend1,4 = rendimento para 1,4-ciclooctadieno.

Para os catalisadores Pd/SiO₂ aerogéis observa-se também a presença de dois produtos principais: ciclooctano (ANO) e cicloocteno (ENO). No entanto, verifica-se que o produto ENO é formado em quantidades semelhantes ao produto ANO. Nota-se que a conversão do 1,5-COD é mais rápida à medida que se aumenta a temperatura de tratamento, e ao se elevar a temperatura obtêm-se uma maior seletividade para o produto ENO.

Estes resultados mostram que o comportamento dos xerogéis e aerogéis são significativamente diferentes frente à hidrogenação do 1,5-COD. O produto ENO é formado em maior quantidade que o ANO nos aerogéis. A relação da seletividade e conversão do 1,5-COD com a variação da temperatura de tratamento é refletida de maneira oposta nos aero e xerogéis.

Efeito do Diâmetro do Poro na Seletividade

A Figura III.29 mostra a seletividade para os produtos de hidrogenação, cicloocteno (ENO) e ciclooctano (ANO) e os raios médios de poros encontrados para os diferentes materiais, no tempo de reação igual à 120 minutos.

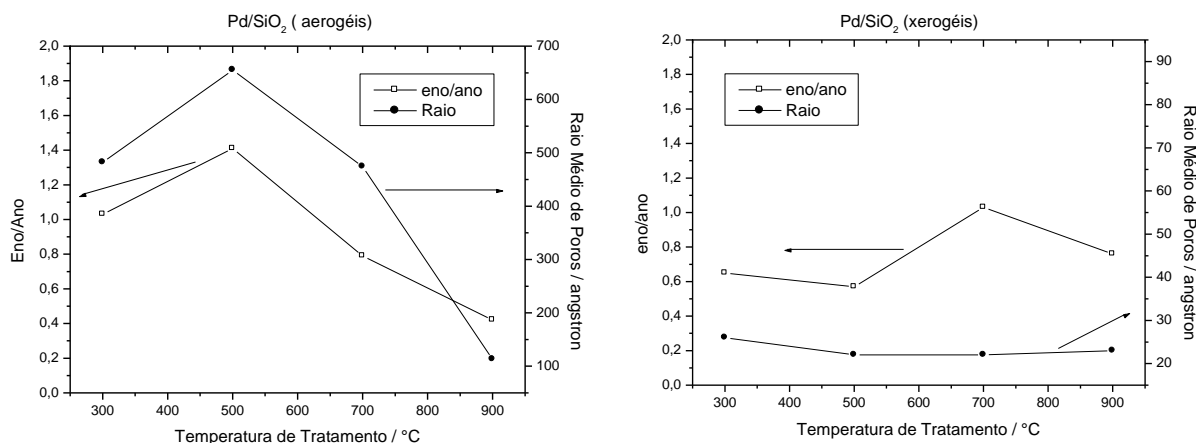
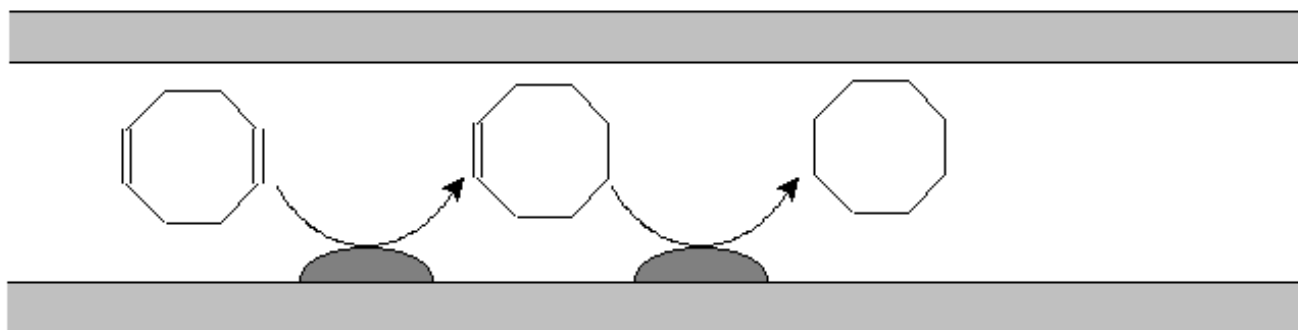


Figura III.29 - Seletividade (Eno/Ano) e os raios médios de poros para os aerogéis e xerogéis tratados em diferentes temperaturas

Observa-se que a razão ENO/ANO aumenta com o aumento do raio médio de poros, sendo a maior seletividade alcançada pelo aerogel tratado a 500°C. A presença de macro e, especialmente, mesoporos nos aerogéis obtidos aumentou a disponibilidade dos sítios ativos e influenciou a seletividade na reação de hidrogenação do 1,5-COD. Porém, xerogéis de Pd/SiO₂ que mostram raio médio de poros de aproximadamente 20Å apresentam, de maneira geral, baixos valores ENO/ANO. Estes resultados sugerem que poros maiores favorecem o produto mono-hidrogenado ENO, enquanto que o menor tamanho de poro favorece a hidrogenação total para o ANO. Embora a natureza do efeito do raio do poro na seletividade ENO/ANO ainda não esteja clara, a seguinte possibilidade pode ser discutida. Nos micro e meso poros dos xerogéis ocorre a primeira hidrogenação formando o produto COE. O COE pode, então, ser hidrogenado novamente

formando o COA. Nos meso/macroporos dos aerogéis o mesmo processo pode ocorrer. No entanto, devido ao maior tamanho do poro o intermediário COE pode difundir tornando a segunda hidrogenação mais difícil.

(a) Xerogel: micro e mesoporos



A) Produto primário: ENO

B) O produto primário ENO pode voltar à superfície do Pd(0) e ser hidrogenado a ANO

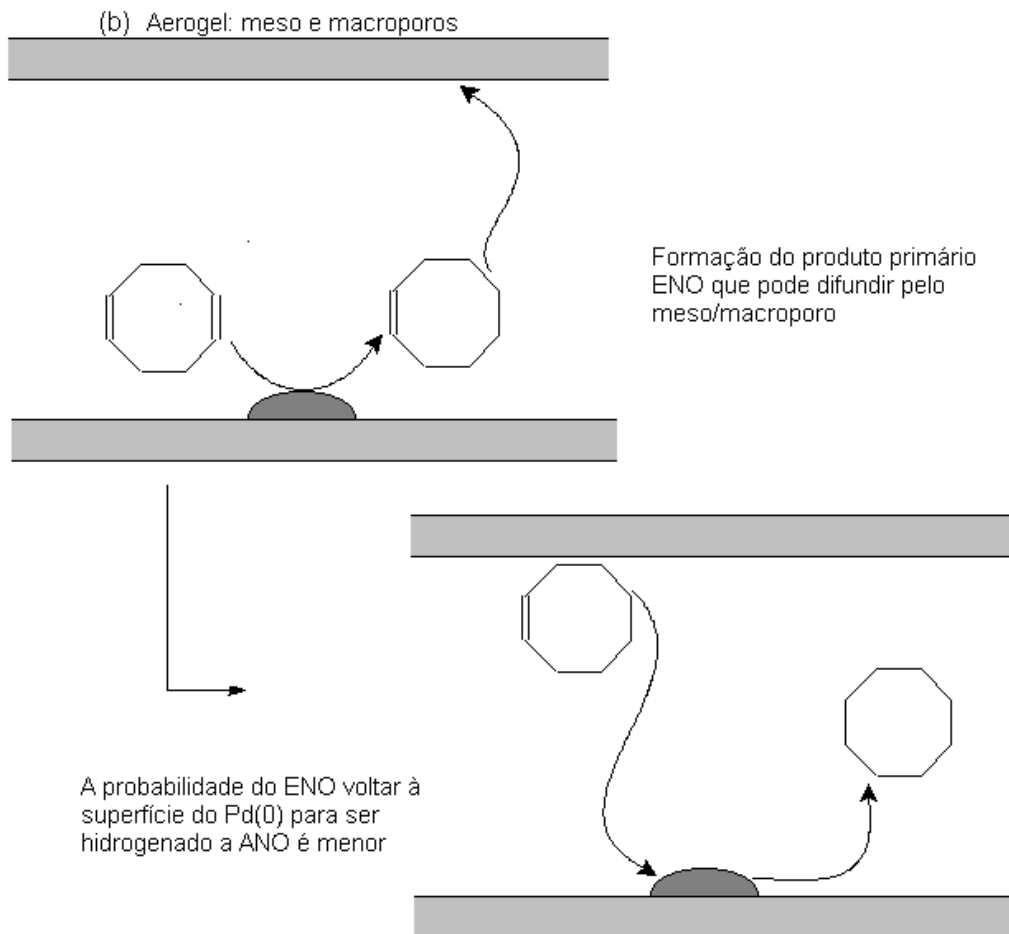
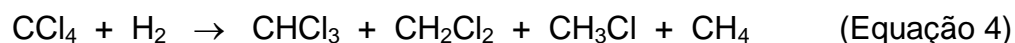


Figura III.30 – Esquemas do efeito da variação do tamanho de poros, em Pd/SiO₂ (a) xerogel e (b) aerogel, na seletividade na reação de hidrogenação do 1,5-COD

Algumas conclusões simples que podem ser tiradas destes resultados são: os compósitos Pd/SiO₂ aero e xerogel foram estudados como catalisadores para a hidrogenação de 1,5-ciclo-octadieno. Os diferentes comportamentos apresentados pelos catalisadores foram influenciados, sobretudo, pelos diâmetros médios de poros encontrados para os diferentes materiais. Os resultados obtidos mostraram que os poros maiores favoreceram o produto ENO, enquanto que o menor tamanho de poro levou à formação do produto ANO.

III.2.7.4 - Reações de Hidrogenodescloração do Tetracloreto de Carbono em Fase Gasosa

Nesta parte do trabalho são mostrados os resultados do estudo da hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono, produzindo vários produtos de acordo com a Equação 4:



As reações foram realizadas na presença dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO₂ tratados termicamente a 500, 700 e 900°C. Todos os catalisadores foram pré-tratados com H₂ a temperatura de 500°C por 2 horas.

De maneira geral, observa-se a conversão de CCl₄ para CHCl₃ e CH₄ e outros sub-produtos de maior tempo de retenção. Estes produtos foram caracterizados por cromatografia a gás e espectrometria de massas e são compostos contendo H e Cl do tipo C₂. Os produtos CHCl₃ e CH₄ foram identificados por injeções dos padrões.

A Figura III.31 mostra as análises por cromatografia a gás dos produtos, em diferentes temperaturas, da reação de hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono

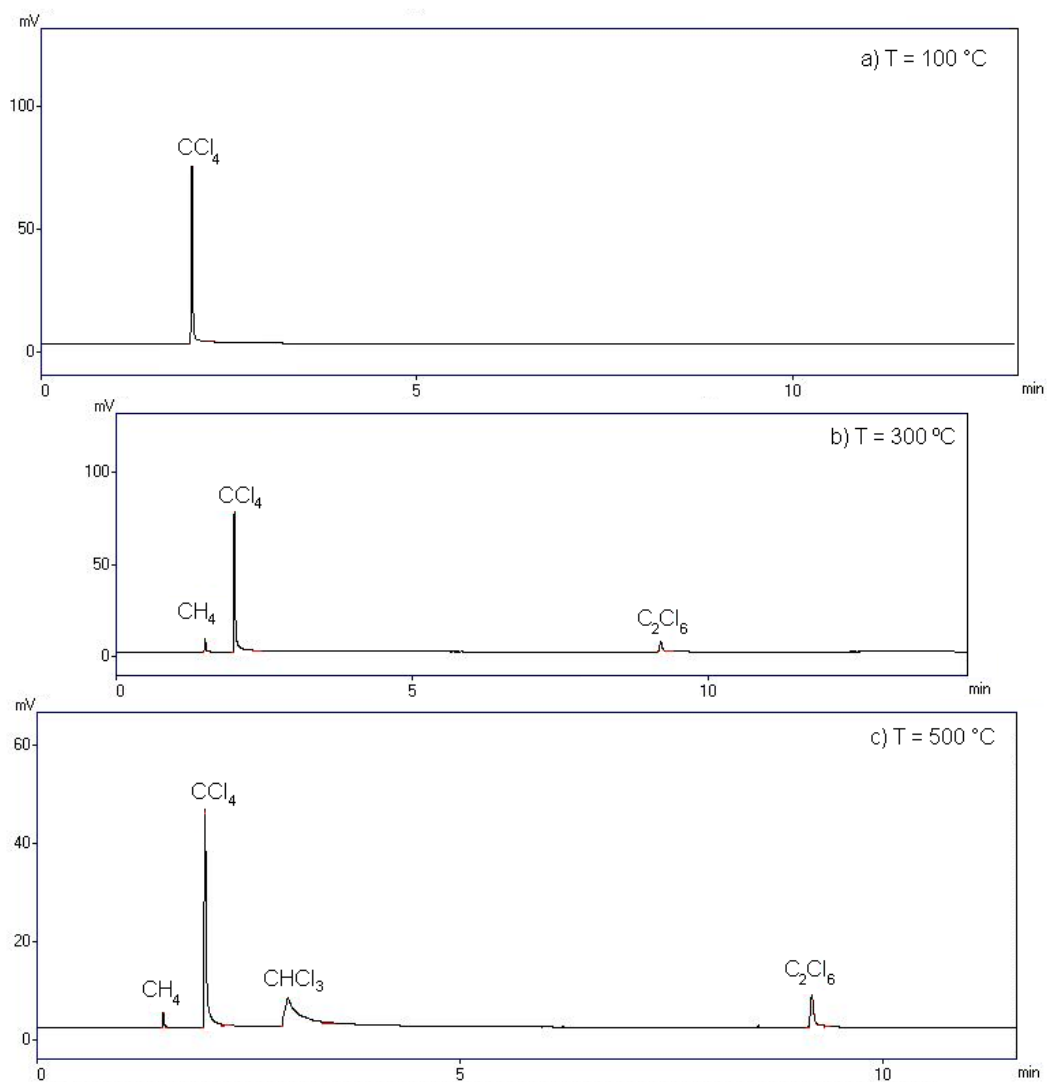


Figura III.31 – Análise por cromatografia a gás dos produtos, em diferentes temperaturas, da reação de hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono

A Figura III.32 mostra o espectro de massas (a) obtido para o produto e o da (b) literatura para C_2Cl_6 .

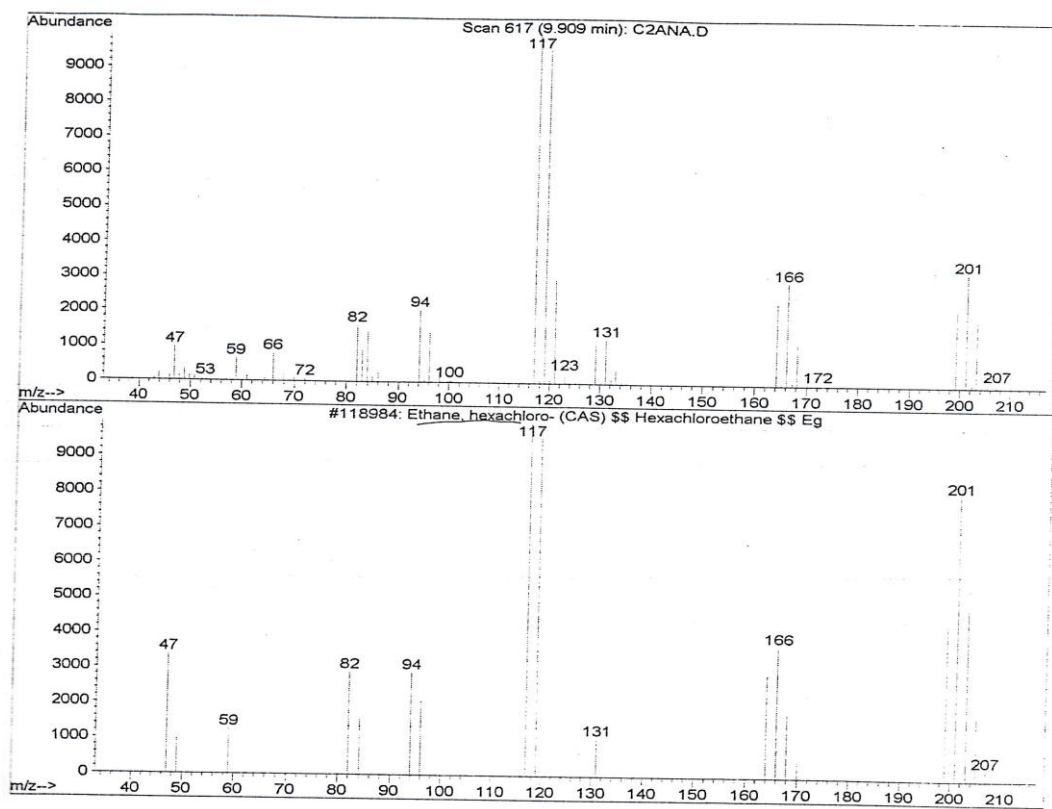
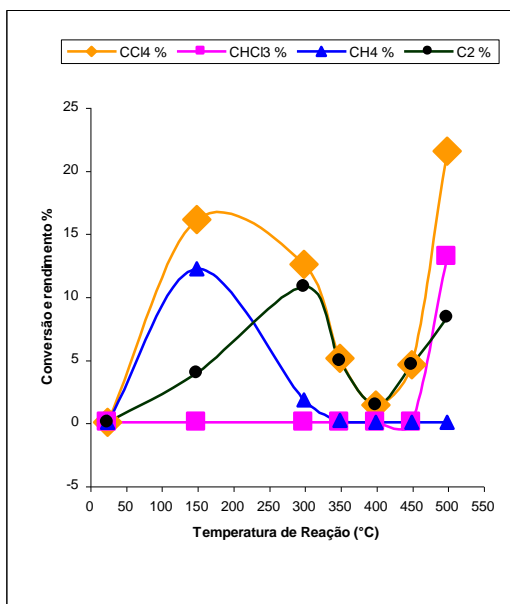
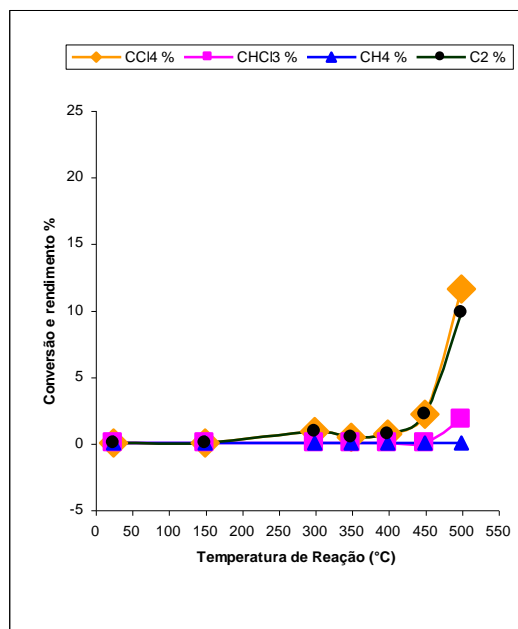


Figura III.32 - Análise por espectrometria de massas dos sub-produtos (C2) da reação de hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono .

Os resultados de conversão do CCl_4 e rendimento dos produtos são mostrados nas Figuras III.33 e III.34.



Pd/SiO_2 (500°C) – aerogel



Pd/SiO_2 (900°C) – aerogel

Figura III.33 - Conversão de CCl_4 e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO_2 tratados a 500 , 700 e 900°C

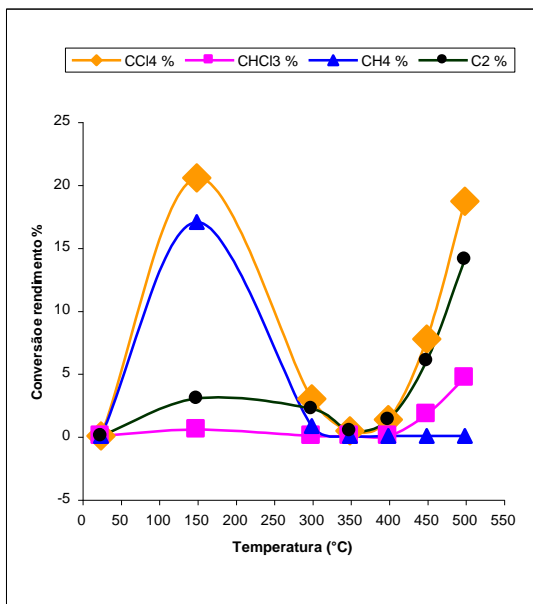
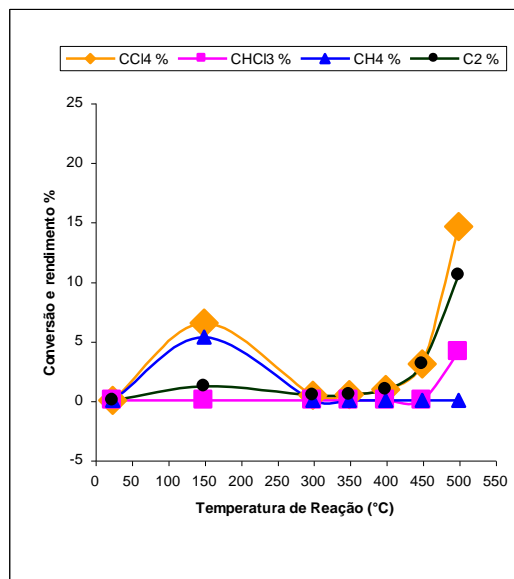
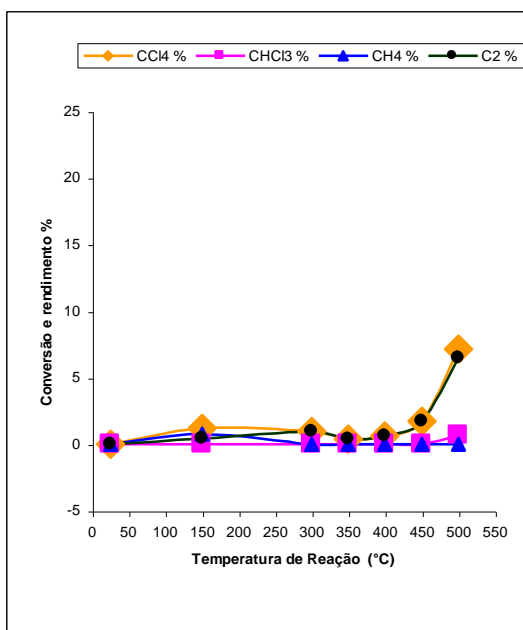
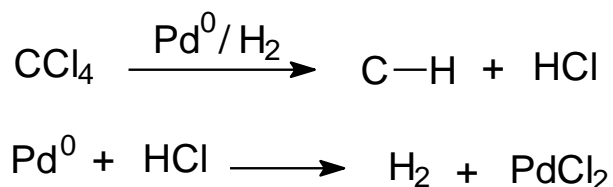
Pd/SiO₂ (500°C) – xerogelPd/SiO₂ (700°C) – xerogelPd/SiO₂ (900°C) – xerogel

Figura III.34 - Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos aerogéis e xerogéis de Pd/SiO₂ tratados a 500, 700 e 900°C

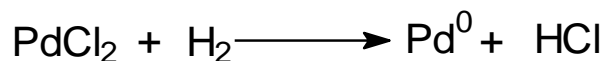
Observa-se nas Figuras III.33 e III.34 diferenças significativas nas conversões frente aos diversos catalisadores.

Para o aerogel Pd500, verifica-se uma conversão de CCl_4 de 16% já a 150°C formando principalmente CH_4 e em menores quantidades o produto de C_2Cl_6 . A 300°C o catalisador mostra menores conversões (cerca de 12%), o que sugere uma desativação. É interessante notar que o rendimento se inverte nesta temperatura, produzindo maiores quantidades de C_2Cl_6 e pouco CH_4 . Observa-se que com o aumento da temperatura de reação, o catalisador vai desativando gradativamente, ficando completamente inativo a 400°C .

Esta desativação pode estar relacionada com a conversão do Pd metal para o cloreto nas condições de reação:



Por outro lado, a temperaturas superiores a 400°C , a conversão de CCl_4 volta a subir, o que poderia ser devido a duas causas: (i) uma hidrogenação, regenerando a fase metálica, tal como descrito abaixo:



ou (ii) reações térmicas ou reações promovidas pela matriz SiO_2 pura.

Experimentos utilizando somente a matriz pura SiO_2 mostram uma forte conversão a partir de 400°C , produzindo principalmente C_2Cl_6 e pequenas quantidades de CHCl_3 (Figura III.35). Estes resultados sugerem que as conversões observadas para os catalisadores Pd/ SiO_2 acima de 400°C são devidas ao paládio, mas principalmente à SiO_2 .

O catalisador aero Pd700 mostrou resultados muito semelhantes aos obtidos

para o aereo Pd500. Por outro lado, o catalisador aereo Pd900 se mostrou praticamente inativo, promovendo uma conversão de apenas 1% a 300°C.

Já para o xerogel tratado a 500°C, nota-se que ocorre a hidrogenação total do CCl_4 , ou seja, o produto principal formado é o CH_4 e pouco C_2Cl_6 . A atividade catalítica diminui para o xero Pd700 ficando, também, praticamente inativo para xero Pd900.

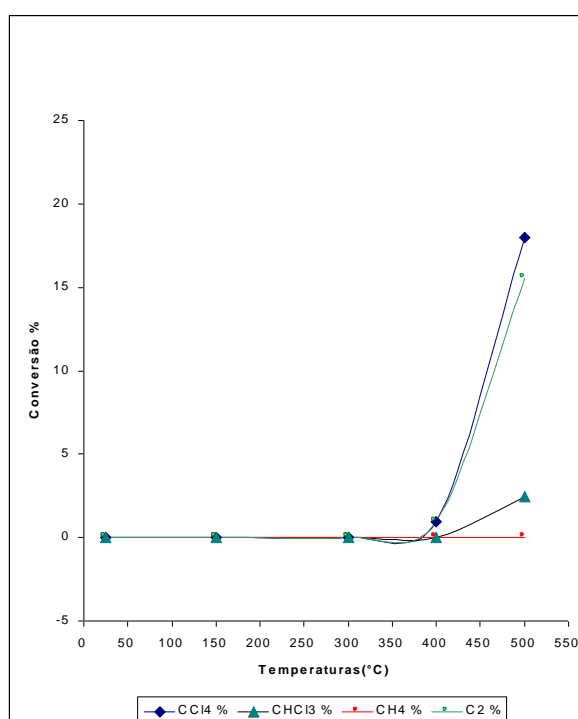


Figura III.35 - Conversão de CCl_4 durante a hidrogenação em presença da matriz SiO_2

Alguns aspectos da reação de hidrogenodescloração de CCl_4 que podem ser observados para os catalisadores Pd/SiO_2 , são:

1) O produto principal é CH_4 , resultado da hidrogenação total do CCl_4 , enquanto outros produtos da hidrogenação parcial, isto é, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , são formados em quantidades muito pequenas. Este resultado sugere que uma vez ativada a molécula de CCl_4 , ela sofre rápidas e consecutivas hidrogenodesclorações que levarão à formação de CH_4 .

2) O outro produto formado em concentrações significativas foi a molécula $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$. Este produto foi provavelmente formado pelo intermediário superficial -CCl_3 . Observa-se que para o aerogel, o produto é formado preferencialmente entre 250 e 350°C. Isto se deve provavelmente à desativação de Pd^0 , que ocorre também nesta faixa de temperatura. Desativando e perdendo sua capacidade de transferir H, a reação de dimerização dos intermediários -CCl_3 é favorecida. Isto pode ser visto claramente na reação do aero500 a 300°C e menos pronunciado para o xero500 a 300°C.

Aerogéis e Xerogéis Pt/SiO₂

III.3 – Aerogéis e Xerogéis de Pt/SiO₂

III.3.1 - Análises Térmicas

As Figuras III.36 e III.37 mostram as curvas TG/DTA para o xerogel e aerogel de Pt/SiO₂.

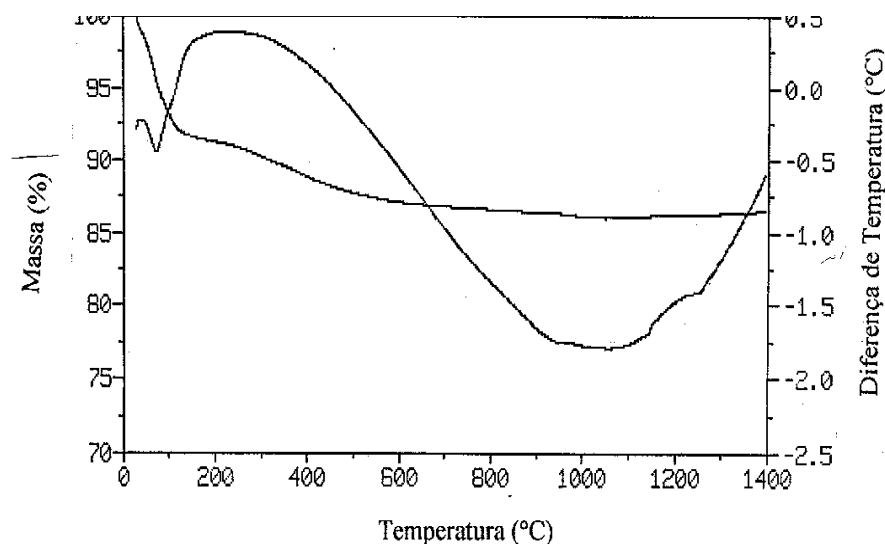


Figura III.36 – Curvas DTA/TG para xerogel de Pt/SiO₂ a 110°C (10°C/min, em N₂)

Observa-se uma perda de massa de cerca de 9% acompanhada de um pico endotérmico em aproximadamente 100°C, provavelmente devido à evaporação de álcool e água residual. Entre 200 e 700°C ocorre uma perda de massa de 4% que poderia ser atribuída a vários processos, tais como, a decomposição térmica de grupos orgânicos residuais que não reagiram até a etapa final de secagem e à possíveis reações tardias de polimerização. A temperaturas superiores a 800°C não são observadas perdas de massa significativas. Como nos casos anteriores, na curva DTA observa-se um evento endotérmico entre 400 e 1400°C, que pode ser atribuído ao processo de densificação do compósito. O pequeno pico

endotérmico observado a temperaturas mais elevadas, 1220°C, é atribuído à formação de cristais de cristobalita e de quartzo.

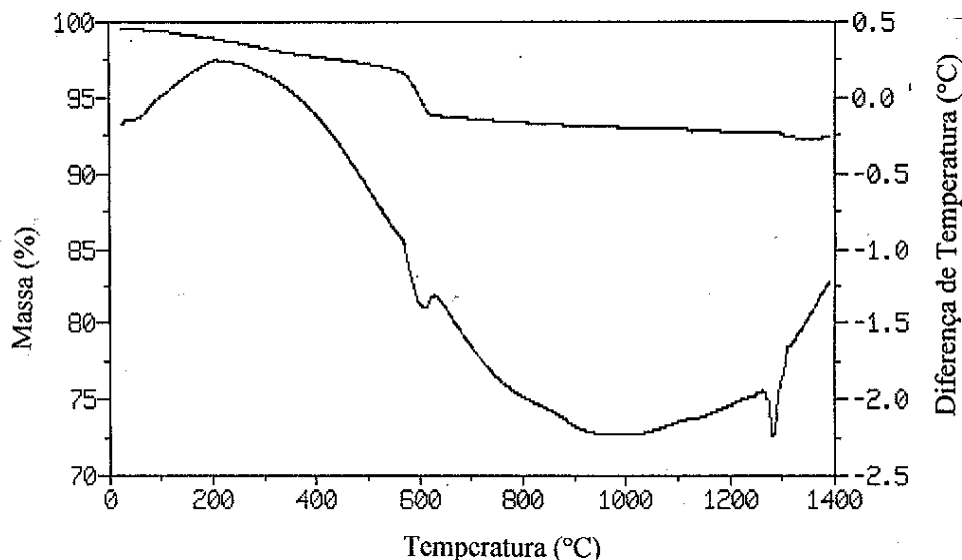


Figura III.37 – Curvas DTATG para aerogel de Pt/SiO₂ a 300°C (10°C/min, em N₂)

Para o aerogel observa-se uma perda de massa inicial de 4%, que é gradativa e significativamente menor que a obtida para o xerogel (9%). Esta menor perda de massa durante o tratamento térmico do aerogel é devida à remoção prévia do solvente (álcool e água) que ocorre durante a secagem supercrítica. Em 600°C, ocorre a perda de aproximadamente 2% de massa acompanhada de um pico endotérmico. Esta perda de massa a 600°C para o aerogel, não é observada nos xerogéis nem na matriz SiO₂ pura obtida para o xero e aerogel. Estes resultados sugerem, portanto, que esta perda de massa a 600°C pode estar relacionada a algum composto de Pt formado durante a secagem supercrítica, em etanol a 300°C. O processo de densificação também é observado entre 300 e 1400°C. O pico endotérmico em 1280°C atribuído à formação de cristais de cristobalita e de quartzo, também foi verificado, porém de forma mais pronunciada.

III.3.2 - Espectrometria de Absorção Atômica

Os teores de Pt nos xerogéis, tratados a 110°C, e aerogéis, tratados a 300°C, foram analisados por absorção atômica e os resultados são mostrados na Tabela VII.

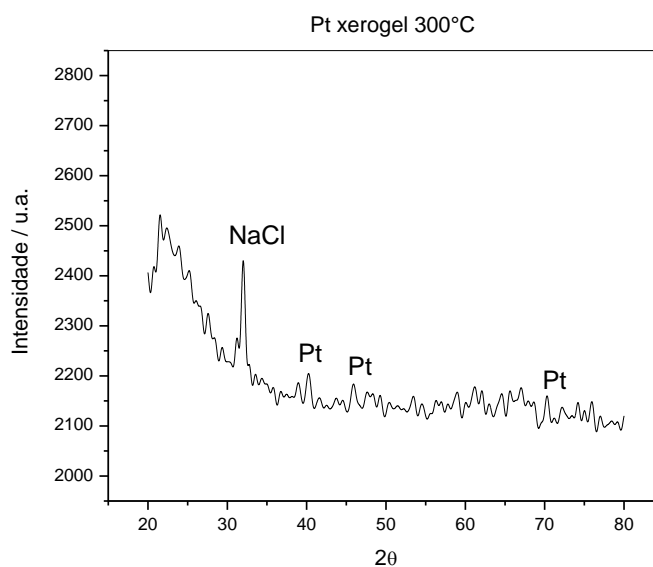
Tabela VII - Análises por absorção atômica dos teores de Pt nos aero e xerogéis

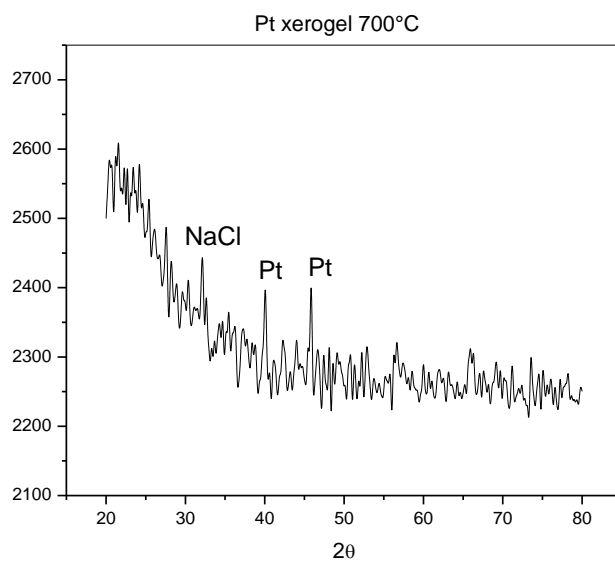
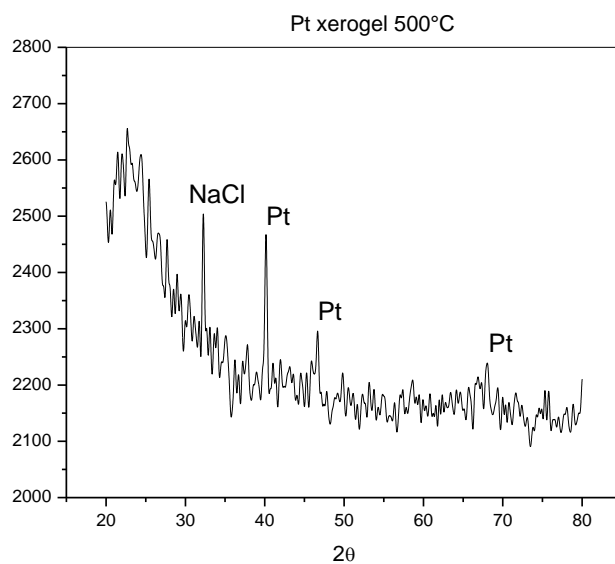
Amostras	%Pt / (p/p)
Pt/SiO ₂ - xerogéis	4,1
Pt/SiO ₂ - aerogéis	4,6

Observa-se que os teores obtidos de platina, entre 4,1 e 4,6% em peso, estão próximos aos esperados de 5%.

III.3.3 - Difração de Raios-X

Foram realizadas as análises por difração de raios-X dos aerogéis e xerogéis tratados a 300, 500, 700 e 900°C (Figura III.38).





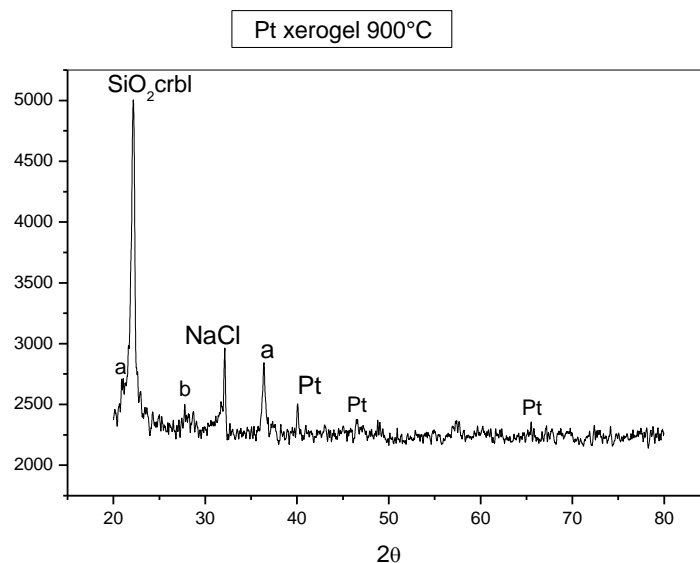
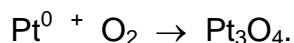


Figura III.38 – Difratomogramas de Raios-X dos xerogéis de Pt/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C

Observa-se para o xerogel 300°C, picos pouco definidos e não muito diferente do ruído da linha base, que sugerem a presença de platina metálica. As análises DRX indicam ainda que esta platina está, provavelmente, altamente dispersa na matriz e/ou na forma pouco cristalina. Quando a amostra é aquecida a 500°C, os picos relativos à platina metálica a 2θ 39,8, 46,2 e 67,5° (Tabela VIII), mostram melhor resolução e aumentam de intensidade. Já a 700 e 900°C, há um decréscimo na intensidade dos picos. Percebe-se o surgimento do pico (a) em aproximadamente 2θ 36° na amostra tratada termicamente a 900°C, que pode sugerir a formação do óxido de platina Pt₃O₄ através da oxidação da Pt⁰:



Não foi observado pelo DRX a formação de outros óxidos de platina, tais como, PtO e PtO₂ (Tabela VIII). O difratograma do xerogel tratado a 900°C sugere, ainda, a cristalização da sílica com a formação da cristobalita.

Tabela VIII – Valores de 2θ e intensidade relativa para determinados picos de platina

Atribuições	$2\theta / ^\circ$	Intensidade relativa / %
Pt ⁰	39,763	100
	46,243	53
	67,454	31
PtO	34,799	100
	42,291	50
	54,805	30
PtO ₂	27,946	100
	34,854	70
	34,742	60
Pt ₃ O ₄	35,951	100
	22,509	30
	59,693	35
PtSi	40,189	100
	46,839	80
	68,253	80
Pt ₂ Si ₃	27,800	100
	46,828	83
	40,601	56

Através do DRX obtidos para os aerogéis Pt/SiO₂ 300 e 500°C não foi possível identificar as fases de platina presente nos materiais. Para o aero700, observa-se um pequeno pico em aproximadamente 40° sugerindo a formação de Pt⁰. Já à 900°C observa-se somente indícios da cristalização da matriz SiO₂, com os picos de quartzo e cristobalita.

III.3.4 - Análises de adsorção de gases dos aerogéis e xerogéis de Pt/SiO₂ tratados termicamente

Os xero e aerogéis preparados foram analisados através da adsorção de gases e os resultados obtidos são mostrados na Tabela IX.

Tabela IX – Características texturais das amostras tratadas em diferentes temperaturas, obtidas pela adsorção de gases (BET)

Amostras	T (°C)	A sup. espec. (m²/g)	A_μ (m²/g)	A meso (m²/g)	d_{BET} (Å)	V_T(x10⁻³) (cm³/g)
Pt/SiO₂ - Xerogel	300	349	5,5	343,5	84	940
	500	178	14,2	163,8	58	410
	700	113	0	113	53	230
	900	1	0	1	177	3,3
Pt/SiO₂ – Aerogel	300	91	9,4	81,6	207	4,1
	500	91	8,9	82,1	397	3,4
	700	96	1,3	94,7	148	9,4
	900	91	0	91	88	211

A sup. espec. = área superficial específica; A_μ = área superficial dos microporos;

A meso = área superficial dos mesoporos; d_{BET} = diâmetro médio de poros;

V_T = volume total de poros.

Pode-se observar através da Tabela IX, que as características texturais dos xerogéis dependem fortemente da temperatura de tratamento. A área superficial dos xerogéis decresce com o aumento da temperatura de tratamento, de 349 para 113 e 1 m²/g, quando a amostra é tratada a 700 e 900°C, respectivamente.

Para os aerogéis nota-se áreas superficiais BET máxima a 96 m²/g, que são inferiores aos valores obtidos para os xerogéis. Observa-se, também, que a temperatura de tratamento não influencia significativamente os valores de área superficial para os aerogéis.

É interessante observar que a área microporosa de 5,5 m²/g para o xerogel tratado a 300°C aumenta para 14,2 m²/g quando o material foi aquecido a 500°C. Isso pode ser devido à presença de material volátil que é eliminado dos microporos quando o xerogel é aquecido a 500°C. Por outro lado, o aquecimento a 700°C leva a área microporosa para zero, sugerindo que a estrutura microporosa colapsa nesta temperatura. Observa-se para os xerogéis uma forte contribuição de área mesoporosa podendo chegar a 344 m²/g para o xero Pd300. Estes materiais apresentam diâmetros de poros na faixa de 53 a 177 Å.

Já para os aerogéis, a área microporosa diminui gradativamente de 9,4 para 0 m²/g, quando os materiais são aquecidos até 900°C. Para estes materiais, a área mesoporosa também apresenta uma contribuição maior, na faixa de 81 a 95 m²/g. Os diâmetros de poros obtidos para estes materiais se encontram entre 88 – 397 Å sugerindo a presença de uma estrutura meso-macroporosa.

As isotermas de adsorção para os compósitos Pt/SiO₂ são mostradas nas Figuras III.39 a III.44.

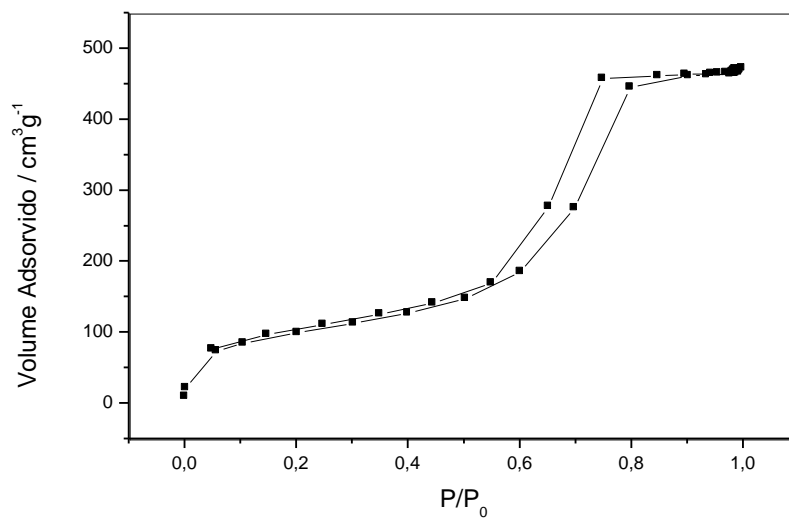


Figura III.39 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel de Pt/SiO₂ (300°C)

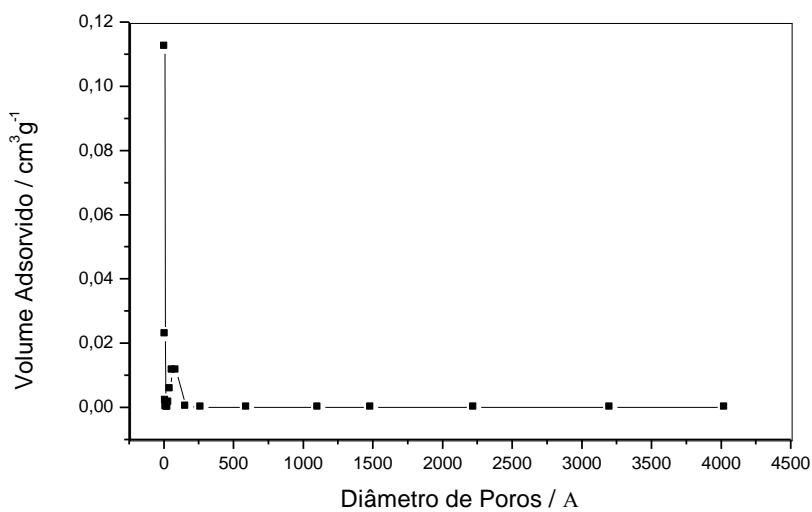


Figura III.40 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para xerogel de Pt/SiO₂ (300°C)

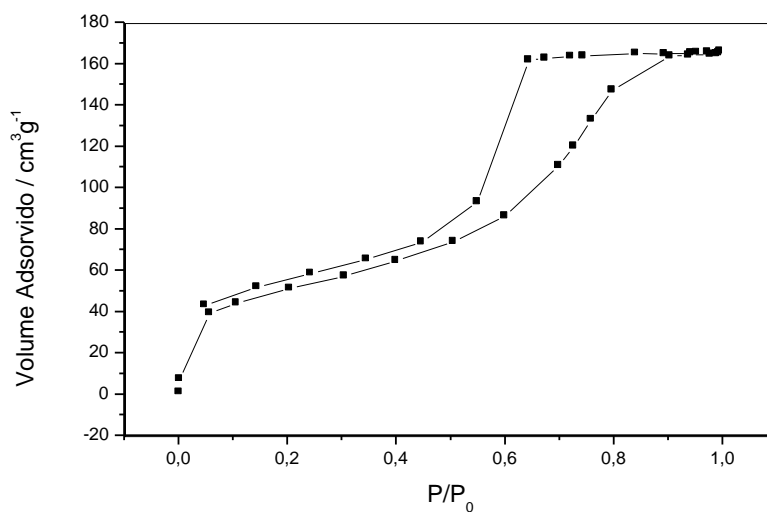


Figura III.41 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel de Pt/SiO₂ (500°C)

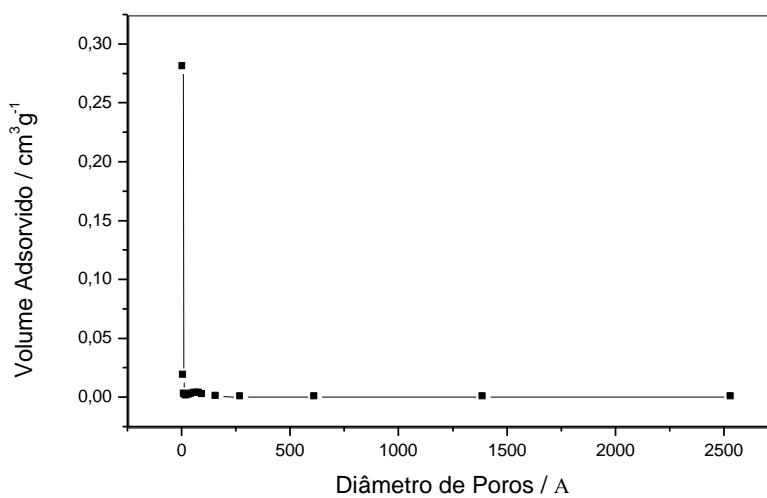


Figura III.42 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para xerogel de Pt/SiO₂ (500°C)

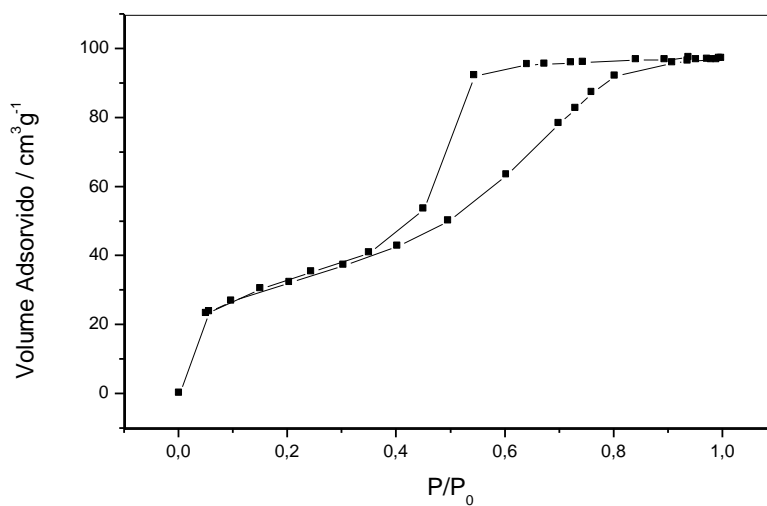


Figura III.43 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no xerogel de Pt/SiO₂ (700°C)

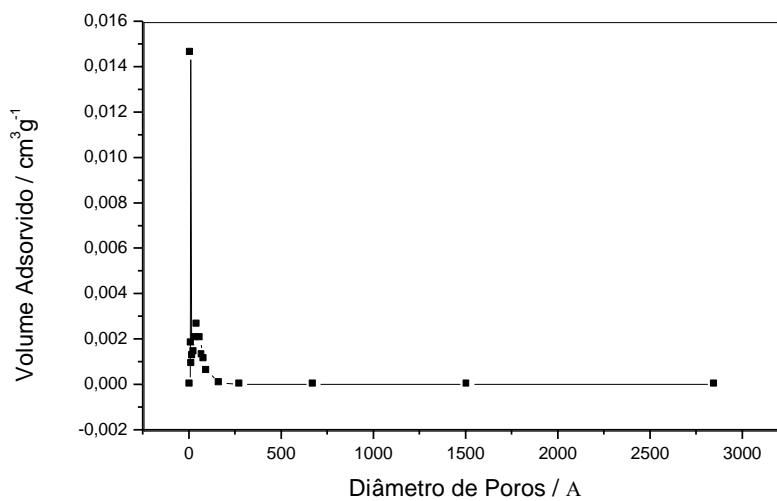


Figura III.44 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para xerogel de Pt/SiO₂ (700°C)

Observa-se para os xerogéis isotermas de adsorção do tipo IV que é tipicamente observada para sólidos com grande contribuição de mesoporos.

É interessante observar também que as isotermas obtidas para os xerogéis mostraram um comportamento de histerese semelhante sem saturação. A forma de histerese observada é semelhante à do tipo H2 que sugere a distribuição de tamanho e tipo de partículas não definidas, confirmando a presença dos mesoporos.

Percebe-se pelas curvas de distribuição de poros que os xerogéis possuem um comportamento predominantemente mesoporoso com o maior diâmetro de poro em torno de 100Å.

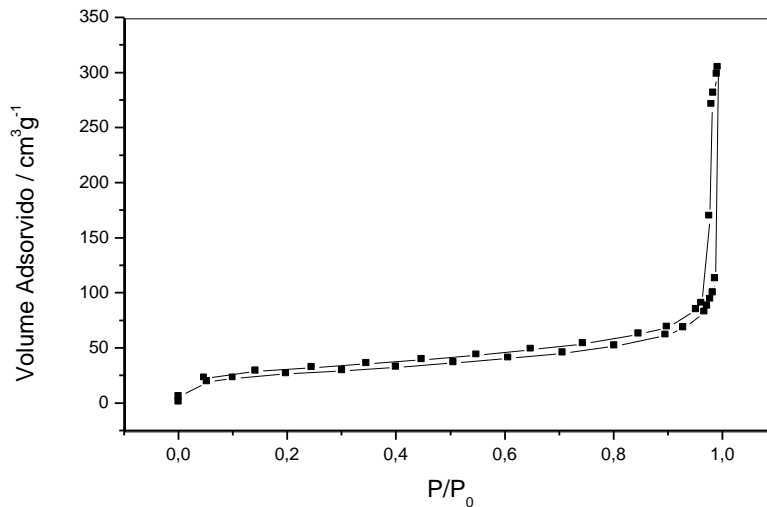


Figura III.45- Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO₂ (300°C)

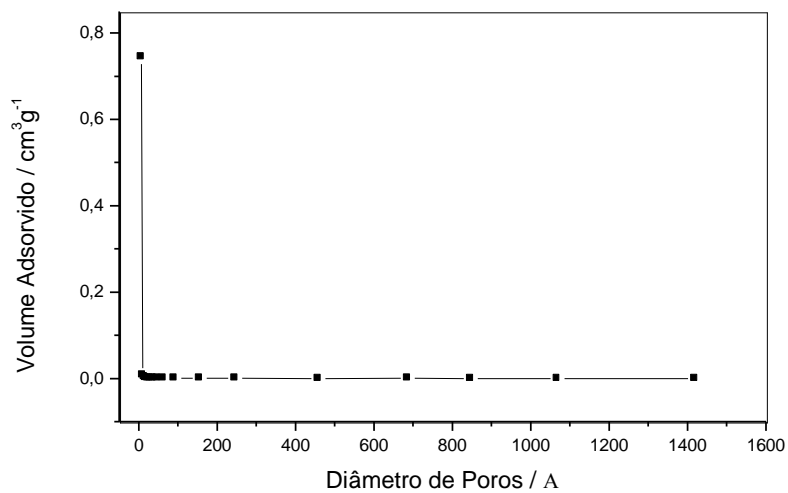


Figura III.46 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO₂ (300°C)

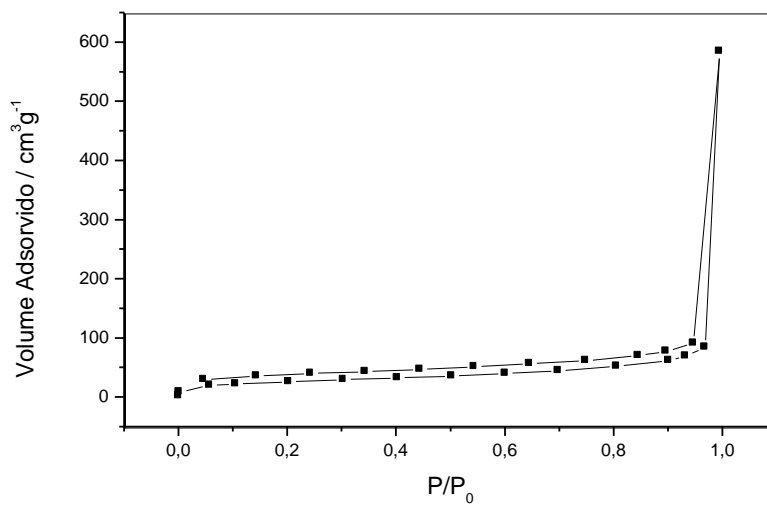


Figura III.47 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO₂ (500°C)

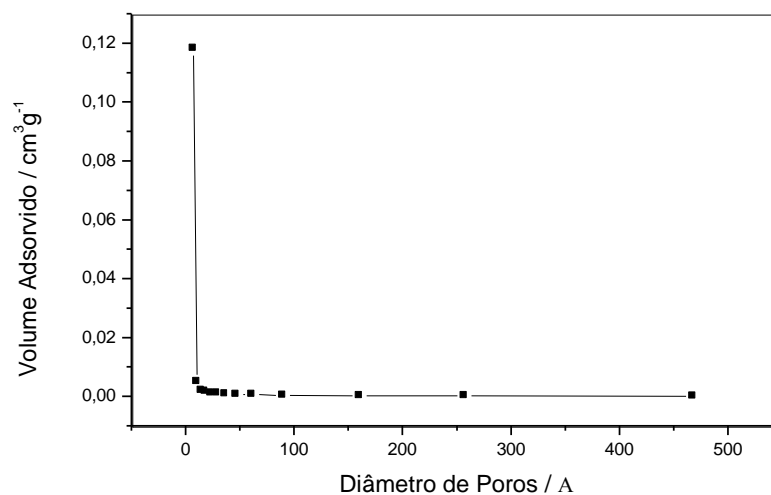


Figura III.48 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO₂ (500°C)

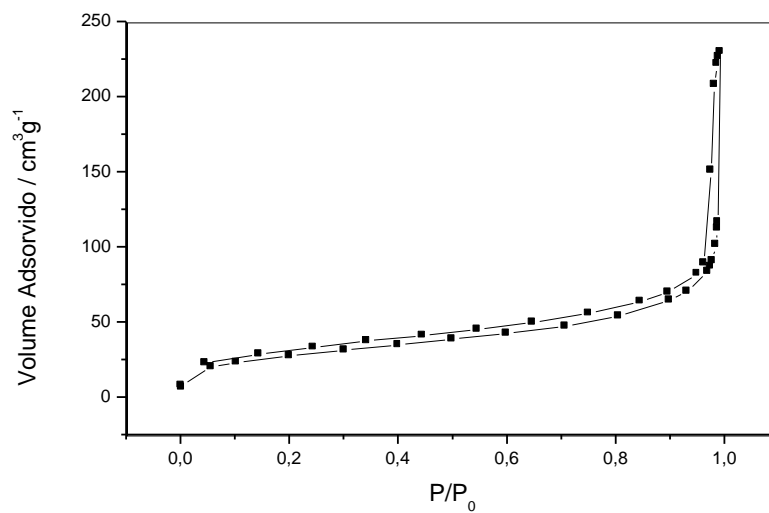


Figura III.49 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO₂ (700°C)

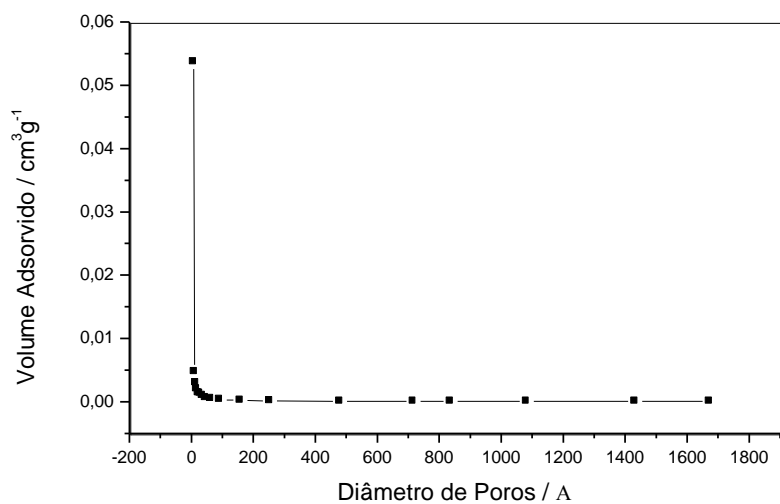


Figura III.50 - Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO₂ (700°C)

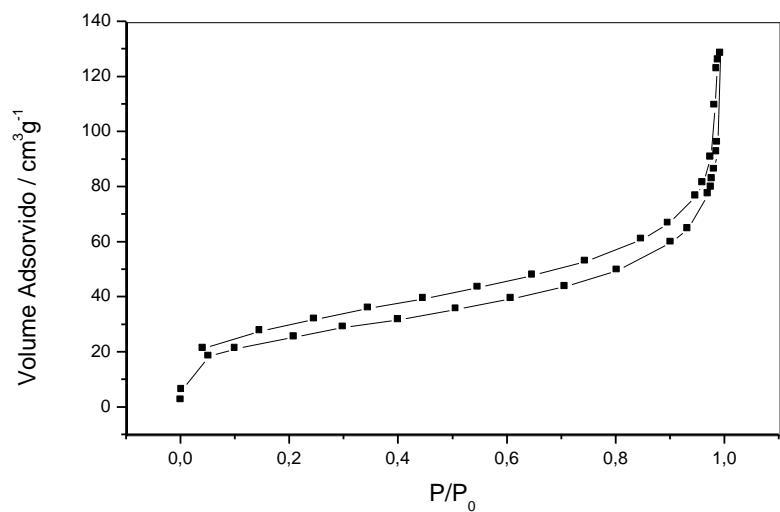


Figura III.51 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio no aerogel de Pt/SiO₂ (900°C)

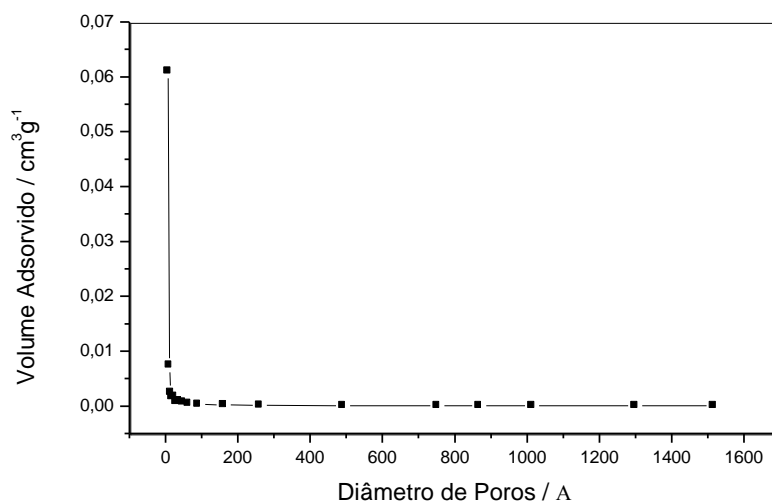


Figura III.52- Curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para aerogel de Pt/SiO₂ (900°C)

Observa-se que os aerogéis obtidos mostraram isotermas sem a presença de histereses, sugerindo a menor contribuição de microporos. Observa-se também isotermas sem a presença de saturação, sugerindo novamente a presença de macroporos.

III.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica

Análises por microscopia eletrônica de varredura mostram a morfologia dos aerogéis de Pt/SiO₂ tratados a diferentes temperaturas (Figura III.53).

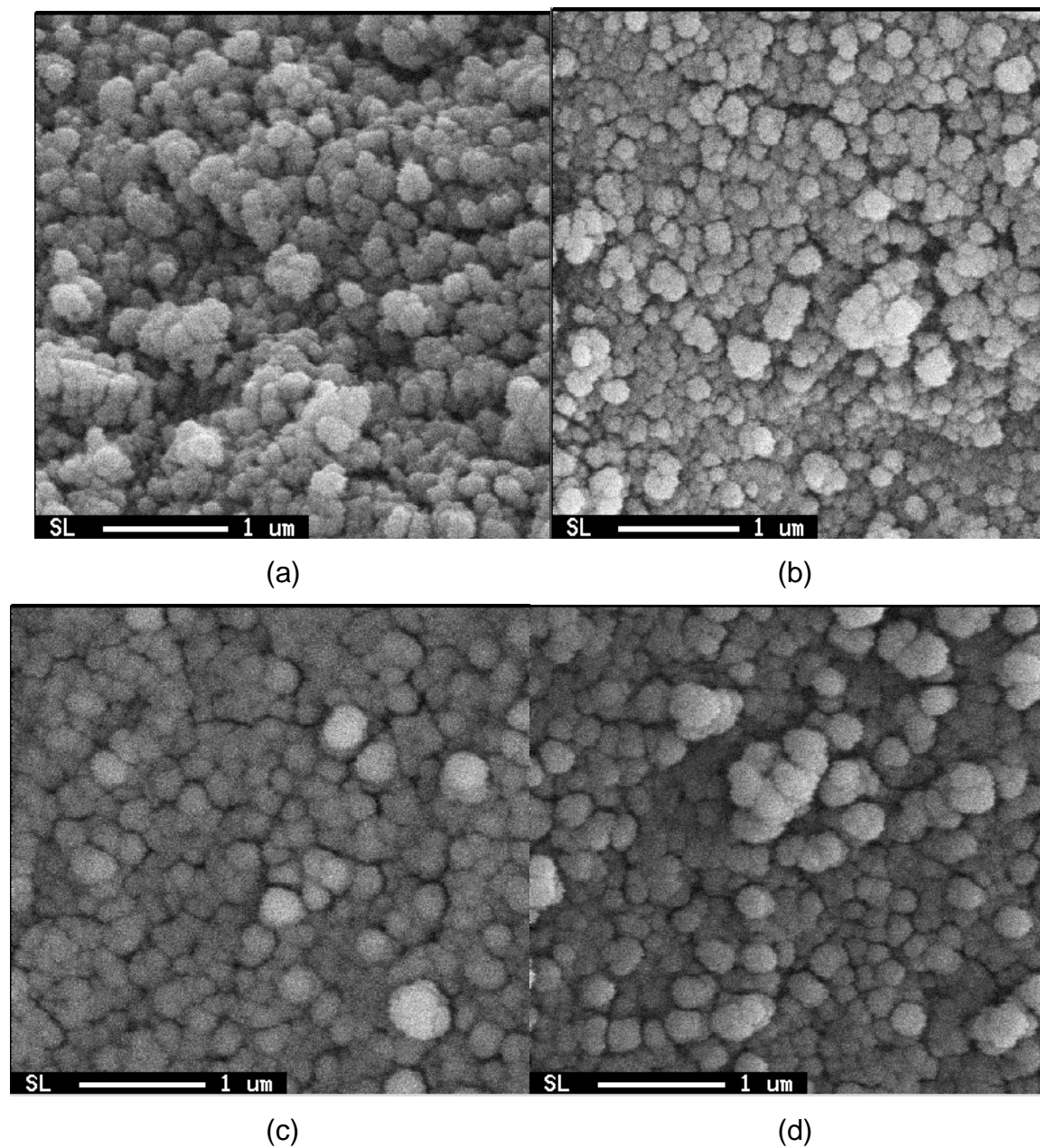


Figura III.53 – Micrografias dos aerogéis de Pt/SiO₂ tratados a (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C

Observa-se para os aerogéis, tratados a 300 e 500°C, um material formado por partículas entre 0,1 e 0,2 μm compostos por aglomerados. Quando estes materiais são tratados a maiores temperaturas, 700 e 900°C, nota-se que a temperatura tem um efeito pequeno sobre a morfologia e textura destes materiais.

A Figura III.54 apresenta uma imagem por elétrons retro-espalhados dos xerogéis de Pt/SiO₂ tratados a 110 e 900°C.

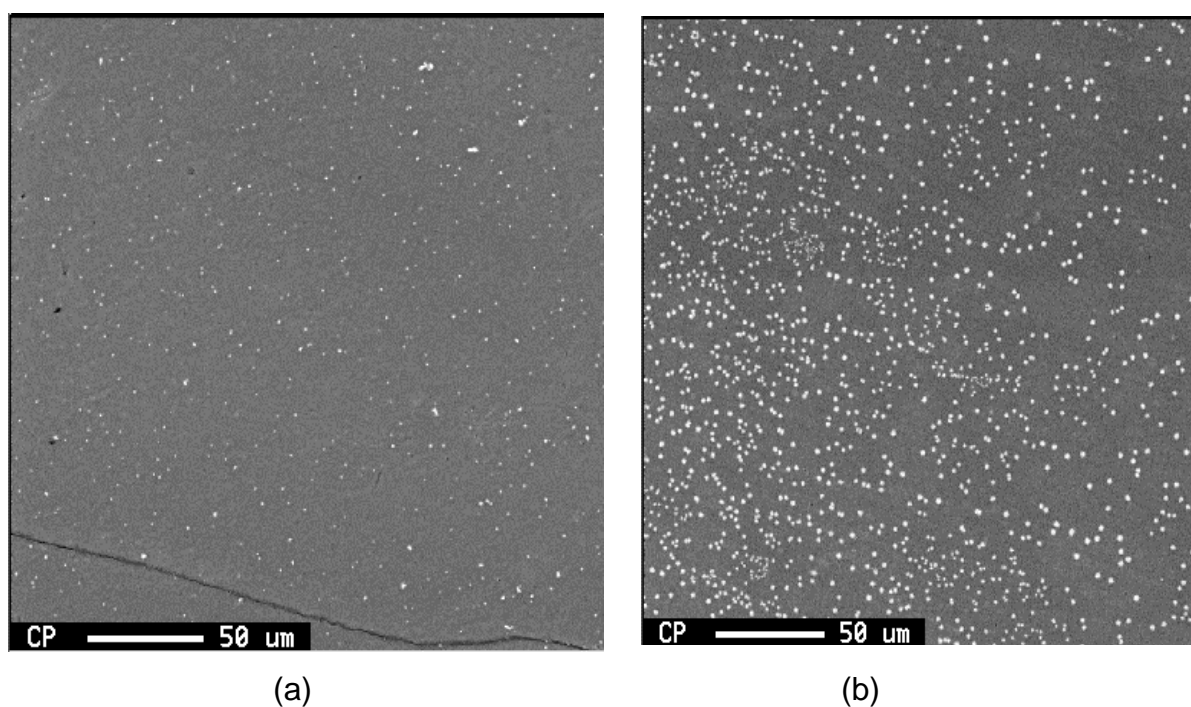


Figura III.54 – Imagens por elétrons retro-espalhados dos xerogéis de Pt/SiO₂ tratados a (a) 110°C e (b) 900°C

Observa-se na Figura III.54 pontos claros dispersos em uma matriz mais escura que estão provavelmente relacionados à presença de platina. Com o aumento da temperatura de tratamento observa-se claramente um grande aumento no número e nas áreas dos pontos claros, sugerindo que uma quantidade muito maior de platina está sendo detectada pelos elétrons retro-espalhados na amostra a 900°C

comparada à amostra a 110°C. Este resultado sugere um processo de densificação da matriz a 900°C que levaria a uma sinterização da platina.

III.3.6 - Testes Catalíticos

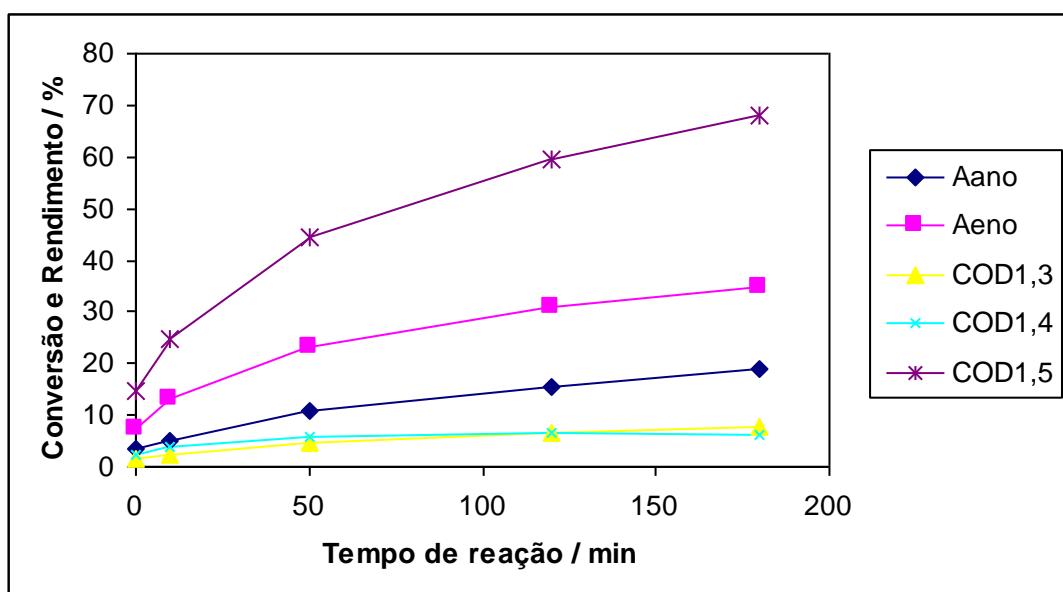
III.3.6.1 - Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

Os compósitos Pt/SiO₂, aerogel e xerogel, foram estudados como catalisadores para a hidrogenação de 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD). As possíveis reações de hidrogenação do 1,5-COD foram representadas no capítulo do Pd/SiO₂.

As reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) foram estudadas na temperatura de 70°C.

As conversões de 1,5-COD nas reações feitas a 70°C na presença dos catalisadores de Pt/SiO₂ (300 e 900°C) são mostradas nas Figuras III.55 e III.56.

Xerogel 300°C



Xerogel 900°C

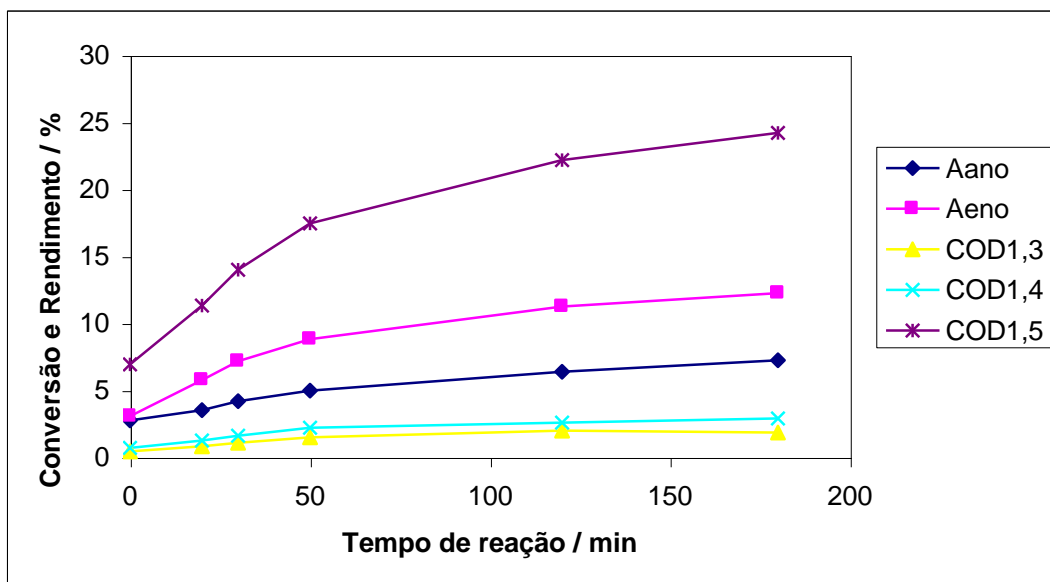


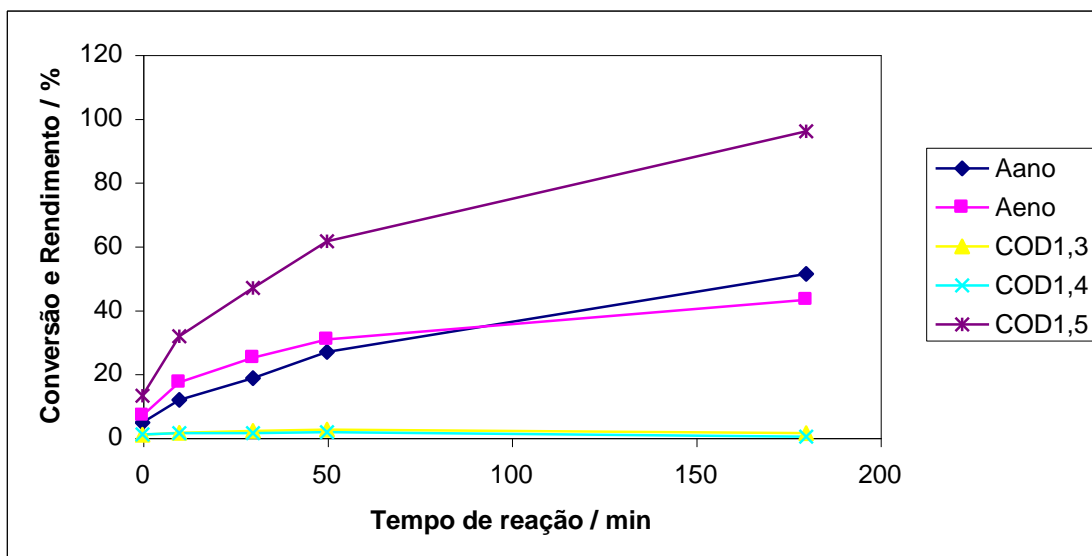
Figura III.55 – Conversão e rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos xerogéis de Pt/SiO₂ (300 e 900°C); Aano = atividade para ciclooctano, Aeno = atividade para cicloocteno; COD1,3 = 1,3-ciclooctadieno, COD1,4 = 1,4-ciclooctadieno, COD1,5 = 1,5-ciclooctadieno

Observa-se na Figura III.55 uma maior atividade do xerogel 300°C, com conversão de 1,5-COD de 70%, quando comparado ao xerogel 900°C, com apenas 25% de conversão com 190 min de reação. Isto pode ser devido a uma sinterização do material que proporciona um maior tamanho das partículas Pt⁰ ou PtO, tornando-as menos ativas. Ou ocorre uma densificação e encapsulamento das partículas de Pt⁰.

Verifica-se, também, que as seletividades dos xerogéis 300 e 900°C são similares, ocorrendo uma maior produção do ENO que ANO, e que o produto ENO aparentemente não é convertido a ANO, nas condições de reação. Observa-se somente a produção de baixas concentrações dos isômeros 1,3 e 1,4-COD.

As reações da hidrogenação de 1,5-COD em presença dos aerogéis podem ser vistas na Figura III.56.

Aerogel 300°C



Aerogel 900°C

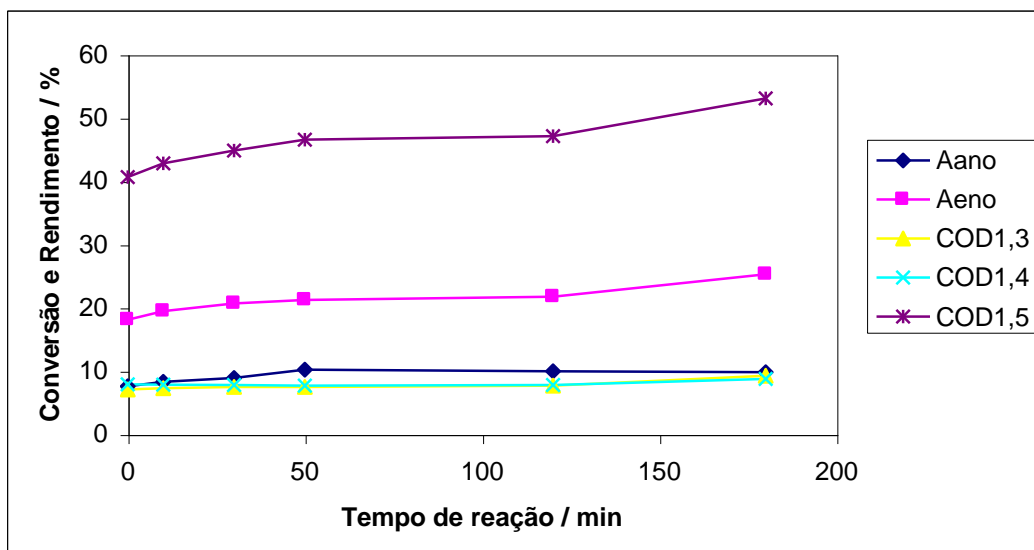


Figura III.56 – Conversão e rendimento para a hidrogenação do 1,5-COD em presença dos aerogéis de Pt/SiO₂ (300 e 900°C); Aano = atividade para ciclooctano, Aeno = atividade para cicloocteno; COD1,3 = 1,3-ciclooctadieno, COD1,4 = 1,4-ciclooctadieno, COD1,5 = 1,5-ciclooctadieno

A menor atividade, para a hidrogenação do 1,5-COD, do xerogel 900°C está provavelmente relacionada à três fatores: (i) área superficial específica muito inferior, (ii) devido à sinterização e densificação, as partículas de Pt podem ficar encapsuladas pela matriz vítrea de SiO₂, o que impede sua reação com moléculas da fase gasosa e (iii) a fase cataliticamente ativa para a hidrogenação, platina metal, é oxidada nesta temperatura, de acordo com as análises de DRX.

Os catalisadores aero300 e aero900 mostraram resultados muito similares, com conversão de até 100% de 1,5-COD com 190 min de reação. Observa-se seletividades similares de ANO e ENO durante toda a reação, com a formação de pequenas quantidades dos isômeros 1,3 e 1,4-COD. Esta semelhança deve-se provavelmente ao menor efeito da temperatura nas propriedades texturais dos aerogéis, como mostrado pelos dados da análise de adsorção de gases.

III.3.6.2 - Reações de Hidrogenodescloração do Clorobenzeno em Fase Líquida

Realizou-se o estudo da hidrogenodescloração do clorobenzeno, em fase líquida, na presença de xerogéis e aerogéis de Pt/SiO₂ tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C. As reações foram estudadas na temperatura de 70°C e 1 atm de H₂.

As Figuras III.57 e III.58 mostram os resultados obtidos de conversão de C₆H₅Cl na presença dos catalisadores de Pt/SiO₂.

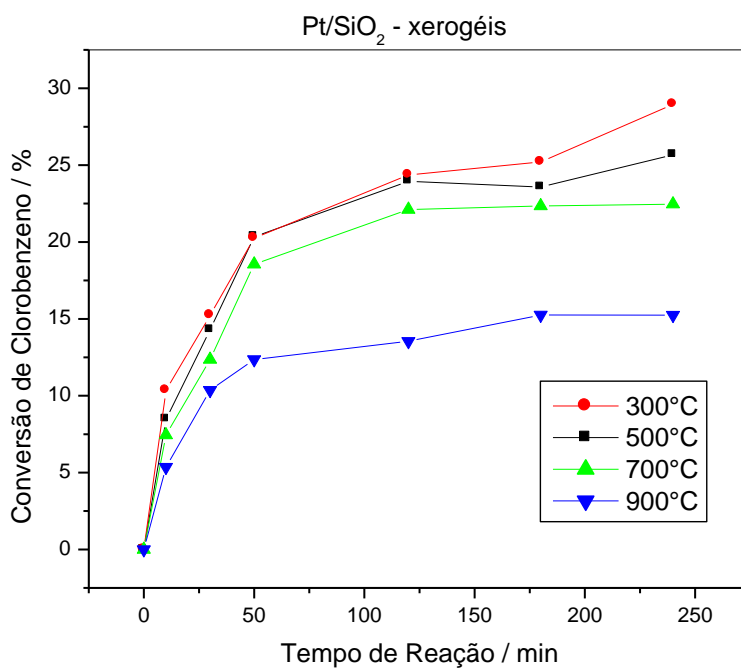


Figura III.57 – Hidrogenodescloração do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos xerogéis Pt/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.

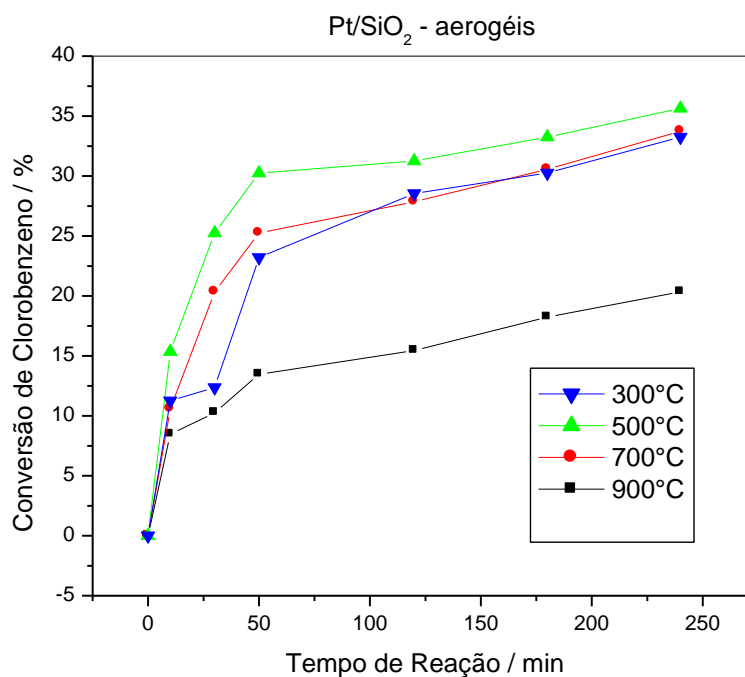
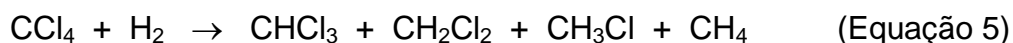


Figura III.58 – Hidrogenação do clorobenzeno, em fase líquida, na presença dos aerogéis Pt/SiO₂ tratados a 300, 500, 700 e 900°C.

Observa-se resultados bastante semelhantes para os catalisadores xero e aerogéis. Para ambos os catalisadores, o pré-tratamento a 300°C resultou no sistema mais ativo, seguido pelo Pd500 e Pd700. Por outro lado, os catalisadores xero e aero Pd900 mostraram atividades catalíticas muito inferiores.

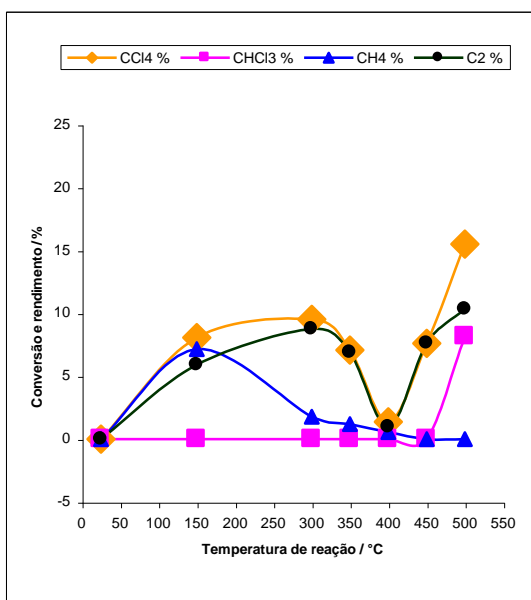
III.3.6.3 - Reações de Hidrogenodescloração do Tetracloreto de Carbono em Fase Gasosa

Realizou-se neste trabalho o estudo da hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono, produzindo vários produtos de acordo com a Equação 5:

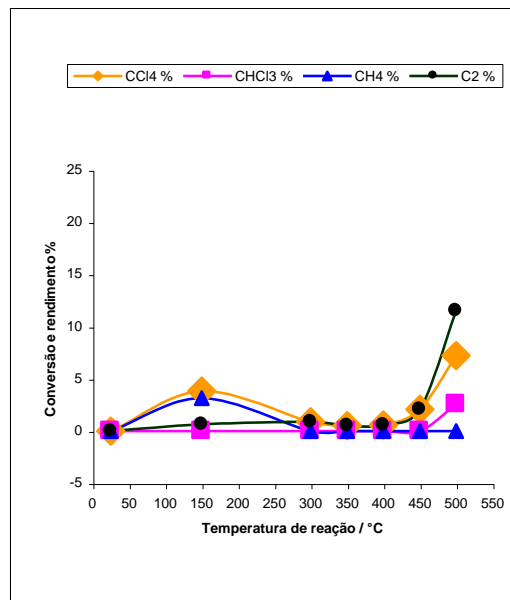


As reações foram realizadas na presença dos aerogéis e xerogéis de Pt/SiO₂ tratados termicamente a 500, 700 e 900°C. Todos os catalisadores foram pré-tratados com H₂, temperatura de 500°C por 2 horas.

Os resultados de conversão do CCl₄ são mostrados nas Figuras III.59 III.60.



Pt/SiO₂ (500°C) – aerogel



Pt/SiO₂ (700°C) – aerogel

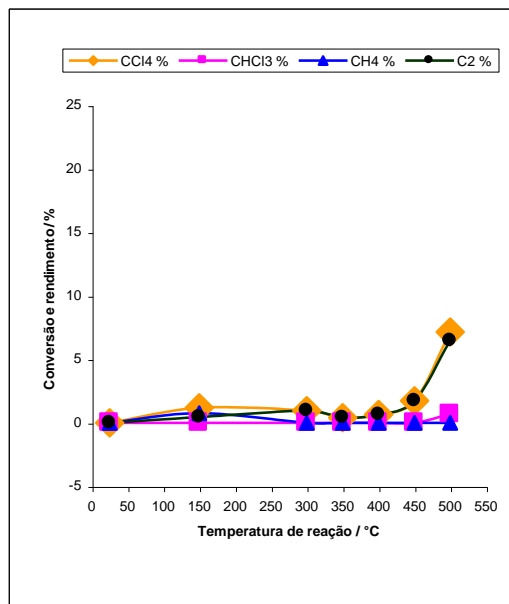
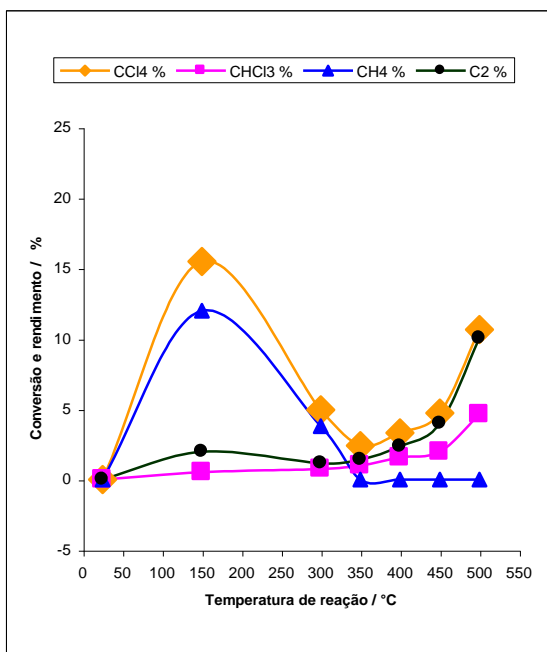
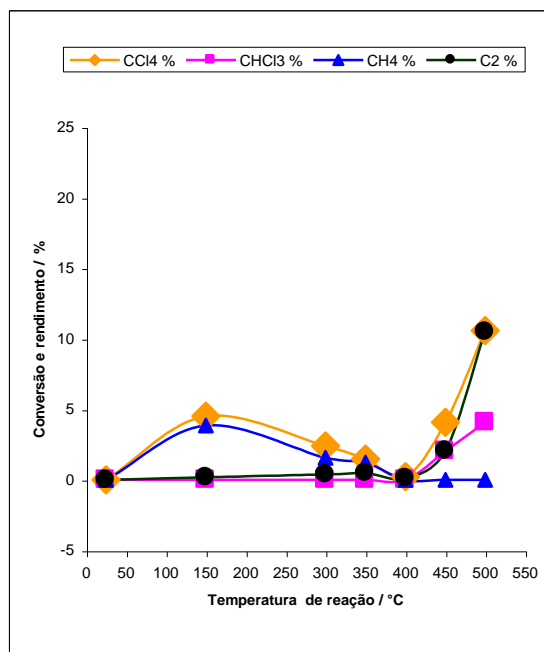
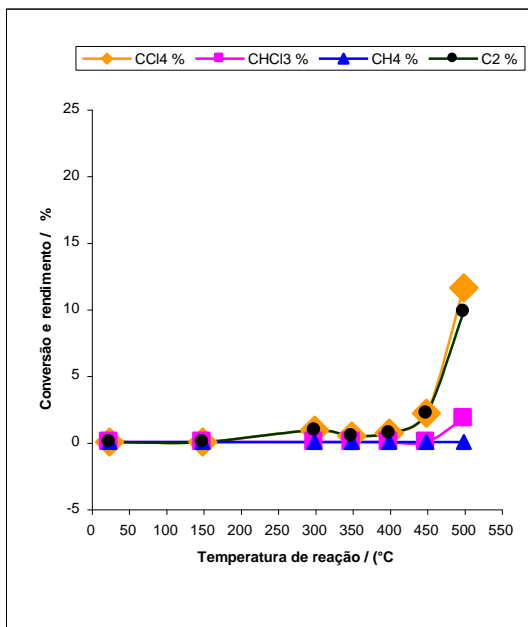
Pt/SiO₂ (900°C) – aerogel

Figura III.59 - Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos aerogéis de Pt/SiO₂ tratados a 500, 700 e 900°C

Pt/SiO₂ (500°C) – xerogelPt/SiO₂ (700°C) – xerogel



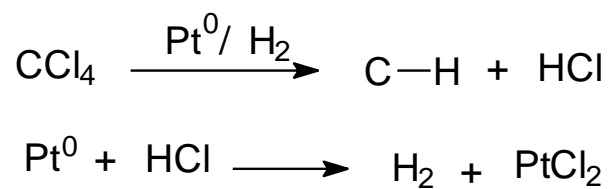
Pt/SiO₂ (900°C) – xerogel

Figura III.60 - Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos xerogéis de Pt/SiO₂ tratados a 500, 700 e 900°C

Observa-se que o catalisador aerogel Pt500 é ativo na faixa de temperatura entre 150 e 350°C, desativando rapidamente a temperaturas maiores. O produto principal formado a 150°C foi CH₄ e pequenas quantidades de C₂Cl₆. Quando a reação foi feita a 300 e 350°C a seletividade se inverte e o produto majoritário é C₂Cl₆.

Observa-se, também que, para o aerogel Pt700 a atividade catalítica diminui significativamente, sendo o sistema aerogel Pt900 praticamente inativo. Isto está provavelmente relacionado à densificação da matriz SiO₂ levando a um encapsulamento das espécies catalíticas de Pt. Resultados semelhantes foram obtidos para os catalisadores xerogéis Pt500, 700 e 900. Porém, uma diferença importante é a alta seletividade observada para CH₄ em todas as reações.

Como discutido para o paládio, a desativação observada em 300-400°C pode estar relacionada com a conversão da platina para o cloreto nas condições de reação:



As reações observadas acima de 400°C são devidas principalmente à matriz SiO_2 como discutido para os catalisadores de Pd/SiO_2 xero e aerogéis.

Xerogéis RuSn/SiO₂

III.4 – Xerogéis RuSn/SiO₂

III.4.1 - Análises Térmicas

A Figura III.61 mostra a curva TG/DTA (10°C/min em N₂) para o xerogel (Ru1+Sn1)/SiO₂.

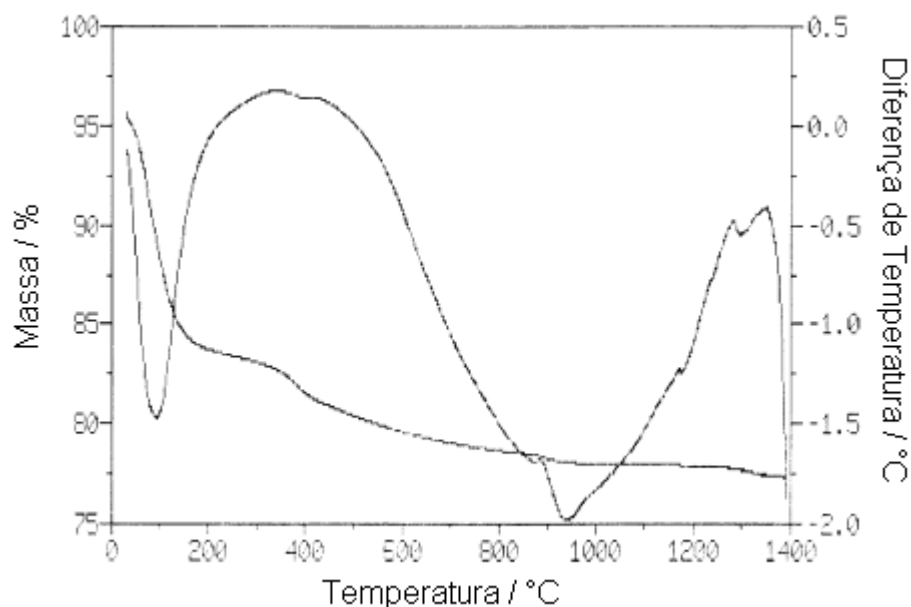
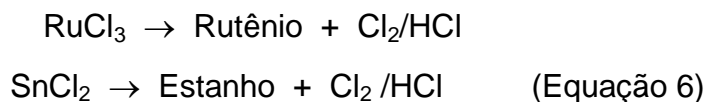


Figura III.61 – Curvas DTA/TG para o xerogel (Ru1+Sn1)/SiO₂
(10°C/min em N₂)

Como observado para a matriz, houve uma perda de massa de cerca de 13% acompanhada de um pico endotérmico em aproximadamente 100°C. Verifica-se uma perda de massa de aproximadamente 2% entre 300 e 400°C, que não é observada na TG da matriz de SiO₂ pura (Figura III.1). Estes resultados sugerem que esta perda pode estar relacionada com a decomposição do RuCl₃ e SnCl₂ (Equação 6).



Entre 400 e 1400°C ocorre uma perda de massa de 3% que poderia ser atribuída a vários processos, tais como, a decomposição térmica de grupos orgânicos residuais que não reagiram até a etapa final de secagem e à possíveis reações tardias de polimerização. Verifica-se, também, um evento endotérmico entre 500 e 1400°C, que pode ser atribuído ao processo de densificação do xerogel. Os pequenos picos endotérmicos observados a temperaturas mais elevadas, 1200 e 1300°C, são atribuídos à formação de cristais de cristobalita e de quartzo.

A Figura III.62 mostra a curva TG/DTA (10°C/min em ar) para o xerogel (Ru1+Sn1)/SiO₂.

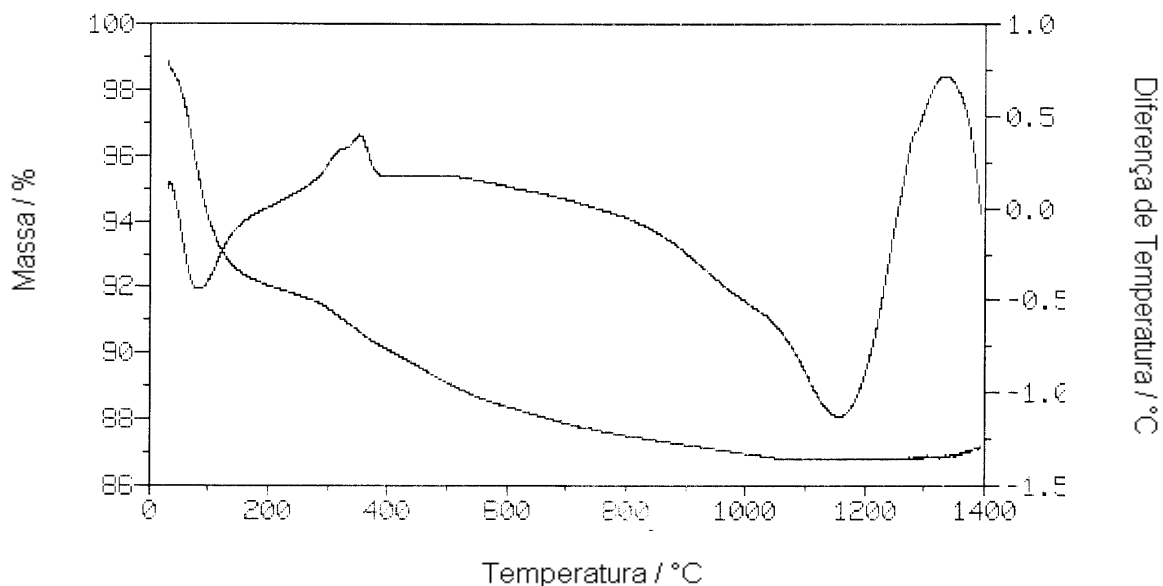
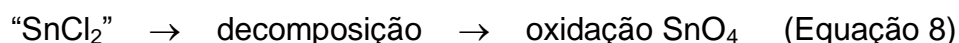
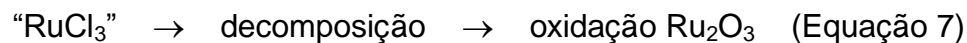


Figura III.62 – Curvas DTA/TG para o xerogel (Ru1+Sn1)/SiO₂
(10°C/min em ar)

Observa-se uma perda de massa de cerca de 7%, significativamente menor que a observada para a análise térmica feita em N_2 , mas também acompanhada de um pico endotérmico em aproximadamente $100^\circ C$. Entre 200 e $1400^\circ C$ ocorre uma perda de massa de 5% que poderia ser atribuída aos mesmos processos observados anteriormente. Porém, percebe-se a presença de dois picos DTA exotérmicos, em aproximadamente 280 e $350^\circ C$, que podem estar relacionados à formação dos óxidos de rutênio e estanho (Equações 7 e 8).



A temperaturas superiores a $1000^\circ C$ não ocorre mais perda de massa. No entanto, observa-se, ainda, um evento endotérmico entre 800 e $1300^\circ C$, que pode ser atribuído ao processo de densificação da sílica pura. Os picos endotérmicos observados a temperaturas mais elevadas para a análise térmica feita em N_2 , não são verificados quando feita em ar.

A Figura III.63 mostra a curva TG/DTA ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em ar) para o xerogel $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$.

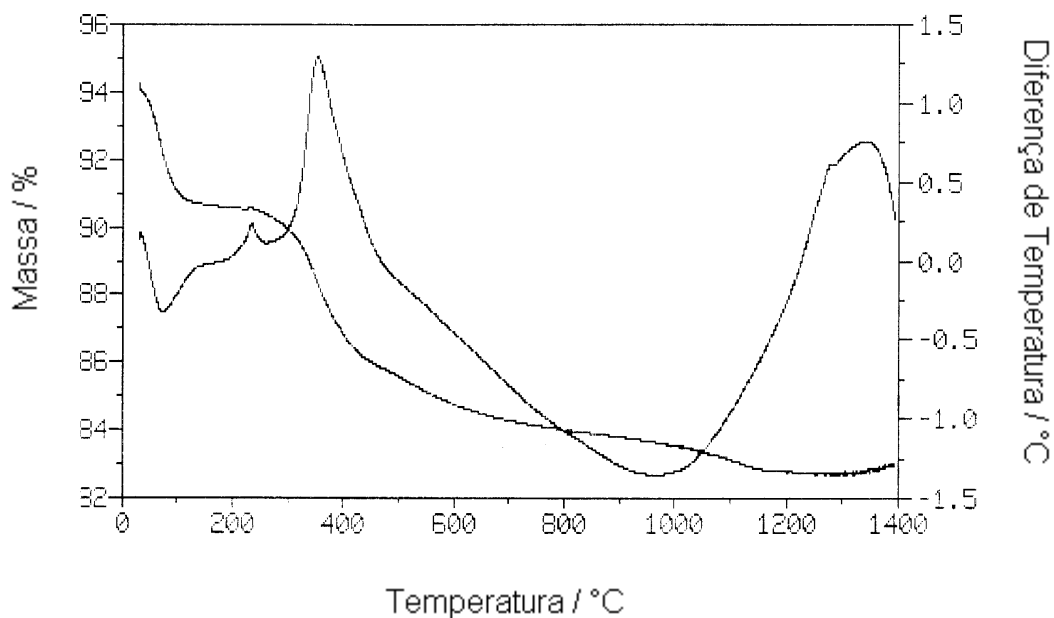


Figura III.63 – Curvas DTA/TG para o xerogel $\text{RuSnCl}(1)/\text{SiO}_2$
($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em ar)

Observa-se uma perda de massa de apenas 9% acompanhada de um pico endotérmico em aproximadamente 100°C , provavelmente devido à evaporação de álcool e água residual. Porém, percebe-se dois picos DTA exotérmicos, em aproximadamente 250 e 350°C , que provavelmente estão relacionados com a decomposição / oxidação do precursor $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru-SnCl}_3$, disperso na matriz de SiO_2 . Estas observações podem ser comprovadas analisando-se as curvas DTA/TG dos precursores puros.

As Figuras III.64 e III.65 apresentam as curvas TG/DTA obtidas para os complexos precursores $\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) em ar e em nitrogênio. A Tabela X apresenta as perdas de massa obtidas e calculadas.

Tabela X - Perdas de massa e temperaturas de decomposição observadas

<i>Sistema</i>	$T_{\text{Decomposição}} / ^\circ\text{C}$	<i>Perda de massa experimental / %</i>	<i>Perda de massa calculada / %</i>
$\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnCl}_3 (\text{N}_2)$	237 – 642	74	76
$\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnBr}_3 (\text{N}_2)$	246 – 650	74	79
$\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnCl}_3 (\text{ar})$	200 – 470	66	76
$\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnBr}_3 (\text{ar})$	40 – 190 88 – 512	12 71	79

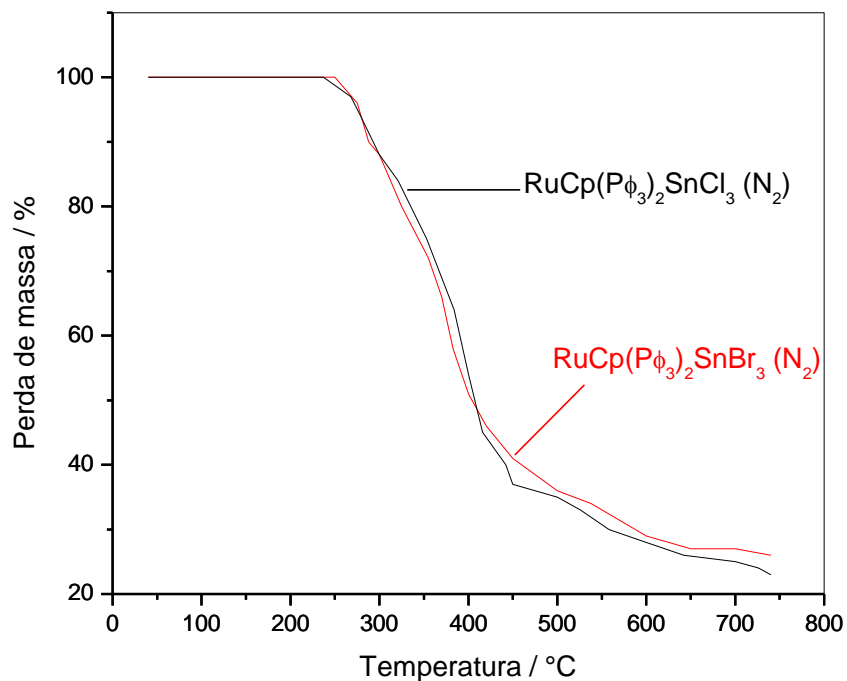


Figura III.64 - Curvas TG para os complexos precursores $\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br), obtidas em nitrogênio.

As curvas TG/DTA em N₂ apresentadas na Figura III.64 mostram perfis de decomposição bastante semelhantes para os dois complexos estudados. As curvas TG/DTA dos complexos apresentam perdas de massa de aproximadamente 74%, o que está de acordo com a perda dos ligantes orgânicos (Tabela X e Equação 9), restando apenas rutênio e estanho.

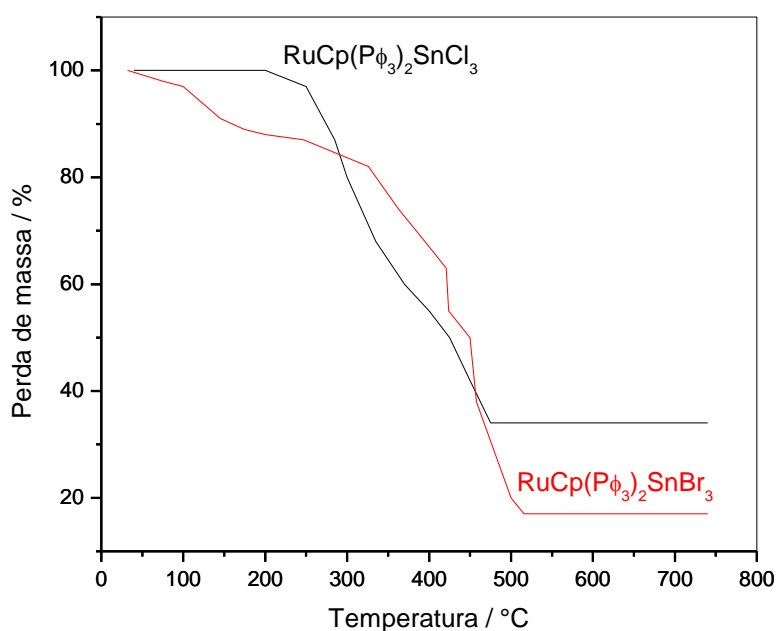
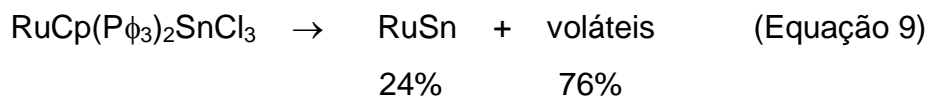
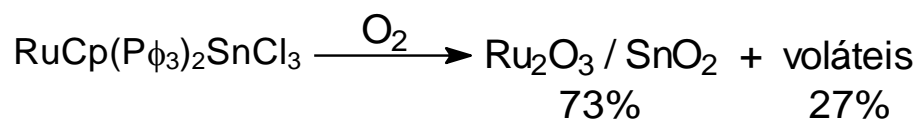


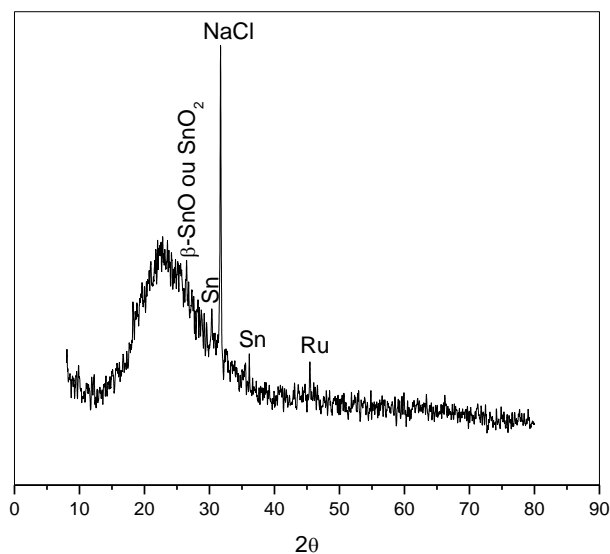
Figura III.65 - Curvas TG para os complexos precursores RuCp(Pφ₃)₂SnX₃ (X = Cl ou Br), obtidas em ar.

Nas curvas TG dos complexos, observa-se perdas de massa menores que aquelas esperadas teoricamente (Tabela X). Este resultado pode ser devido à formação de óxidos metálicos ao final da decomposição, que explicaria a menor perda de massa (Equação 10).

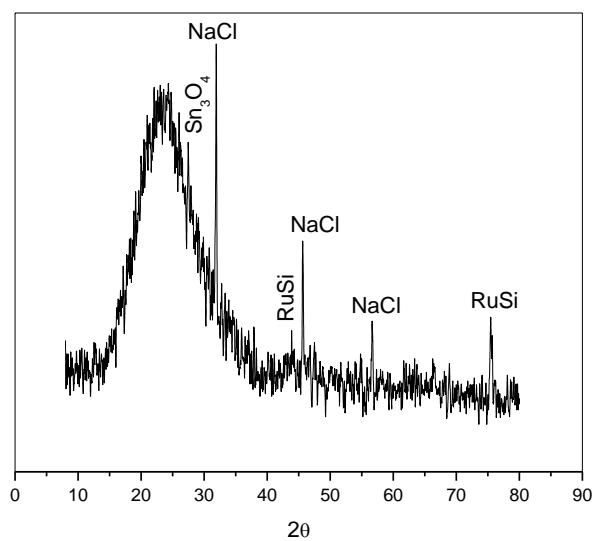


III.4.2 - Difração de Raios-X

As Figuras III.66 a III.70 apresentam os difratogramas para os xerogéis de RuSn/SiO₂.

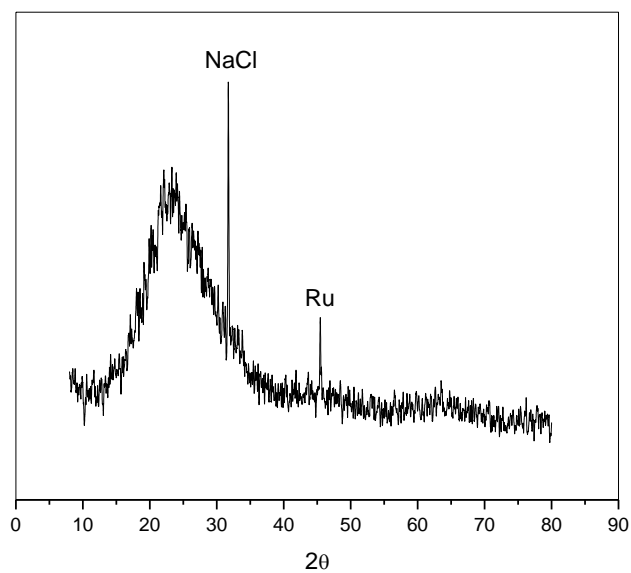


(a)

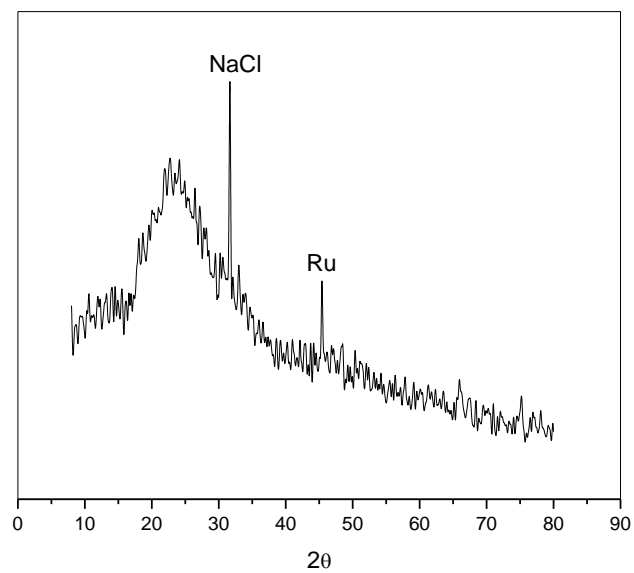
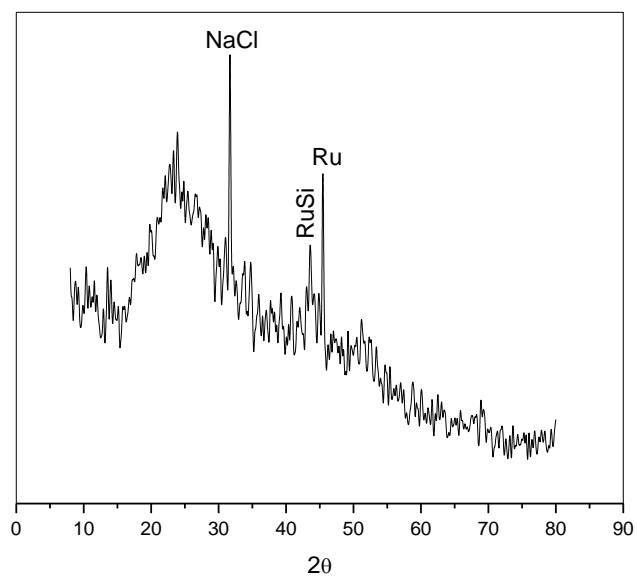


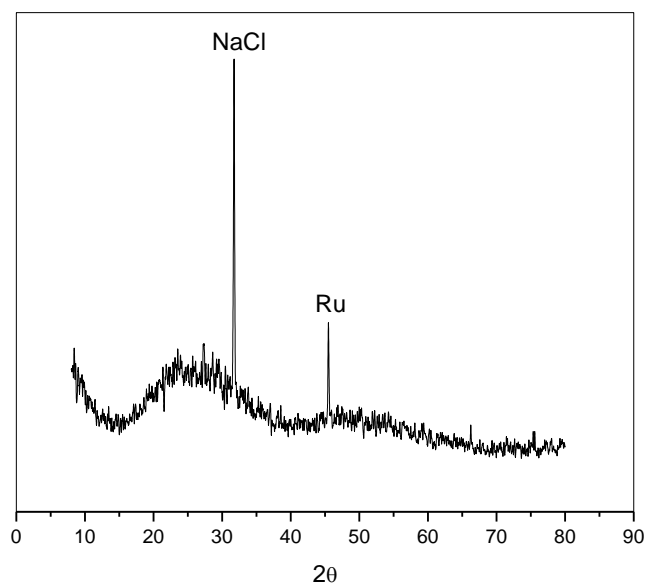
(b)

Figura III.66 - Difractogramas de Raios-X de xerogéis de (a) $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ e (b) $\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$



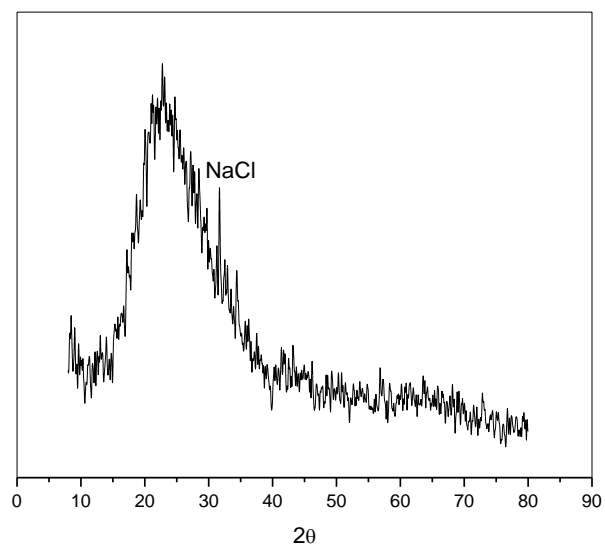
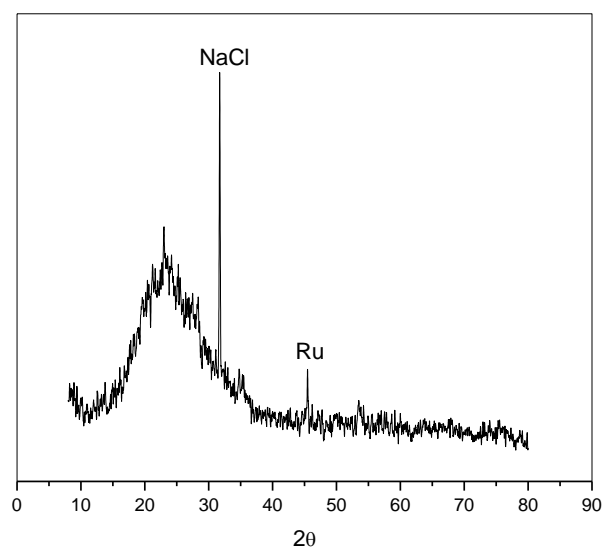
(a)

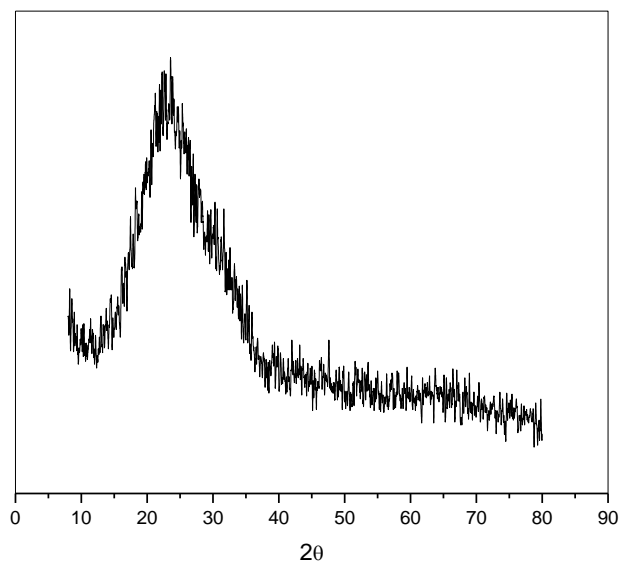
**(b)****(c)**



(d)

Figura III.67 - Difratoogramas de Raios-X de xerogéis de (a) (Ru1+Sn1)/SiO₂, (b) (Ru6+Sn6)/SiO₂, (c) (Ru6+Sn20)/SiO₂ e (d) (Ru6+Sn30)/SiO₂

**(a)****(b)**



(c)

Figura III.68 - Difractogramas de Raios-X de xerogéis de (a) Ru1/SiO₂ - 110, (b) Ru1/SiO₂ - 300 e (c) Ru1/SiO₂ - 500

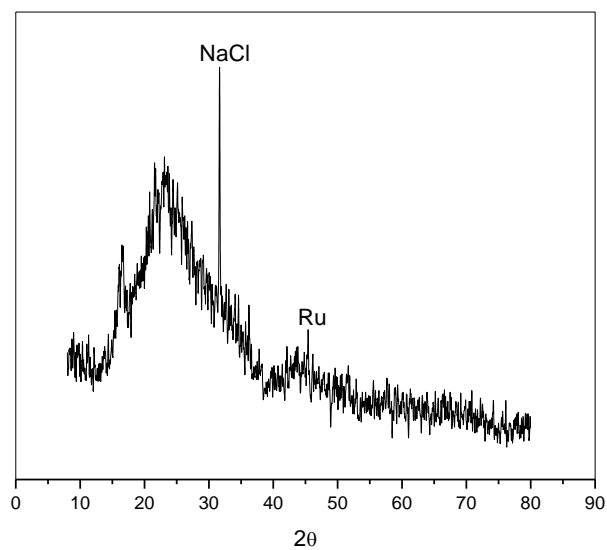
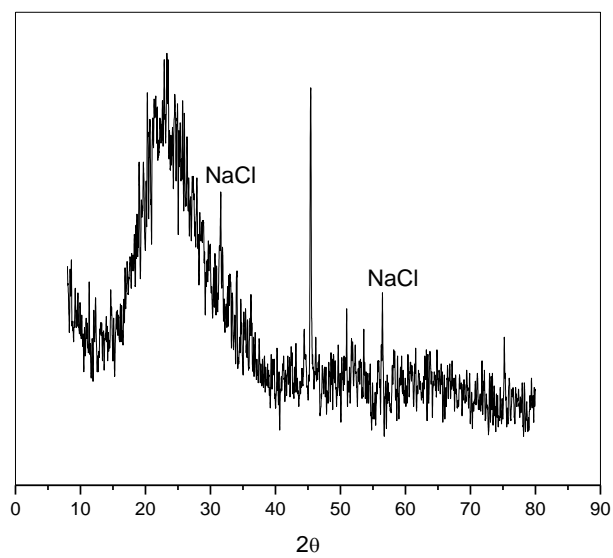
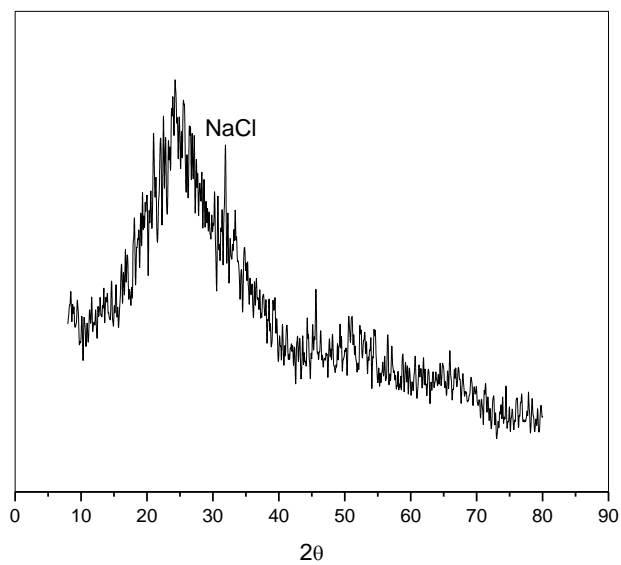


Figura III.69 - Difractogramas de Raios-X de xerogéis de Ru6/SiO₂



(a)



(b)

Figura III.70 - Difractogramas de Raios-X de xerogéis de (a) Sn1/SiO₂, (b) Sn30/SiO₂

Observa-se através das análises DRX, picos pouco definidos e não muito diferente do ruído da linha base. Os difratogramas indicam ainda que rutênio e estanho estão altamente dispersos na matriz e na forma pouco cristalina, além de estar trabalhando na faixa limite de detecção do equipamento (5%).

As figuras III.71 e III.72 apresentam os difratogramas para os xerogéis Ru6Sn6/SiO₂ e RuSn6/SiO₂, tratados termicamente a 500°C, em atmosferas de ar, H₂ e N₂.

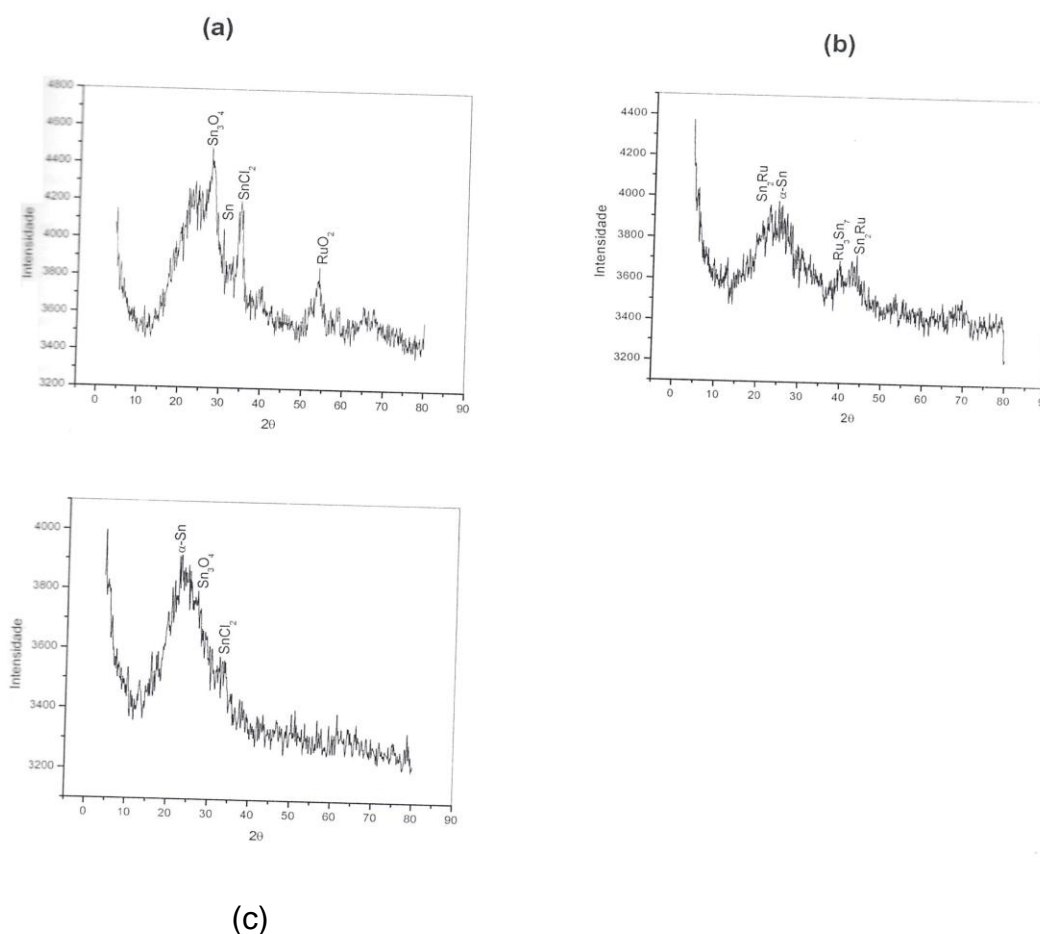
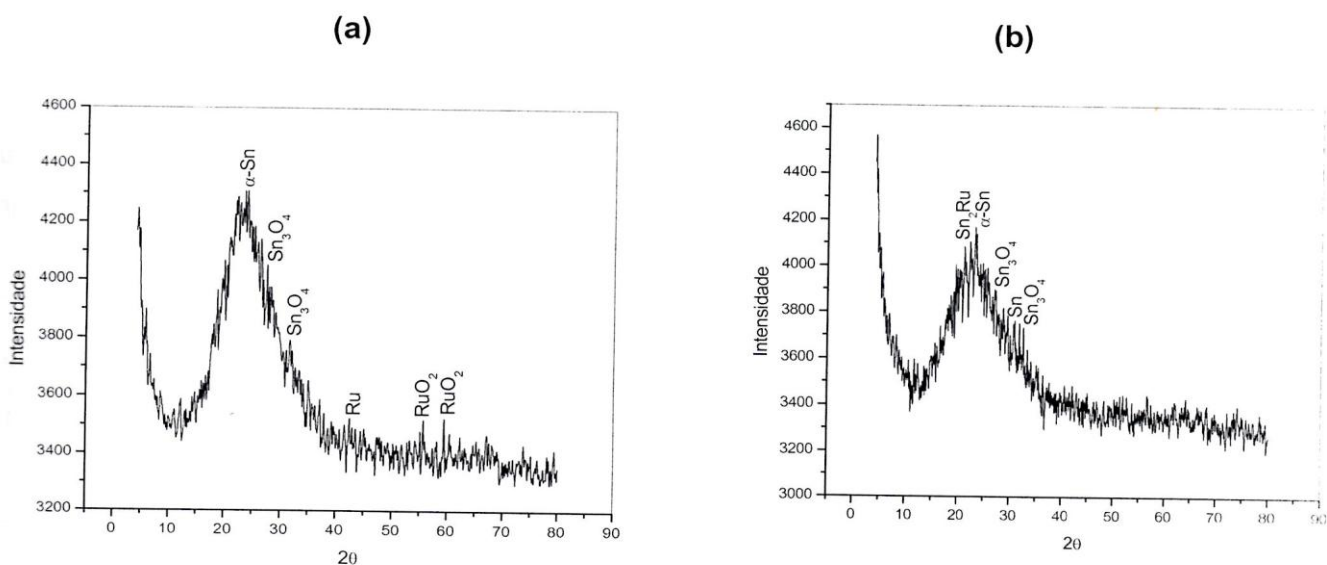
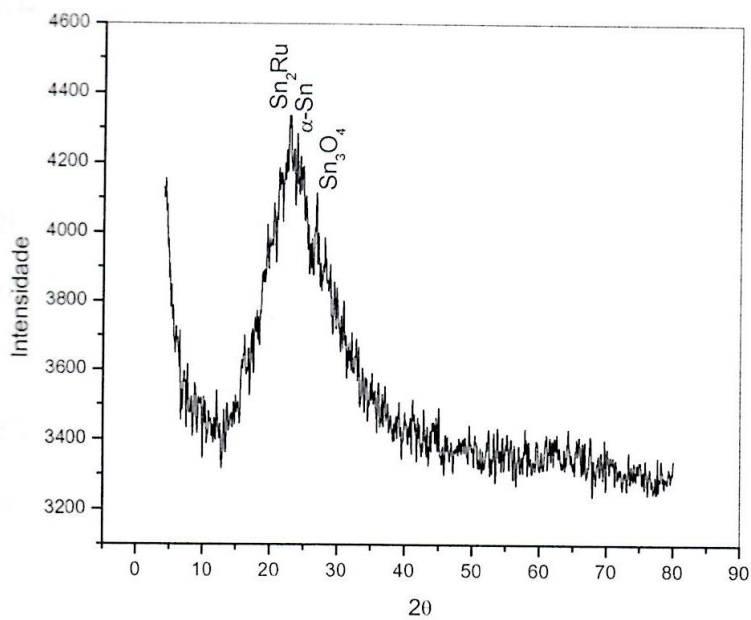


Figura III.71 – Difratogramas de Raios-X de aerogéis de Ru₆Sn₆/SiO₂ tratados termicamente a 500°C em atmosfera de (a) ar, (b) H₂ e (c) N₂.

Observa-se diferenças estruturais nos xerogéis Ru₆Sn₆/SiO₂ tratados a 500°C nas atmosferas de ar, H₂ e N₂. É possível identificar a presença de estanho metálico, óxidos de estanho e rutênio e ainda um pico referente ao cloreto de rutênio remanescente, quando a amostra foi tratada em atmosfera de ar. Já a amostra tratada em atmosfera de H₂, nota-se a presença das fases α -Sn, Sn₂Ru e Ru₃Sn₇, não aparecendo nenhuma formação dos óxidos. Na análise em N₂ observa-se os picos referentes às fases Sn₃O₄, α -Sn e SnCl₂. Percebe-se que os xerogéis obtidos a partir do complexo possuem comportamento diferente dos obtidos a partir dos sais, quando submetidos aos mesmos tratamentos térmicos.





(c)

Figura III.72 – Difratoformas de Raios-X de xerogéis de $\text{RuSnCl}(6)$ tratados termicamente a 500°C em atmosfera de (a) ar, (b) H_2 e (c) N_2

Observa-se que a análise DRX para o xerogel tratado em ar apresenta picos referentes às fases $\alpha\text{-Sn}$, Sn_3O_4 , Ru e RuO_2 . O que já havia sido verificado para o xerogel obtido a partir dos sais de rutênio e estanho. Porém, para a análise em H_2 , observa-se que ainda há a formação de óxidos de estanho, dois sítios de estanho metálico e a fase Sn_2Ru , mostrando um comportamento diferente do xerogel análogo analisado anteriormente. Para a análise em N_2 , além das fases já obtidas para o material preparado com os RuCl_3 e SnCl_2 , verifica-se a presença de Sn_2Ru .

III.4.3 - Análises de adsorção de gases

Os resultados da área superficial específica BET, a área de micro e mesoporos obtidos pelo método V-t Plot e o volume de poros obtidos pelo método BJH dos xerogéis de RuSn/SiO₂ são apresentados na Tabela XI.

Tabela XI – Análise BET por adsorção de nitrogênio dos diferentes xerogéis de RuSn/SiO₂,

Catalisador (xerogel)	Área Superf. Espec. (m²/g)	Área microporos (m²/g)	Área mesoporos (m²/g)	Diâmetro Médio de Poros (Å)	Vol. Total de Poros (cm³/g)
RuSn(6)/SiO₂	509	0	509	39,5	0,61
Ru1/SiO₂ - 110	484	0	484	47,3	0,83
Ru1/SiO₂ - 300	531	0	531	48,8	0,84
Ru1/SiO₂ - 500	492	0	492	49,2	0,76
Sn1/SiO₂	435	0	435	48,3	0,80
(Ru1+Sn1)/SiO₂	423	0	423	45,9	0,80
Ru6/SiO₂	515	0	515	32,8	0,58
(Ru6+Sn6)/SiO₂	362	38	324	29,4	0,33
(Ru6+Sn30)/SiO₂	339	0	339	37,7	0,41
Sn30/SiO₂	290	0	290	32,7	0,31

Observa-se através da Tabela XI, de maneira geral, que as características texturais dos xerogéis variam significativamente com os precursores e os diferentes teores de Ru.

O catalisador RuSn(6)/SiO₂, preparado a partir do precursor organometálico, mostrou área superficial de 509 m²/g com volume total de poros de 0,61 cm³/g. Já o catalisador (Ru6+Sn6)/SiO₂ mostrou área superficial de 362 m²/g com volume total de poros de 0,33 cm³/g. Observa-se uma diminuição na área superficial e no

volume total de poros para o catalisador preparado a partir do RuCl_3 e SnCl_2 , ou seja, o catalisador preparado a partir do precursor organometálico possui maior porosidade.

Os catalisadores Ru (1%) mostraram áreas superficiais próximas de 484, 531 e 492 m^2/g , após tratamento térmico a 110, 300 e 500°C, respectivamente, sugerindo que nesta faixa de temperatura, o tratamento térmico não tem efeito significativo nas propriedades texturais do material.

Para a série contendo 6% de Ru com co-impregnação de Sn em diferentes teores, observa-se que o aumento da quantidade de estanho causa uma diminuição significativa da área superficial. Para os catalisadores Ru6, Ru6+Sn6 e Ru6+Sn30 foram obtidas as seguintes áreas superficiais 515, 362 e 334 m^2/g , respectivamente. Já a amostra contendo somente Sn a 30%, apresentou uma forte diminuição no valor da área superficial de 290 m^2/g . Uma característica importante revelada pelos dados da Tabela XI é que a totalidade da área BET é, praticamente, devido à presença de mesoporos.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e as curvas de distribuição de volumes de poros para os xerogéis são mostradas nas Figuras III.74 a III.78.

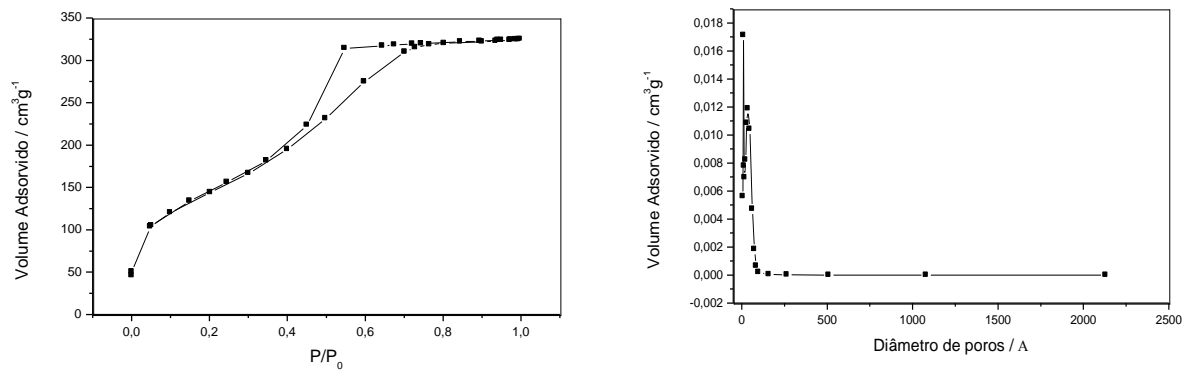
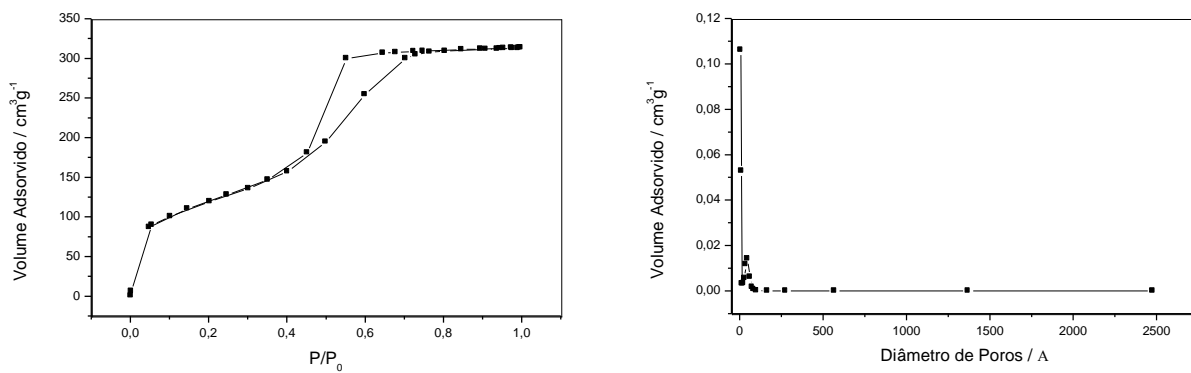
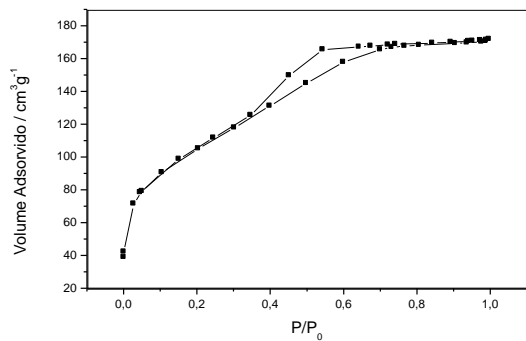


Figura III.74 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio e curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para o xerogel RuSnCl(6)/SiO₂

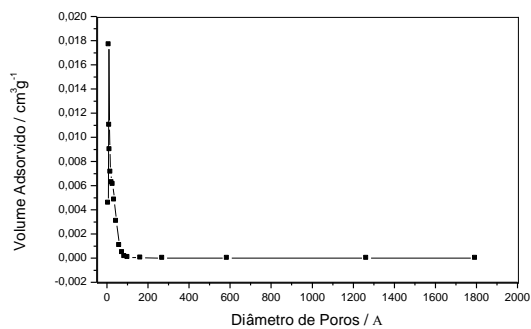


(a)

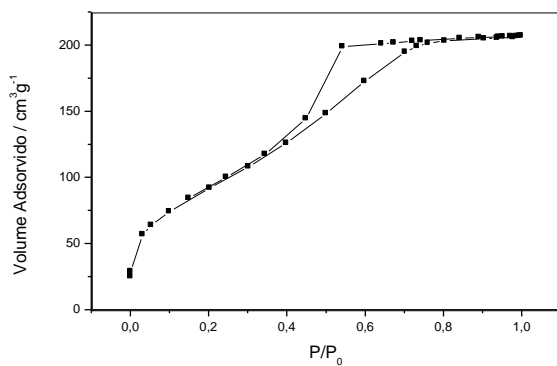
(a)



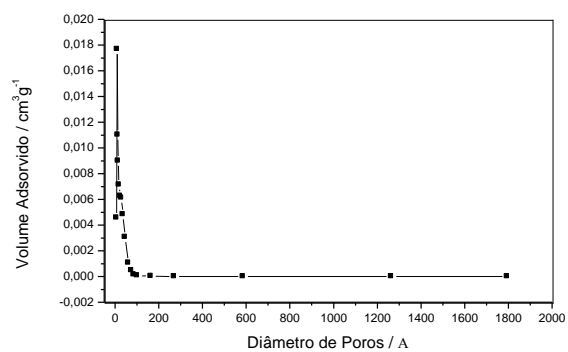
(b)



(b)

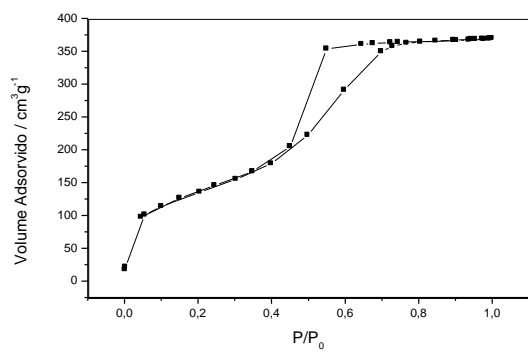


(c)

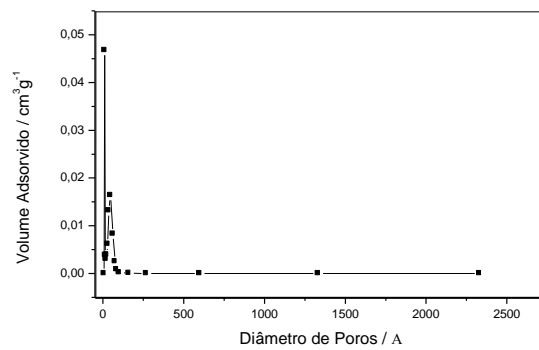


(c)

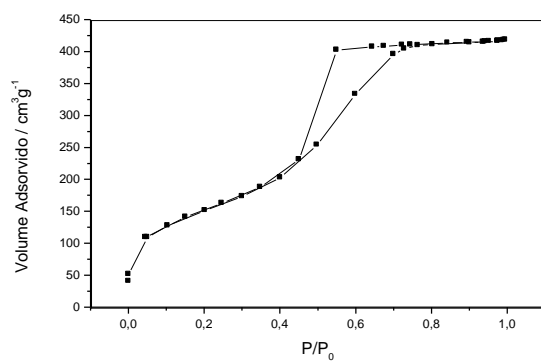
Figura III.75 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para os xerogéis (a) (Ru1+Sn1)/SiO₂, (b) (Ru6+Sn6)/SiO₂ e (c) (Ru6+Sn30)/SiO₂



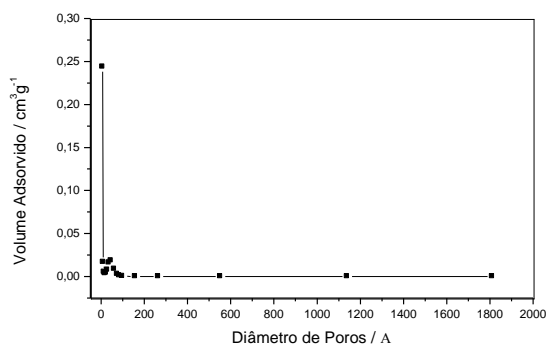
(a)



(a)



(b)



(b)

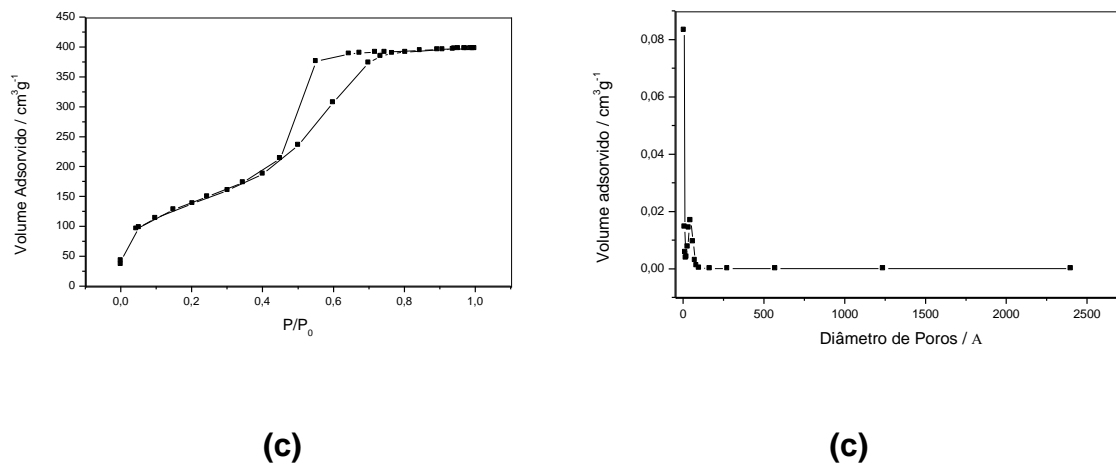


Figura III.76 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para os xerogéis (a) Ru1/SiO₂ – 110, (b) Ru1/SiO₂ – 300, (c) Ru1/SiO₂ – 500

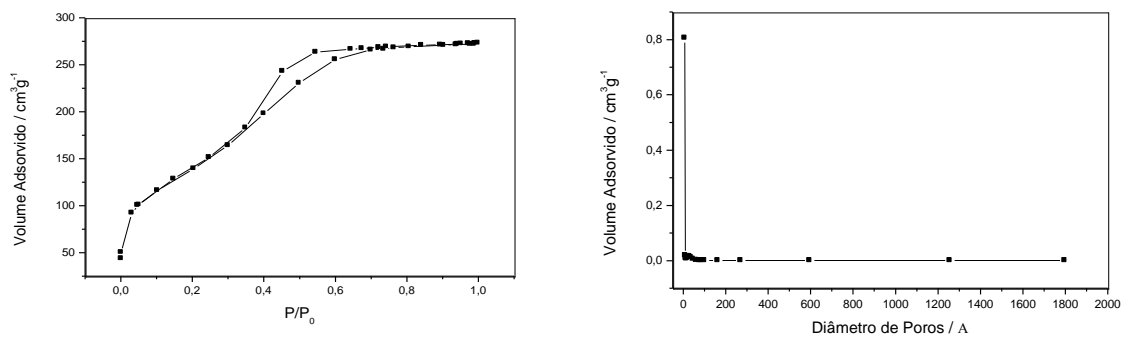
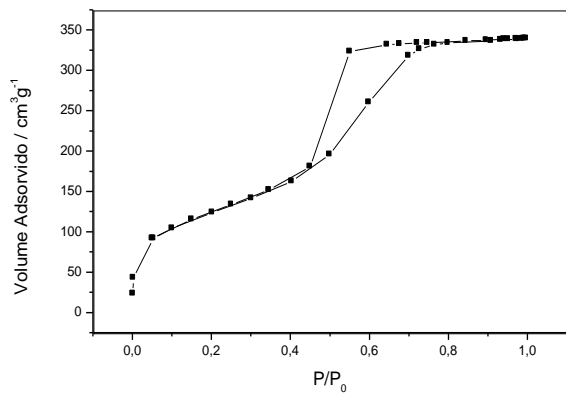
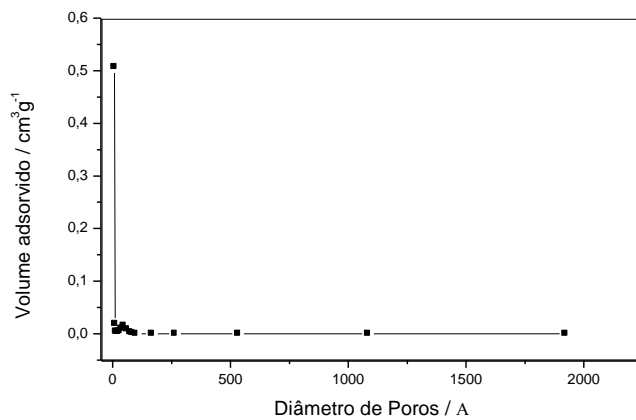


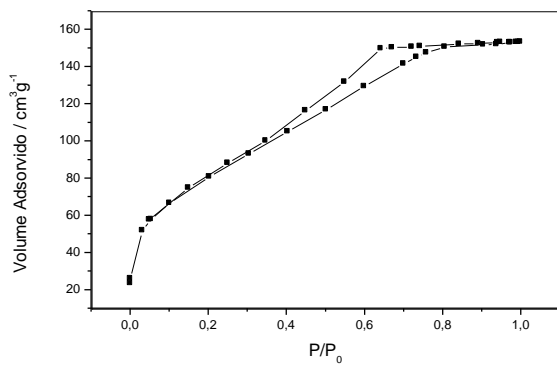
Figura III.77 - Curva de adsorção e dessorção de nitrogênio e curva de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para o xerogel Ru6/SiO₂



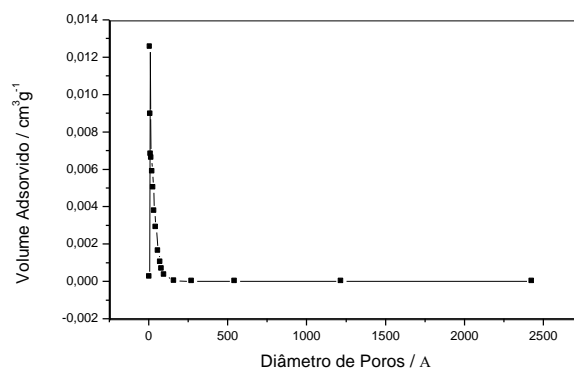
(a)



(a)



(b)



(b)

Figura III.78 - Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e curvas de distribuição de volume de poros em função do diâmetro de poros para os xerogéis (a) Sn1/SiO₂ e (b) Sn30/SiO₂

As isotermas obtidas para os xerogéis apresentam baixa adsorção de nitrogênio a baixas pressões, com um aumento brusco de adsorção a pressões mais elevadas. Estas características sugerem isotermas do Tipo IV segundo a classificação BDDT, que são típicas de materiais mesoporosos. As curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas para os diferentes materiais mostraram, de maneira geral, uma contribuição dos mesoporos entre 20 e 100Å. Em alguns casos, a curva de distribuição de poros sugere também a presença de microporos. É interessante observar que as isotermas obtidas para todos os xerogéis mostraram um comportamento de histerese semelhante à do tipo H2 que sugere distribuição de tamanho e tipo de partículas não definidas. (Figuras III.74 a III.78). E que há também a presença de saturação indicando novamente a contribuição de mesoporos.

III.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda Eletrônica

Foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica para os xerogéis RuSn(1)/SiO₂. Os resultados são apresentados nas Figuras III.79 e III.80.

A Figura III.79(a) e (b) mostra o xerogel RuSn(1)/SiO₂ que na forma de pó foi depositado em uma fita condutora e recoberto com ouro. Já a Figura III.79(c) e (d) mostra o xerogel RuSn(1)/SiO₂ que foi reduzido com H₂ a 500°C, por 2 horas.

Para as microanálises utilizou-se, também, o xerogel RuSn(1)/SiO₂, sem sofrer qualquer tipo de tratamento, que foi recoberto com carbono, sendo possível realizar microanálises.

Utilizou-se a técnica de WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) e os elétrons retro-espalhados com diferentes energias os quais detectam comprimentos de onda diferentes, obtendo-se assim, os diversos elementos na amostra.

Análise por WDS confirmou a presença de Ru, Sn e Cl no material obtido.

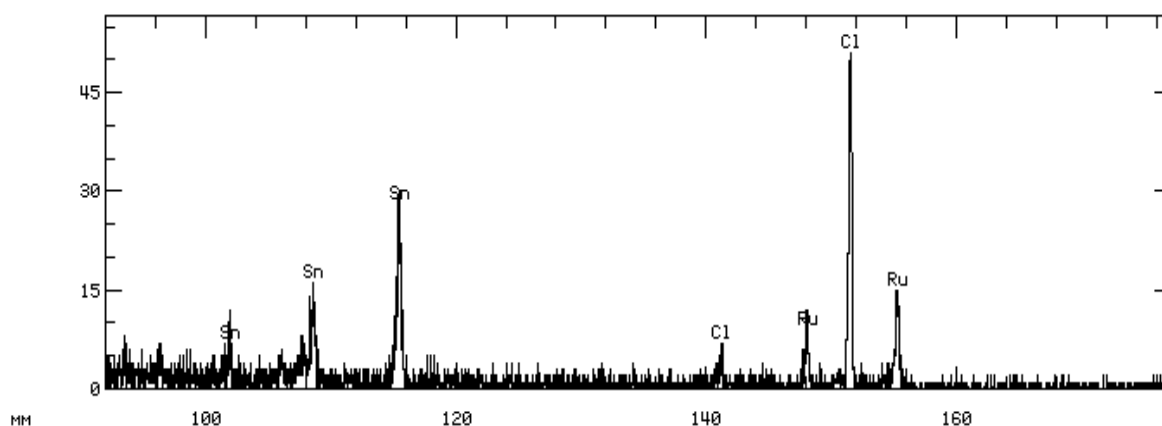
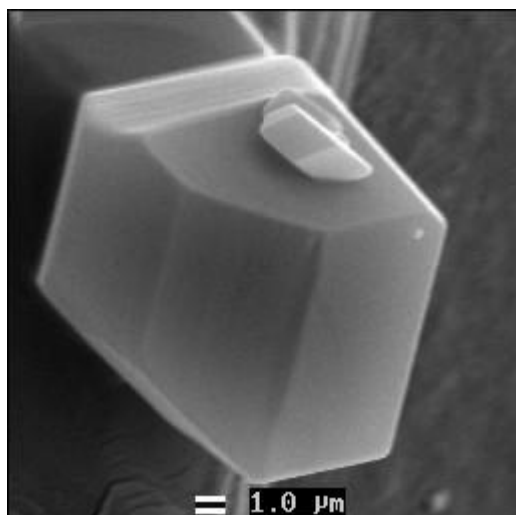
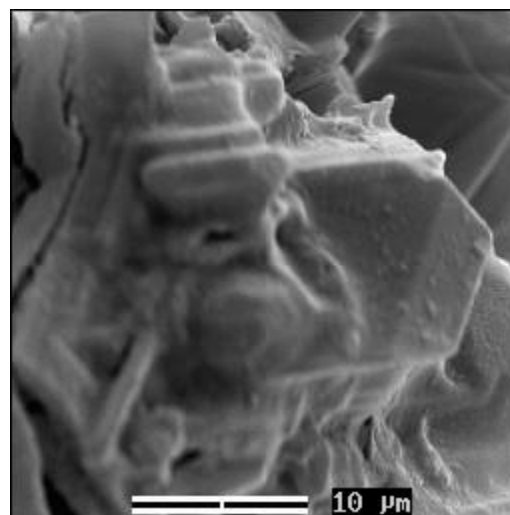


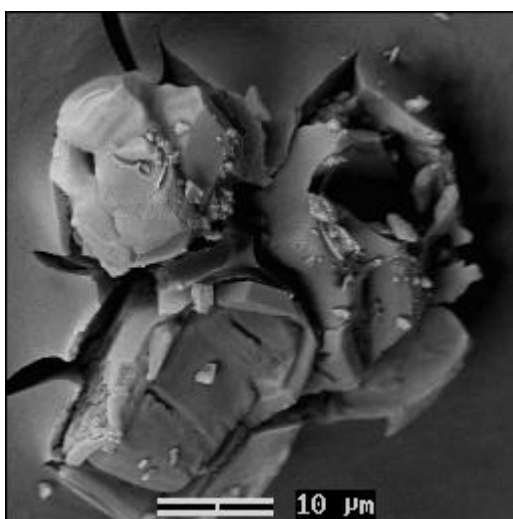
Figura III.79 – Análise WDS dos xerogéis de RuSn(1)/SiO₂ tratados a 110°C



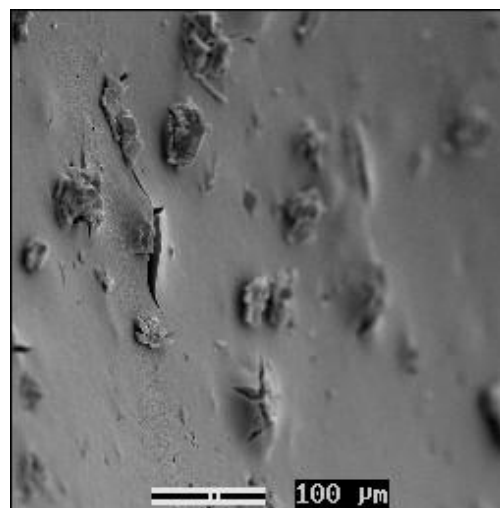
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura III.80 – Micrografias dos xerogéis RuSnCl/SiO₂ (a) detalhe da amostra sem tratamento, (b) amostra sem tratamento, (c) detalhe da amostra reduzida e (d) amostra reduzida.

As micrografias sugerem a presença de cristais, provavelmente do precursor RuCp(Pφ₃)₂SnCl₃, apenas nas amostras que não foram reduzidas (Figura III.80 (a) e (b)).

III.4.5 - DRIFTS – Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho

Estudo da adsorção do CO sobre o catalisador Ru1/SiO₂ - 110

As amostras para análise por DRIFTS foram inicialmente reduzidas em fluxo de gás H₂ a 500°C por 2 horas, depois resfriadas em fluxo de gás H₂ até temperatura ambiente.

A Figura III.81 apresenta os espectros DRIFTS da região de carbonilos (2200-1800 cm⁻¹) do CO adsorvido sobre o catalisador Ru1/SiO₂ - 110 a 25 °C em função do tempo de contato do CO com o catalisador. Nos espectros observa-se a presença de uma banda de baixa intensidade na região de 2040 cm⁻¹. Com o aumento do tempo de contato do CO com a amostra, observa-se um aumento na intensidade e um deslocamento da banda para 2048 cm⁻¹.

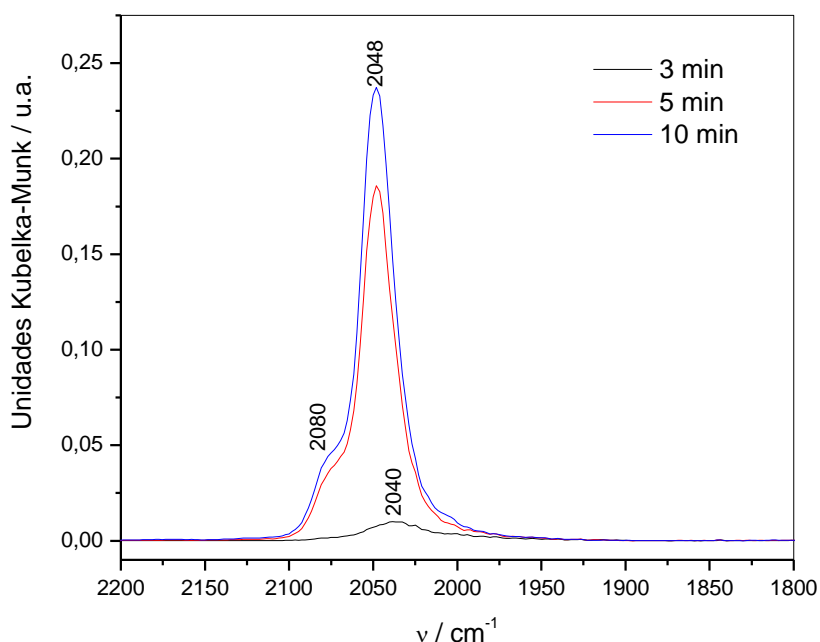


Figura - III.81 Espectros DRIFTS do CO adsorvido sobre o catalisador Ru1/SiO₂ - 110 a 25 °C em função do tempo ($P_{CO} = 30$ Torr).

A banda intensa presente em 2048 cm^{-1} para alto grau de recobrimento do CO (θ_{CO}) pode ser atribuída ao CO linearmente adsorvido sobre Ru^0 , $\text{Ru}^0\text{-CO}$. O máximo desta banda depende do θ_{CO} . Para catalisadores de Ru/ZnO a banda do CO adsorvido sobre Ru^0 foi observada em 2055 cm^{-1} para θ_{max} e a 2000 cm^{-1} para θ_0 . Para catalisadores de Ru/ Al_2O_3 esta banda foi observada na região de $2047\text{-}32\text{ cm}^{-1}$. Trabalhos sobre a adsorção do CO sobre catalisadores de Ru/ SiO_2 mostraram o máximo da banda do CO adsorvido em Ru^0 a $2040\text{-}35\text{ cm}^{-1}$.

Nos espectros da Figura III.81 observa-se também um ombro em 2080 cm^{-1} , que, segundo dados da literatura pode ser atribuído a adsorção do CO sobre as espécies oxidadas de Ru, formando possivelmente espécies de carbonilos como $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_3$, $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{RuO}_x(\text{CO})$, conforme descrito na Tabela XII. Estas espécies de Ru oxidado-CO na superfície dos catalisadores de Ru suportado em sílica pode ser associada à adsorção do CO sobre as partículas altamente dispersas de Ru, conforme a equação 11.

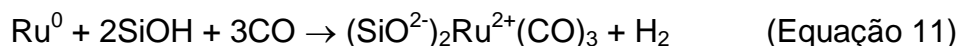


Tabela XII - Atribuição na literatura das bandas no infravermelho do CO adsorvido sobre os catalisadores Ru/SiO₂.

ν (cm ⁻¹)	Possível atribuição das espécies de carbonilos
2148-40, 2086-75	Ru ²⁺ (CO) ₃
2136, 2080	Ru ^{δ+} (CO) ₃
2083-2070, 2026-05	Ru ²⁺ (CO) ₂
2145-2080	Ru ^{δ+} (CO) ₂
2146*, 2143-40	Ru ⁺ -CO * fraca adsorção
2130	O ²⁻ -Ru(CO) ₃
2110	RuO _x (CO) ₃
2080	Ru ^{δ+} -CO
2030	Ru-CO
2000	Adsorção de CO sobre partículas de Ru altamente dispersas
1950	Ru ₂ (CO)
1750	Carbonilos μ-ligados

Em muitos trabalhos de rutênio para catalisadores preparados utilizando o sal RuCl₃.nH₂O como precursor, observou-se que os íons cloretos remanescentes

após o processo de redução em H_2 , promoveram a oxidação do Ru durante a adsorção do CO.

Os espectros DRIFTS obtidos durante a dessorção do CO sobre o catalisador Ru1/SiO₂ - 110 em diferentes temperaturas de dessorção (25, 50, 100, 125, 150, 200 e 250°C) estão apresentados na Figura III.82. Nos espectros observa-se o deslocamento da banda em 2048 cm⁻¹ para a região de menor número de onda em função do aumento da temperatura, acompanhado de um decréscimo na intensidade da banda.

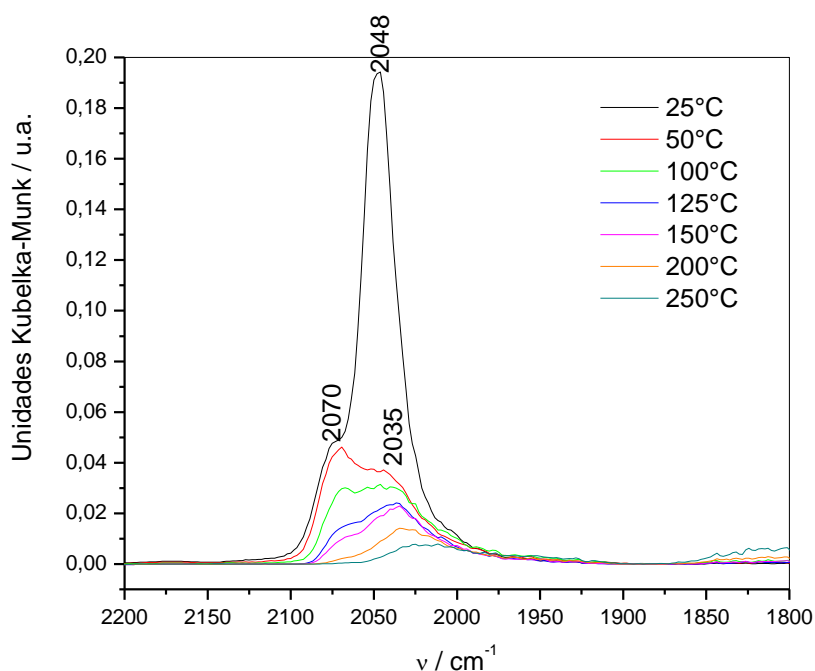


Figura III.82 - Espectros DRIFTS da dessorção do CO adsorvido sobre o catalisador Ru1/SiO₂ - 110 em função da temperatura (região 2200 a 1800 cm⁻¹).

Com o aumento da temperatura de dessorção de 25 para 50 °C, tem-se o decréscimo da quantidade do CO adsorvido que é acompanhado pelo deslocamento do máximo da banda de 2048 cm^{-1} para 2035 cm^{-1} (Figura III.82). O deslocamento desta banda para região de menor número de onda é atribuído ao menor θ_{CO} .

A banda em 2070 cm^{-1} pode ser atribuída ao CO adsorvido sobre as espécies oxidadas de Ru, formando possivelmente espécies de carbonilos como $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_3$, $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})_2$, $\text{RuO}_x(\text{CO})$, conforme descrito na Tabela XIV.

Assim, a formação de Ru oxidado, com bandas características no infravermelho do CO adsorvido na região de 2070 cm^{-1} (Figura III.82), ocorreu em função do longo tempo de contato do CO com o catalisador e pelo aumento da temperatura de dessorção acima de 50 °C.

Estudo da adsorção do CO sobre o catalisador (Ru1 + Sn1)/SiO₂

Os espectros DRIFTS apresentados na Figura III.83 foram obtidos durante a adsorção do CO sobre o catalisador co-impregnado (Ru1+Sn1)/SiO₂ a 25 °C em função do tempo de contato do CO com o catalisador. Nos espectros observa-se uma banda em 2065 cm^{-1} , que, em função do aumento do tempo de contato do CO, aumenta gradativamente. Observa-se, também, um ombro em 2025 cm^{-1} em todos os espectros, independente do tempo de contato do CO. Essas bandas podem ser atribuídas às espécies $\text{SnO-Ru}^{\delta+}\text{-CO}$ e $\text{SnRu}^{\delta-}\text{-CO}$, respectivamente. É interessante observar que as bandas detectadas para o catalisador de Ru/SiO₂, em 2048 e 2070 cm^{-1} , não são observadas nestes espectros.

Estes resultados sugerem que o estanho adicionado durante a preparação sol-gel apresenta uma significativa interação com o Ru metal.

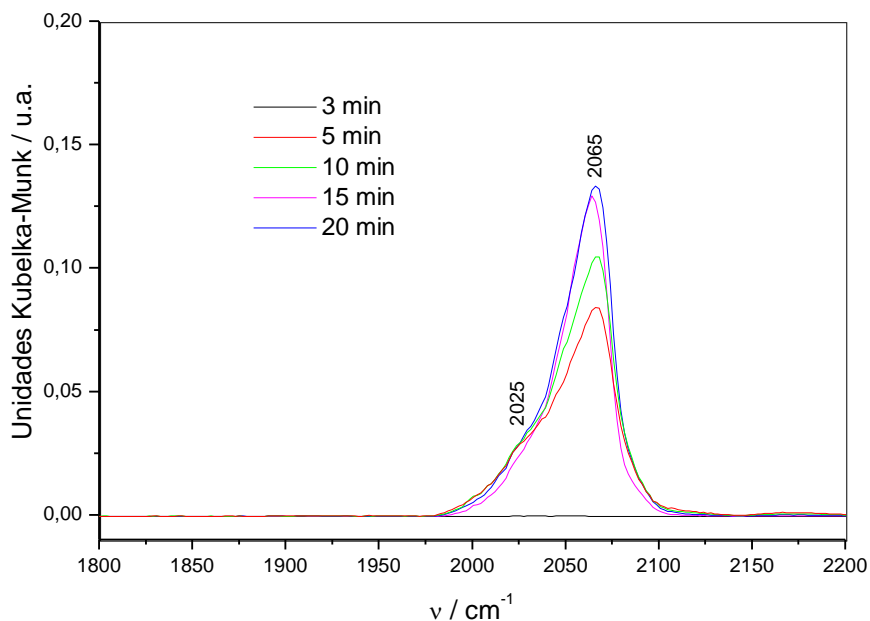


Figura III.83 - Espectros DRIFTS da adsorção do CO sobre o catalisador (Ru1+Sn1)/SiO₂ a 25 °C em função do tempo (P_{CO} = 30 Torr).

Os espectros DRIFTS obtidos durante a dessorção do CO sobre o catalisador (Ru1+Sn1)/SiO₂ em função da temperatura estão apresentados na Figura III.84. O aumento da temperatura de dessorção de 50 para 100 °C leva a um decréscimo da quantidade de CO adsorvido e observa-se um deslocamento da banda no IV de 2065 para 2048 cm⁻¹; o deslocamento desta banda para região de menor número de onda é atribuído ao menor θ_{CO} . O aumento da temperatura de dessorção de 100 para 200 °C causa um maior decréscimo na intensidade desta

banda, acompanhado pelo aparecimento de um ombro em 2040 cm^{-1} , que pode ser atribuído a Ru-CO.

Nestes espectros observam-se duas outras bandas de fraca intensidade em 1970 e 1825 cm^{-1} , que aumentam de intensidade à medida que se eleva a temperatura, que podem ser atribuídas a $\text{Ru}_2(\text{CO})$ e carbonilos μ -ligados, respectivamente.

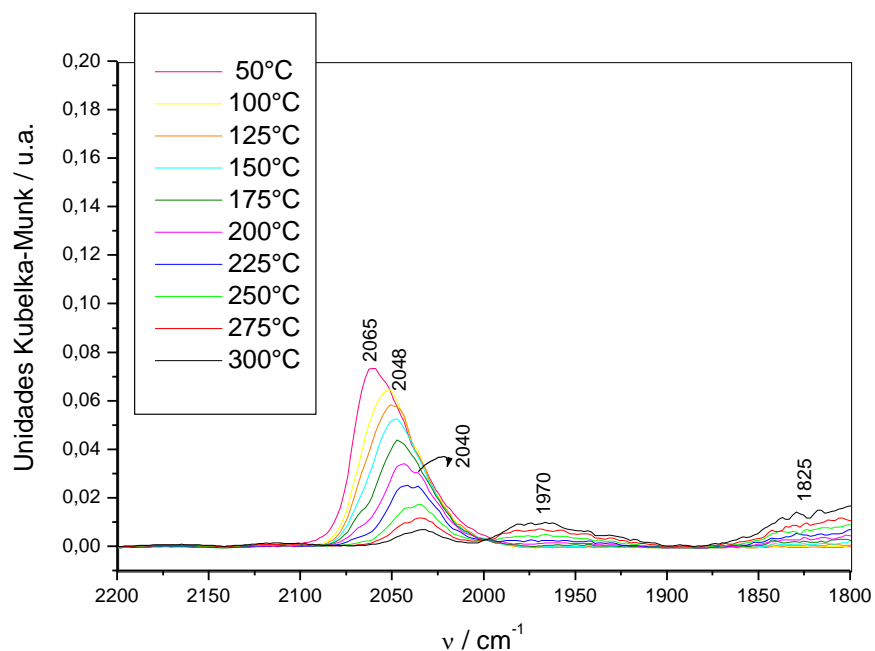


Figura III.84 - Espectros DRIFTS da dessorção do CO adsorvido sobre o catalisador (Ru1+Sn1)/SiO₂ em função da temperatura.

Estudo da adsorção do CO sobre o catalisador RuSn(1)/SiO₂

Os espectros DRIFTS para os catalisadores RuSn(1)/SiO₂ preparados a partir do precursor RuCp(Pφ₃)₂SnCl₃ foram obtidos pelo mesmo procedimento discutido anteriormente, isto é, pré-tratamento a 500°C e H₂. No entanto, a qualidade dos espectros obtidos foi muito inferior, apresentando sinais com intensidades extremamente baixas. Há a possibilidade do tratamento térmico não ter sido suficiente para a decomposição do precursor.

Somente os espectros DRIFTS obtidos durante a adsorção do CO sobre o catalisador RuSn(1)/SiO₂ a 25 °C em função do aumento do tempo de contato do CO com o catalisador estão apresentados na Figura III.85. Com o aumento do tempo de contato do CO com o catalisador, tem-se o aumento na intensidade das bandas dos carbonilos de Ru.

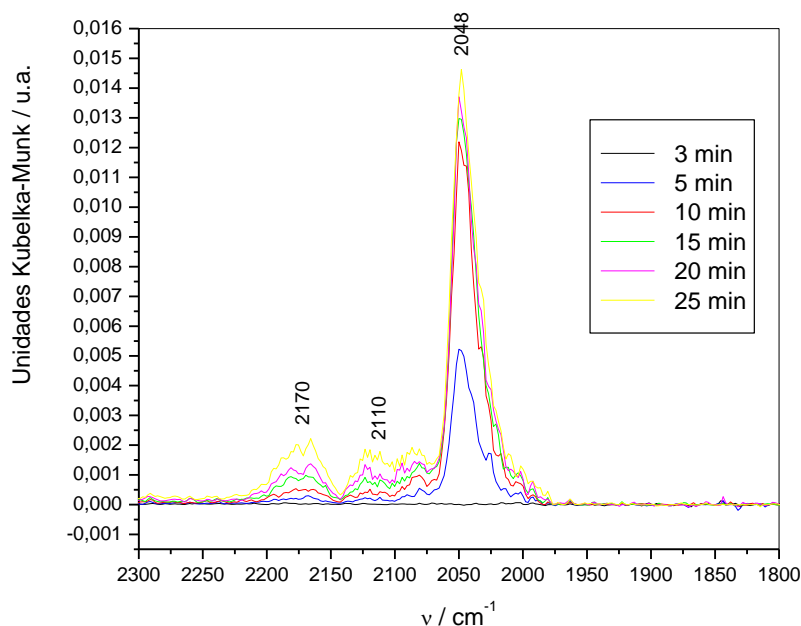


Figura III.85 - Espectros DRIFTS da adsorção do CO sobre o catalisador RuSn(1)/SiO₂ a 25 °C em função do tempo (P_{CO} = 30 Torr).

A banda intensa presente em 2048 cm^{-1} para alto grau de recobrimento do CO (θ_{CO}) pode ser atribuída ao CO linearmente adsorvido sobre Ru^0 , $\text{Ru}^0\text{-CO}$.

A banda de fraca intensidade presente em 2110 cm^{-1} na Figura III.85 indica uma fraca interação do CO. Esta banda pode ser atribuída, de acordo com a literatura, a CO adsorvido sobre rutênio oxidado, Ru^{n+} , formando a seguinte espécie de carbonilo: $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_3$ ($n= 2$ ou 3).

A banda de fraca intensidade presente em 2170 cm^{-1} na Figura III.85 pode ser atribuída a CO fisissorvido sobre a superfície do sólido.

III.4.6 - Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

Os dados obtidos por espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn para os catalisadores $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ e $(\text{Ru}1+\text{Sn}1)/\text{SiO}_2$ são mostrados na Tabela XIII e Figura III.86. A amostra $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ foi tratada com fluxo de hidrogênio a temperatura de 500°C e, após resfriar em fluxo de H_2 até a temperatura ambiente, foi exposta ao ar. A análise Mössbauer para esta amostra mostrou a presença de $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Sn}(\text{II})$ e $\text{Sn}(0)$. O ajuste do sinal Mössbauer sugere a presença de duas espécies diferentes de estanho (IV) com δ igual a $-0,06$ e $0,33$ mm/s e Δ igual a $0,62$ e $0,80$ mm/s, respectivamente. As concentrações relativas destas espécies de $\text{Sn}(\text{IV})$ na amostra foram de 31 e 10%, respectivamente.

Tabela XIII - Parâmetros Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para os catalisadores $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ e $(\text{Ru}1+\text{Sn}1)/\text{SiO}_2$ submetidos a H_2 a 500°C e exposto ao ar.

Amostra	δ (mm/s) (± 0.05)	Δ (mm/s) (± 0.05)	Área ($\pm 2\%$)	Espécies
$\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ tratado em H_2 a 500°C e exposto ao ar à temperatura ambiente	-0.06	0.62	30	$\text{Sn}(\text{IV})$
	0.33	0.80	10	$\text{Sn}(\text{IV})$
	2.98	2.00	56	$\text{Sn}(\text{II})$
	2.45	-	4	$\text{Sn}(0)$
$(\text{Ru}1+\text{Sn}1)/\text{SiO}_2$ tratado em H_2 a 500°C e exposto ao ar à temperatura ambiente	-0.06	0.62	47	$\text{Sn}(\text{IV})$
	0.33	0.80	24	$\text{Sn}(\text{IV})$
	2.96	2.10	21	$\text{Sn}(\text{II})$
	2.45	-	8	$\text{Sn}(0)$

A análise Mössbauer mostrou também a presença de Sn(II) e Sn(0) em concentrações de 56 e 4%, respectivamente. O ajuste do sinal Mössbauer sugere a presença de um sítio de estanho (II) com δ (mm/s) = 2,98 e Δ (mm/s) = 2,00, respectivamente e um sítio de estanho (0) com Δ (mm/s) = 2,00. Os parâmetros Mössbauer obtidos aqui são muito similares aos descritos por Stievano *et al.* para catalisadores RuSn/SiO₂ tratados a 400°C e H₂.

O catalisador obtido pela co-impregnação, (Ru1+Sn1)/SiO₂, após tratamento a 500°C com H₂ e exposto ao ar, mostrou espectro semelhante ao do catalisador RuSn(1)/SiO₂, com a presença das espécies Sn(IV), Sn(II) e Sn(0) com concentrações relativas de 71, 21 e 8%, respectivamente. Por outro lado, a amostra RuSn(1)/SiO₂ apresentou uma maior contribuição da espécie Sn(II), enquanto (Ru1+Sn1)/SiO₂ produziu principalmente Sn(IV).

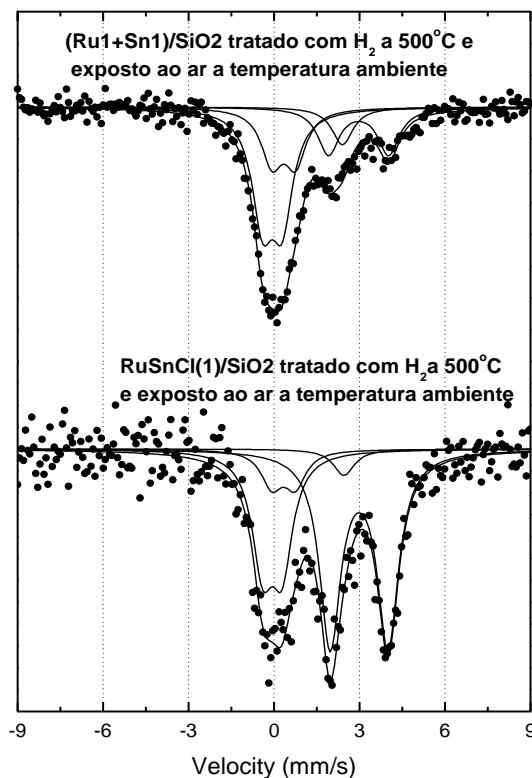
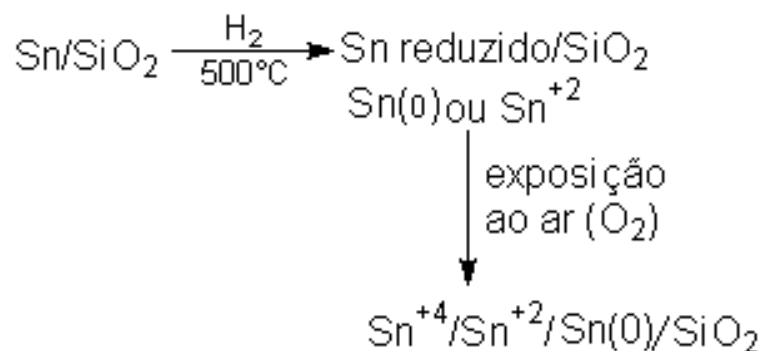


Figura III.86 - Espectro Mössbauer de ¹¹⁹Sn obtidos a 23K para os catalisadores RuSn(1)/SiO₂ e (Ru1+Sn1)/SiO₂ submetidos a H₂ a 500°C e exposto ao ar.

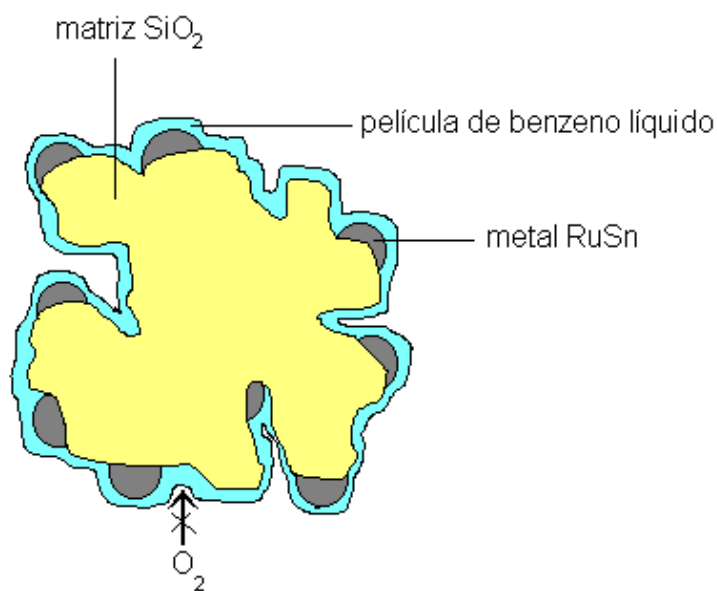
A presença de grandes quantidades de Sn(IV) nos catalisadores, mesmo após tratamento a 500°C e H₂, sugere que pode estar ocorrendo uma oxidação do estanho pelo oxigênio do ar após o tratamento.



Para investigar esta possibilidade, as amostras foram reduzidas com H₂ a 500°C e protegidas do oxigênio do ar de dois modos distintos:

- recobrimento com benzeno e
- encapsulamento do tubo em atmosfera de H₂ após redução

A Figura III.87 apresenta um esquema dos dois procedimentos utilizados.



(a)

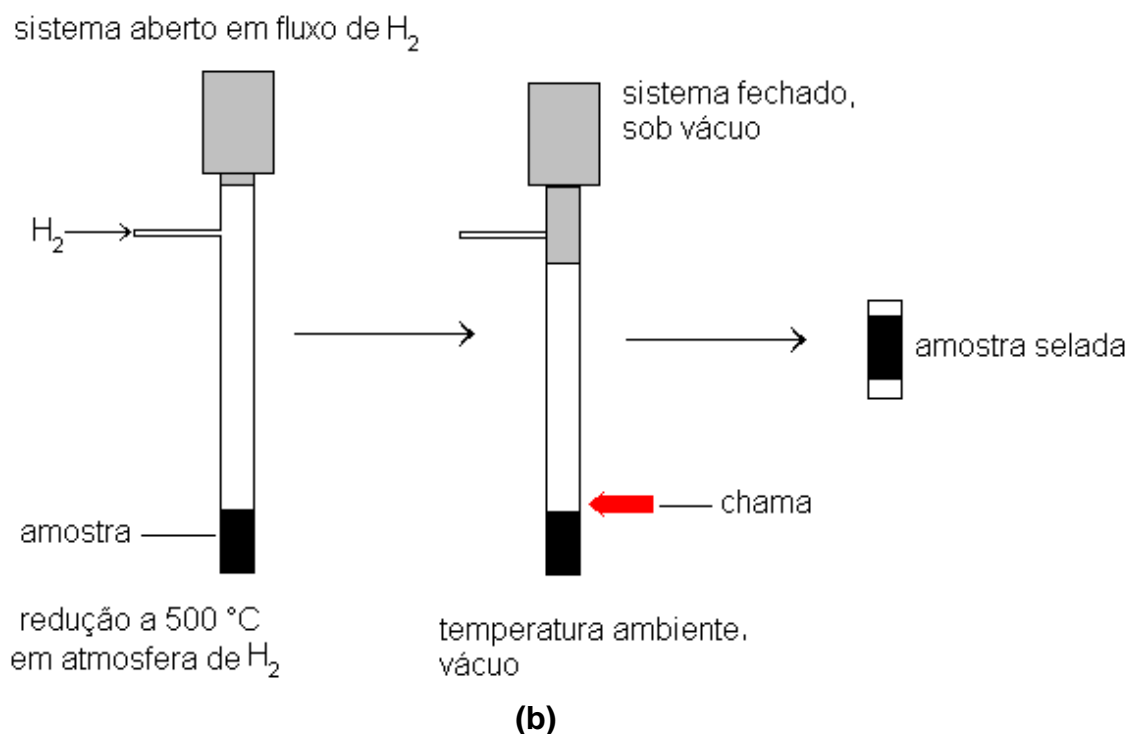


Figura III.87 - Esquema dos procedimentos utilizados para verificar a possibilidade da ocorrência de oxidação do estanho, (a) recobrimento com benzeno e (b) encapsulamento da amostra em um tubo

No primeiro procedimento, a amostra foi recoberta com benzeno líquido (seco previamente) ainda em atmosfera de H_2 . A película de benzeno líquido formada na superfície do catalisador reduzido oferece alguma proteção contra O_2 .

No segundo, a amostra foi colocada em um tubo de quartzo fechado em um dos lados. Após a redução, este tubo foi selado sob vácuo, encapsulando a amostra, sem contato algum com O_2 .

Os resultados Mössbauer obtidos (Tabela XIV) sugerem que a amostra $RuSn(1)/SiO_2$ tratada com H_2 a 500°C protegida com benzeno para impedir a oxidação pelo ar, mostra uma forte diminuição do sinal de Sn(IV) e a presença principal de Sn(II) com pequena quantidade de Sn(0) (Figura III.88).

Tabela XIV - Parâmetros Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ submetidos a diferentes tratamentos (a) exposto ao ar, (b) protegida com benzeno, (c) encapsulada e tratada por 2 horas e (d) encapsulada e depois exposta ao ar

Amostra	δ (mm/s) (± 0.05)	Δ (mm/s) (± 0.05)	Área ($\pm 2\%$)	Espécies
RuSn(1)/SiO ₂ tratado em H ₂ a 500°C e exposto ao ar a temperatura ambiente	-0.06	0.62	31	Sn(IV)
	0.33	0.80	10	Sn(IV)
	2.98	2.00	56	Sn(II)
	2.45	-	4	Sn(0)
RuSn(1)/SiO ₂ tratado em H ₂ a 500°C e protegida com benzeno	2.98	2.13	67	Sn(II)
	2.45	0.0	13	Sn(0)
	0.33	0.80	20	Sn(IV)
RuSn(1)/SiO ₂ encapsulada e tratado em H ₂ a 500°C por 2 horas	-0.19	0.35	7	Sn(IV)
	3.06	1.98	93	Sn(II)
RuSn(1)/SiO ₂ encapsulada e depois exposta ao ar	-0.19	0.35	58	Sn(II)
	3.18	1.70	41	Sn(IV)

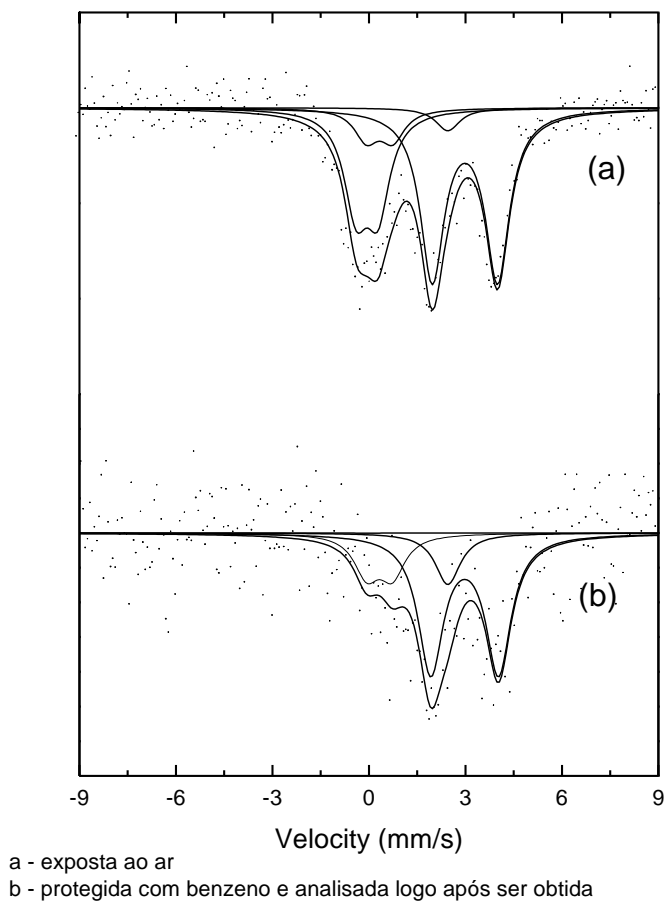


Figura III.88 - Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ submetido a dois tratamentos (a) exposta ao ar e (b) protegida com benzeno

Se a amostra $\text{RuSnCl}(1)/\text{SiO}_2$ tratada com H_2 a 500°C por 2 horas é encapsulada para impedir a oxidação pelo ar, observa-se basicamente a presença de $\text{Sn}(\text{II})$. Por outro lado, quando esta mesma amostra é exposta ao ar, observa-se claramente a oxidação de $\text{Sn}(\text{II})$ e $\text{Sn}(\text{IV})$ (Figura III.89).

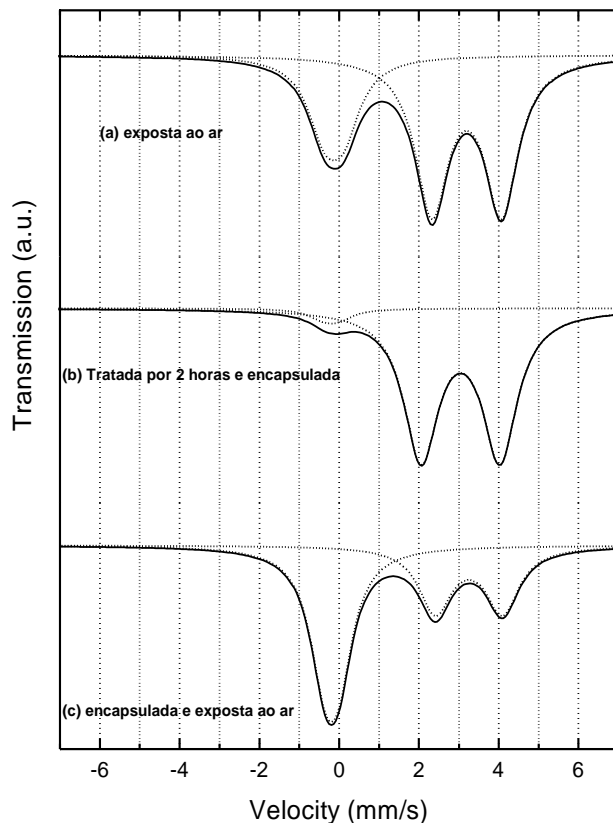


Figura III.89 - Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ submetido a diferentes tratamentos (a) exposta ao ar, (b) tratada por 2 horas e encapsulada e (c) encapsulada e depois exposta ao ar

Para a amostra $\text{RuSn}(1)/\text{SiO}_2$ tratada com H_2 a 900°C e exposta ao ar, observa-se a presença de dois sítios de $\text{Sn}(\text{IV})$, com $\delta = 0,14 \text{ mm/s}$ e $\Delta = 0,69 \text{ mm/s}$ e $\delta = 2,33 \text{ mm/s}$ e $\Delta = 1,07 \text{ mm/s}$, respectivamente, e um sítio referente a um óxido de Ru-Sn , com $\delta = 0,66 \text{ mm/s}$ e $\Delta = 1,44 \text{ mm/s}$. Somente houve o aparecimento deste óxido quando aumentou-se a temperatura de tratamento, ou seja, ocorreu uma maior interação entre Ru-Sn .

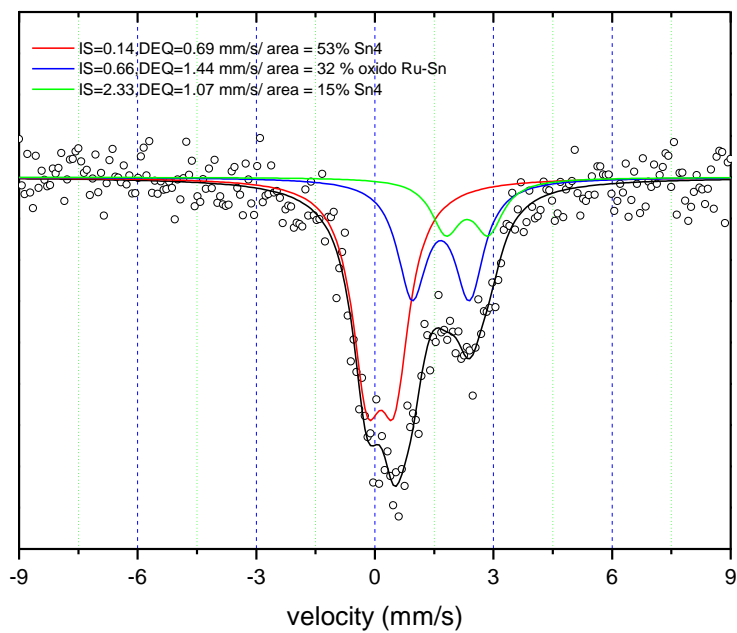


Figura III.90 - Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador RuSn(1)/SiO₂ submetido a tratamento com H₂ a 900°C por 2 horas e exposto ao ar.

III.4.7 - Análises de RTP (Redução à Temperatura Programada)

Foram feitas análises de OTP e RTP do xerogel RuSnCl/SiO₂ com 1% em mol de Sn e Ru e tratado a 110°C.

Para as análises de RTP e OTP, a amostra foi pré-tratada em fluxo de He de 25 a 500°C a 10°C/min. A Figura III.91(a) mostra a OTP do material obtido. Observa-se um pico muito intenso em 250°C que provavelmente está relacionado à oxidação do Ru e do Sn. Isto pode ser confirmado através de análises por OTP de rutênio metálico (Figura III.91(b)) e Sn metálico (Figura III.91(c)). O pico pouco intenso em 540°C observado para o material RuSn (Figura III.91(a)) pode estar relacionado com Sn, como sugere o OTP para Sn puro (Figura III.91(c)). Após a análise OTP a amostra foi resfriada e imediatamente analisada por RTP (Figura III.92(a)). Observa-se a presença de três picos de redução em 100, 150 e 210°C. Estes picos estão provavelmente relacionados com a redução de óxido de rutênio em diferentes formas, visto que o óxido de estanho se reduz em temperaturas muito superiores (acima de 500°C). A análise por RTP de óxido de rutênio (obtido a partir da oxidação de RuCl₃ em ar) mostra um pico em aproximadamente 150°C (Figura III.92(b)). Isto sugere, que o segundo pico em aproximadamente 100°C do RTP da Figura III.92(a) está relacionado com a redução do óxido de rutênio puro. Os outros picos da Figura III.89(a) em 150 e 210°C estão provavelmente relacionados à redução de fases mistas de óxidos de rutênio e estanho.

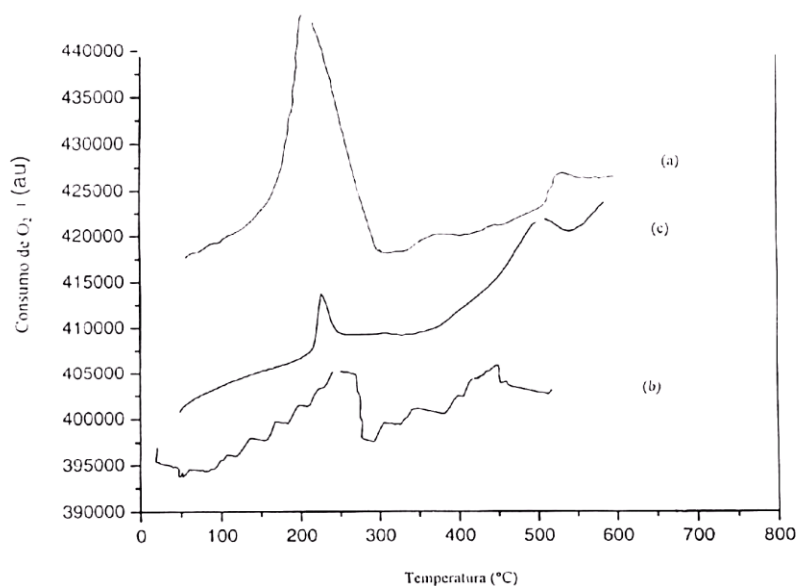


Figura III.91 – (a) Análise de OTP para a amostra RuSn/SiO₂, (b) Análise de OTP para amostra de Ru metálico e (c) Análise de OTP para amostra de Sn metálico

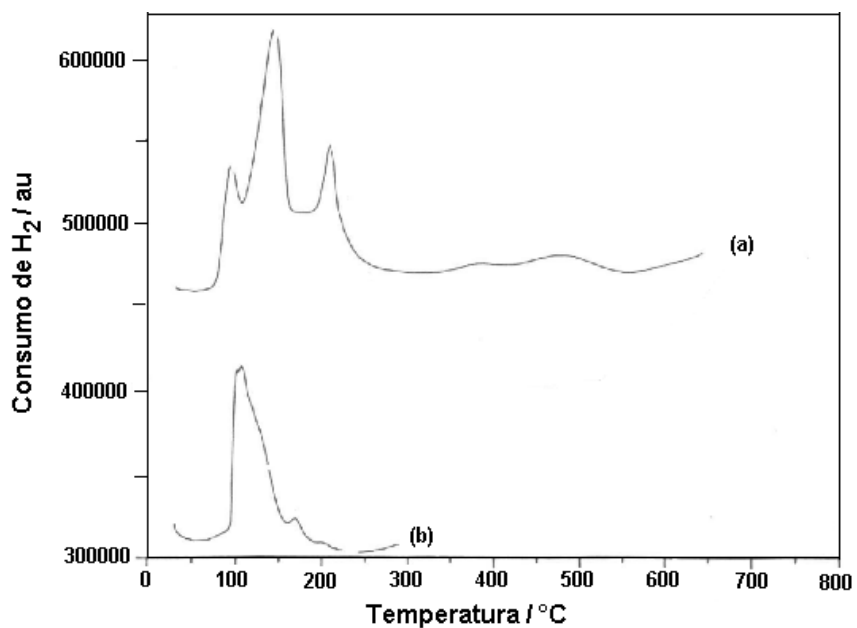


Figura III.92 – (a) Análise de RTP para a amostra RuSn/SiO₂, (b) Análise de RTP para amostra de óxido de Rutênio

Os processos descritos nas análises por OTP e RTP podem ser visualizados na Figura III.93.

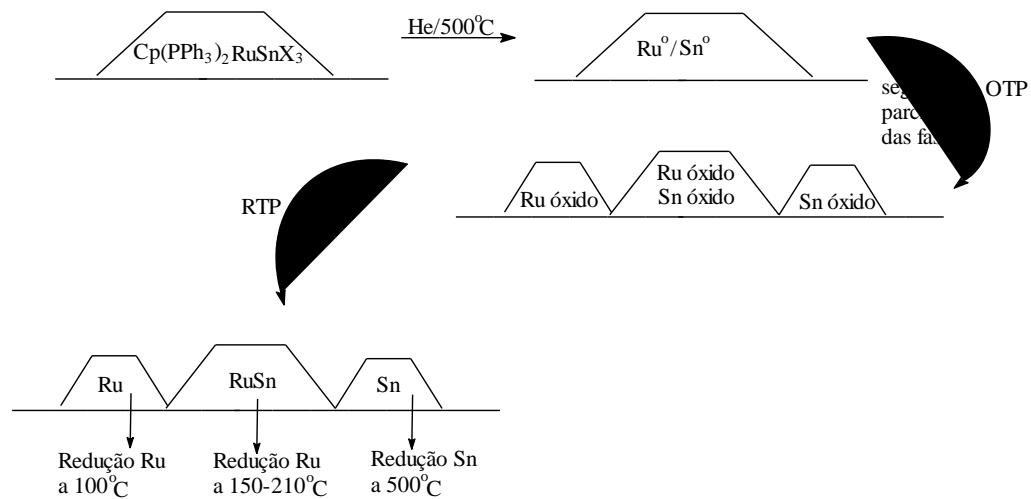
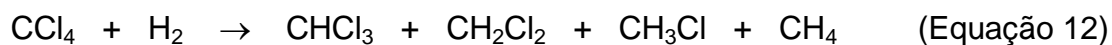


Figura III.93 – Esquema dos processos descritos nas análises por TPO e TPR

III.4.8 - Testes Catalíticos

III.4.8.1 - Reações de Hidrogenodescloração do Tetracloreto de carbono

Neste trabalho, foi investigado o efeito da presença de estanho na atividade e seletividade de Ru para a hidrogenodescloração do tetracloreto de carbono, utilizado como molécula modelo, segundo a Equação 12:

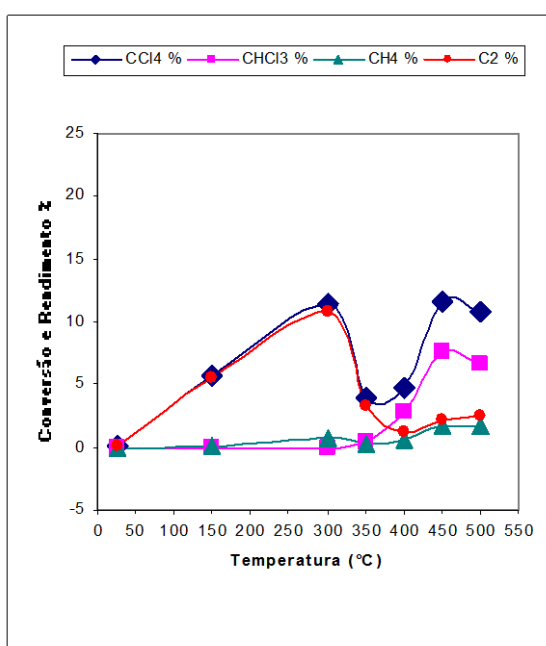


As reações foram realizadas na presença dos seguintes catalisadores:

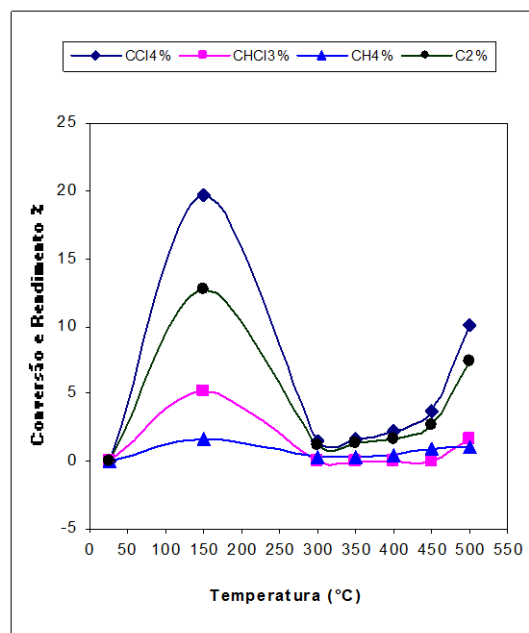
RuSnCl (1)/SiO ₂
RuSnCl (6)/SiO ₂
(Ru1+Sn1)/SiO ₂
Ru1/SiO ₂ – 110
Ru1/SiO ₂ – 300
Ru1/SiO ₂ – 500
Ru6/SiO ₂
(Ru6+Sn6)/SiO ₂
(Ru6+Sn20)/SiO ₂
(Ru6+Sn30)/SiO ₂
Sn1/SiO ₂
Sn30/SiO ₂
SiO ₂

Todos os catalisadores foram pré-tratados com H₂, a temperatura de 500°C por 2 horas.

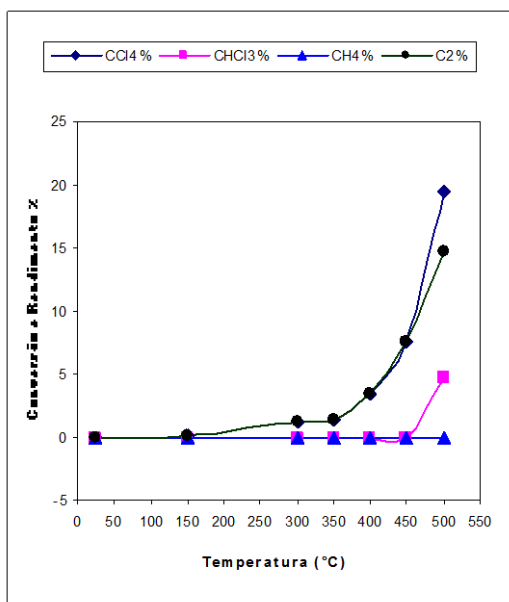
De maneira geral, observa-se à conversão de CCl_4 para CHCl_3 , CH_4 e C_2Cl_6 . Os resultados de conversão do CCl_4 e rendimentos dos produtos são mostrados nas Figuras III.94, III.95, III.96 e III.97.



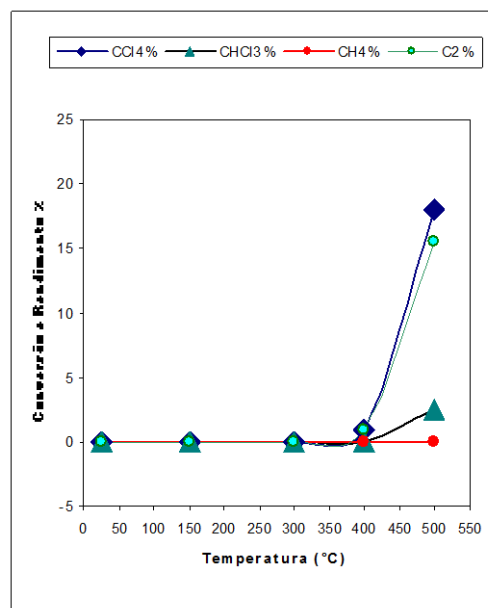
Ru1/SiO₂ - 300



Ru6/SiO₂



Sn30/SiO₂



SiO₂

Figura III.94 – Conversão de CCl_4 e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores $\text{Ru1/SiO}_2 - 300$, Ru6/SiO_2 , Sn30/SiO_2 e SiO_2 .

A Figura III.94 compara a atividade dos catalisadores contendo somente rutênio, Ru1/SiO₂ e Ru6/SiO₂, para a hidrogenação do CCl₄.

Observa-se que para o catalisador Ru1/SiO₂ – 300, a atividade catalítica aumenta linearmente até 300°C formando quase exclusivamente o produto C2. Acima de 400°C a conversão de CCl₄ diminui fortemente, sugerindo uma desativação do catalisador. Esta desativação pode estar relacionada com a conversão dos metais para os respectivos cloretos nas condições de reação:



Por outro lado, a temperaturas superiores a 400°C, ocorre um aumento na conversão de CCl₄. Esta conversão acima de 400°C está, provavelmente, relacionada com reações ocasionadas pela matriz SiO₂ ou Sn/SiO₂, como pode ser visto na Figura III.94.

Para o catalisador Sn30/SiO₂ e para a matriz SiO₂, não ocorre nenhuma atividade até 350°C, porém acima desta temperatura percebe-se um aumento na conversão do CCl₄.

Observa-se, também, que o catalisador Ru1/SiO₂ é menos ativo (conversão máxima de 12%) comparado com Ru6/SiO₂ (conversão máxima de 20%), devido ao menor teor da fase ativa Ru⁰.

O catalisador Ru1/SiO₂ tem o máximo de sua atividade com 12% de conversão em 300°C, é desativado em 350°C e se reativa a partir de 400°C. Por outro lado, o catalisador Ru6/SiO₂ tem sua atividade catalítica máxima em 150°C, desativa a 300°C, além de ser mais ativo que Ru1/SiO₂ com 20% de conversão. O catalisador Ru1/SiO₂ leva à formação exclusivamente do produto C2 enquanto que reações na presença do catalisador Ru6/SiO₂ forma quantidades de CHCl₃.

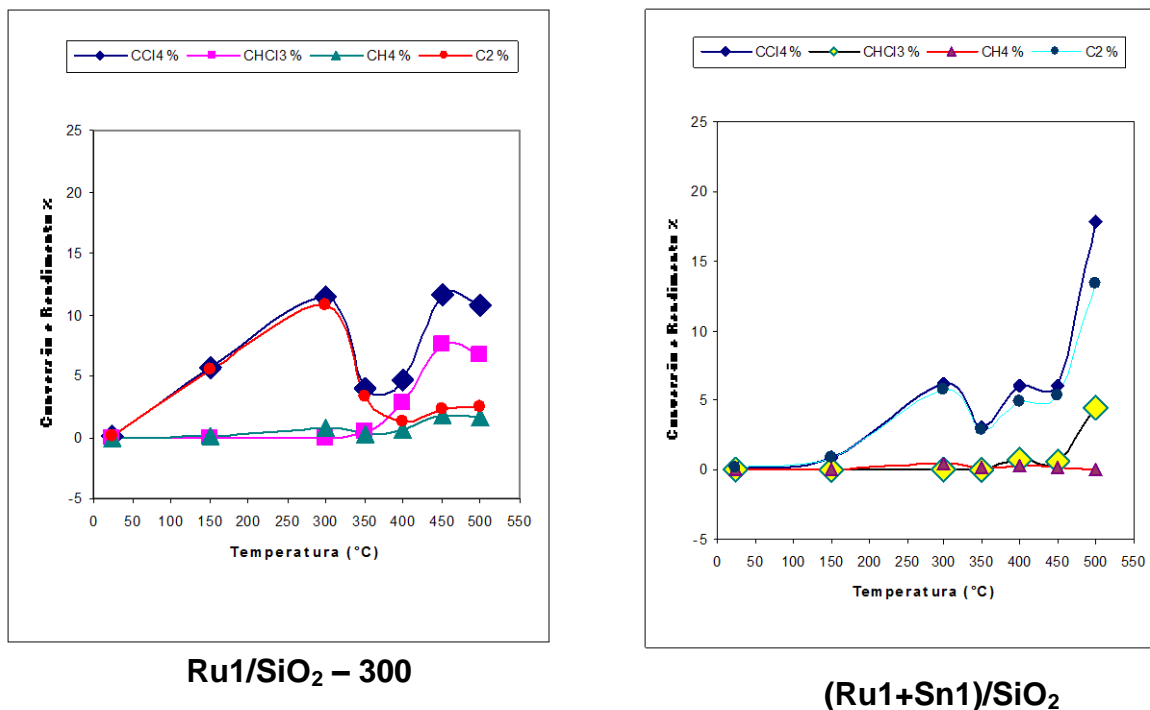


Figura III.95 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru1/SiO₂ – 300 e (Ru1+Sn1)/SiO₂.

O efeito da presença do estanho nos catalisadores de rutênio pode ser visto comparando-se as reações em presença de Ru1 e Ru1+Sn1. Observa-se na Figura III.95 que o catalisador (Ru1+Sn1)/SiO₂ também tem sua atividade catalítica aumentada gradativamente até 300°C, e que acima dessa temperatura a conversão de CCl₄ diminui fortemente, sugerindo uma desativação do catalisador. Por outro lado, a presença do estanho faz com que a conversão do CCl₄ seja reduzida pela metade, quando comparado com Ru1/SiO₂ – 300. Porém a seletividade não é alterada significativamente, produzindo majoritariamente o produto C₂Cl₆.

O efeito de diferentes quantidades de estanho na reação de hidrogenodescloração de CCl₄ na presença dos catalisadores Ru6/SiO₂, (Ru6+Sn20)/SiO₂ e (Ru6+Sn30)/SiO₂, pode ser visto na Figura III.96.

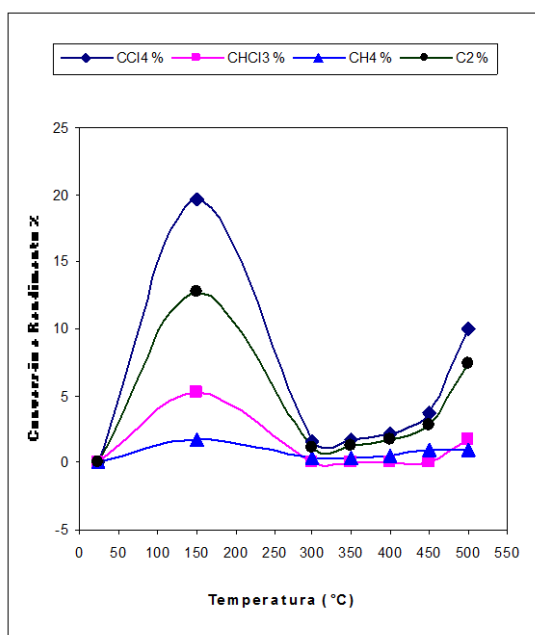
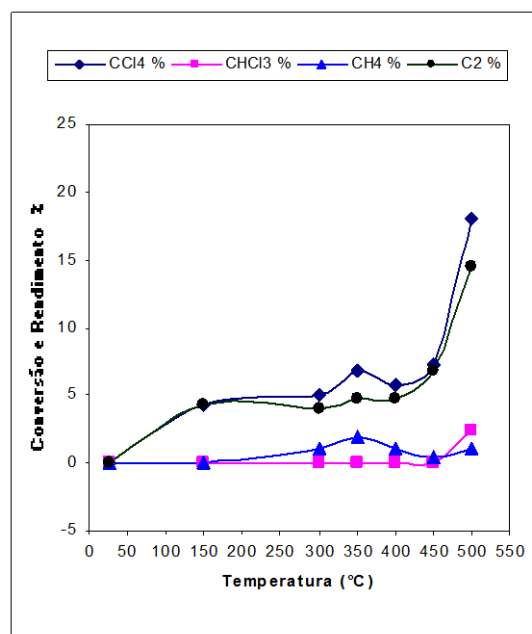
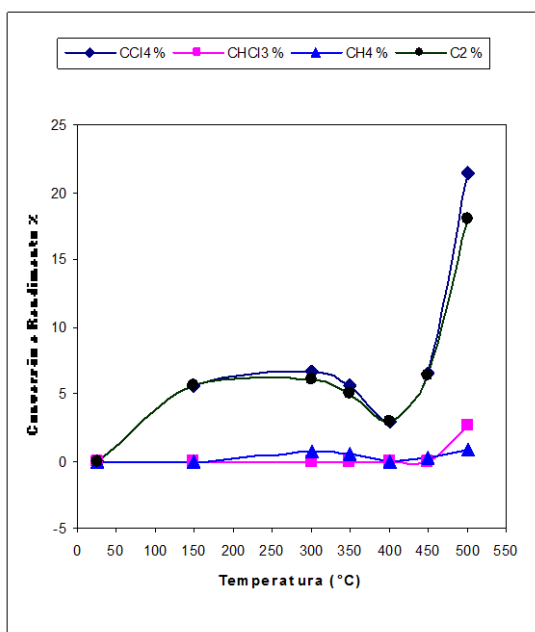
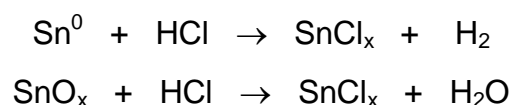
Ru6/SiO₂(Ru6+Sn30)/SiO₂(Ru6+Sn20)/SiO₂

Figura III.96 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru6/SiO₂, (Ru6+Sn20)/SiO₂, (Ru6+Sn30)/SiO₂

Observa-se que a presença do estanho nos catalisadores interfere fortemente na reação do CCl_4 . Nota-se que catalisadores contendo somente rutênio possuem uma atividade catalítica cerca de quatro vezes maior quando comparada a dos catalisadores que possuem estanho. O catalisador sem estanho, Ru6/SiO_2 , desativa fortemente a 300°C . Por outro lado, nas reações com o catalisador $(\text{Ru6+Sn20})/\text{SiO}_2$, verifica-se que ele começa ativo a 150°C e permanece ativo até 300°C e desativa apenas levemente a 400°C . O catalisador $(\text{Ru6+Sn30})/\text{SiO}_2$ não desativa em momento algum.

Estes resultados sugerem que, nas condições de reação, a presença de estanho está inibindo a desativação do catalisador. Este efeito está provavelmente relacionado com a reação do HCl formado:



que ocorre preferencialmente, deixando a fase Ru^0 ativa.

Observa-se também que a presença de Sn altera a seletividade da reação, inibindo a formação do CHCl_3 e levando à formação majoritária de C_2Cl_6 .

A comparação da atividade e seletividade na hidrogenação do CCl_4 , em presença dos catalisadores de Ru puro e de RuSn preparado a partir do precursor $\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnCl}_3$, podem ser vistas na Figura III.97.

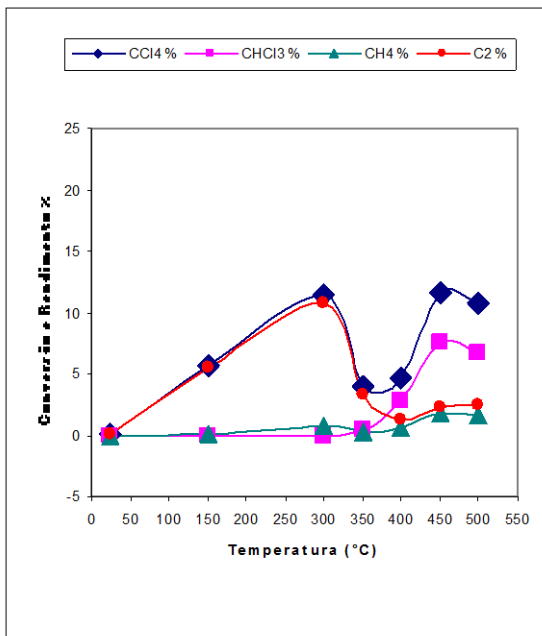
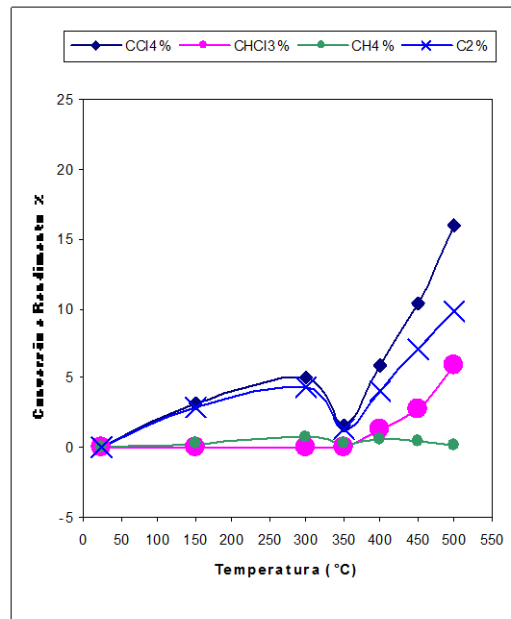
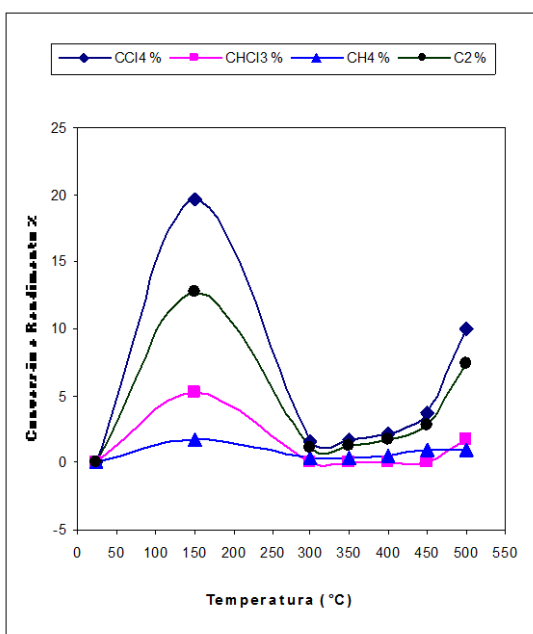
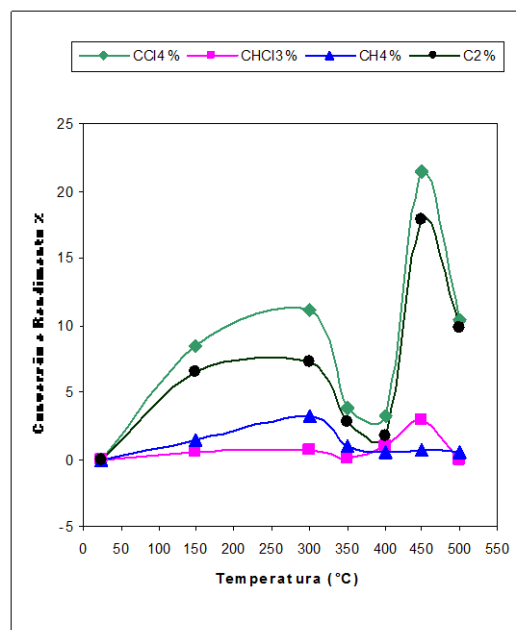
Ru1/SiO₂ – 300RuSn(1)/SiO₂Ru6/SiO₂RuSn(6)/SiO₂

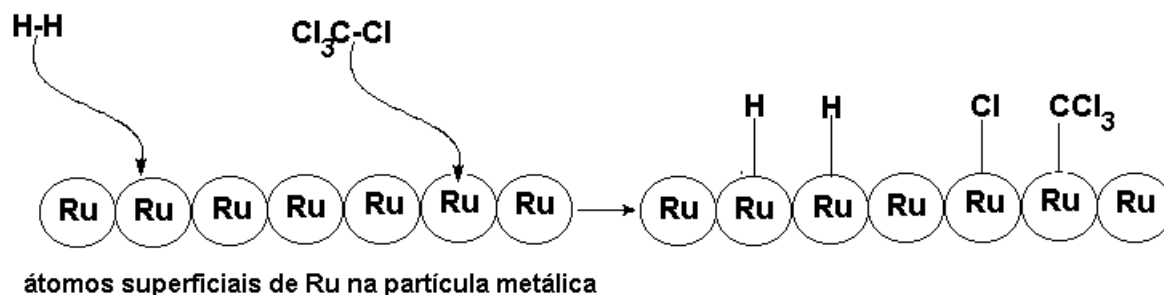
Figura III.97 – Conversão de CCl₄ e rendimento dos produtos durante a hidrogenação em presença dos catalisadores Ru1/SiO₂ – 300, RuSn(1)/SiO₂, Ru6/SiO₂, RuSn(6)/SiO₂

Os catalisadores com estanho mostram menos conversão. Isto pode estar relacionado ao efeito do estanho ou à menor disposição do rutênio obtido pelo precursor $\text{RuCp}(\text{P}\phi_3)_2\text{SnCl}_3$. Devido à baixa solubilidade deste precursor no solvente da mistura sol-gel, a dispersão do rutênio deve ser baixa. Por outro lado, o catalisador $\text{RuSn}_6/\text{SiO}_2$ desativa somente em temperaturas superiores a 350°C enquanto o catalisador Ru_6/SiO_2 está completamente desativo a 300°C . Estes resultados sugerem novamente que o estanho tem um efeito estabilizador na atividade do rutênio.

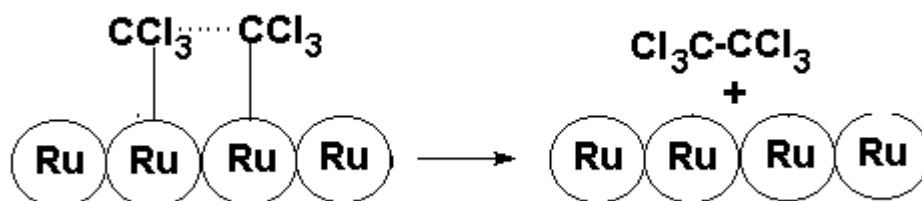
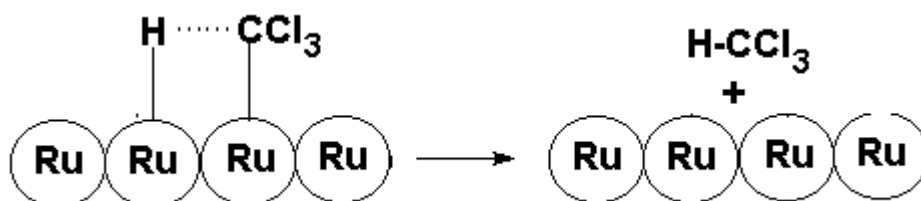
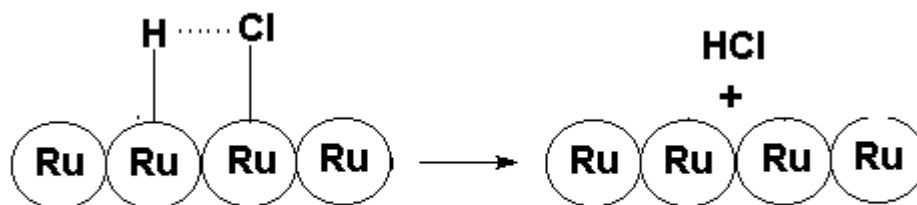
Proposta de Mecanismo

Embora os dados obtidos neste trabalho sejam insuficientes para definir o mecanismo detalhado da hidrogenodescloração de CCl_4 com rutênio, pode-se fazer algumas proposições:

- O mecanismo na superfície do rutênio deve passar pela ativação das moléculas de H_2 e CCl_4 formando as espécies superficiais Ru-H , Ru-Cl e Ru-CCl_3 .



Através das reações superficiais podem ocorrer as formações de diferentes produtos:

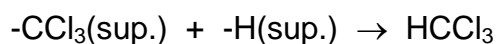


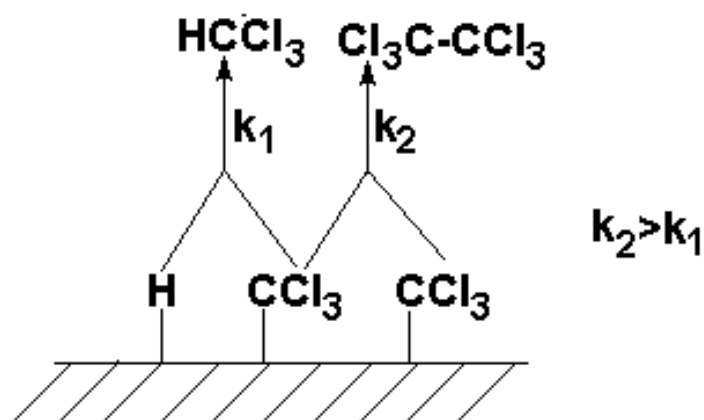
É interessante observar que em todos os catalisadores estudados, o produto principal das reações foi o CCl_3CCl_3 . Este resultado pode estar sugerindo os seguintes fatos:

A velocidade da reação

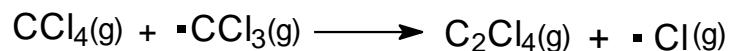
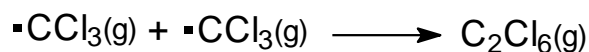
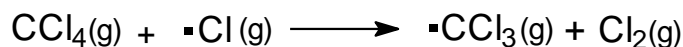
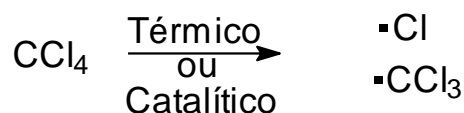


é maior que





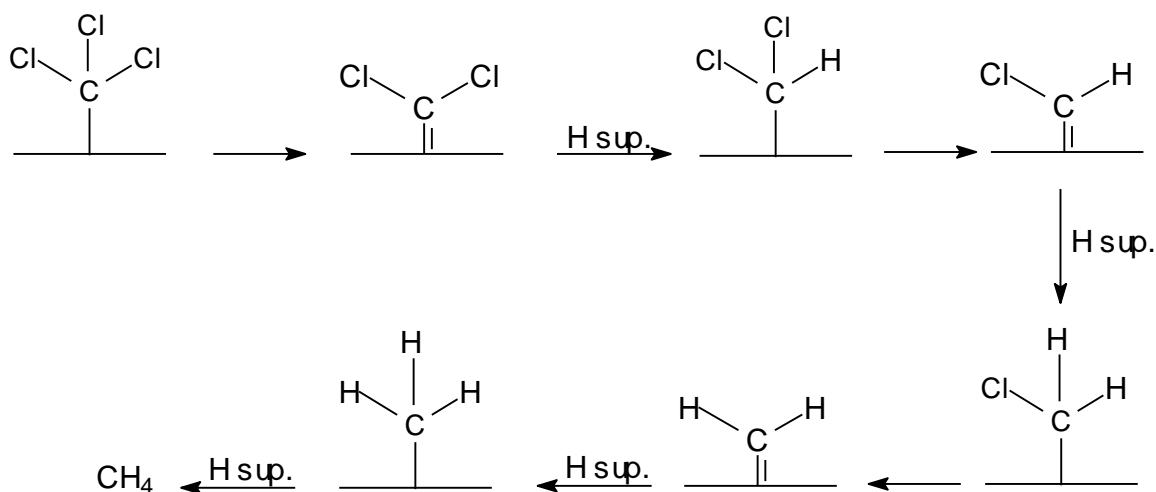
Outro processo que pode ter alguma contribuição no sistema reacional são as reações radicalares em fase gasosa. Algumas possibilidades são ilustradas a seguir:



Estes radicais podem estar sendo formados pela superfície catalítica. Abaixo de 400°C provavelmente não ocorre conversão térmica do CCl_4 como observado pela reação na presença da matriz SiO_2 pura (Figura III.94). No entanto, estes processos radicalares têm que ser melhores investigados.

É interessante observar, também, que produtos da hidrogenação intermediária, tais como, CH_2Cl_2 e CHCl_3 não foram observados, sendo formado

apenas CH_4 ou CHCl_3 . Estes resultados sugerem que uma vez formado, o intermediário $-\text{CCl}_3(\text{sup.})$ elimina outro cloro, todas as etapas posteriores de hidrogenodescloração serão rápidas.



Esquema 1 – Etapas da hidrogenodescloração do CCl_4

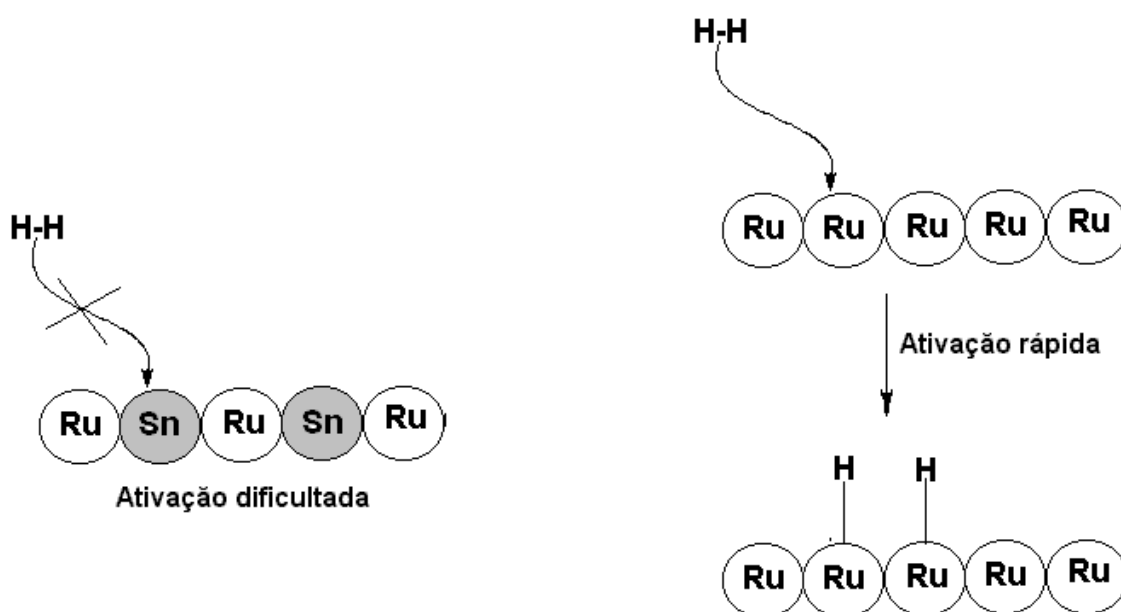
Por exemplo, um intermediário na hidrogenodescloração sugerida pode ser o carbeno superficial. Este carbeno pode ser formado pela perda de um cloro resultando na espécie $=\text{CCl}_2$. Este carbeno pode, então, ser hidrogenado formando a espécie $-\text{CHCl}_2$. Esta espécie deve perder cloro novamente para formar o carbeno $=\text{CHCl}$, que pode então ser hidrogenado para formar a espécie $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Após consecutivas e rápidas perdas de cloro, formação de carbeno e hidrogenação, a espécie $-\text{CCl}_3$ é convertida em $-\text{CH}_3$. Esta espécie metila é então hidrogenada levando à formação de CH_4 (Esquema 1).

- O catalisador desativa a temperaturas entre 300 e 450°C. Na presença de quantidades relativamente altas de espécies Cl superficiais e temperaturas maiores, pode levar a uma completa oxidação do Ru^0 para RuCl_3 . Este processo levaria à completa desativação do catalisador. No entanto, a maiores

temperaturas, o catalisador desativado pode ser reduzido com H_2 novamente para formar Ru^0 e HCl .

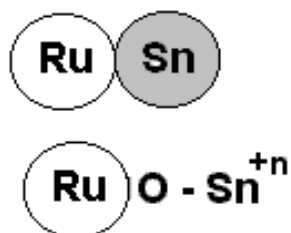
Efeito do estanho no mecanismo de reação

- O estanho diminui a atividade do catalisador. Isto pode estar relacionado com a maior facilidade de uma superfície de Ru^0 puro ativar ligações de moléculas em fase gasosa.

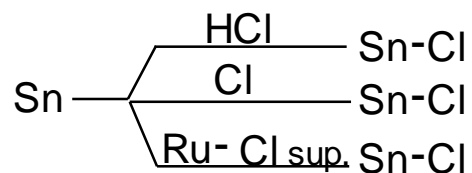


- O estanho pode dificultar a dispersão do rutênio metal. Na presença de estanho, o rutênio tem menor dispersão.

- Efeitos eletrônicos. O estanho metal ou óxido de estanho na vizinhança do rutênio pode alterar a densidade eletrônica do centro rutênio e modificar sua reatividade.



- A presença do estanho estabiliza o catalisador. Um possível papel do estanho pode ser capturar as espécies de cloro formadas durante a reação. Por exemplo,



Estes cloros capturados pelo estanho não causarão a desativação do rutênio metálico. A reação de formação do Sn-Cl é termodinamicamente favorável.

O estanho pode interagir fortemente com o Cl, enquanto o rutênio interage com o carbono, levando a uma ativação mais eficiente da ligação C-Cl. Esta interação favorável com o estanho pode ser constatada através das entalpias de formação dos compostos:



Através destes valores de entalpia de formação, observa-se que a formação da ligação Sn-Cl é mais favorável termodinamicamente quando comparado à formação da ligação Ru-Cl.

Estudo da estabilidade do catalisador

Foi testado a estabilidade do catalisador RuSn(6)/SiO₂ durante 20 horas de reação a 400°C. Observa-se que a atividade do catalisador aumenta com 12 horas de reação e diminui lentamente até 20 horas.

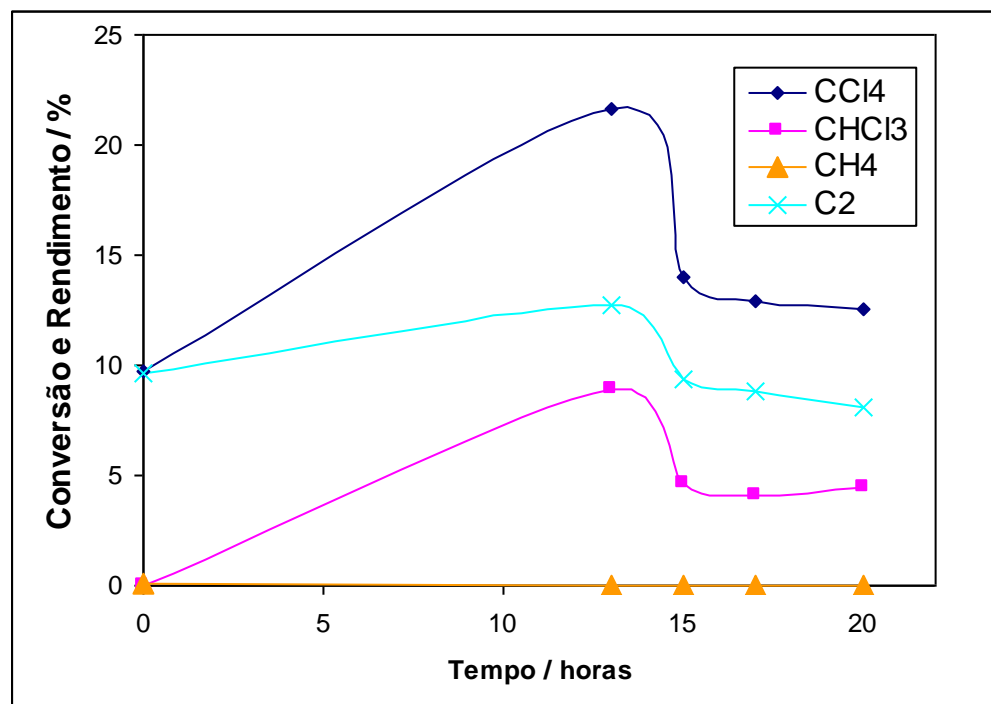


Figura III.98 – Atividade do catalisador RuSn(6)/SiO₂ e distribuição dos produtos, *versus* tempo de uso, frente a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono

Efeito da variação do fluxo de CCl_4 na estabilidade do catalisador

Variou-se o fluxo de CCl_4 na corrente de gás e mediu-se a atividade com o tempo de uso do catalisador $\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$ frente a essa variação.

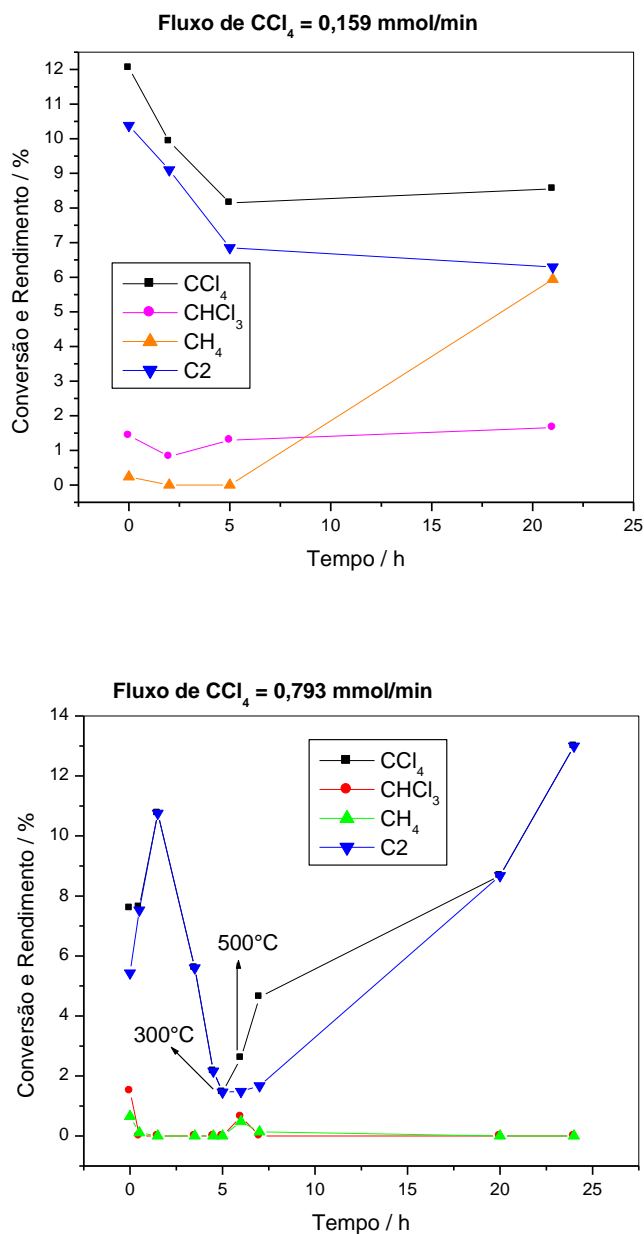


Figura III.99– Atividade do catalisador $\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$, *versus* o seu tempo de uso, frente a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono com variação dos fluxos

Ao se aumentar o fluxo de CCl_4 de 0,159 mmol/min para 0,793 mmol/min, observa-se que o catalisador desativa mais rapidamente. E mantendo-se a concentração de CCl_4 constante, porém aumentando a temperatura da reação de 300 para 500°C, observa-se que o catalisador é reativado. Isto pode ser devido à presença de quantidades relativamente altas de espécies Cl superficiais e temperaturas maiores, levando a uma completa oxidação do Ru^0 para RuCl_3 . Este processo levaria à completa desativação do catalisador. Porém, a maiores temperaturas, o catalisador desativado pode ser reduzido com H_2 novamente para formar Ru^0 e HCl.

Foi feita análise Mössbauer de ^{119}Sn para o catalisador $\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$ após a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono.

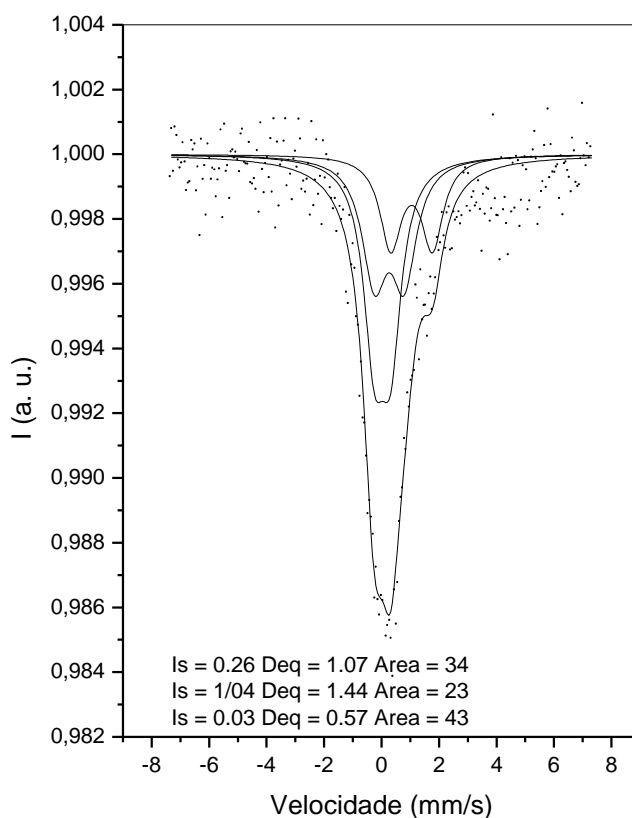


Figura III.100 – Espectro Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador $\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$ após a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono

Tabela XV - Parâmetros Mössbauer de ^{119}Sn obtidos a 23K para o catalisador $\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$ após a reação de hidrogenação do tetracloreto de carbono

Amostra	Parâmetros Mossbauer			
$\text{RuSn}(6)/\text{SiO}_2$	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Área (%)	Espécies
após reação	($\pm 0,05$)	(± 0.05)	(± 2)	
	0.03	0.60	43	Sn (IV)
	1.04	1.44	23	RuSnO (?)
	0.26	1.00	34	Sn (IV)

Os ajustes obtidos sugerem a presença de 3 sinais, sendo dois para Sn(IV) e o terceiro para a espécie RuSnO. Os sinais de Sn(IV) com $\delta = 0,03$ mm/s e $\Delta = 0,60$ mm/s são similares aos observados para as amostras antes da reação e expostas ao ar. Este resultado sugere a formação de óxido de estanho. Por outro lado, o sinal para Sn(IV) em $\delta = 0,26$ mm/s e $\Delta = 1,00$ mm/s é significativamente diferente e poderia estar relacionado com espécies $\text{Sn}^{+4}\text{-Cl}$ produzida pela reação de Sn com HCl.

III.4.8.2 - Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

Neste trabalho, foi investigado o efeito da presença de estanho na atividade e seletividade de Ru para a hidrogenação seletiva do 1,5-ciclooctadieno.

As reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) foram estudadas nas temperaturas de 25, 80 e 150 °C.

As conversões de 1,5-COD nas reações feitas a 80 e 150°C na presença do catalisador de Ru1/SiO₂ – 110 são mostradas nas Figuras III.101 e III.102.

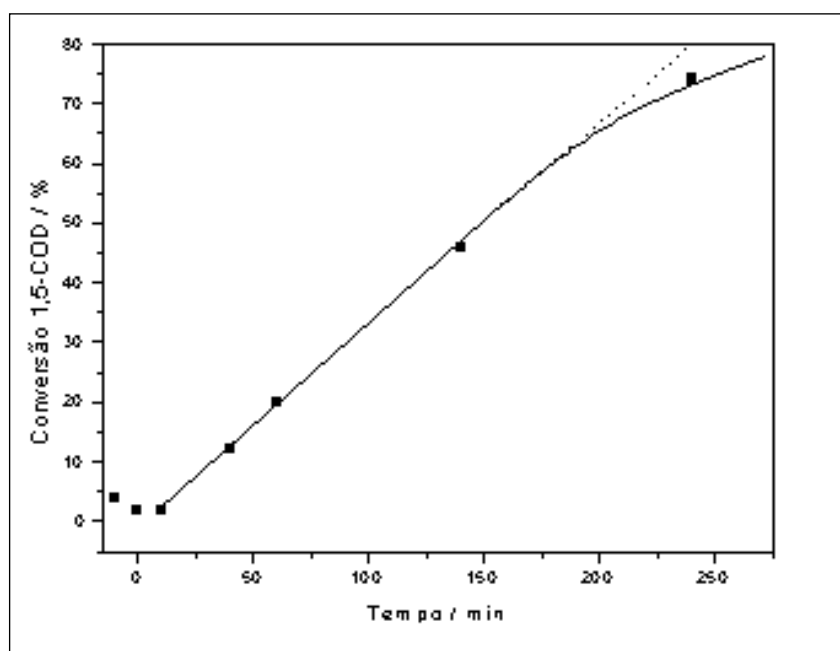


Figura III.101 - Conversão do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO₂ – 110 a 80°C.

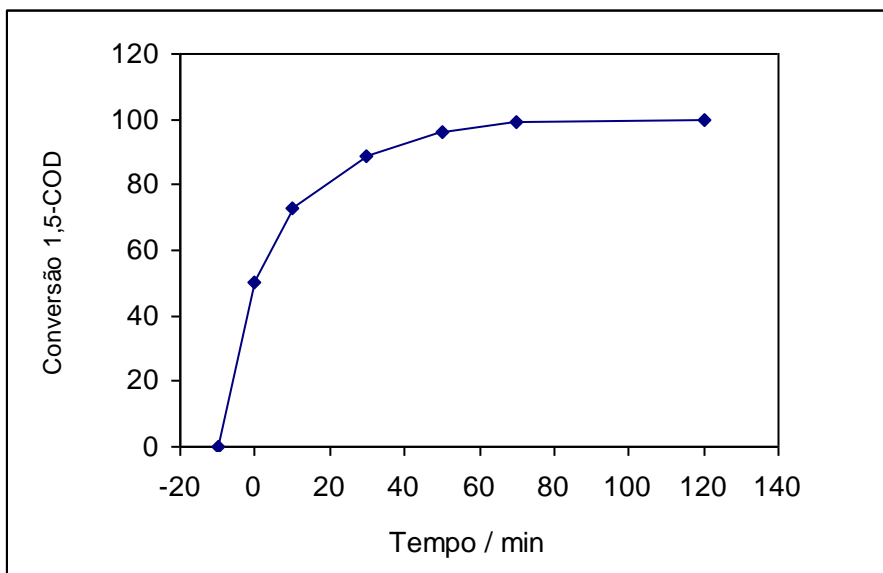


Figura III.102 - Conversão do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO₂ – 110 a 150°C.

As reações feitas à temperatura ambiente não mostraram conversões significativas. A Figura III.102 mostra que a conversão do 1,5-COD a 150°C ocorre rapidamente, inclusive no tempo de aquecimento, chegando próximo a 80% já com 10 min de reação. Por outro lado, a conversão a 80°C ocorre muito mais lentamente. É interessante observar que o consumo nesta reação aumenta linearmente até ca. 150 minutos. Este resultado sugere que a velocidade de reação neste intervalo de tempo não depende da concentração do 1,5-COD. Posteriormente, com a maior conversão, a reação já mostra alguma dependência da concentração do 1,5-COD.

As seletividades para os produtos de reação 1,4-COD, 1,3-COD, cicloocteno e ciclooctano, são mostradas na Figura III.103.

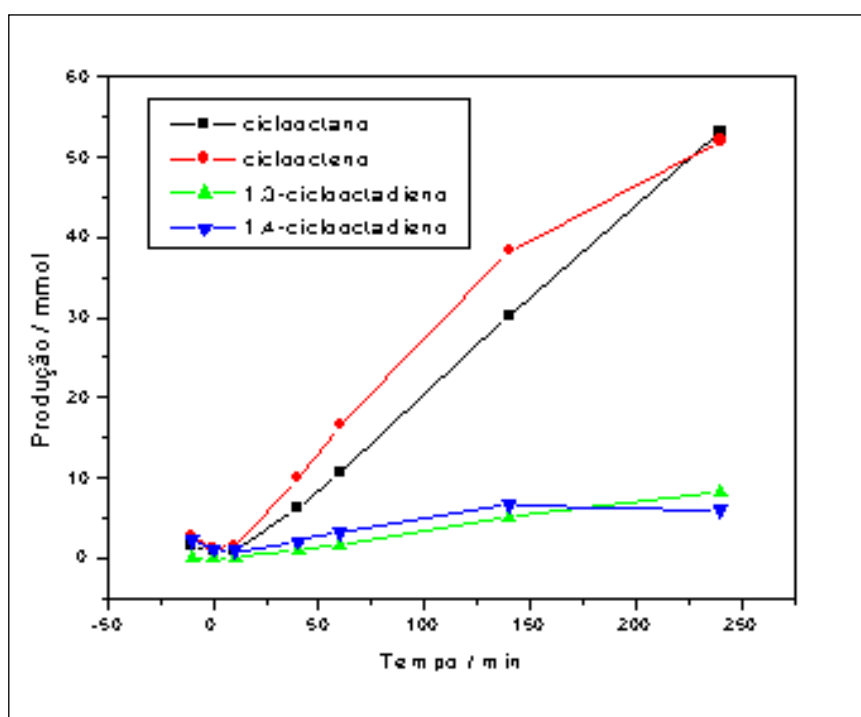


Figura III.103 - Seletividades para a hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO₂ – 110 a 80°C.

De maneira geral observa-se a formação de pequenas quantidades dos isômeros 1,3 e 1,4-COD. Deve-se considerar que estes isômeros podem ser formados e hidrogenados durante a reação para formar o cicloocteno e o ciclooctano. As seletividades para os produtos de hidrogenação, cicloocteno e ciclooctano, são similares até aproximadamente 150 minutos de reação. Estes resultados sugerem um mecanismo de reação paralelo apresentado na Figura III.104:

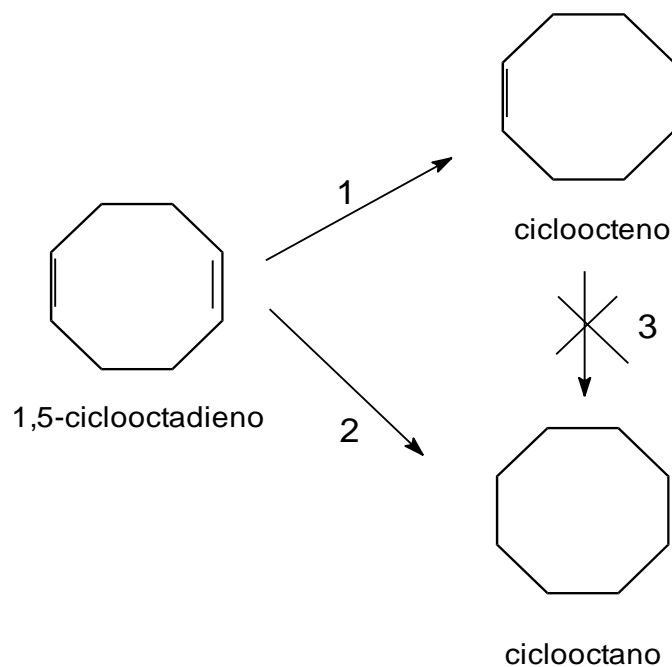


Figura III.104 - Mecanismo de hidrogenação do 1,5-COD.

A hidrogenação do 1,5-COD ocorre produzindo o cicloocteno (caminho 1) e pode ocorrer para produzir diretamente o ciclooctano (caminho 2). No entanto, a hidrogenação do cicloocteno formado (caminho 3) parece não acontecer. Por outro lado, o caminho 3 parece ser significativo para maiores tempos de reação, onde observa-se uma queda na produção do cicloocteno.

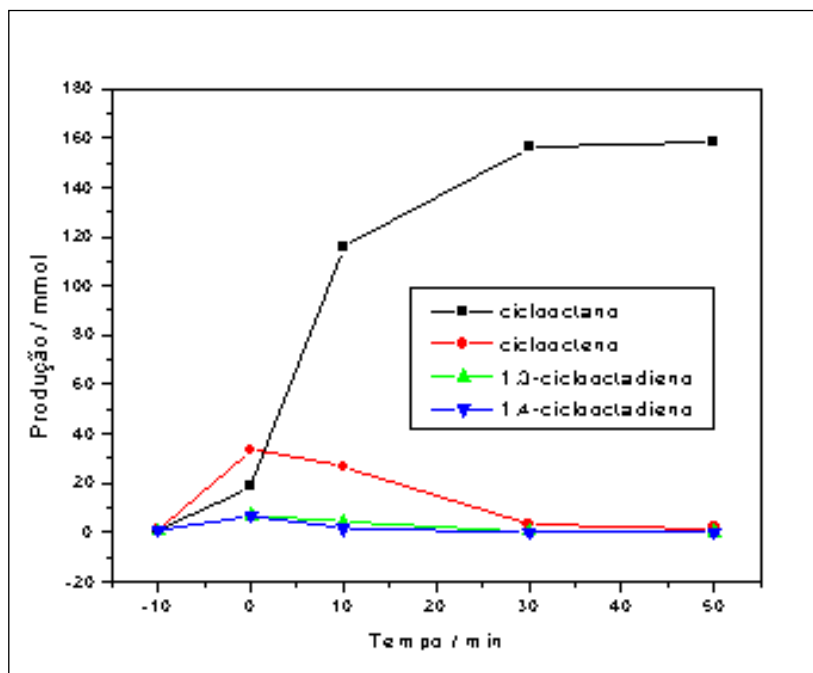


Figura III.105 - Seletividades para a hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador Ru1/SiO₂ – 110 a 150°C.

Para as reações realizadas a 150°C, a conversão do 1,5-COD é muito rápida, sendo que o cicloocteno é também rapidamente consumido, formando exclusivamente o ciclooctano.

Estas mesmas reações foram realizadas utilizando como catalisador RuSn(1)/SiO₂ e, surpreendentemente, este catalisador foi completamente inativo. Estes resultados sugerem, que nas condições de reação, a presença de Sn está inibindo a ativação de H₂, do 1,5-COD ou de ambos. As conversões e seletividades de 1,5-COD na presença do catalisador RuSn(1)/SiO₂ são mostradas nas Figuras III.106 e III.107.

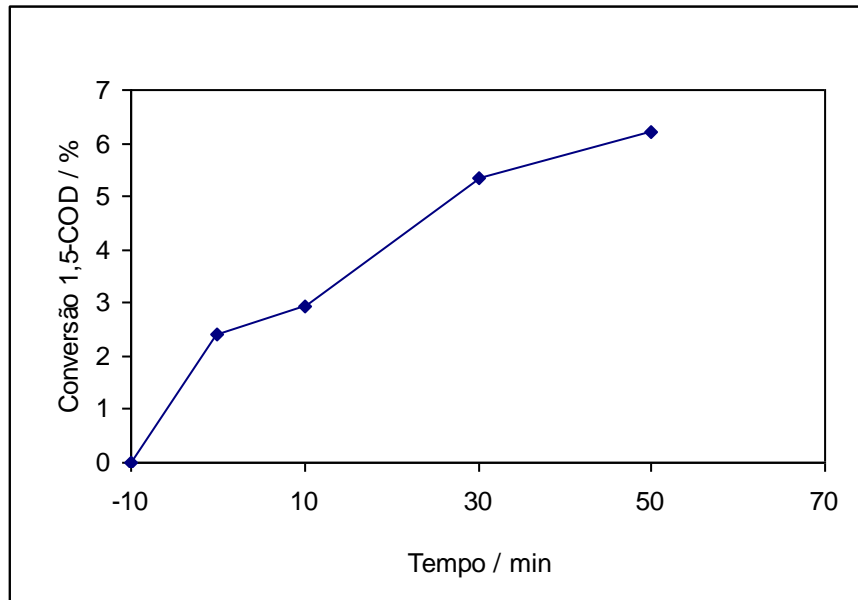


Figura III.106 - Conversão do 1,5-COD em presença do catalisador RuSn(1)/SiO₂, H₂ 500°C, T=150°C, 20 atm H₂

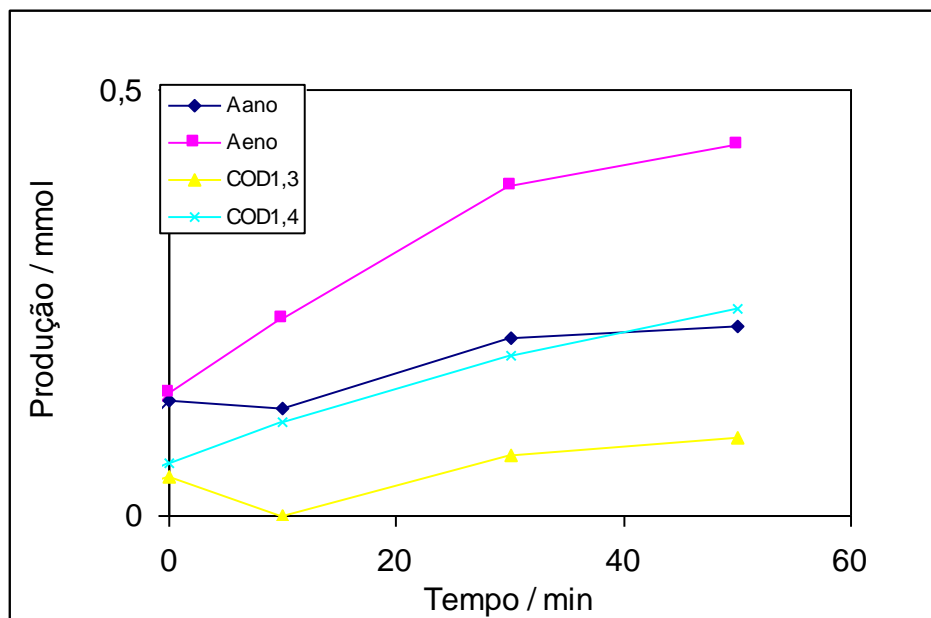


Figura III.107 - Seletividades para a hidrogenação do 1,5-COD em presença do catalisador RuSnCl (1)/SiO₂, H₂ 500°C, T=150°C, 20 atm H₂

Capítulo IV – Conclusões

IV – Conclusões

Este trabalho consistiu na síntese e caracterização de aerogéis e xerogéis de paládio, platina e rutênio-estanho, preparados pelo método sol-gel, dispersos em uma matriz de sílica e sua utilização como catalisadores em reações de interesse ambiental.

Foram preparados 8 séries de catalisadores: xerogéis e aerogéis da matriz SiO_2 pura e dos compósitos Pd/SiO_2 e Pt/SiO_2 , todos tratados termicamente a 300, 500, 700 e 900°C. Os catalisadores (xerogéis) RuSn suportados em sílica foram obtidos dopando-se a matriz de sílica com o complexo precursor $\text{RuCp}(\text{PPh}_3)_2\text{SnCl}_3$ e a partir da co-impregnação com RuCl_3 e SnCl_2 , variando-se os teores dos sais.

No caso dos materiais contendo paládio, verificou-se diferenças estruturais e texturais entre os aerogéis e xerogéis. Tanto para os aerogéis quanto para os xerogéis, observou-se a presença de paládio metálico nas amostras tratadas termicamente a 300°C. Quando a amostra foi aquecida de 500 a 900°C, nos xerogéis, os picos relativos ao paládio metálico diminuem fortemente, o que não acontece para os aerogéis. Percebeu-se o surgimento dos picos relativos aos óxidos de paládio PdO e PdO_2 , para os xerogéis e aerogéis, que irão aumentar em intensidade com o aumento da temperatura de tratamento. A 900°C observou-se, o aparecimento de uma série de novos picos que foram atribuídos à formação de Pd_4Si . Percebeu-se também que nos aerogéis a formação de Pd^0 é favorecida e que não há formação de PdSi_4 .

Os xerogéis mostraram um pequeno aumento na área superficial específica, quando a temperatura de tratamento aumentou até 700°C. Entretanto, para o xerogel tratado a 900°C houve uma grande diminuição da área superficial, que está relacionado a um processo de densificação da amostra. Os diâmetros de poros obtidos se encontram na região de mesoporos, isto é, entre 44 e 72 Å.

Observou-se para os aerogéis que as áreas superficiais não foram afetadas pelo tratamento térmico na faixa de 300 a 900°C. Isso é devido ao fato dos aerogéis possuírem área proveniente majoritariamente dos macroporos, que são mais afetados pelo tratamento a altas temperaturas. Esta maior

contribuição de macroporos foi vista quando se comparou os valores dos diâmetros dos poros obtidos pelo método BJH (36 – 42 Å) e por porosimetria de mercúrio (226 – 1310 Å).

Observou-se para os xerogeis de Pd/SiO₂ isotermas de adsorção do tipo IV, material mesoporoso, e para os aerogéis, uma isoterma de adsorção do tipo II, material macroporoso. As isotermas obtidas para os xerogeis tratados a 300, 500 e 700°C mostraram um comportamento de histerese semelhante, fornecendo a informação que os poros presentes pertencem ao tipo H2. Por outro lado, os aerogéis obtidos mostraram isotermas sem a presença de histereses, do tipo H3.

Nas reações catalíticas de oxidação e hidrogenação do clorobenzeno, notou-se que os aerogéis são um pouco mais ativos que os xerogeis. Isto parece ser favorecido pela presença de Pd⁰. Por outro lado, não é possível excluir uma participação da fase PdO.

Para as reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, os resultados mostraram que os comportamentos dos xerogeis e aerogéis são significativamente diferentes. A relação da seletividade e conversão do 1,5-COD com a variação da temperatura de tratamento foi refletida de maneira oposta nos aero e xerogeis. Os diferentes comportamentos apresentados pelos catalisadores foram influenciados, sobretudo, pelos diâmetros médios de poros encontrados para os diferentes materiais. Os resultados obtidos mostraram que os poros maiores favoreceram o produto ENO, enquanto que o menor tamanho de poro levou à formação do produto ANO.

Alguns aspectos da reação de hidrogenodescloração de CCl₄ que puderam ser observados para os catalisadores Pd/SiO₂, foram: o produto principal é CH₄, resultado da hidrogenação total do CCl₄, enquanto outros produtos da hidrogenação parcial, isto é, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃Cl, são formados em quantidades muito pequenas. Este resultado sugere que uma vez ativada a molécula de CCl₄, ela sofre rápidas e consecutivas hidrogenodesclorações que levarão à formação de CH₄. O outro produto formado em concentrações significativas foi a molécula CCl₃-CCl₃. Este produto foi provavelmente formado pelo intermediário superficial -CCl₃. Observa-se que para o aerogel, o produto é formado preferencialmente entre 250 e 350°C. Isto se deve provavelmente à desativação de Pd⁰, que ocorre também nesta faixa de temperatura.

Desativando e perdendo sua capacidade de transferir H, a reação de dimerização dos intermediários $-CCl_3$ é favorecida. Isto pode ser visto claramente na reação do aero500 a 300°C e menos pronunciado para o xero500 a 300°C.

No caso dos materiais contendo platina, observou-se para os xerogeis, picos que sugerem a presença de platina metálica altamente dispersa na matriz e/ou na forma pouco cristalina. Já a 700 e 900°C, percebeu-se o surgimento da formação do óxido de platina Pt_3O_4 através da oxidação da Pt^0 . Não foi observado pelo DRX a formação de outros óxidos de platina, tais como, PtO e PtO_2 . Para os aerogéis Pt/SiO_2 300 e 500°C não foi possível identificar as fases de platina presente nos materiais. Para o aero700, observou-se um pequeno pico em aproximadamente 40° sugerindo a formação de Pt^0 . Já a 900°C observou-se somente indícios da cristalização da matriz SiO_2 , com os picos de quartzo e cristobalita.

Observou-se que as características texturais dos aerogéis de Pt/SiO_2 dependem fortemente da temperatura de tratamento. A área superficial destes materiais decresceu com o aumento da temperatura de tratamento e houve uma forte contribuição de área mesoporosa. Já para os aerogéis, a área microporosa diminui gradativamente quando os materiais são aquecidos até 900°C. Os diâmetros de poros obtidos para estes materiais sugeriram a presença de uma estrutura meso-macroporosa.

Na reação de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, observou-se uma maior atividade catalítica para os aerogéis quando comparados aos xerogeis. E que, tanto o aerogel quanto o xerogel tratados a 300°C possuem maior atividade em relação aos materiais tratados a 900°C. A menor atividade dos materiais tratados a 900°C está provavelmente relacionada a três fatores: (i) área superficial específica muito inferior, (ii) sintetização e densificação, as partículas de Pt podem ficar encapsuladas pela matriz vítrea de SiO_2 , o que impede sua reação com moléculas da fase gasosa e (iii) a fase cataliticamente ativa para a hidrogenação, platina metal, é oxidada nesta temperatura.

Na reação de hidrogenação do clorobenzeno em fase líquida, observou-se resultados bastante semelhantes para os catalisadores xero e aerogéis. Para ambos os catalisadores, o pré-tratamento a 300°C resultou no sistema

mais ativo, seguido pelo Pt500 e Pt700. Por outro lado, os catalisadores xero e aero Pt900 mostraram atividades catalíticas muito inferiores.

Para a reação de hidrogenodescloração do CCl_4 , observou-se que o catalisador aerogel Pt500 é ativo na faixa de tratamento entre 150 e 350°C, desativando rapidamente a temperaturas maiores. O produto principal formado a 150°C foi CH_4 e pequenas quantidades de C_2Cl_6 . Quando a reação foi feita a 300°C e 350°C a seletividade se inverte e o produto majoritário é C_2Cl_6 . Observou-se, também que, para o aerogel Pt700 a atividade catalítica diminuiu significativamente, sendo o sistema aerogel Pt900 praticamente inativo. Isto está provavelmente relacionado à densificação da matriz SiO_2 levando a um encapsulamento das espécies catalíticas de Pt.

Os precursores e os diferentes teores de rutênio e estanho mostraram ser parâmetros muito importantes na preparação dos catalisadores, fazendo com que as características texturais variassem significativamente. Observou-se uma diminuição na área superficial e no volume total de poros para o catalisador preparado a partir do RuCl_3 e SnCl_2 , ou seja, o catalisador preparado a partir do precursor organometálico possui maior porosidade. Para a série contendo 6% de Ru com co-impregnação de Sn em diferentes teores, observou-se que o aumento da quantidade de estanho causa uma diminuição significativa da área superficial. Uma característica importante é que a totalidade da área BET é, praticamente, devido à presença de mesoporos. As isotermas obtidas para os xerogeis apresentam baixa adsorção de nitrogênio a baixas pressões, com um aumento brusco de adsorção a pressões mais elevadas. Estas características sugerem isotermas do tipo IV que são típicas de materiais mesoporosos. As curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas para os diferentes materiais mostraram, de maneira geral, uma contribuição dos mesoporos entre 20 e 100 Å. Em alguns casos, a curva de distribuição de poros sugere também a presença de microporos.

O mapeamento por elétrons retro-espalhados e WDS revelaram que os xerogeis preparados a partir dos sais apresentaram um comportamento bastante homogêneo, com rutênio e estanho dispersos na matriz de sílica. Já os xerogeis preparados com o complexo mostraram a formação de aglomeraods, preenchidos com rutênio e estanho, sobre a matriz de sílica.

Observou-se que a presença do estanho nos catalisadores interferiu fortemente na reação do CCl_4 . Notou-se que catalisadores contendo somente rutênio possuem uma atividade catalítica cerca de quatro vezes maior quando comparada a dos catalisadores que possuem estanho. Os resultados obtidos sugeriram que, nas condições de reação, a presença de estanho está inibindo a desativação do catalisador. Este efeito está provavelmente relacionado com a reação do HCl formado que ocorre preferencialmente, deixando a fase Ru^0 ativa. Observa-se também que a presença de Sn altera a seletividade de reação, inibindo a formação do CHCl_3 e levando à formação majoritária de C_2Cl_6 .

As reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno feitas à temperatura ambiente não ostraram convenções significativas. Já as realizadas a 150°C mostraram que a conversão do 1,5-COD ocorre rapidamente, inclusive no tempo de aquecimento, chegando próximo a 80% já com 10 min de reação. Por outro lado, a conversão a 80°C ocorreu muito mais lentamente. É interessante observar que o consumo nesta reação, aumenta linearmente até cerca de 150 minutos. Este resultado sugere que a velocidade da reação neste intervalo de tempo não depende da concentração do 1,5-COD. Posteriormente, com a maior conversão, a reação já mostra alguma dependência da concentração do 1,5-COD.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS

- 1- Hench, L.L. e West, J.K., *Chem. Rev.* **1990**, 9, 33.
- 2- Brinker, C.J. e Scherer, G.W., *Sol-gel Science*, Academic Press, San Diego, CA, **1990**, p.908.
- 3- Ulrich, D.R., *J. Non-Cryst. Sol.* **1990**, 121, 465
- 4- Mackenzie, J.D., *J. Non-Cryst. Sol.*, **1988**, 100, 161
- 5- G.M. Pajonk; T. Manzalji *Catal. Lett.*, **1993**, 21, 361.
- 6- Y. Sun; P.A. Sermon *Catal. Lett.*, **1994**, 29, 361
- 7- B. Heinrichs; P. Delhez; J.P. Schoebrechts; J.P. Pirard *J. Catal.*, **1997**, 172, 322.
- 8- M. Öcal; M. Maciejewski; A. Baiker *Appl. Catal. B: Environm.*, **1999**, 21:4, 279
- 9- J. Hajek; P. Kacer; D.Y. Murzin; L. Cerveny *Research on Chemical Intermediates*, **2002**, 28(6), 561
- 10- M.J. Mendes; O.A.A. Santos; E. Jordão; A.M. Siva *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 217(1-2), 253
- 11- B.A.Riguetto, J. M.C. Bueno, C.M.P. Marques, *Anais 11^o Congresso Brasileiro de Catálise e 1^o Congresso de Catálise do Mercosul*, **2001**,496.
- 12- Parvulescu, A.N. *et al.*, *J. Cattal.*, **2001**, 202, 319.
- 13- Colomer, M.T. e Anderson, M.A., *J. of Non-Cryst. Sol.*, **2001**, 290, 93.
- 14- Hu, Z. e Srinivasan, M.P., *Microp. and Mesop. Mat.*, **2001**, 43, 267.
- 15- Pârvulescu, V.I. *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 214, 273.
- 16- A. Molnár; A. Sárkány; M. Varga *J. Mol. Catal. A: Chem.***2001**, 173, 185.
- 17- S.J. Gregg; K.S.W. Sing *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Limited, London, **1997**
- 18- L.E. Manzer *Science*, **1990**, 249, 31

- 19- D. Bose,; S.M. Senkan *Combustion Sci. Tech.*, **1983**, 35, 187
- 20- J. Staehlin; J. Hoigne *Environm. Science Tech.*, **1985**, 19, 1206
- 21- G.R. Peyton; W.H. Glaze *Environm. Science Tech.*, **1988**, 22, 761
- 22- R.W. van den Brink; M. Krzan; M.M.R. Feijen-Jeeurissen; R. Louw; P. Mulder *Appl. Catal. B: Environm.*, **2000**, 24, 255
- 23- M. Bonarowska; A. Malinowski; W. juszczuk; Z. Karpinski *Appl. Catal. B: Environm.*, **2001**, 30, 187
- 24- G. Del Angel; J. L. Benitez *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **2001**, 165, 9
- 25- E. Matijjevic *Chemical Technology*, **1973**, 3(11),656
- 26- H. Dislich *J.of Non-Cryst. Sol.*,**1985**, 73, 599
- 27- D.R. Ulrich *J. of Non-Cryst. Sol.*, **1990**, 121, 465
- 28- G.J. Young *J. of Non-Cryst.Sol.*, **1979**, 13, 67
- 29- M. Toki; S. Miyashita; T. Takeuchi; S. Kanbe; A.Kochi *J. of Non-Cryst. Sol.*, **1988**, 100, 479
- 30- G. Massimo; S.Zenezini *J.of Non-Cryst. Sol.*,**1990**, 121, 303
- 31- C.J. Brinker; G.W. Scherer *The Chemistry and Physics of Sol-Gel Processing*, **1990**, Academic press, Boston
- 32- H. Dislich *Angew. Chem. Internat.*, **1971**, 10, 363
- 33- G.M. Pajonk; A.Venkateswara, B.M. Sawant *J. of Non-Cryst. Sol.*, **1997**, 209, 40
- 34- M. Toki; S. Miyashita; T. Takeuchi; S. Kanbe; A.Kochi *J. of Non-Cryst. Sol.*, **1988**, 100, 479
- 35- L.L. Hench; S.H. Wang, *The Sol-Gel Transformation of Silica*, Advanced Materials Research Center, University of Florida, Gainesville, Florida
- 36- G. Gun; M. Tsionsky; O. Lev *Materials Research Society*, **1994**, 346, 1011
- 37- B.E. Yoldas *J. of Mat. Sci.*,**1975**, 10, 1856
- 38- C.J. Brinker; G.W. Scherer *The Chemistry and Physics of Sol-Gel Processing*, **1990**, Academic press, Boston

- 39- G.W. Scherer *J. of the Amer. Cer. Soc.*, **1977**, 60, 243
- 40- G.W. Scherer *J. of Non-Cryst. Sol.*, **1985**, 73, 661
- 41- G.M. Pajonk *Catal Today*, **1997**, 35, 319
- 42- <http://eandle.lbl.gov/ECS/aerogels/satoc.htm>
- 43- A.Y. Barnyakov; M.Y. Barnyakov; V.S. Bobrovnikov; A.R. Buzykaev; A.F. Danilyuk; F.F. Guber; G.M. Kolachev; S.A. Kononov; V.A. Krasnov; E.A. Kravchenko; A.B. Kurepin; G.D. Minakov; A.P. Onuchin; G.A. Savinov; V.A. Tayursky *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors And Associated Equipment*, **2002**, 494(1-3), 424
- 44- N. Leventis; C. Sotiriou-Leventis; G.H. Zhang; A.M.M. Rawashdeh *Nano Letters*, **2002**, 2(9), 957
- 45- M. Moner-Girona; E. Martinez; J. Esteve; A. Roig; R. Solanas; E. Molins *Appl. Phys. A-Mat. Sci. & Proc.*, **2002**, 74(1), 119
- 46- K. Sinko; K. Fel; J. Rohonczy; N. Husing *Smart Materials & Structures*, **2001**, 10(5), 1078
- 47- M.R. Peralta-Perez; G. Saucedo-Castaneda; M. Gutierrez-Rojas; A. Campero *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2001**, 20(1), 105
- 48- M.S. Ahola; E.S. Sailyoja; M.H. Raitavuo; M.M. Vaahtio; J.I. Salonen; A.U.O. Yli-Urpo *Biomaterials*, **2001**, 22(15), 2163
- 49- G.M. Pajonk; T. Manzalji *Catal. Lett.*, **1993**, 21, 361
- 50- R. Hutter; Mallát; A. Baiker *J. Catal.*, **1995**, 153, 177
- 51- G.M. Pajonk; T. Manzalji *Catal. Lett.*, **1993**, 21, 361
- 52- J.J. Calvino; M.A. Cauqui; G. Cifredo; Rodriguez-Izquierdo; H. Vidal *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **1994**, 2, 831
- 53- M. Schneider; D.G. Duff; T. Mallát; M. Wildberger; A. Baiker *J. Catal.*, **1994**, 147, 500
- 54- K. Balakrishnan; R.D. Gonzalez *J. Catal.*, **1993**, 144, 395
- 55- M. Ocal; M. Maciejewski; A. Baiker *Appl. Catal.*, **1999**, 21, 4, 279

- 56- I. Efremenko *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 173, 19
- 57- H-U. Blaser; A. Indolese; A. Schnyder; H. Steiner; M. Studer *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 173, 3
- 58- S. Fessi; A. Ghorbel; A. Rives; R. Hubaut *Scientific Bases For The Preparation Of Heterogeneous Catalysts Studies In Surface Science And Catalysis*, **2002**, 143, 881
- 59- M.J. Chollier-Brym; R. Gavagnin; G. Strukul; M. Marella; M. Tomaselli; P. Ruiz *Catlysis Today*, **2002**, 75(1-4), 49
- 60- R. Abu-Reziq; D. Avnir; I. Miloslavski; H. Schumann; J. Blum *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 185(1-2), 179
- 61- T.V. Choudhary; S. Banerjee; V.R. Choudhary *Appl. Catal. A: General*, **2002**, 234(1-2), 1
- 62- E. Romero-Pascual; A. Larrea; A. Monzón; R.D. Gonzalez *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 168(1), 343
- 63- S.S. Mahmoud *Asian Journal of Chemistry*, **2003**, 15(1), 95
- 64- K. O. Early, W. D. Rhodes, V. I. Kovalchuk and J. L. d'Itri, "Hydrogen-assisted 1,2,3-Trichloropropane Dechlorination on Supported Pt-Sn Catalysts", *App. Catal. B - Environ.*, 26, 257-263, **2000**.
- 65- J. Araña, P. Ramirez de la Piscina, J. Llorca, J. Sales and N. Holmes, "Bimetallic Silica-Supported Catalysts Based on Ni-Sn, Pd-Sn and Pt-Sn as Materials in the CO Oxidation Reaction", *Chem. Mater.*, 10, 1333-1342, **1998**.
- 66- J.J. Spivey *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1982**, 26, 2165
- 67- C.N. Satterfield *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill Book Company, New York, **1980**
- 68- B.C. Gates; J.R. Katzer; G.C.A. Schuit *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, **1979**
- 69- A. B. Kooh; W. Han; R.G. Lee; R.F. Hicks *J. Catal.*, **1991**, 130, 374
- 70- C.N. Satterfield *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw Hill Book Company, New York, **1980**

- 71- B.C. Gates; J.R. Katzer; G.C.A. Schuit *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, **1979**
- 72- G. A. Somorjai, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", John Wiley and Sons, Inc., New York, **1994**.
- 73- J. Hajek; P. Kacer; D.Y. Murzin; L. Cerveny *Research on Chemical Intermediates*, **2002**, 28(6), 561
- 74- P. Gallezot and D. Richard, "Selective Hydrogenation of alpha, beta-Unsaturated Aldehydes", *Catal Ver*, 40 (1-2), 81-126, **1998**.
- 75- P. Baricelli, G. Morfes and D. E. Paez, "Synthesis, characterization and catalytic activity of the water-soluble tungsten complex $[W(CO)_3(MeCN)(TPPMS)_2]$, TPPMS = $(C_6H_5)_2P(m-C_6H_4SO_3Na)$ center dot $2H_2O$: the unprecedented transformation of the complex into a hybrid (homogeneous/heterogeneous) catalyst precursor during two-phase catalytic hydrogenation upon changes in reaction conditions", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 176(1-2), **2001**.
- 76- E.M. Moura, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **1999**
- 77- A.R. West *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley Sons, N.Y., **1984**
- 78- B.D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 555, **1978**
- 79- S. Lowell; J.E. Shields *Powder Surface area and Porosity*, 2^a ed., Wiley, N.Y., **1984**
- 80- Z.Z. Vysotskii, D.N. Strazhesko *Adsorption and Adsorbents*, Wiley, N.Y., **1984**
- 81- S. Brunauer; P. Emmett *J. Amer. Chem.*, **1938**, 60, 309
- 82- S. Lowell; J.E. Shields *Powder Surface Area and Porosity*, 3^aed., Chapman & Hall, N.Y., **1991**
- 83- S.J.B. Reed *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, **1992**
- 84- N.W. Hurst; J.G. Stephen; A. Jones *Catal. Ver. Sci. Eng.*, **1982**, 24(2), 233

- 85- W.N. Delgass; G.L. Haller; R. Kellerman; J.H. Lunsford *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. 1^a ed. N. Y, Academic Press, **1979**.
- 86- J.W. Niemantsverdriet. *Spectroscopy in Catalysis*. 1^a ed. N.Y, VHC Publishers, **1995**.
- 87- E.M.B. Sousa, Tese de Doutorado, EEUFMG, Belo Horizonte, **1997**
- 88- S. Lowell; J.E. Shields *Powder Surface area and Porosity*, 2^aed., Wiley, N.Y., **1984**
- 89- S.J. Greg and K.S.W. Sing, *Adsorption, Structure Area and Porosity*, 2^a Edição, Academic Press, N.Y., 1997.
- 90- ASTM card, JCPDS-ICDD, **1997**
- 91- S. Lowell; J.E. Shields *Powder Surface area and Porosity*, 2^aed., Wiley, N.Y., **1984**
- 92- F. Vieira, Dissertação de Mestrado, UFOP/CETEC/UEMG, **2001**
- 93- C.J. Brinker; G.W. Scherer *The Chemistry and Physics of sol-gel Processing*, Academic Press, Boston, **1990**
- 94- M.F.C. Pinto; C.A. Perez; F.B. Noronha; L.E.P. Borges *11^o Congresso Brasileiro de Catálise e 1^o Congresso de Catálise de Mercosul*, **2001**
- 95- M.A. Aramendía; V. Boráu; I.M. García; C. Jiménez; J.M. Marinas; A. Marinas; F.J. Urbano *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2000**, 130, 2003
- 96- G.H. Yokomizo; C. Louis; A.T. Bell *J. Catal.*, **1989**, 120, 1,.
- 97- E. Guglielminotti; F. Boccuzzi; M. Manzoli; F. Pinna; M. Scarpa *J. Catal.*, **2000**, 192: 149
- 98- O. Dulaurent; M. Nawdali; A. Bourane; D. Bianchi *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 201: 271,.
- 99- M. Nawdali; H. Ahlafi, G.M. Panjok *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2000**, 162: 247,.
- 100- B.B. Baeza; A.G. Ruiz; I.R. Ramos *Applied Catalysis*, **2000**, 192, 289,.
- 101- B.A. Riguetto, Dissertação de mestrado, UFSCAR, **2001**

- 102- L. Stievano; S. Calogero; F.E. Wagner; S. Calvagno; C. Milone *J.Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9545
- 103- G. Huybrechts, M. Narmon, B. VanMele *International Journal Of Chemical Kinetics*, **1996**, 28(1), 27
- 104- Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition, CRC Press,inc., **1982**.
- 105- G. W. Parshall and S. D. Ittel, "Homogeneous Catalysis", 2nd Edition, John Willey and Sons, Inc., New York, **1992**.
- 106- F. S. Gomes, "Hidrogenação Seletiva de Diolefinas Catalisada por Complexos de Ródio e Rutênio em Fase Homogênea e Paládio/Carbono em Fase Heterogênea", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2000**.

Anexos

Estudos de Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)

A radiação infravermelha é definida como a radiação eletromagnética com número de onda entre 14.300 e 20 cm^{-1} , sendo mais comumente utilizada na região entre 4.000 e 400 cm^{-1} , onde ocorrem ressonâncias com as vibrações moleculares. As posições e intensidades das bandas, resultantes da absorção e emissão de radiação nesta região do espectro eletromagnético, podem ser utilizadas tanto para a identificação ou a caracterização estrutural de um material, quanto à quantificação de um composto em uma mistura.

A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada para caracterizar propriedades estruturais e superficiais de materiais sólidos, como catalisadores heterogêneos, bem como para investigar mecanismos e intermediários de reações que ocorrem sobre sua superfície. A espectroscopia no infravermelho permite a realização de medidas a altas temperaturas, *in situ*.

Os metais de transição são elementos que apresentam elétrons *d*, e estes metais possuem vários estados de oxidação, podendo ligar-se a um número variável de ligantes, cuja interconversão possibilita a realização de ciclos redox, mudança de número de coordenação e da simetria molecular dos seus compostos.

Assim, na caracterização de catalisadores contendo metais de transição, é possível operar em absorbância (ou transmitância) ou em refletância. De modo geral, as propriedades superficiais de catalisadores heterogêneos a base de metais de transição são examinadas usando moléculas sonda simples, como CO, NO, N₂O, por que:

- i – os espectros são simples e podem ser interpretados e relacionados diretamente as características do catalisador;
- ii – as vibrações moleculares não são significativamente afetadas pela adsorção do reagente sobre a superfície do catalisador na faixa de $4.000 - 1.200\text{ cm}^{-1}$, onde as vibrações do esqueleto do sólido não interferem. Quando as vibrações intrínsecas do sólido são muito fortes, o método de reflectância difusa (DRIFTS) é preferencialmente usado.

Na Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier as medidas são feitas sem a necessidade de preparação da amostra em pastilhas autosuportadas, e em condições apropriadas, os espectros de reflectância difusa são semelhantes aos espectros de transmissão e são qualitativamente interpretados do mesmo modo.

A luz total refletida consiste na reflexão especular, na qual o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e na reflexão difusa, na qual a radiação entra na amostra e sofre reflexão, refração, espalhamento e absorção, antes de deixar a superfície em todas as direções. Se a componente especular for pequena, o espectro de reflectância difusa é semelhante ao de transmitância com algumas diferenças nas intensidades relativas das bandas.

Na Espectroscopia de Refletância Difusa o espectro de reflectância é descrito em função da equação de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \text{ (equação XXX)}$$

onde:

K = é o coeficiente de absorção, uma função da frequência,

S = é o coeficiente de absorção e espalhamento;

R_{∞} = é a reflectância difusa da amostra infinitamente espessa, medida como função de ν .

Se o coeficiente de espalhamento não depende da frequência a função Kubelka-Munk transforma o espectro medido $R_{\infty}(\nu)$ em espectro de absorção $K(\nu)$.

Diversas técnicas de caracterização têm sido empregadas no estudo dos catalisadores de Ru suportado. Dentre elas a caracterização da superfície dos catalisadores de Ru pelo estudo da adsorção de moléculas sonda utilizando a Espectroscopia no infravermelho. O monóxido de carbono é uma das

moléculas sonda mais empregadas para a caracterização de superfície de metais.

Em geral, as bandas na região do infravermelho do CO adsorvido sobre catalisadores de rutênio suportados são divididas em três grupos: AF₁ (alta frequência) em $2140 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, AF₂ em $2080 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ e BF (baixa frequência) que são bandas na região de $2040 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Nos espectros na região do infravermelho as mudanças no número de onda do estiramento do CO adsorvido sobre os metais podem ser associadas à estabilização do CO. A mudança na posição da banda na região do infravermelho do estiramento da molécula de CO adsorvida pode ser explicada considerando-se a natureza da ligação σ - π do CO com os metais de transição.

A estrutura superficial dos catalisadores monometálicos de rutênio suportado em diferentes materiais tem sido bem caracterizada utilizando-se a adsorção do CO. Por outro lado, a estrutura superficial dos catalisadores de Ru promovidos com estanho não está bem estabelecida.

Ensaio de Adsorção do CO sobre os catalisadores

Utilizando-se o micro-reator da célula DRIFT, os catalisadores foram submetidos a fluxo de N₂ por 12 horas e a seguir submetidos novamente ao processo de redução sob fluxo da mistura H₂(25%)/N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e um patamar de 2 horas a 500 °C. Em seguida a amostra foi resfriada sob fluxo de N₂ até temperatura de 25 °C.

Após a estabilização da temperatura da célula DRIFT em 25 °C, os catalisadores foram submetidos ao fluxo de CO (30 Torr)/N₂. O fluxo de CO foi mantido até as principais bandas no infravermelho do CO adsorvido atingirem uma intensidade constante. Após o período de adsorção, o fluxo de gás CO foi fechado, permanecendo somente o fluxo de N₂, para remoção do CO gasoso presente na atmosfera da célula.

Realizou-se também o estudo da adsorção do CO sobre os catalisadores através de pulsos de CO com diferentes pressões de CO (P_{CO}) em fluxo de N₂. Após um intervalo de tempo de 5 minutos, realiza-se a

aquisição dos espectros de infravermelho e a seguir repete-se a operação, até a estabilização da intensidade das bandas do CO adsorvido.

Os estudos da dessorção do CO adsorvido sobre os catalisadores foram realizados com o aumento da temperatura, em intervalos de 10 °C. Os espectros DRIFTS foram coletados após cada período de aumento da temperatura da célula DRIFT, com um intervalo de tempo de 5 minutos para estabilização da temperatura.

Durante o tempo de coleta dos espectros, foi efetuada uma purga no espectrofotômetro com N₂ seco (vazão = 10 L.min⁻¹) para a eliminação de H₂O e CO₂ do caminho ótico do espectrofotômetro.

Célula DRIFT

Para a realização dos ensaios de adsorção do CO utilizou-se uma célula DRIFT HTHP Spectra Tech constituída por um micro-reator de porcelana microporosa na forma de cadinho acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O micro-reator contém um termopar do tipo K para medir a temperatura diretamente na amostra. A célula possui um *domu* de aço inoxidável com janela de ZnSe. Ao redor do *domu* há uma serpentina para a circulação de água, com a finalidade de refrigerar a janela de ZnSe. Na matriz de aço há ainda quatro conectores para as entradas e saídas dos gases e água.

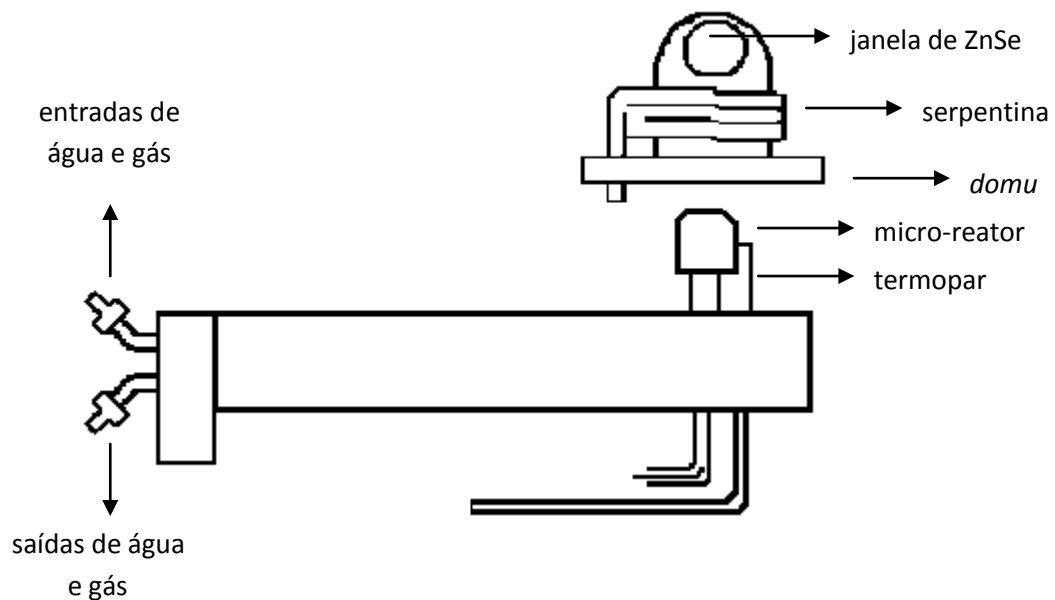


FIGURA 1 - Esquema da célula DRIFT.

Linha de gases da célula DRIFT

O sistema utilizado para a realização dos ensaios de adsorção do CO é constituído por um sistema de alimentação dos gases N_2 , H_2 , CO acoplados em série com filtros e controladores de vazão que permitem a medida dos fluxos dos gases. As linhas dos gases são construídas de tubos de 1/8" de aço e/ou cobre.

A linha do gás N_2 contém um filtro com Mn/celite para a remoção de traços de oxigênio e um filtro com zeólita 13 X para a remoção de água, acoplados em série. A linha do gás H_2 contém um filtro com Pd/ Al_2O_3 para a remoção de traços de oxigênio e um filtro com zeólita 13 X, acoplados em série. A linha do gás CO possui um filtro recheado com quartzo finamente moído, que opera à temperatura de 300 °C, para a remoção de possíveis carbonilos metálicos presentes no gás.

O sistema possui válvulas de três vias que possibilitam realizar um *by pass* pelo micro-reator da célula DRIFT, tornando possível o ajuste da vazão dos gases H₂, N₂ e CO, ativação dos catalisadores e o ajuste das condições operacionais. Além disso, utilizando-se o *by pass* foi possível realizar constantes ativações dos filtros empregados para a purificação dos gases.

Durante os últimos vinte anos, os catalisadores de Ru suportado em diferentes materiais têm sido amplamente estudados. A adsorção de moléculas sonda e a Espectroscopia no infravermelho têm sido amplamente utilizadas no estudo do Ru suportado e não suportado. A molécula do CO é uma das moléculas sondas mais usadas para a caracterização da superfície de catalisadores.

O estiramento da ligação CO produz uma banda na região do infravermelho em 2143 cm⁻¹. A posição da banda na região do infravermelho, do CO adsorvido sobre metais, pode ser associada com a estabilização do CO sobre os metais. O menor número de onda da banda do CO adsorvido pode indicar um aumento na densidade eletrônica das bandas de valência dos orbitais híbridos *d* + *s* das partículas metálicas, o qual pode ser explicado considerando a natureza da ligação do CO com os metais de transição, em termos do modelo de ligação σ - π . De acordo com este modelo, a ligação do CO com os metais de transição envolve a deslocalização do par de elétrons 5 σ da molécula de CO para os orbitais híbridos *d* + *s* vazios, dos sítios de adsorção (ligação σ). A transferência de elétrons a partir dos orbitais *d* preenchidos dos metais, para os correspondentes orbitais antiligantes 2 π^* da molécula do CO com mesma simetria (ligação π).

As mudanças na posição da banda do estiramento da ligação C-O da molécula do CO nos complexos adsorvidos dependerá da contribuição relativa das ligações σ e π , as quais dependem do ambiente químico do sítio de adsorção.

A adsorção do CO sobre a superfície de Ru⁰ produz bandas na região do infravermelho com número de onda do estiramento da ligação CO entre 2060-1990 cm⁻¹. O deslocamento da banda na região do infravermelho para

maior número de onda ocorre em função do aumento do grau de cobertura do CO, θ_{CO} , como consequência dos efeitos dipolo-dipolo e químico. Uma significativa diferença entre a adsorção do CO sobre Ru monocristalino e Ru suportado refere-se ao alargamento das bandas de absorção no infravermelho do CO adsorvido sobre Ru suportado. O significativo alargamento das bandas de infravermelho usualmente detectado no estudo da adsorção do CO sobre catalisadores suportados é provavelmente devido à sobreposição das bandas de absorção de CO adsorvido sobre cristais de diferentes tamanhos.

Os resultados obtidos através da adsorção do CO sobre Ru são mais complicados que os da adsorção do CO sobre outros metais, como Pt, Rh, Pd, em função da formação de uma grande variedade de carbonilos. Tem sido proposta a formação dos seguintes carbonilos de Ru: $\text{Ru}^0\text{-CO}$, $\text{Ru}_2^0\text{-CO}$, $\text{Ru}_3\text{-CO}$, $\text{Ru}(\text{CO})_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_3$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}^+\text{-CO}$, $\text{Ru}^{2+}\text{-CO}$, $\text{Ru}^{3+}\text{-CO}$, $\text{Ru}^{\delta+}\text{-CO}$.

Em geral, as bandas na região do infravermelho do CO adsorvido sobre catalisadores de Rutênio suportados são divididas em três grupos: AF_1 (alta frequência) a $2140 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, AF_2 a 2080 ± 10 e BF (baixa frequência) que são bandas em torno de $2040 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Analisando os dados da literatura, pode-se distinguir pelo menos três diferentes espécies de carbonilos nestas bandas:

- Carbonilos do tipo I ($\text{Ru}^0\text{-CO}$). Os resultados de adsorção do CO sobre Ru mostram que a adsorção linear do CO sobre Ru (Ru-CO) é caracterizada pela banda no infravermelho a $2040 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.
- Carbonilos do tipo II (caracterizados pelas bandas $\text{AF}_1 - \text{AF}_2$) [32]. Na literatura está bem estabelecido que as duas bandas caracterizam carbonilos iônicos. A banda AF_1 e as últimas bandas do conjunto AF_2 representam ν_{CO} dos carbonilos $\text{Ru}^{n+}(\text{CO})_x$.
- Carbonilos do tipo III (caracterizados pelas bandas $\text{AF}_2 - \text{BF}_1$) [32]. As mudanças concomitantes na intensidade das bandas AF durante a adsorção do CO e o decréscimo na razão de intensidade AF_1/AF_2 durante a dessorção em altas temperaturas indicam que a banda AF_2 não é devida somente a carbonilos do tipo II, mas também a outro tipo de carbonilo, onde o estado de oxidação do Ru nos carbonilos do tipo III é diferente dos carbonilos do tipo II.

Nos estudos reportados da adsorção do CO sobre os catalisadores de Ru/SiO₂, uma variedade de espécies de carbonilos de Ru têm sido identificadas. A formação desta variedade de espécies de carbonilos tem sido proposta na literatura em função:

- do tipo de suporte,
- da dispersão metálica;
- das condições de redução;
- das mudanças nas propriedades eletrônicas do metal;
- da geometria dos sítios metálicos presente na superfície dos catalisadores;
- do sal precursor utilizado na preparação dos catalisadores.

A literatura reporta um número reduzido de trabalhos sobre o estudo da adsorção do CO sobre catalisadores de metais do grupo VIII promovidos com Sn. Para catalisadores de Pt-Sn, os resultados obtidos pela Espectroscopia no infravermelho da adsorção do CO sobre Pt-Sn mostraram um deslocamento da banda do CO adsorvido para a região de menor número de onda em relação aos catalisadores de Pt. Os autores atribuíram este deslocamento ao efeito geométrico causado pela presença do Sn na superfície da Pt.

Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é baseada no efeito Mössbauer, que foi descoberto em 1957 por Rudolf L. Mössbauer. O efeito Mössbauer consiste na emissão e absorção ressonante de raios γ , sem recuo. As diferenças de energia entre a emissão e a absorção, provocadas pelo recuo dos núcleos da fonte e do absorvente, são compensadas pelo efeito Doppler, que é produzido movimentando-se a fonte e mantendo-se a amostra em repouso, ou vice-versa. A condição a qual deve ser satisfeita na ordem de se observar o efeito Mössbauer é que necessariamente o núcleo no estado excitado presente na fonte emita radiação γ (fótons γ).

A Espectroscopia Mössbauer é uma das técnicas que é relativamente pouco utilizada na caracterização de catalisadores. A técnica é limitada aos elementos que exibem o efeito Mössbauer, dentre os quais podem ser citados o ferro, estanho, irídio, rutênio, platina, cobalto. Sendo a Espectroscopia Mössbauer uma técnica de análise nuclear, ela permite a análise dos níveis de energia do núcleo com extrema exatidão e fornece dados sobre o estado de oxidação do átomo, sobre o campo elétrico dos elétrons sobre o núcleo e sobre o ambiente químico do átomo.

Na Espectroscopia Mössbauer por transmissão, os raios γ emitidos pela fonte atravessam a amostra em direção ao detector. Uma pequena velocidade aplicada à amostra ou a fonte altera a energia dos raios γ , assim os espectros Mössbauer são adquiridos como função da velocidade de contagem versus velocidade, energia, $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Utilizando-se a Espectroscopia Mössbauer, pode-se medir com extrema exatidão a separação dos níveis de energia do núcleo e a perturbação no núcleo causada pelos elétrons vizinhos, campo cristalino e campo magnético de outros átomos. Cada uma destas interações é causada por um parâmetro nuclear e um parâmetro magnético.

A primeira interação nuclear hiperfina é chamada de interação elétrica monopolar, resultando no parâmetro medido chamado de deslocamento isomérico, *isomer shift* (IS). O deslocamento isomérico é freqüentemente obtido a partir da posição da linha no espectro, como resultado da diferença da

densidade eletrônica do núcleo do átomo Mössbauer na amostra, quando comparado ao átomo Mössbauer na fonte. Quando o deslocamento isomérico de um átomo estudado é comparado a outro usando a mesma fonte, a diferença no deslocamento isomérico representa uma diferença na densidade eletrônica dos elétrons s ao núcleo. O deslocamento isomérico, portanto, é a medida da densidade eletrônica dos elétrons s ao núcleo.

Através do deslocamento isomérico, o efeito Mössbauer estuda as mudanças no estado de oxidação, covalência, número de coordenação e tipos de ligantes no átomo Mössbauer.

A segunda interação nuclear hiperfina é chamada de desdobramento quadrupolar, *quadrupole splitting* (ΔE). O desdobramento quadrupolar é causado pela interação do momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente de campo elétrico da radiação. A origem do gradiente do campo elétrico pode ser de duas formas: pode ser causado pela distribuição eletrônica assimétrica nas camadas semipreenchidas do átomo e pela carga dos íons vizinhos ao átomo Mössbauer.

A Espectroscopia Mössbauer tem sido aplicada na investigação de catalisadores para:

- identificação de fases;
- determinação de estados de oxidação;
- obter informações estruturais;
- determinação do tamanho de partícula.