

4 - Resultados e Discussões

4.1 – Caracterização dos suportes e seus respectivos catalisadores.

4.1.1 – Composição Química

4.1.1.1 – Zeólita Beta

O percentual de rutênio obtido por troca iônica para o catalisador RuBaCsBeta apresentou valor correspondente ao esperado (valor teórico). A introdução do bário, também por troca iônica, provocou uma redução significativa no percentual do céσιο anteriormente introduzido, indicando que o bário foi trocado preferencialmente com o céσιο. A troca iônica realizada para obter a forma básica CsBeta da zeólita não foi total, restando ainda prótons de H^+ nas amostras. Tanto para os suportes quanto para o catalisador, foram calculadas as fórmulas de cela unitária, a partir dos resultados de absorção atômica (tabela 14), que são apresentadas na tabela 15.

Tabela 14: Composição percentual mássica obtida por absorção atômica dos suportes e do catalisador de rutênio, preparado por troca iônica, suportado na zeólita BaCsHBeta.

Am N°	Produto	%Al	%Si	%Na/K	%Ba	%Cs	%Ru
22	HBeta	1,1	32	≈2ppm	-	-	-
23	CsBeta ⁽¹⁾	2,3	26	≈2ppm	-	9,9	-
24	BaCsBeta ⁽²⁾	1,1	33	≈2ppm	3,3	3,3	-
25	RuBaCsBeta ⁽³⁾	2,7	33	≈2ppm	1,4	2,8	3,3

⁽¹⁾ Troca Iônica/ CsNO₃ – 5 troca

⁽²⁾ Calcinação: 450⁰C e Troca Iônica / Ba(NO₃)₂ – 2 troca

⁽³⁾ Troca Iônica – Ru(NH₃)₆Cl₃

Tabela 15: Fórmula das celas unitárias dos suportes e catalisador de rutênio preparados por troca iônica, suportados na zeólita HBeta.

Suporte e Catalisador	Fórmula da cela unitária
HBeta ⁽¹⁾	H ₄ [Al ₄ Si ₆₀ O ₁₂₈]
CsBeta	H _{0,5} Cs _{3,5} [Al ₄ Si ₆₀ O ₁₂₈]
BaCsBeta	Ba _{1,5} Cs _{1,5} [Al ₄ Si ₆₀ O ₁₂₈]
RuBaCsBeta	Ru _{1,5} Ba _{0,5} Cs _{1,0} [Al ₄ Si ₆₀ O ₁₂₈]

(1) S.A.R. :12,5

4.1.1.2 – Zeólita KL

Na tabela 16 são apresentados os percentuais dos elementos constituintes dos suportes e catalisadores de rutênio na zeólita KL. Os teores de rutênio alcançados, tanto por troca iônica quanto por impregnação, ficaram próximo ao valor pretendido (3%), mostrando que ambas as técnicas de introdução utilizadas para o metal possuem boa reprodutibilidade. Somente a amostra RuBaCsKL, preparada por impregnação, apresentou um teor um pouco abaixo do pretendido. As fórmulas de células unitárias obtidas, a partir dos resultados de análise química da tabela 16, são apresentados na tabela 17.

Verifica-se que a troca dos íons K⁺/Na⁺ com o cézio não foi elevada chegando a um valor em torno de 30%. Isso era esperado já que é muito difícil fixar os íons Cs⁺ na estrutura de uma zeólita [91]. Ao introduzir-se o bário na KL, este trocou preferencialmente com o cézio, ficando a amostra com teores aproximados dos dois cátions promotores. O rutênio ao entrar no suporte BaCsKL trocou com os íons Cs⁺ e Ba²⁺ indistintamente. Já quando o bário entrou no catalisador RuCsKL verificou-se que a troca do Ba²⁺ ocorre preferencialmente com o Cs⁺ e não com o Ru²⁺, o que faz supor que o rutênio não estaria nos sítios D da zeólita KL, localizados nos grandes canais e de fácil troca.

Tabela 16: Composição percentual mássica obtida por absorção atômica dos suportes e dos catalisadores de rutênio preparados por troca iônica e impregnação, suportados na zeólita KL.

Am N°	Produto	%Al	%Si	%Na/K	%Cs	%Ba	%Ru
11	KL	8,5	23,3	13,3	-	-	-
12	CsKL ⁽¹⁾	8,6	24,7	9,4	12,7	-	-
15	BaCsKL ⁽²⁾	8,5	24,3	7,2	7,6	6,4	-
19	RuKL	8,6	23	9,4	-	-	3,0
13	RuCsKL ⁽³⁾	8,2	25	6,2	9,8	-	3,3
16	RuBaCsKL ⁽³⁾	8,4	26	6,0	6,0	4,0	3,3
17	BaRuCsKL ⁽²⁾	8,1	25	4,4	4,3	5,8	3,3
18	RuBaCsKL ⁽⁴⁾	8,4	25	3,0	5,7	5,3	2,4

(1) Troca Iônica / CsNO₃ – 5 trocas

(2) Troca Iônica / Ba(NO₃)₂ – 2 trocas

(3) Troca Iônica – Ru(NH₃)₆Cl₂

(4) IMP. – Ru₃(CO)₁₂

Tabela 17: Fórmula das celas unitárias dos suportes e dos catalisadores de rutênio preparados por troca iônica e impregnação, suportados na zeólita KL.

Suportes e Catalisadores	Fórmula da cela unitária
KL	K ₁₀ [Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂]
CsKL	K _{7,2} Cs _{2,9} [Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂]
BaCsKL	K _{5,6} Ba _{1,4} Cs _{1,7} [Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂]
RuKL	K _{7,6} Ru _{1,0} [Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂]
RuCsKL	K _{4,8} Cs _{2,2} Ru _{1,0} [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]
RuBaCsKL ⁽¹⁾	K _{4,4} Cs _{1,3} Ba _{0,8} Ru _{1,0} [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]
BaRuCsKL	K _{3,4} Cs _{1,0} Ba _{1,3} Ru _{1,0} [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]

(1) troca iônica

4.1.1.3 – Hidrotalcita

A tabela 18 apresenta os valores percentuais mássicos obtidos para a hidrotalcita pura, na forma BaHT e para os catalisadores RuBaHT e BaRuHT. Os resultados mostram que a razão Mg/Al encontrada foi praticamente a mesma das condições de síntese. A relevância de encontrar a razão Mg/AL muito próximo do esperado está no fato de que as condições e o método utilizado no preparo do suporte hidrotalcita foram adequados. Já o percentual de rutênio encontrado nos catalisadores foi menor que o esperado para a introdução pela técnica de troca iônica indicando que, a metodologia não permitiu atingir um teor acima de 1,5%. O Ru^{2+} ao entrar na amostra BaHTc substituiu quase totalmente os íons Ba^{2+} antes introduzidos, mostrando que a hidrotalcita parece ter baixa capacidade de troca iônica e que todos os íons Ba^{2+} foram facilmente trocáveis pelo Ru^{2+} . Quando os íons Ru^{2+} foram introduzidos primeiro, na amostra RuHTc, os íons Ba^{2+} entraram em pouca quantidade pela troca com o Ru^{2+} , restando ainda 1% de rutênio, indicando que os íons Ru^{2+} devem ficar em posições mais difíceis de troca na estrutura da hidrotalcita.

Tabela 18: Composição percentual mássica obtida por absorção atômica para os suportes e os catalisadores de rutênio suportados na hidrotalcita preparados por troca iônica.

Am N°	Produto	%Mg	%Al	%Ba	%Ru ^(a)	Mg/Al (atômico)	$X^{+3}/(X^{+2}+X^{+3})$
01	HTc	31	12	-	-	2,9	0,26
02	BaHTc ⁽¹⁾	22	8,9	1,5	-	2,8	0,26
05	RuBaHTc ⁽²⁾	22	8,8	-	1,5	2,8	0,26
07	BaRuHTc ⁽¹⁾	22	8,8	0,52	1,0	2,8	0,26

⁽¹⁾ Troca Iônica / $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – 2 trocas

⁽²⁾ Troca Iônica – $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

4. 1. 2 - Análise termo-gravimétrica – TGA

4.1.2.1 - Zeólita Beta

As variações mássicas ocorridas durante a decomposição térmica dos suportes HBeta, CsBeta, BaCsBeta e do catalisador RuBaCsBeta são mostradas nas figuras de 31 a 34. Para o suporte HBeta a perda de peso total foi cerca de 18% com três regiões distintas de perda de massa. Segundo Kanazirev e Price [32], a faixa de temperatura de 30°C a 180°C corresponderia à perda de água referente aos teores de umidade adsorvida e água de cristalização do suporte. Acima de 180°C, ocorreriam a decomposição do hidróxido de tetraetilamônio (TEA-OH) ocluso nos poros, resultantes do direcionador orgânico usado na síntese do suporte, e dos cátions de compensação tetraetilamônio (TEA+) presos à estrutura da zeólita. A saída de TEA-OH ocluso, que ocorreu na faixa de 180°C a 400°C, corresponde a um percentual levemente maior que a decomposição dos íons TEA+ que funcionam como cátions de compensação. A perda relativa, a temperaturas superiores a 400°C, foi mais acentuada para o suporte HBeta, mostrando que ainda poderia ter restado um pouco do direcionador apesar do tratamento de calcinação utilizado inicialmente para a remoção do direcionador da zeólita HBeta.

Os suportes CsBeta, BaCsBeta e o catalisador RuBaCsBeta apresentaram os percentuais de perda de peso total menores em relação a HBeta, correspondendo a 12.5%, 14.4% e 15%, respectivamente, provavelmente devido às diversas etapas de calcinação a que foram submetidos por conta da introdução dos cátions promotores céσιο (Cs) e bário (Ba) e do metal rutênio (Ru). A perda de peso referente à umidade adsorvida e a água de cristalização ficou na faixa de 11% para estas amostras contra aproximadamente 13% do suporte HBeta. De forma geral, os termogramas do suporte com os cátions promotores e com o metal rutênio mostraram certa similaridade. Eles apresentaram uma pequena perda de peso na faixa de 200°C para os suportes CsBeta e BaCsBeta, e a 400°C para o catalisador RuBaCsBeta. Estas perdas poderiam ser atribuídas à decomposição dos precursores dos sais utilizados na introdução do céσιο, do bário e do rutênio, respectivamente,

que estariam presos à rede cristalina do suporte. Os valores de perda de peso total foram utilizados nos cálculos para a obtenção da composição química dos suportes e do catalisador em base seca.

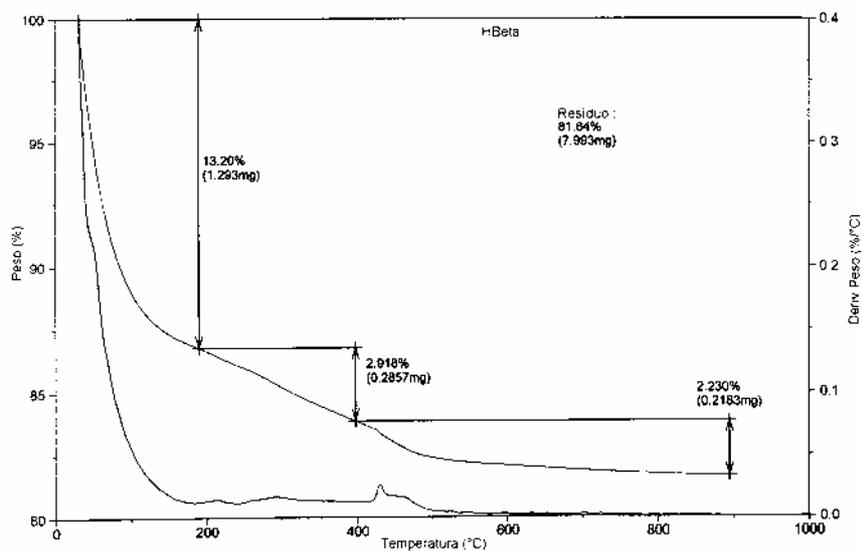


Figura 31: Perfil de TGA do suporte zeolítico HBeta.

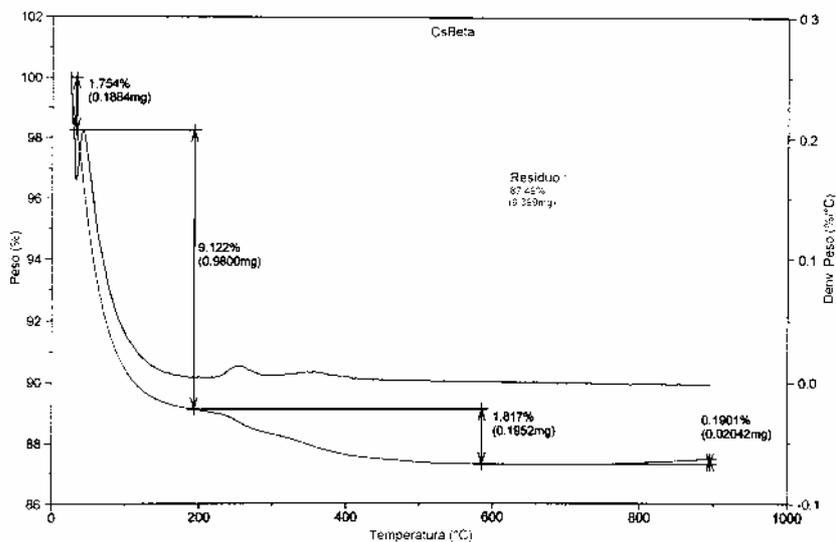


Figura 32: Perfil de TGA do suporte zeolítico HBeta na forma CsBeta.

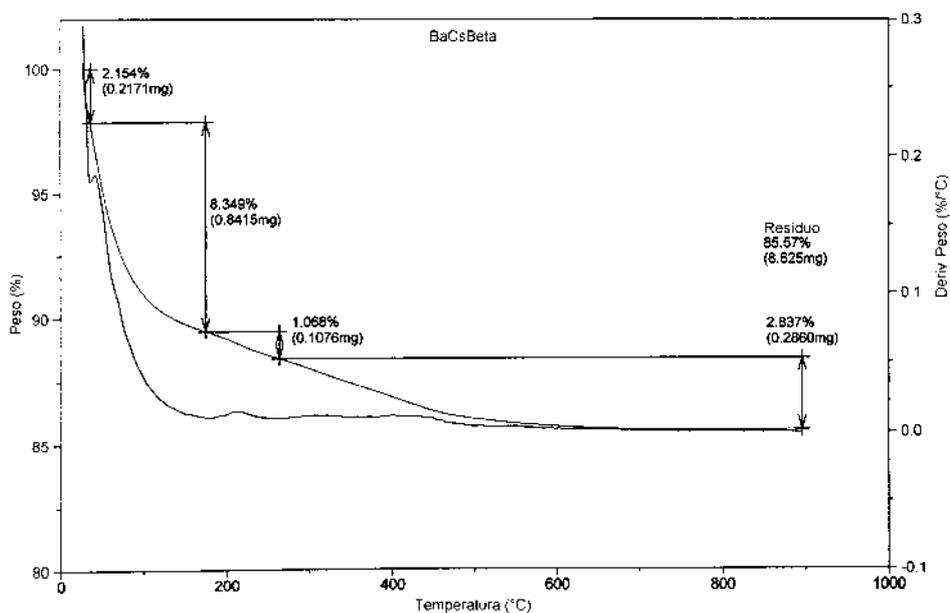


Figura 33: Perfil de TGA do suporte zeolítico HBeta na forma BaCsBeta.

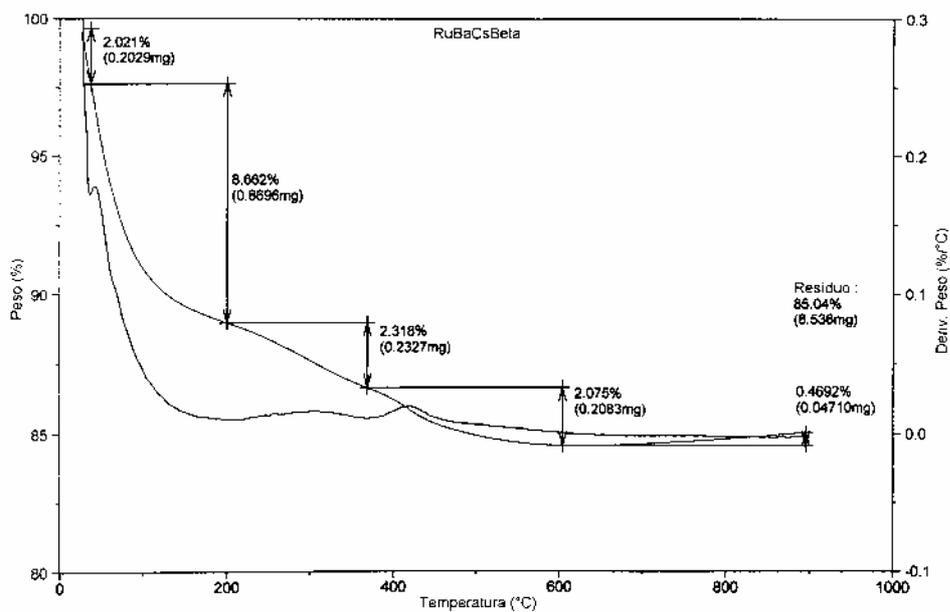


Figura 34: Perfil de TGA do catalisador RuBaCsBeta.

4.1.2.2 – Zeólita KL

Os resultados das análises termogravimétricas dos suportes e catalisadores preparados a partir da zeólita KL podem ser vistos nas figuras 35 a 42. Os suportes apresentaram uma perda de peso entre 10 e 12%, numa faixa de temperatura de 25°C a 230°C, relativa ao teor de umidade adsorvida e a água de cristalização do suporte. Os termogramas dos suportes CsKL e BaCsKL (figuras 36 e 37) mostraram-se similares ao termograma da KL pura (figura 39), pois ambos sofreram tratamento térmico prévio para a eliminação dos precursores (nitratos) e fixação dos cátions ao suporte KL. Para todos os catalisadores de rutênio, a perda de massa total ficou na faixa de 11 a 13%. O catalisador RuKL (figura 38), além da perda de água (adsorvida e de cristalização), na faixa de temperatura de 25°C a 200°C, apresentou outra, de aproximadamente 2%, na faixa de temperatura de 200°C a 400°C, que acredita-se ser proveniente da decomposição do precursor ($(\text{NH}_3)\text{Cl}_2^-$) utilizado para a introdução do metal rutênio. O mesmo pode ser observado para o catalisador RuCsKL (figura 39). Para os catalisadores BaRuCsKL e RuBaCsKL (T.I.) (figuras 40 e 41), também não foi observado nenhum tipo de alteração significativa. Os percentuais de perda de massa e as respectivas temperaturas foram similares aos demais catalisadores e o perfil dos termogramas apresentaram variações muito pequenas. Já para o catalisador RuBaCsKL (IMP) em que o rutênio, na forma $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, foi introduzido por impregnação, o perfil do termograma não apresentou picos na região de temperatura de 200°C a 400°C. Este fato, muito provavelmente, está relacionado com o tratamento sob vácuo a 350°C, por duas horas a que o catalisador foi submetido, que promoveu a decomposição total do precursor carbonil, que ocorre em baixa temperatura, durante a sua preparação.

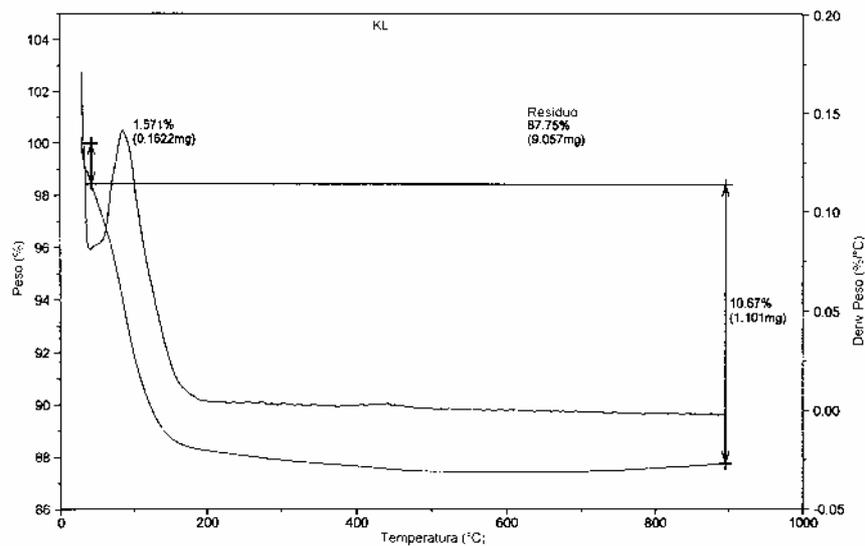


Figura 35: Perfil de TGA do suporte zeolítico KL.

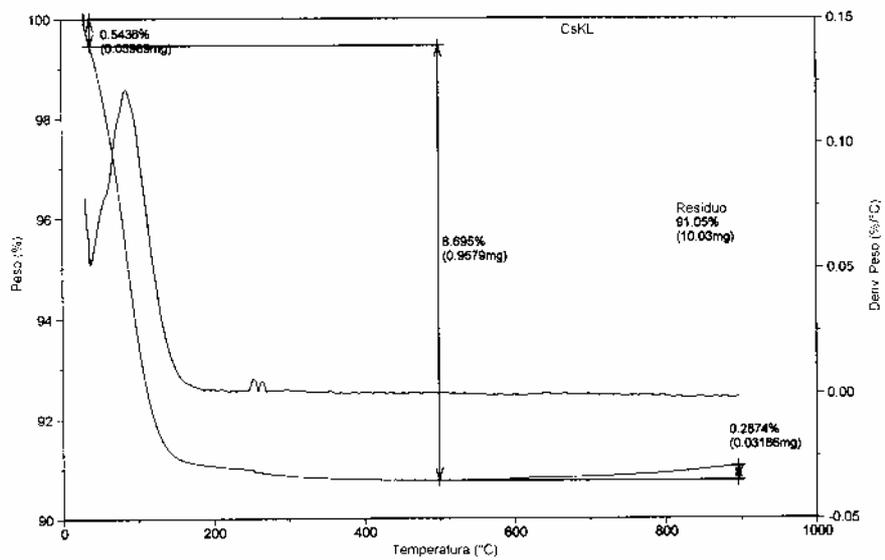


Figura 36: Perfil de TGA do suporte zeolítico KL na forma CsKL.

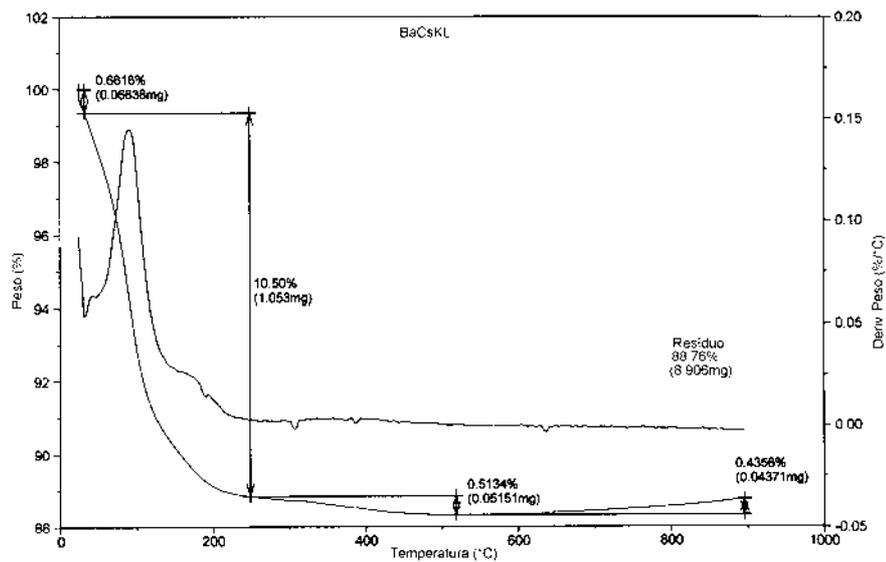


Figura 37: Perfil de TGA do suporte zeolítico KL na forma BaCsKL.

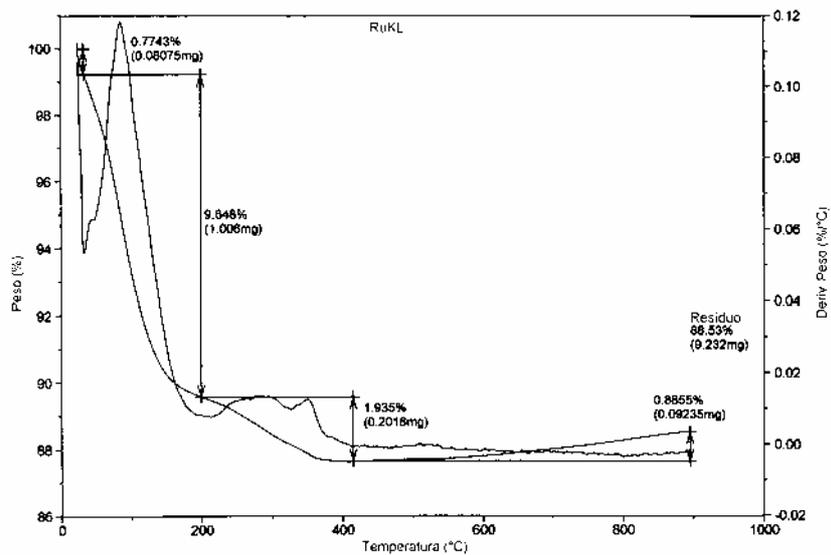


Figura 38: Perfil de TGA do catalisador RuKL.

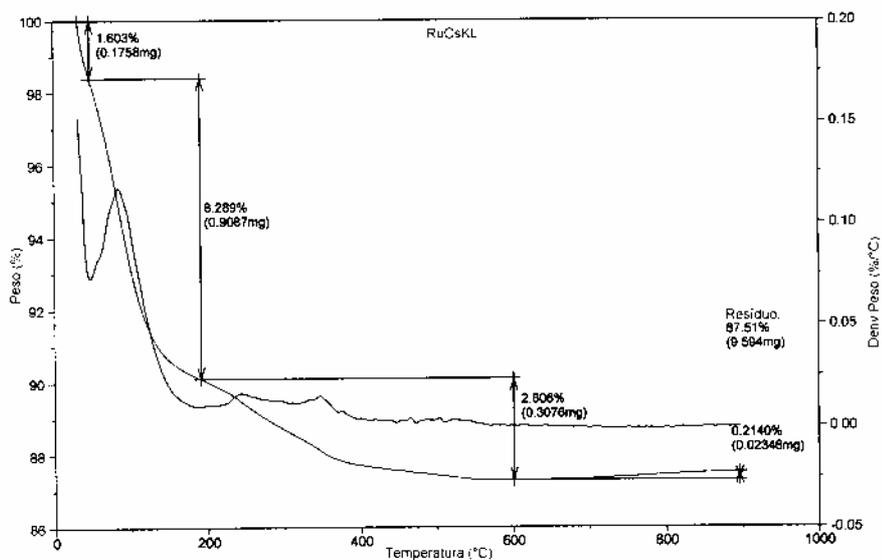


Figura 39: Perfil de TGA do catalisador RuCsKL.

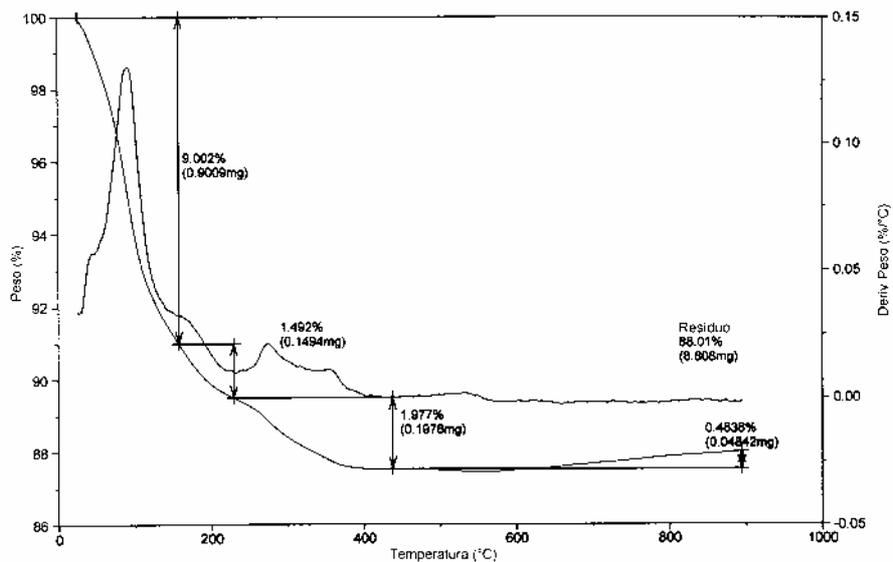


Figura 40: Perfil de TGA do catalisador BaRuCsKL.

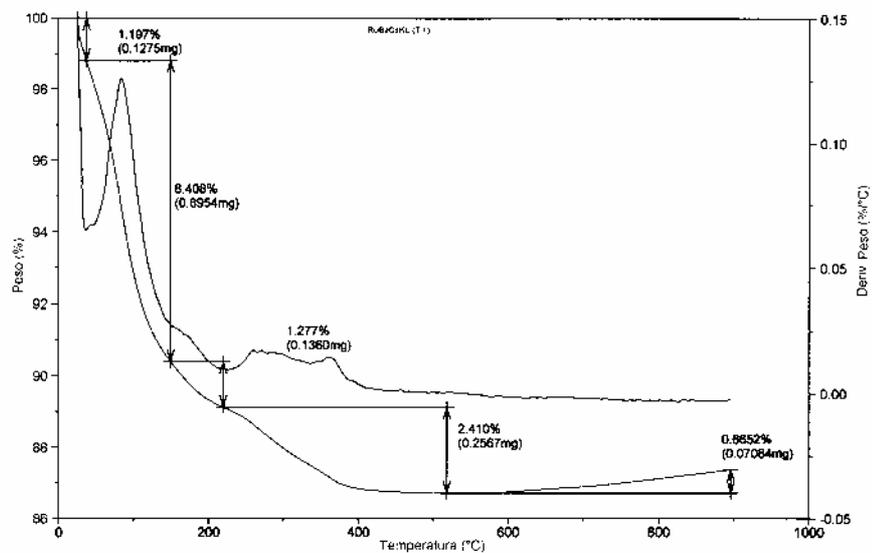


Figura 41: Perfil de TGA do catalisador RuBaCsKL (T.I.).

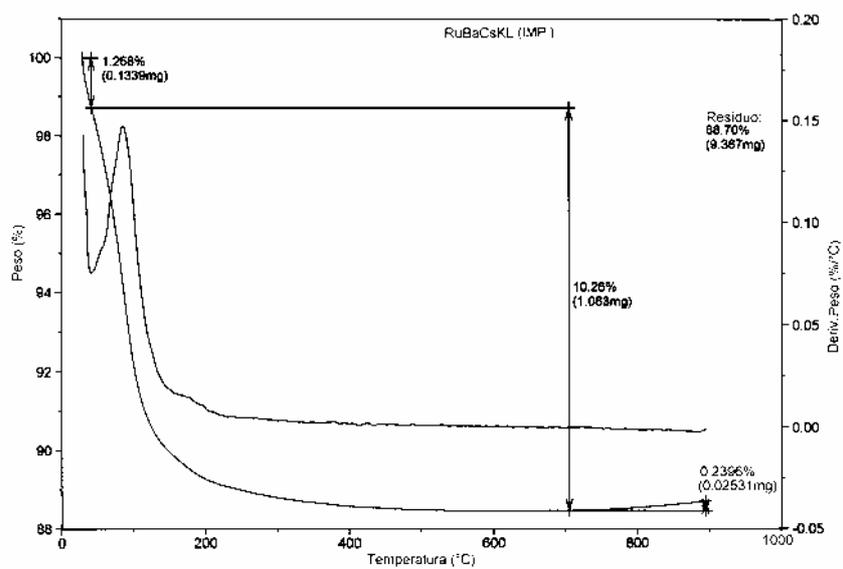


Figura 42: Perfil de TGA do catalisador RuBaCsKL (IMP).

4.1.2.3 – Hidrotalcita

Os perfis das análises termogravimétricas da hidrotalcita pura e na forma BaHT e dos catalisadores de rutênio suportados são apresentados nas figuras 43 a 46. Perdas de peso iniciais na faixa de temperatura de 25°C até aproximadamente 200°C foram observadas para todas as amostras e identificadas, em acordo com alguns autores [30 e 38], como perda de água dessorvida dos espaços entre as camadas da estrutura da hidrotalcita, na faixa de 10 a 16%. As perdas de peso na faixa de 200°C a 500°C, para a hidrotalcita pura, e de 200°C a 400°C para o suporte BaHT e os catalisadores RuBaHT e BaRuHT foram atribuídas, segundo Tichit et al [70], às simultâneas desidroxilação e descarbonatação sofridas pela rede do material. Segundo os autores, a temperatura de calcinação ótima para a completa descarbonatação deste tipo de argila aniônica deveria ser superior a 800°C, levando à obtenção de fases $MgAl_2O_4$ e MgO bem puras. Neste trabalho, utilizou-se a temperatura de 500°C durante a calcinação do suporte, para evitar uma possível perda de área de superfície por sinterização. Assim é possível que ainda tivesse cristais de hidrotalcita misturados com os dois óxidos mistos de magnésio e alumínio. Baseado nestes fatos, pode-se interpretar as perdas próximas a temperatura de 600°C, encontradas nos suportes HT pura e na forma BaHT, como provenientes da decomposição de carbonatos residuais, nas suas diferentes formas, presentes nas regiões mais internas destes materiais. Nos termogramas dos catalisadores RuBaHT (figura 45) e BaRuHT (figura 46) verificaram-se a diminuição acentuada do pico relativo à perda de água, que neste caso, seria aquela reintroduzida nas amostras pelas soluções aquosas contendo os sais de rutênio e o sal de bário usado para obter os catalisadores RuBaHT e BaRuHT.

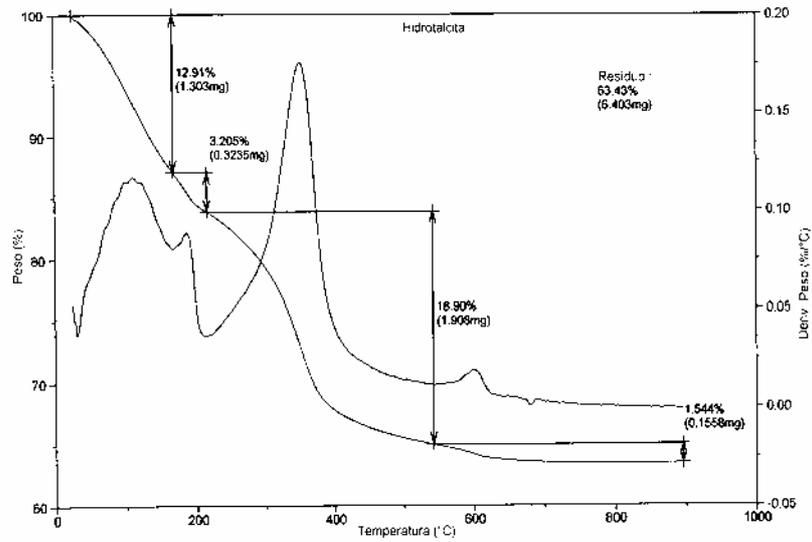


Figura 43: Perfil de TGA do suporte Hidrotalcita.

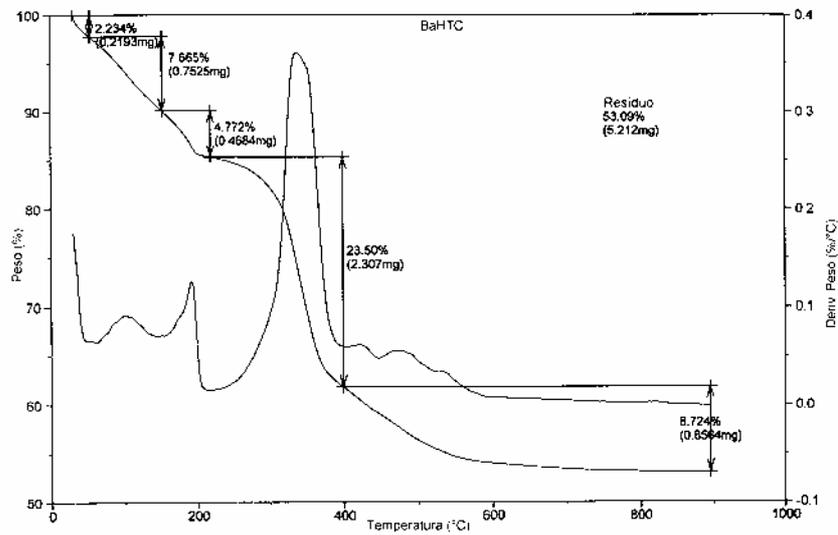


Figura 44: Perfil de TGA do suporte BaHT.

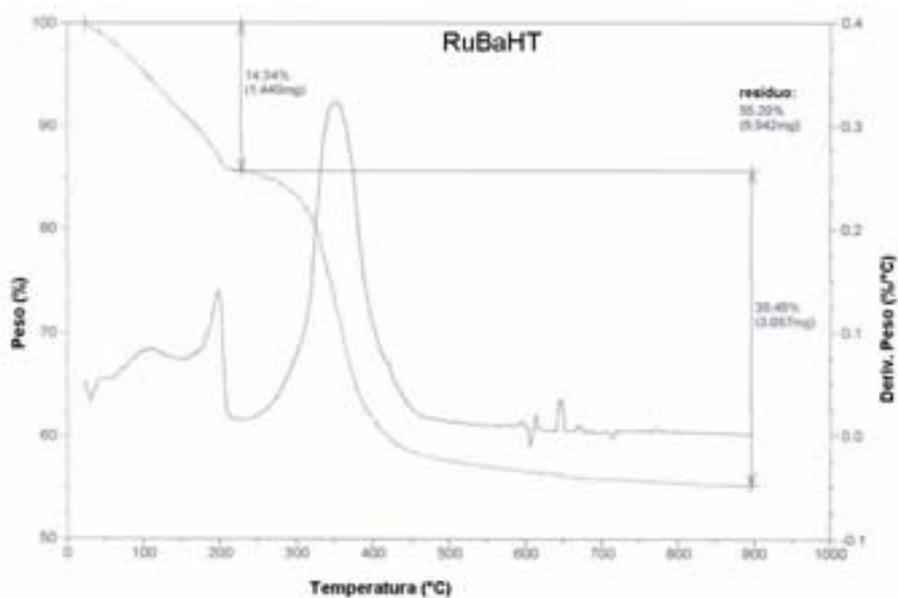


Figura 45: Perfil de TGA do catalisador RuBaHT.

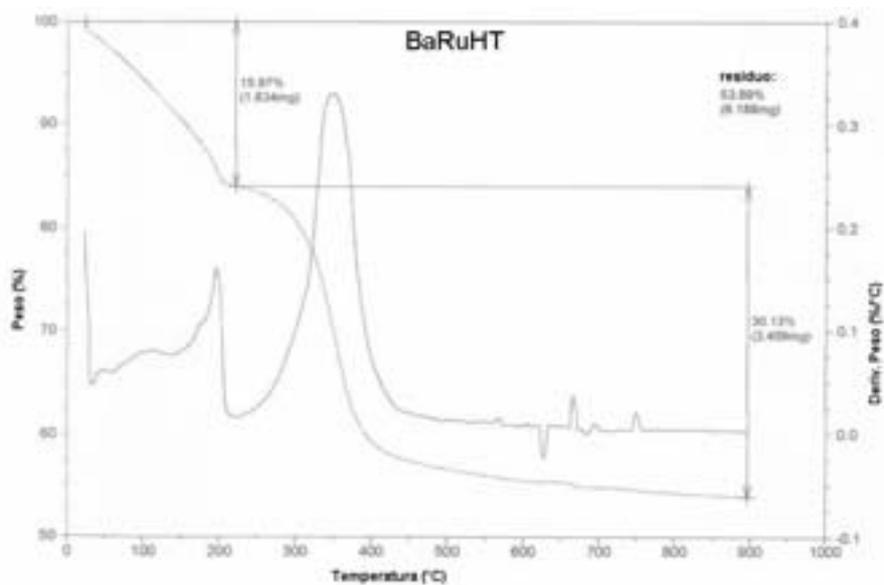


Figura 46: Perfil de TGA do catalisador BaRuHT.

4.1.3 – Difração de Raios-X (DRX)

4.1.3.1 – Zeólita Beta

As análises de difração de raios-X evidenciaram algumas modificações na intensidade relativa de alguns picos, mas as amostras apresentaram-se cristalinas conforme pode ser visto na figura 47. Pode-se observar que o difratograma do suporte de partida HBeta apresentou picos nas regiões características da zeólita Beta, semelhantemente aos difratogramas obtidos por diversos autores [71 e 32].

O difratograma obtido para o suporte CsHBeta mostrou que, após a troca iônica com os íons Cs^+ , não se observou a formação de novos picos, porém, houve uma alteração representativa na intensidade dos picos indicando, segundo Higgins et al [30], que pode ter ocorrido um aumento nos defeitos estruturais da zeólita sem alterar significativamente a sua cristalinidade. Com a introdução do bário, também por troca iônica, para formar o suporte BaCsHBeta, as intensidades dos picos foram mantidas, porém verificou-se a formação de novos picos que estariam relacionados aos óxidos de bário. Quando o metal rutênio foi trocado com o céσιο e o bário, estes novos picos desaparecem, voltando o difratograma à forma inicial de quando o céσιο estava presente. Tal fato mostrou que, quando os outros metais foram introduzidos após o céσιο já estar no suporte HBeta, a cristalinidade praticamente não foi mais afetada, além do quanto já havia sido reduzida pela introdução do céσιο. O desaparecimento dos picos referentes aos óxidos de bário se deve ao fato de o teor de bário ter diminuído após a troca com rutênio. Os difratogramas com as respectivas distâncias interplanares, tanto para o suporte como para os catalisadores encontram-se no apêndice.

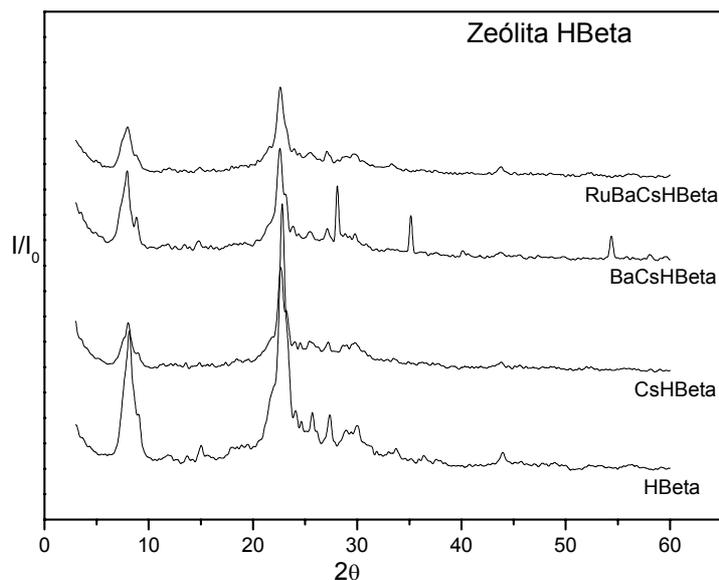


Figura 47: Difratoograma de raios-X dos suportes HBeta, CsBeta, BaCsBeta e do catalisador RuBaCsBeta (3,3%).

4.1.3.2 – Zeólita KL

As figuras 48 a 52 apresentam os difratogramas de raios-X dos suportes e dos catalisadores da zeólita KL. Os difratogramas com as distâncias interplanares encontram-se no apêndice. O difratograma da zeólita KL é característico do material, conforme verificado na literatura [72 e 73]. Não foi possível identificar picos referentes à introdução dos cátions promotores bem como do metal rutênio, nos difratogramas apresentados, pois as faixas de ângulo em que estes metais aparecem coincide com a faixa do suporte. A introdução dos cátions promotores e do metal rutênio causou algumas pequenas modificações na intensidade relativa de alguns picos, mas de um modo geral, as amostras mantiveram as características da zeólita KL, não perdendo de forma significativa a sua cristalinidade. A introdução do céσιο no suporte comercial KL levou à diminuição da intensidade dos picos do difratograma (figura 48), principalmente daquele de maior intensidade, em torno de 2θ igual a 6, indicando que houve uma redução da cristalinidade. Com a introdução do bário (figura 48), a queda da intensidade dos picos foi ainda mais

intensificada, confirmando alguma perda da cristalinidade em relação ao suporte de partida.

A introdução do metal rutênio, por troca iônica, diretamente no suporte KL (figura 49) praticamente não afetou a cristalinidade da zeólita KL de partida. Como no caso da zeólita HBeta, a introdução do metal, após o césio já estar no suporte KL (figura 50), não afeta mais a cristalinidade, além do quanto já havia sido reduzida pela introdução do césio.

Para os catalisadores RuBaCsKL e BaRuCsKL (figura 51), ambos preparados por troca iônica, muito poucas diferenças também podem ser observadas nos difratogramas, indicando que a ordem de entrada do bário e rutênio não afetou a cristalinidade da zeólita KL. Porém, para o caso do catalisador RuBaCsKL preparado por impregnação (figura 52), verificou-se uma pequena redução na intensidade dos picos quando comparado ao catalisador similar preparado por troca iônica, evidenciando uma diminuição da cristalinidade. Este fato era esperado, já que na troca iônica ocorreu a substituição de cátions na estrutura enquanto que na impregnação deve ter ocorrido algum bloqueio dos canais/cavidades da zeólita, afetando assim a sua cristalinidade.

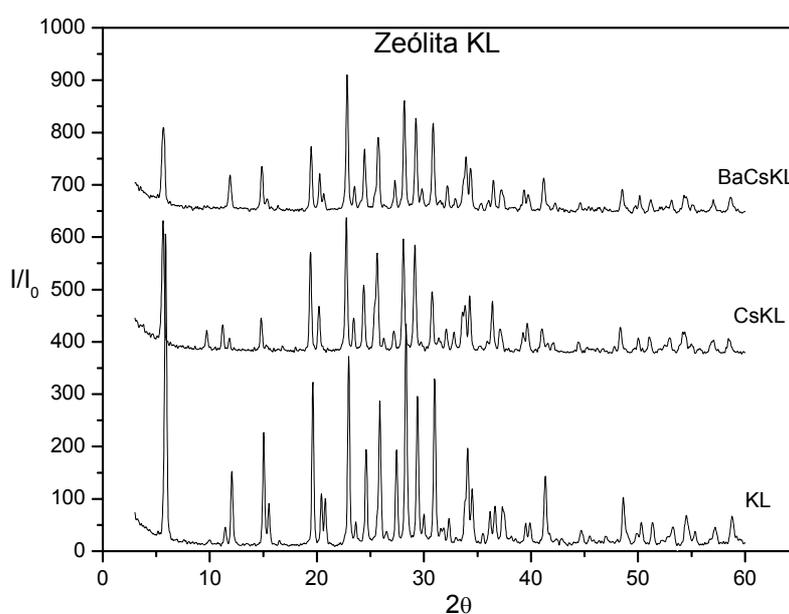


Figura 48: Difratograma de raios-X dos suportes KL, CsKL e BaCsKL .

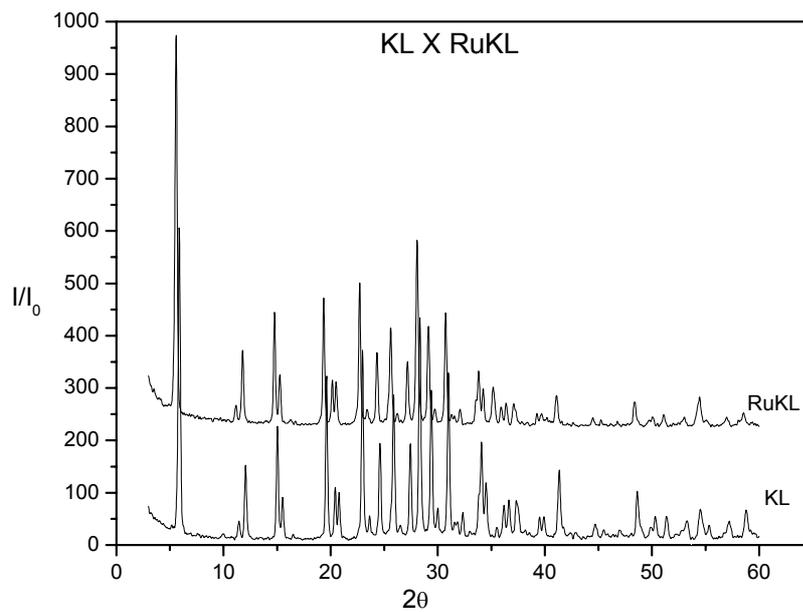


Figura 49: Difratoograma de raios-X do suporte KL e do catalisador RuKL.

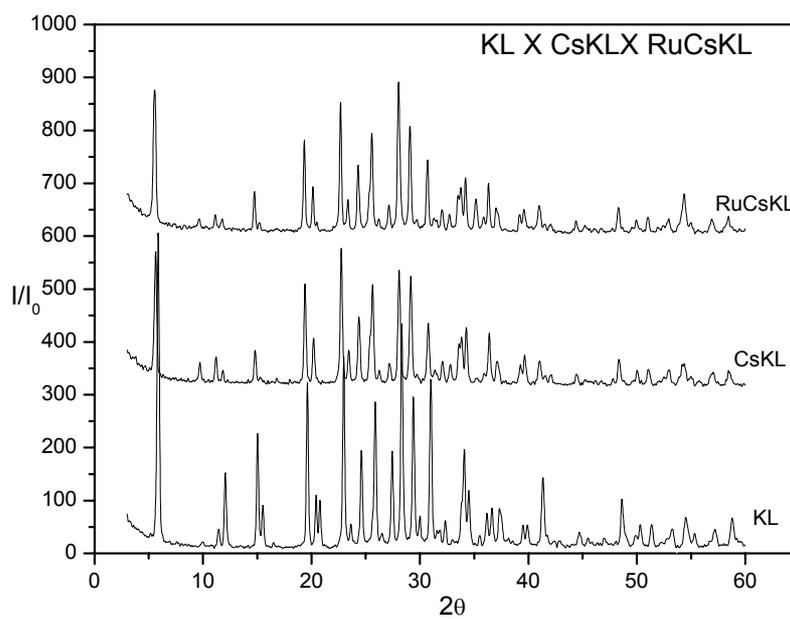


Figura 50: Difratoograma de raios-X dos suportes KL e CsKL e do catalisador RuCsKL.

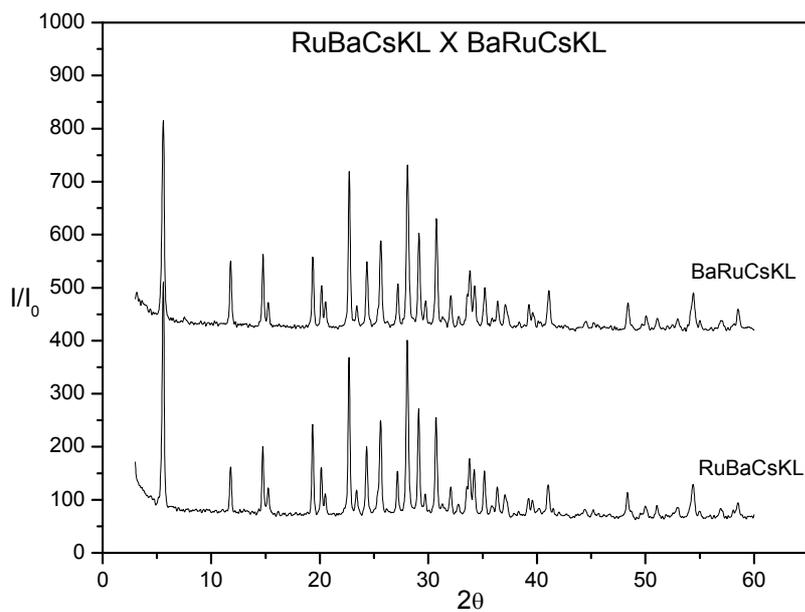


Figura 51: Difratoograma de raios-X dos catalisadores RuBaCsKL e BaRuCsKL.

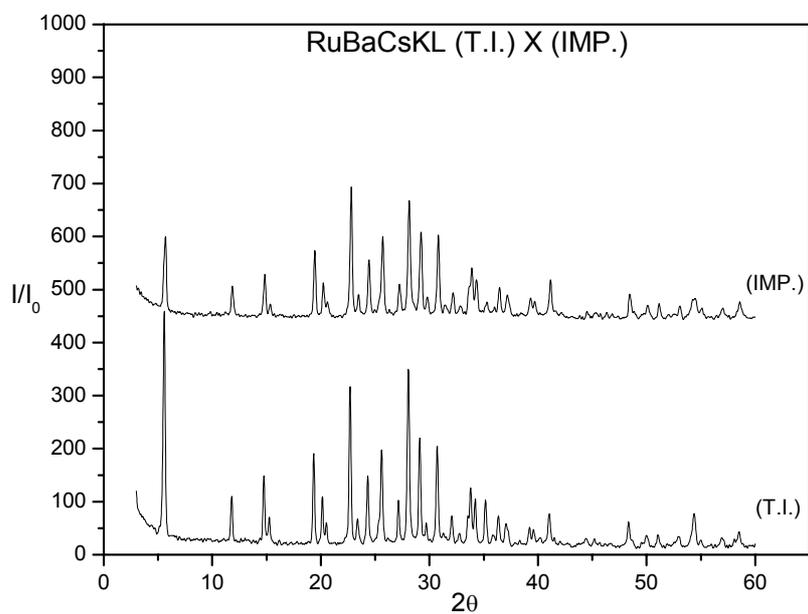


Figura 52: Difratoograma de raios-X dos catalisadores RuBaCsKL (T.I.) e RuBaCsKL (IMP.).

4.1.3.3 – Hidrotalcita

Os resultados de difração de raios-X, apresentados na figura 53, confirmaram que a hidrotalcita foi obtida com sucesso. As distâncias interplanares estão apresentadas no apêndice. Comparando os difratogramas com o padrão de difração da hidrotalcita, que tem as suas posições 2θ assinaladas na figura 53, pode-se observar que o suporte hidrotalcita apresentou uma razoável correspondência com o padrão. Porém, em decorrência da largura dos picos obtidos nos difratogramas, percebe-se que o tamanho dos cristais foi menor em relação aos encontrados na literatura [74 e75]. Com a introdução do bário, por troca iônica, observou-se, no suporte BaHT, uma acentuada diminuição na intensidade dos picos, que poderia significar uma mudança na estrutura, e um aumento na largura dos mesmos, mostrando ainda mais uma diminuição no tamanho dos cristais. Por estes fatos, pode-se afirmar que a introdução do bário causou uma desordem na estrutura do suporte hidrotalcita. Após a introdução do rutênio, para obter o catalisador RuBaHT, o difratograma apresentou picos adicionais que acredita-se serem atribuídos a alguma espécie de rutênio. No catalisador BaRuHT, onde a introdução do íon bário foi efetuada após a introdução do metal rutênio, observa-se que os picos correspondentes às espécies de rutênio diminuíram muito, pela troca do rutênio para a entrada do bário. Estes resultados estão de acordo com os valores de composição química, nos quais o catalisador BaRuHT apresentou um percentual de troca de 1,0%, menor que o percentual do catalisador RuBaHT, que foi de 1,5%.

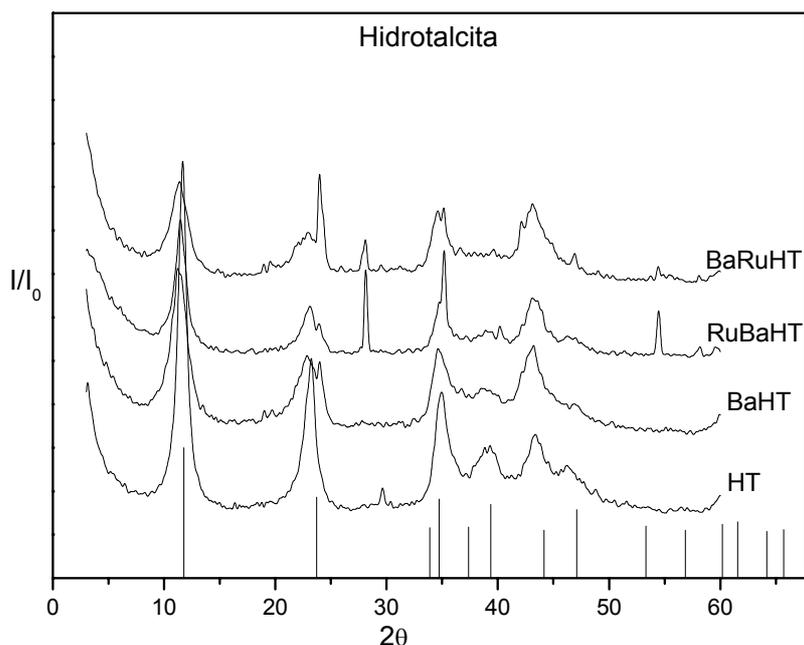


Figura 53: Difratoograma de raios-X dos suportes Hidrotalcita, BaHT e dos catalisadores RuBaHT (1,5%) e BaRuHT (1,0%).

4.1.4 – Propriedades Texturais

4.1.4.1 – Zeólita Beta

As propriedades texturais referentes ao suporte HBeta puro, modificado e ao catalisador RuBaCsBeta são mostradas na tabela 19. A introdução dos cátions promotores e do metal rutênio causou uma redução, de modo geral, tanto na área específica como no volume de poros. A introdução do céσιο para a formação do suporte CsHBeta, causou uma perda razoável (aproximadamente 18%) da área específica total, do volume e da área de microporos em relação ao suporte de partida. Os valores apresentados para o suporte BaCsHBeta mostram que, com a introdução do bário na CsHBeta, as propriedades praticamente se mantiveram na mesma faixa. Também, o metal rutênio não promoveu

maiores alterações nas propriedades texturais além das já observadas, apesar dos percentuais de bário e céσιο terem diminuído um pouco, após a introdução do rutênio, como mostram os resultados de absorção atômica (tabela 14).

Tabela 19: Resultados de área específica e volume de poros dos suportes e catalisador de rutênio suportado na zeólita HBeta promovida por Ba e Cs.

Amostra	Área de microporos m²/g	Área de mesoporos m²/g	Área específica total m²/g	Volume de microporos cm³/g
HBETA	382	216	598	0,18
CsBETA	313	176	489	0,14
BaCsBETA	325	170	495	0,15
RuBaCsBETA	314	170	484	0,14

Os valores encontrados para a zeólita HBeta são muito parecidos com aqueles encontrados na literatura [82] para uma amostra comercial da Tosh. Este fato permite dizer que a quantidade de direcionador que ainda poderia restar na amostra, de acordo com a análise termogravimétrica, seria muito pequena já que não ocorreu alteração nas propriedades texturais.

4.1.4.2 – Zeólita KL

Os valores de área específica total e volume de poros para os suportes e catalisadores utilizando a zeólita KL promovidos por Ba e Cs são mostrados na tabela 20. A introdução do céσιο, por troca iônica, para formar o suporte CsKL causou redução tanto na área específica quanto no volume de poros da zeólita KL de partida, diminuindo a área em função do maior tamanho do íon Cs⁺ (1,69 Å) em relação ao íon K⁺ (1,33Å) e do alto percentual de troca do K⁺ pelo Cs⁺. A introdução do bário, também por troca iônica, para formar o suporte BaCsKL restaurou parcialmente os

valores de área específica e volume de poros. Como pode ser verificado, pelos valores obtidos na composição química (tabela 16), o percentual de céσιο caiu em quase 50% e, devido ao menor tamanho do bário (1,34Å), a obstrução dos poros da zeólita foi diminuída na mesma proporção.

O catalisador RuKL apresentou uma pequena redução na área específica e no volume de poros quando comparado com a zeólita de partida. Na introdução do rutênio no suporte CsKL para formar o catalisador RuCsKL, a troca de Ru^{2+} se deu tanto com o céσιο quanto com o potássio, aumentando ligeiramente os valores das propriedades texturais. Este aumento, também, ocorreu quando o bário foi introduzido para formar o catalisador BaRuCsKL. Isto mostrou que, à medida que o teor de céσιο foi sendo reduzido pela troca com bário, ocorreu um desbloqueio dos poros, devido ao menor tamanho do bário e, conseqüentemente, um aumento na área específica total. A introdução do rutênio por troca iônica para obter o catalisador RuBaCsKL diminuiu em 10% os valores de área específica e volume de poros anteriormente encontrados para o suporte BaCsKL. Comparando os valores de área específica, volume e área de microporos dos catalisadores RuBaCsKL preparados por troca iônica e impregnação, nota-se que os valores apresentaram diferenças muito pequenas.

Tabela 20: Resultados de área específica e de volume de poros dos suportes e dos catalisadores de rutênio suportados na zeólita KL promovida por Ba e Cs.

Amostra	Área de microporos m^2/g	Área de mesoporos m^2/g	Área específica total m^2/g	Volume de microporos cm^3/g
KL	302	44	346	0,14
CsKL	224	37	261	0,10
BaCsKL	261	41	302	0,12
RuKL	282	43	326	0,13
RuCsKL	255	37	292	0,12
BaRuCsKL	272	46	318	0,13
RuBaCsKL ⁽¹⁾	236	40	276	0,11
RuBaCsKL ⁽²⁾	228	39	266	0,11

(1) Troca iônica

(2) Impregnação

4.1.4.3 – Hidrotalcita

As propriedades texturais dos suportes hidrotalcita, BaHT e dos catalisadores RuBaHT e BaRuHT são apresentados na tabela 21. Nota-se que, para a hidrotalcita de partida, a área específica originou-se de cristalitos muito pequenos e não da presença de microporos que praticamente não foram encontrados (volume inferior a $0,02\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$).

É possível verificar que a introdução do cátion promotor bário e do metal rutênio acarretaram modificações na estrutura do suporte de partida. A introdução do bário causou uma diminuição de âmbito geral nas propriedades texturais da hidrotalcita. A área de microporos sofreu uma redução de, aproximadamente, 30%, além de uma redução na área externa que é interpretada pela formação de partículas superficiais maiores. O volume de microporos também sofreu um decréscimo em torno de 30%, provavelmente, pelo entupimento provocado pela adição do componente promotor na hidrotalcita.

Assim como o bário, a introdução do rutênio também provocou redução nos valores obtidos nas análises das propriedades texturais. O catalisador BaRuHT apresentou valores de propriedades texturais bem similares à amostra RuBaHT, tendo apenas o volume e área de microporos ligeiramente menores.

Tabela 21: Resultados de área específica e volume de poros dos suportes e dos catalisadores de rutênio suportados na Hidrotalcita promovida por Ba.

Amostra	Área de microporos m^2/g	Área mesoporos m^2/g	Área específica total m^2/g	Volume de microporos cm^3/g
HTc	49	228	277	0,019
BaHTc	33	203	236	0,013
RuBaHTc 1.5%	36	163	199	0,015
BaRuHTc 1.0%	26	171	197	0,010

4.1.5 – Espectroscopia de Infravermelho (IR)

4.1.5.1 – Zeólita Beta

No espectro da região das hidroxilas para o suporte HBeta (figura 54) foram observadas três bandas atribuídas às: ligações do grupo hidroxila fortemente ácidas (3609cm^{-1}), aos grupos OH ligados ao alumínio fora da rede (3667cm^{-1}) e aos grupos OH terminais e externos (Si-OH) (3739cm^{-1}). De acordo com I. Kiricsi et al [76], a concentração de grupos OH terminais é determinada primariamente pelo tamanho dos cristais formados durante a síntese da zeólita Beta. Partículas menores requerem mais grupos OH para fechar as esferas de coordenação do silício na superfície externa. Segundo os autores, geralmente a síntese da zeólita Beta gera pequenos cristais e aglomerados apresentando banda intensa na região de 3745cm^{-1} devido aos grupos terminais OH que não são influenciados por tratamentos do tipo troca iônica ou adsorção de moléculas básicas tal como adsorção de piridina. Estas observações são concordantes com os resultados encontrados. A banda na região 3739cm^{-1} foi intensa, e apesar de diminuir de intensidade com a adsorção da piridina, ela não desapareceu. A banda 3609cm^{-1} referente às ligações dos grupos OH fortemente ácidas apareceu bem pequena, contrariando os resultados encontrados nas literaturas [71,76 e 77], onde normalmente são mais intensas. Pelos resultados encontrados na análise de composição química (tabela 13), a zeólita HBeta certamente estava na forma ácida, pois os valores percentuais de Na/K encontrados foram da ordem de ppm. O que pode ter ocorrido, foi algum problema durante o tratamento para a remoção do direcionador, que não permitiu sua total remoção de acordo com os resultados de TGA, apesar de o suporte ter sido calcinado por três horas a 550°C , sob fluxo de ar sintético de $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Outra possibilidade seria algum tipo de contaminação, proveniente de análises anteriores, na obtenção do espectro de infravermelho. A banda na região de 3667cm^{-1} está relacionada aos OH associados ao alumínio fora da rede. Como a zeólita Beta possui

moderada estabilidade térmica e hidrotérmica [78], em torno da temperatura de 420°C ocorreria a remoção de alumínio da posição estrutural, levando a uma maior instabilidade que seria representada pela presença e pelo formato da banda nesta região.

A adsorção de piridina foi utilizada para caracterizar as espécies ácidas do suporte de partida (HBeta) e o seu espectro é mostrado na figura 55. Foram observadas quatro bandas relativas a esta adsorção: 1446cm⁻¹, atribuída a piridina adsorvida aos cátions de compensação; 1455cm⁻¹ referente aos sítios ácidos de Lewis; 1490cm⁻¹ que é a combinação dos sítios ácidos de Bronsted e de Lewis e 1546cm⁻¹ que é a interação da piridina com os sítios ácidos de Bronsted. As duas primeiras bandas são muito próximas, o que pode provocar sobreposição das mesmas. Verificou-se a presença de duas bandas: uma a 1451cm⁻¹ (sítios de Lewis) e outra em 1443cm⁻¹ (adsorção física). Assim, para a avaliação do espectro após vácuo a 25°C, fez-se necessário a deconvolução do pico situado no comprimento de onda 1446cm⁻¹ (figura 55(B)). Foi feita também uma medida após vácuo a 250°C, onde ocorreu a eliminação da adsorção física e a banda em 1455cm⁻¹ referente aos sítios ácidos de Lewis aparece isolada. As demais bandas se mantiveram, ocorrendo apenas uma redução da intensidade das mesmas.

A introdução do céσιο, que tem alta basicidade, diminuiu sensivelmente a acidez da amostra, o que pode ser observado nas figuras 56 e 57. Na região das hidroxilas (3000 a 4000cm⁻¹), a banda referente as ligações dos grupos hidroxila fortemente ácidos (3609cm⁻¹) não foi mais observada. Para as demais regiões, o espectro apresentou os mesmos picos encontrados anteriormente, porém com intensidade menor quando comparado com o suporte de partida (figura 54). Com a adsorção de piridina, o espectro na região de 1400 a 1800cm⁻¹ mostra a redução significativa da intensidade das bandas relativas à acidez de Bronsted (1549cm⁻¹) e de Lewis (1446cm⁻¹), confirmando a diminuição da acidez do suporte.

Os espectros de infravermelho referentes a introdução do bário no suporte CsBeta são mostrados nas figuras 58 e 59. A introdução do bário parece não ter afetado mais a acidez. Os espectros ficaram muito

similares, não se observando nenhum tipo de alteração nem na região das hidroxilas (3000 a 4000cm^{-1}) nem na região da piridina (1400 a 1800cm^{-1}). Como tanto o bário como o céσιο, conferem basicidade as zeólitas, não se esperaria nenhuma alteração já que, conforme os resultados de absorção atômica (tabela 14), os íons Ba^{2+} trocaram essencialmente com de Cs^+ .

Com relação à introdução do metal rutênio para formação do catalisador RuBaCsBeta (figuras 60 e 61) pode-se observar que a sua presença acarretou alguma acidez ao suporte, visto que os espectros na região da piridina (1400 a 1800cm^{-1}) tiveram um pequeno aumento na intensidade das bandas 1546cm^{-1} e 1448cm^{-1} correspondente aos sítios de Bronsted e Lewis, respectivamente. A entrada do Ru^{2+} ocorreu substituindo parte dos íons básicos Ba^{2+} e Cs^+ , de acordo com os resultados de absorção atômica, o que explicaria a pequena acidez resultante.

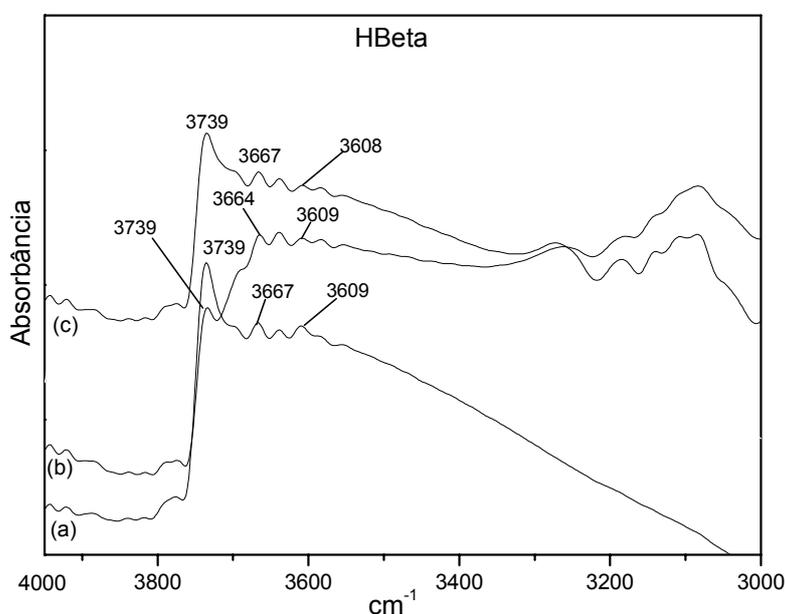


Figura 54: Espectro na região de 4000 a 3000cm^{-1} do suporte HBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C .

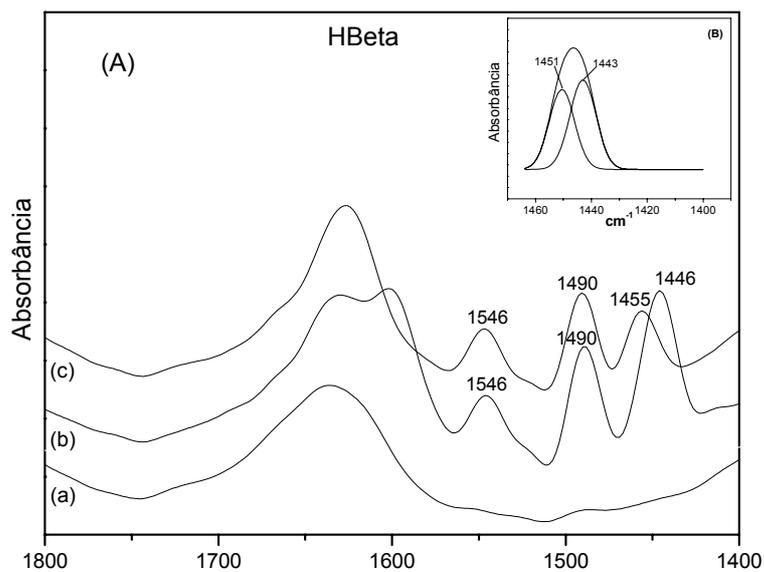


Figura 55: Espectro na região de 1400 a 1800cm^{-1} do (A) suporte HBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução do pico 1446 cm^{-1} da amostra dessorvida a 250°C .

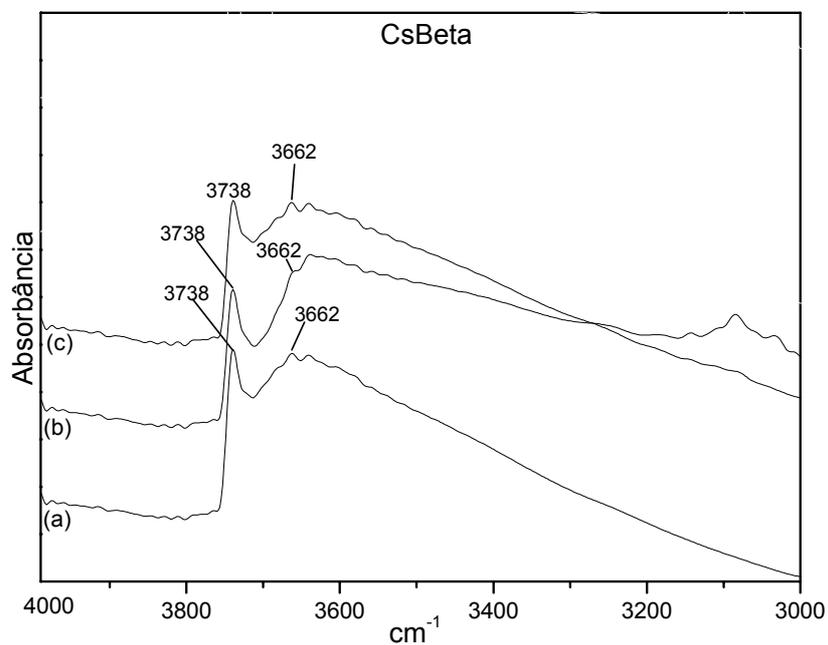


Figura 56: Espectro na região de 4000 a 3000cm^{-1} da amostra CsHBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C .

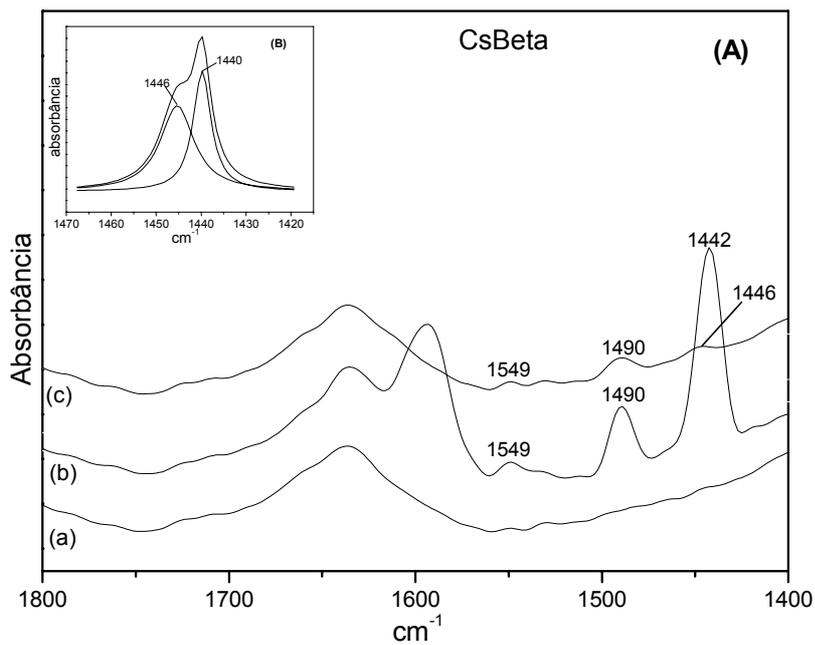


Figura 57: Espectro na região de 1400 a 1800 cm^{-1} da amostra (A) CsHBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C, (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução do pico 1442 cm^{-1} da amostra dessorvida a 250°C.

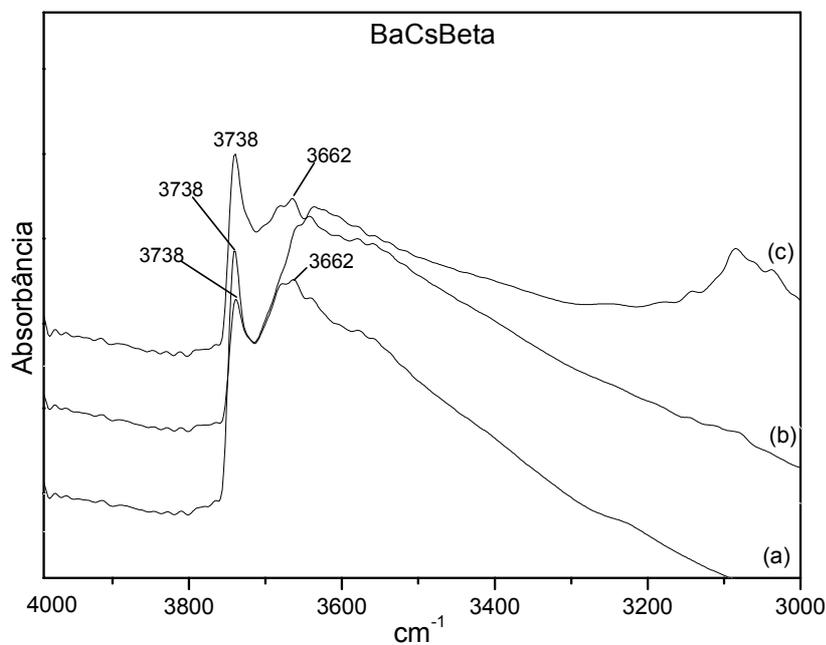


Figura 58: Espectro na região de 4000 a 3000 cm^{-1} da amostra BaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.

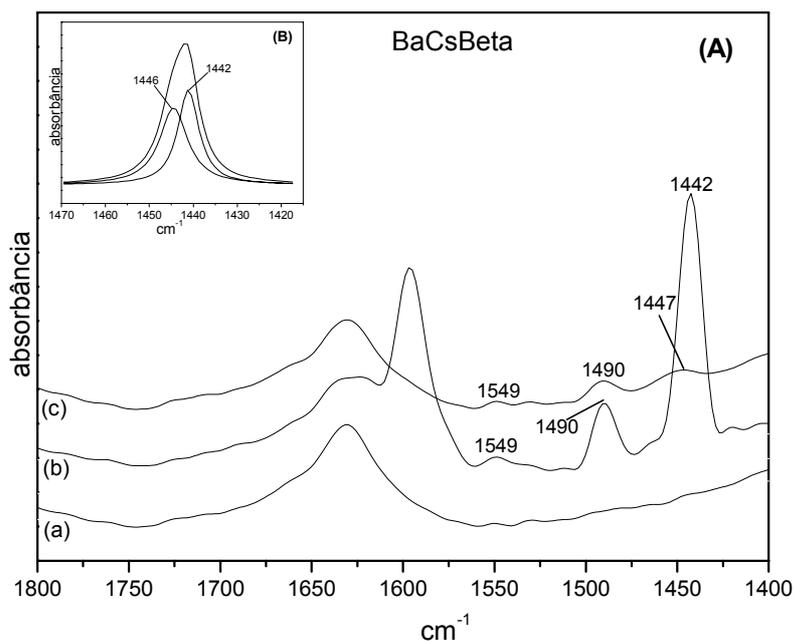


Figura 59: Espectro na região de 1400 a 1800 cm^{-1} da amostra (A) BaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C, (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução do pico 1442 cm^{-1} da amostra dessorvida a 250°C.

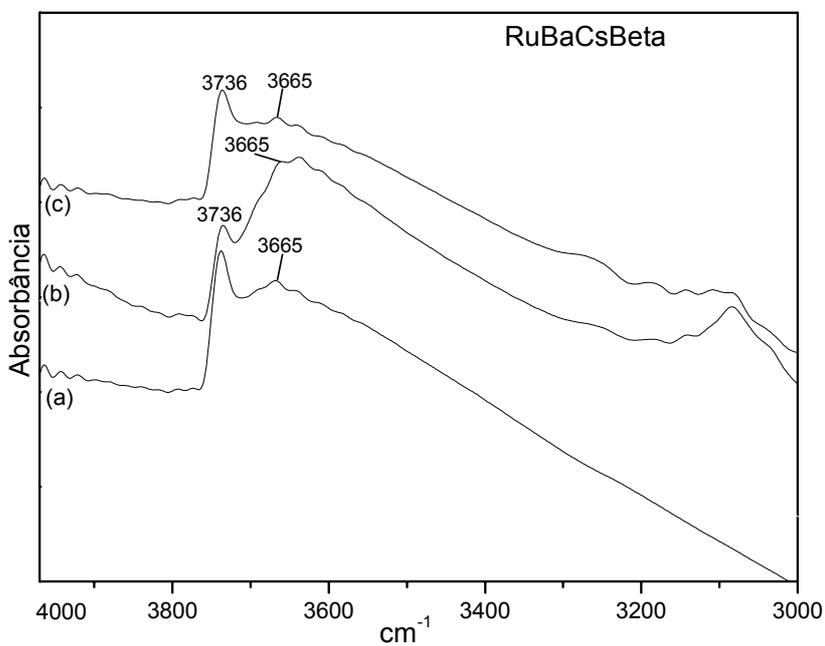


Figura 60: Espectro na região de 4000 a 3000 cm^{-1} do catalisador RuBaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.

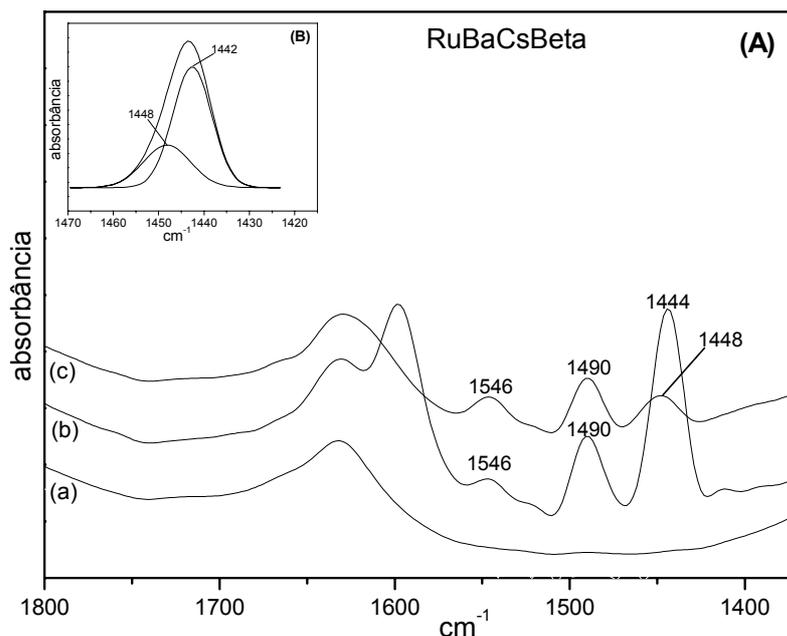


Figura 61: Espectro na região de 1400 a 1800cm^{-1} do catalisador (A) RuBaCsBeta (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução do pico 1444 cm^{-1} da amostra dessorvida a 250°C .

4.1.5.2 – Zeólita KL

A zeólita L é um suporte básico, mas pode adquirir alguma acidez após a redução dos íons Ru^{2+} incorporados a mesma, causada pelos íons H^+ gerados através da reação: $\text{Ru}^{2+} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Ru}^0 + 2\text{H}^+$ - zeólita. Para verificar esse fato, foram obtidos espectros no infravermelho relativo às bandas OH estruturais conforme mostram as figuras de 62 a 78.

Na amostra KL pura foram observadas duas bandas na região de $3300 - 3800\text{cm}^{-1}$ (figura 62). A primeira em 3741cm^{-1} é relativa aos grupos OH (silanóis terminais) não ácidos, encontrados em sílicas puras que são consideradas não ácidas. A segunda banda em 3671cm^{-1} pode ser creditada a forte interação entre a água e zeólita. G.V.Tsitsishvili [79] mostrou que devido a esta forte interação, ainda restam grupos hidroxilas mesmo após um tratamento térmico severo durante 15 horas sob oxigênio, seguido de vácuo a 500°C . Esta conclusão foi confirmada por

B.L.Su [80] que mostrou que a adição de quantidades progressivas de água a zeólita KL aumentava a intensidade da banda na região de 3670cm^{-1} – 3680cm^{-1} . Após a adsorção de piridina (figura 63), verificou-se o desaparecimento da banda em 3671cm^{-1} , confirmando que este seria devido às hidroxilas provenientes de adsorção de água na zeólita, já que após a evacuação da amostra a 250°C , a piridina foi praticamente toda removida, restaurando o espectro anterior à adsorção. A banda em 1439cm^{-1} proveniente da adsorção física da piridina na zeólita foi removida após vácuo, a 250°C , e não se observaram as bandas relativas à adsorção de piridina em sítios de Bronsted e Lewis (bandas em 1540cm^{-1} e 1450cm^{-1} , respectivamente) na zeólita KL como esperado por tratar-se de uma zeólita básica. As bandas na região de 1589cm^{-1} e 1640cm^{-1} são referentes à adsorção física do íon piridíneo (ver espectro da piridina pura na figura 64) e a estrutura do suporte, respectivamente. Tanto para os suportes quanto para os catalisadores, estas bandas foram observadas.

A introdução do céσιο, por troca iônica, para formar o suporte CsKL não apresentou nenhuma alteração no espectro da região de 3300 a 3800cm^{-1} (figura 65). Mesmo após a troca do céσιο, que confere alta basicidade a zeólita [81], verifica-se somente a presença de duas bandas em 3741 e 3673cm^{-1} , confirmando as atribuições feitas anteriormente. Na faixa do espectro de adsorção de piridina, 1300 a 1800cm^{-1} (figura 66), não foram observadas as bandas referentes aos sítios ácidos de Bronsted (1540cm^{-1}) e nem aos sítios de Lewis (1450cm^{-1}), como pode ser constatado pela deconvolução da banda 1439cm^{-1} (figura 66(B)). A banda observada seria a adsorção física, tanto que é quase totalmente removida sob vácuo a 250°C .

No espectro de infravermelho do suporte BaCsKL, a introdução do bário, que é também básico, não alterou os espectros confirmando as duas bandas já mencionadas nos comprimentos de onda de 3743 e 3676cm^{-1} (figura 67). Apenas após a adsorção de piridina (figura 68) desapareceram as bandas, mesmo aquela a 3745cm^{-1} que permaneceu no caso das amostras KL e CsKL. Este fato pode ter sido causado pela baixa transmitância no infravermelho desta amostra ou por alguma

alteração na estrutura já que a amostra teve sua cristalinidade reduzida (figura 48), que levaria à diminuição acentuada dos grupos OH terminais.

Avaliando os espectros do catalisador RuKL (figuras 69 e 70), verificou-se que a introdução do rutênio no suporte KL acarretou alguma acidez ao mesmo, pois uma pequena banda em 1544cm^{-1} foi observada após a adsorção de piridina, relativa aos sítios ácidos de Bronsted.

O catalisador RuCsKL mostrou um perfil antes e após a adsorção de piridina (figuras 71 e 72) similar ao do catalisador RuKL. Porém, após a evacuação da amostra a 250°C , a piridina parece ter sido totalmente removida. Mesmo a pequena banda em 1541cm^{-1} desaparece, o que não aconteceu com o catalisador RuKL. Com o suporte CsKL, que é mais básico, a acidez conferida pelo rutênio não foi tão forte quanto no catalisador suportado na KL pura.

Comparando os espectros dos catalisadores RuBaCsKL preparados por troca iônica e impregnação, pode-se observar que o método de impregnação praticamente não acarretou acidez ao suporte. Após a introdução da piridina, um ligeiro “ombro” na região de 1542cm^{-1} (figura 76), referente aos sítios ácidos de Bronsted pode ser percebido. Essa menor acidez tanto pode ser pelo método usado, assim como devido ao menor teor de rutênio, e conseqüentemente maiores teores de bário e cério na amostra preparada por impregnação. No espectro do catalisador RuBaCsKL (T.I.), a presença da banda em 1543cm^{-1} (figura 74) foi mantida, mesmo após a evacuação a 250°C mostrando que, em relação ao catalisador preparado por impregnação, esta acidez é mais forte. A comparação dos espectros do suporte BaCsKL (figuras 67 e 68) com os do catalisador RuBaCsKL obtido por troca iônica (figuras 73 e 74), confirma que a introdução do rutênio conferiu uma pequena acidez ao suporte.

Por último, para o catalisador BaRuCsKL (figuras 77 e 78) verificou-se que a ordem de introdução do bário não causou nenhuma alteração significativa com relação à acidez. Novamente a banda na região de 1544cm^{-1} (figura 78), referente à acidez de Bronsted, foi observada, mas praticamente desapareceu após a evacuação a 250°C .

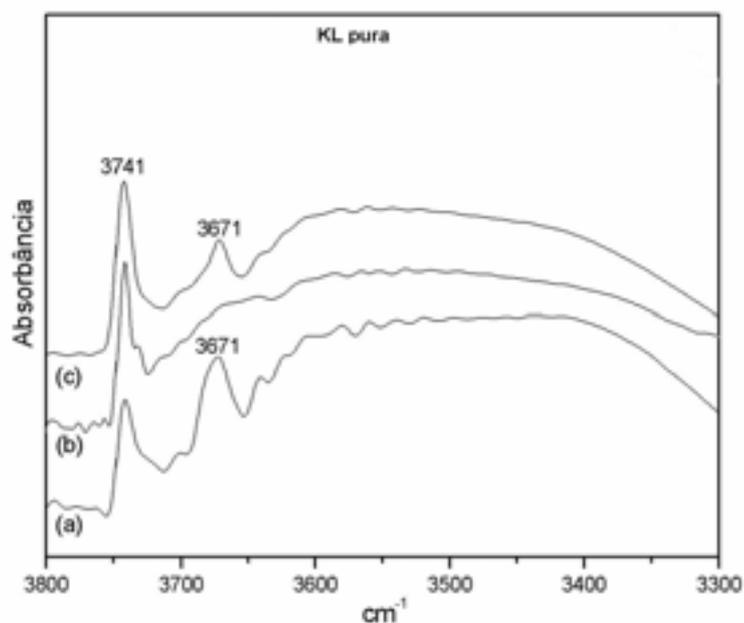


Figura 62: Espectro na região de 3800 a 3300cm^{-1} do suporte zeolítico KL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C .

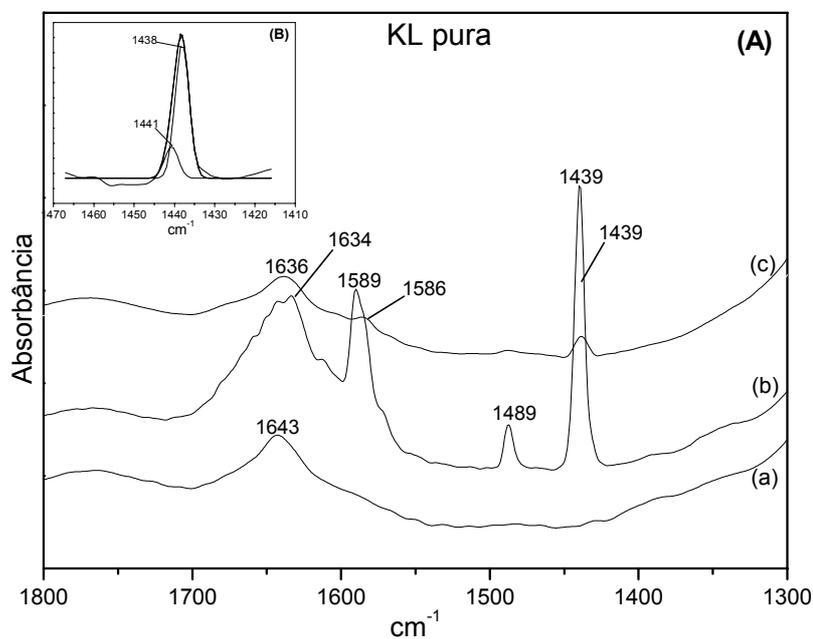


Figura 63: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm^{-1} do suporte zeolítico KL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm^{-1} .

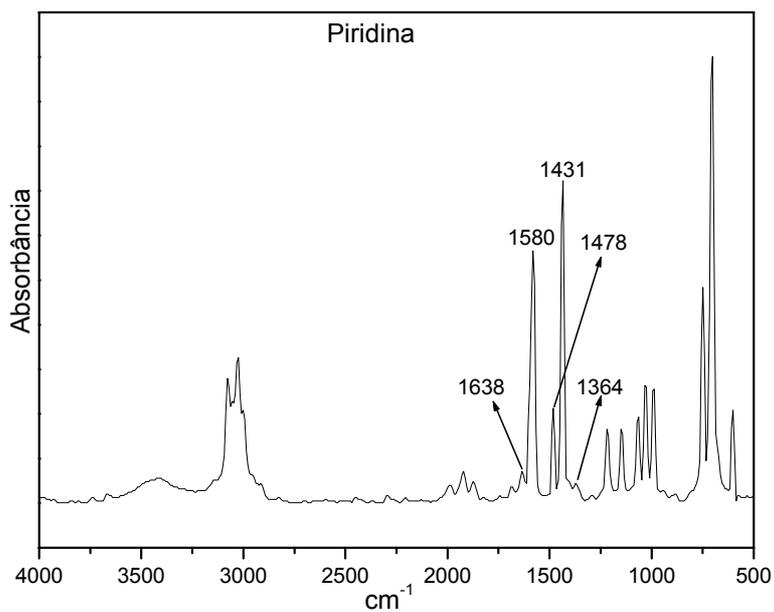


Figura 64: Espectro na região de 4000 a 400 cm^{-1} da piridina pura.

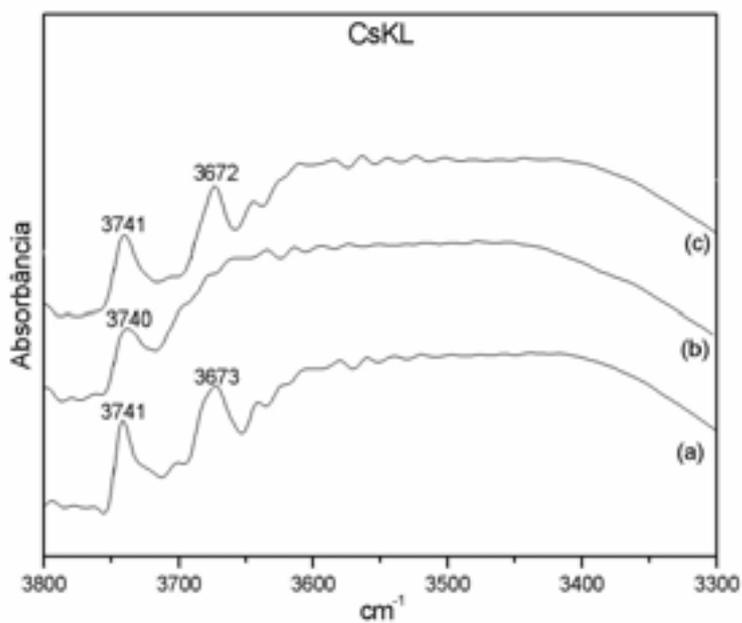


Figura 65: Espectro na região de 3800 a 3300 cm^{-1} do suporte zeolítico CsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.

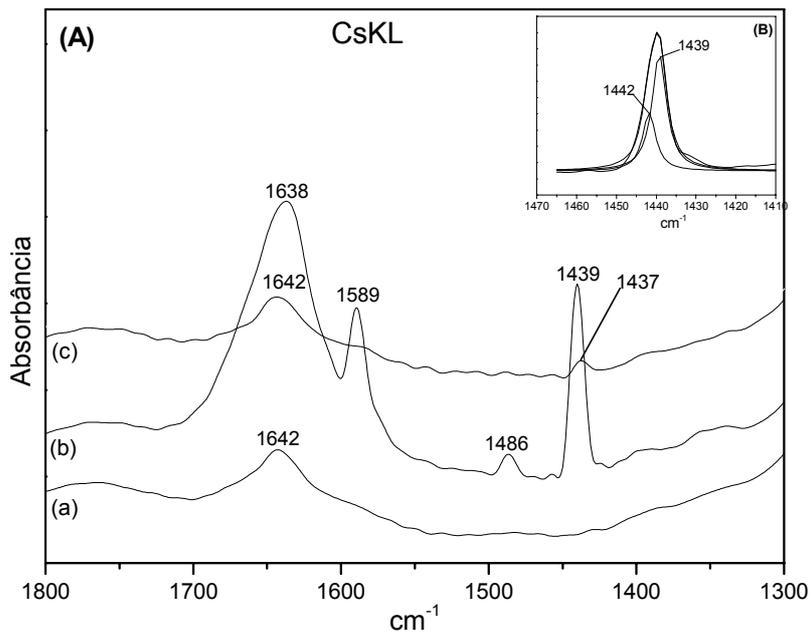


Figura 66: (A) Espectro na região de 1800 a 1300 cm^{-1} do suporte zeolítico CsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C, (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439 cm^{-1} .

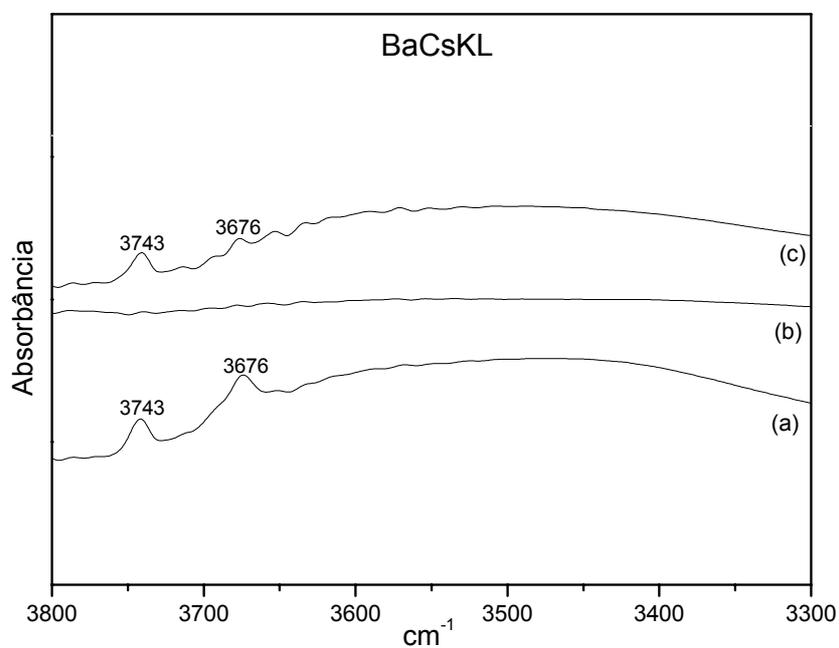


Figura 67: Espectro na região de 3800 a 3300 cm^{-1} do suporte zeolítico BaCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.

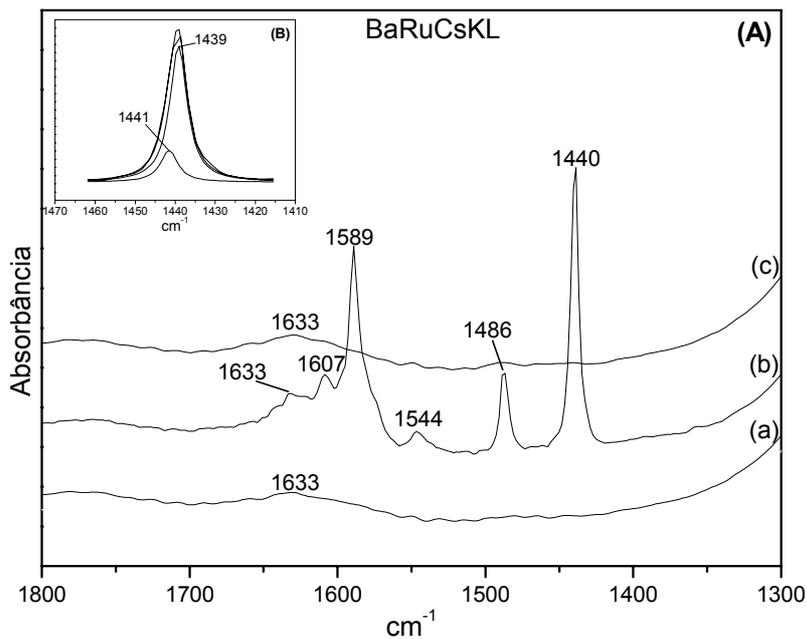


Figura 68: (A) Espectro na região de 1800 a 1300 cm^{-1} do suporte zeolítico BaCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C, (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439 cm^{-1} .

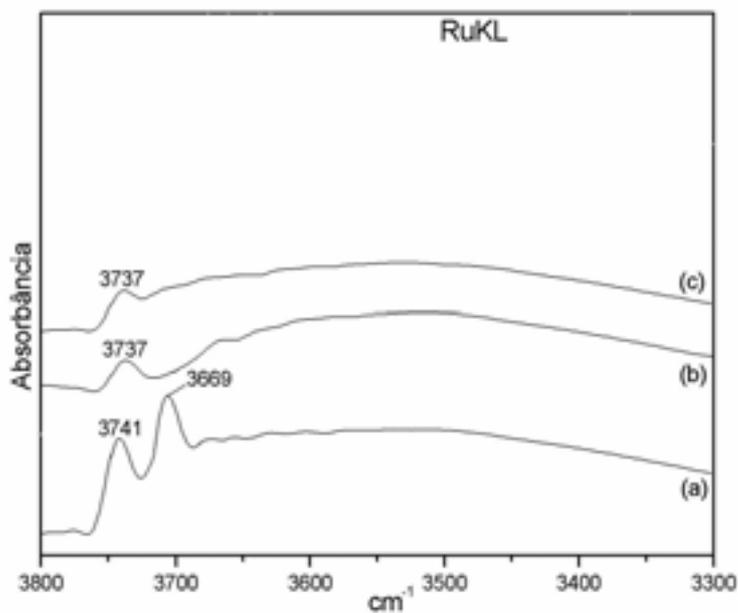


Figura 69: Espectro na região de 3800 a 3300 cm^{-1} do catalisador RuKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C.

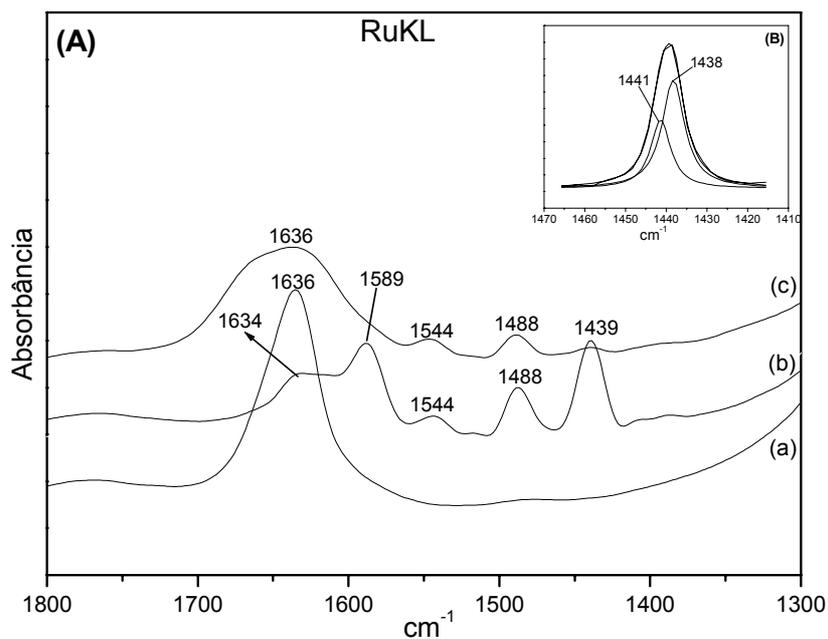


Figura 70: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm^{-1} do catalisador RuKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm^{-1} .

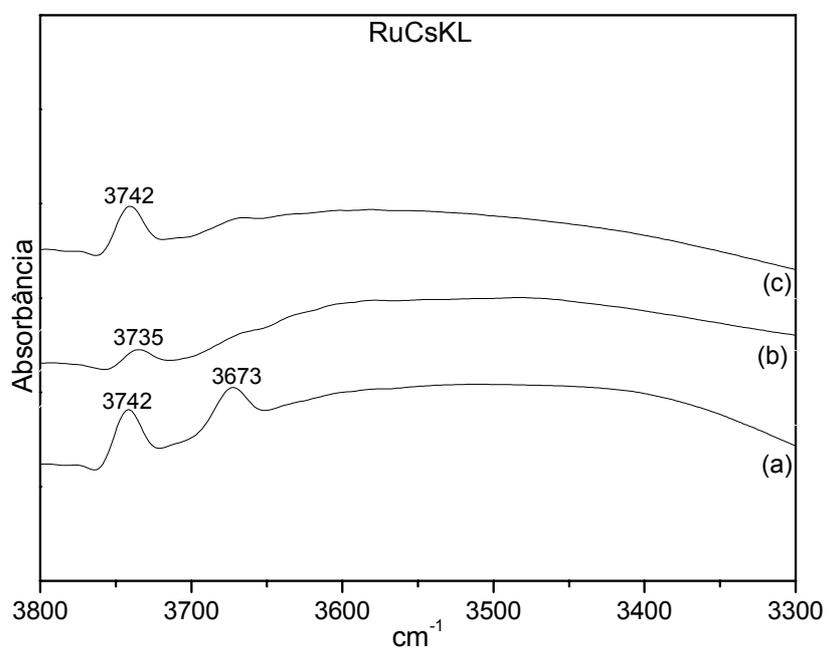


Figura 71: Espectro na região de 3800 a 3300cm^{-1} do catalisador RuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C .

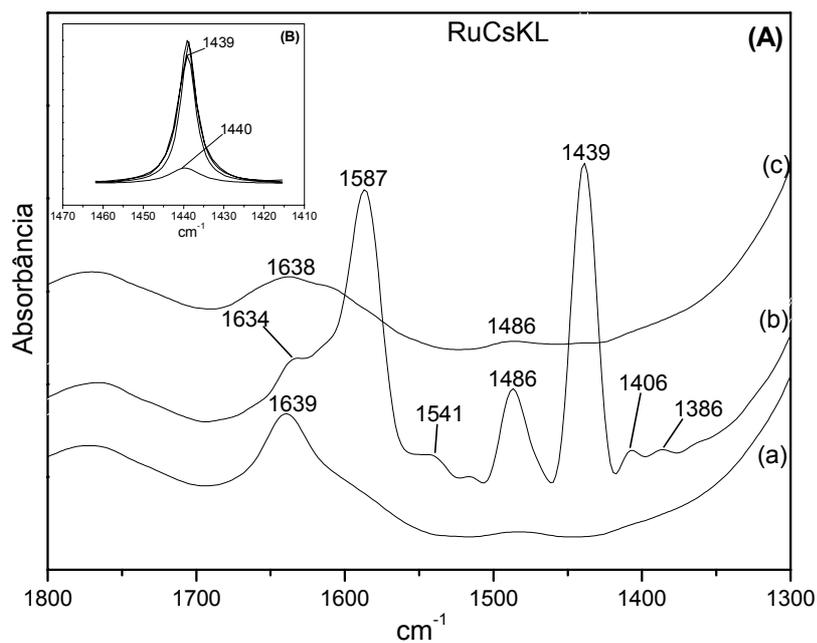


Figura 72: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm^{-1} do catalisador RuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm^{-1} .

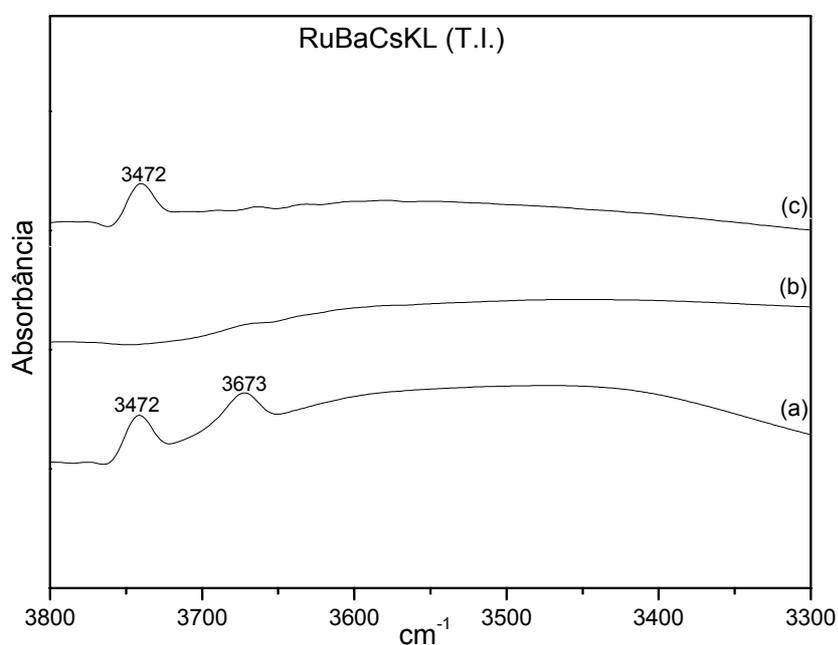


Figura 73: Espectro na região de 3800 a 3300cm^{-1} do catalisador RuBaCsKL (T.I.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C .

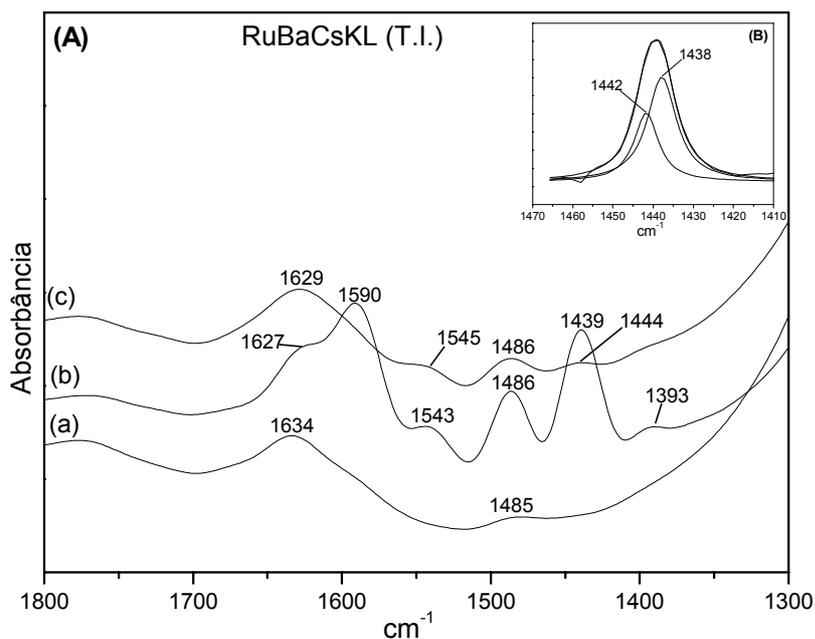


Figura 74: (A) Espectro na região de 1800 a 1300 cm^{-1} do catalisador RuBaCsKL (T.I.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150 $^{\circ}\text{C}$ e resfriamento sob vácuo a 25 $^{\circ}\text{C}$, (c) após a dessorção de piridina a 250 $^{\circ}\text{C}$ e resfriamento sob vácuo a 25 $^{\circ}\text{C}$ e (B) deconvolução da banda 1439 cm^{-1} .

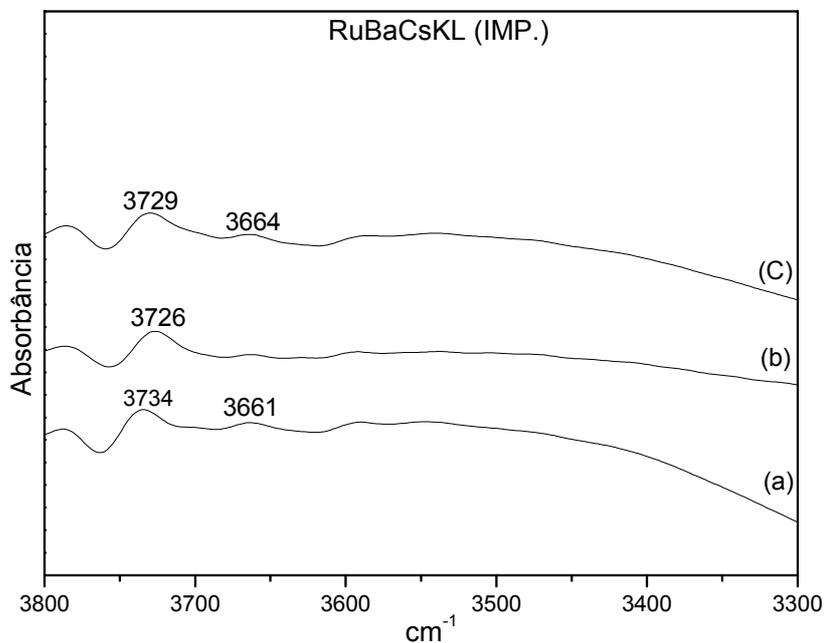


Figura 75: Espectro na região de 3800 a 3300 cm^{-1} do catalisador RuBaCsKL (IMP.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150 $^{\circ}\text{C}$ e resfriamento sob vácuo a 25 $^{\circ}\text{C}$ e (c) após a dessorção de piridina a 250 $^{\circ}\text{C}$ e resfriamento sob vácuo a 25 $^{\circ}\text{C}$.

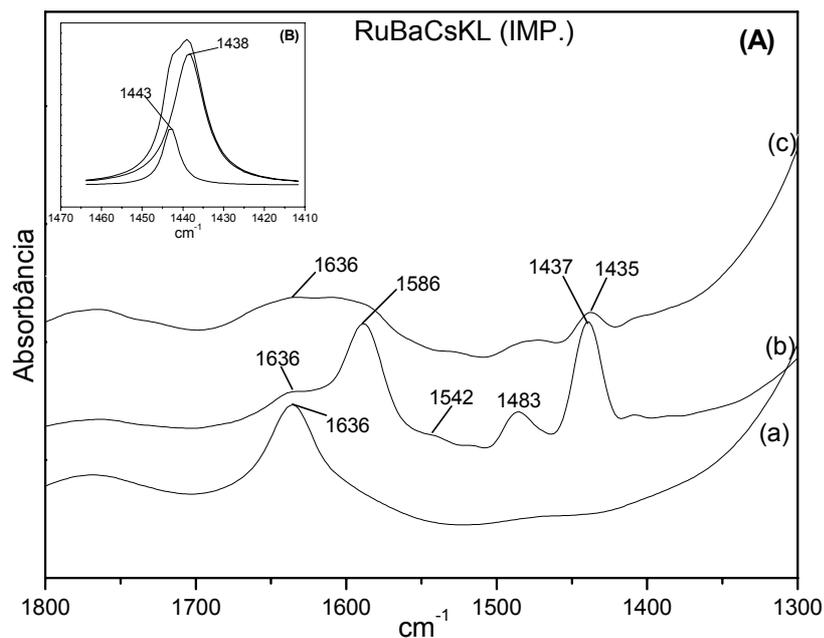


Figura 76: (A) Espectro na região de 1800 a 1300cm^{-1} do catalisador RuBaCsKL (IMP.) (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C , (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (B) deconvolução da banda 1439cm^{-1} .

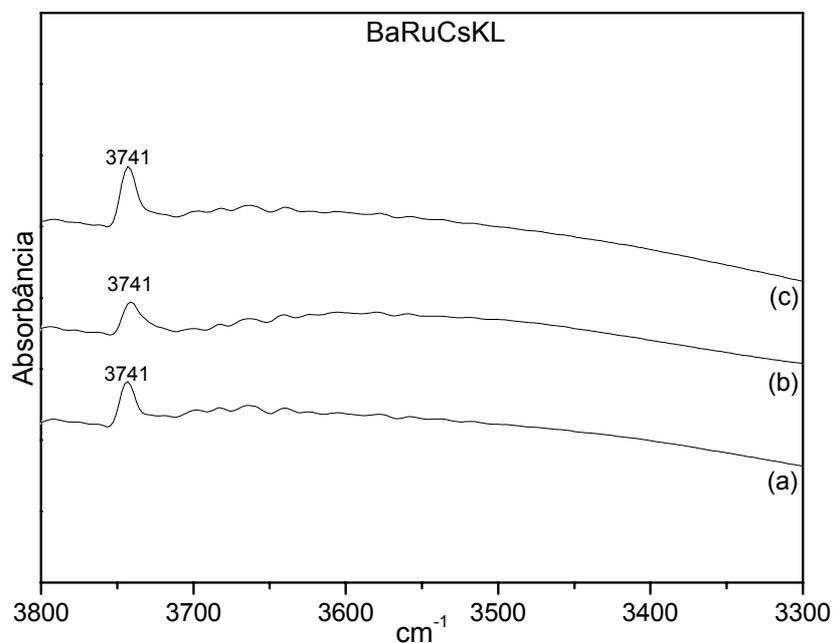


Figura 77: Espectro na região de 3800 a 3300cm^{-1} do catalisador BaRuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150°C e resfriamento sob vácuo a 25°C e (c) após a dessorção de piridina a 250°C e resfriamento sob vácuo a 25°C .

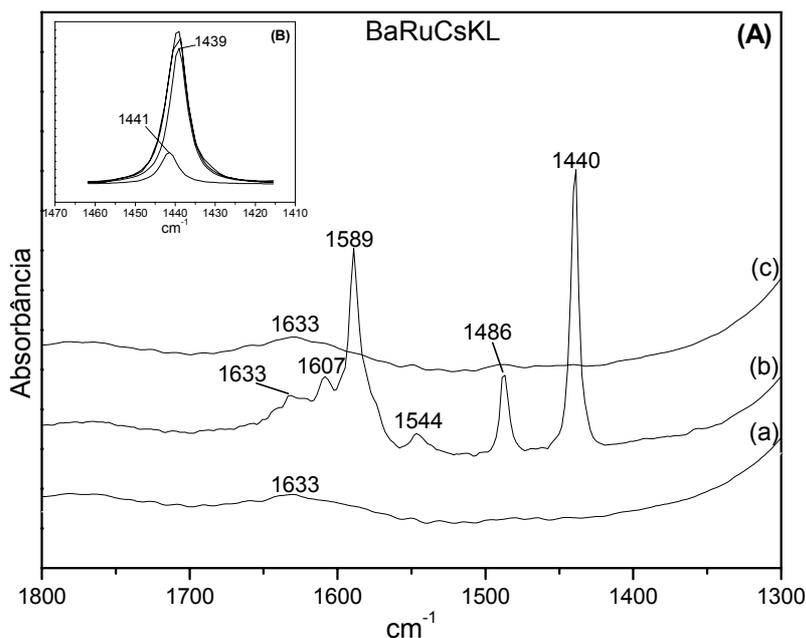


Figura 78: (A) Espectro na região de 1800 a 1300 cm^{-1} do catalisador BaRuCsKL (a) sem piridina, (b) após a adsorção de piridina a 150 $^{\circ}\text{C}$ e resfriamento sob vácuo a 25 $^{\circ}\text{C}$, (c) após a dessorção de piridina a 250 $^{\circ}\text{C}$ e resfriamento sob vácuo a 25 $^{\circ}\text{C}$ e (B) deconvolução da banda 1440 cm^{-1} .

4.1.5.3 – Hidrotalcita

As figuras de 79 a 82 mostram os espectros de infravermelho das amostras de hidrotalcita. A análise de infravermelho não é considerada uma ferramenta diagnóstica para identificar uma hidrotalcita [83], mas pode ser útil para identificar a presença de ânions diferentes entre as camadas. Além disso, informações sobre o tipo de ligação formada por estes ânions e suas orientações também podem ser obtidas.

Para todas as amostras, a absorvância na faixa de 3500 a 3600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional da ligação de hidrogênio dos grupos OH entre as camadas. Um “ombro” presente em torno de 3000 cm^{-1} é atribuído à ligação de hidrogênio entre a água e os ânions presentes nas intercamadas. Segundo F. Cavani et al [83], também existiria uma

banda de água em torno de 1600cm^{-1} . Essa banda não está claramente definida, na figura 79, mas deve estar embutida na dupla banda que aparece na região de $1300\text{-}1800\text{cm}^{-1}$. Esta dupla banda, segundo os mesmos autores, pode ser atribuída à diminuição da simetria dos ânions carbonatos e a natureza desordenada das intercamadas [76]. No caso das amostras BaHTC (figura 80), RuBaHTC (figura 81) e BaRuHTC (figura 82), as três bandas ($1629\text{-}1634\text{cm}^{-1}$ relativa às moléculas de água e a dupla em $1455\text{-}1483\text{cm}^{-1}$ e $1325\text{-}1398\text{cm}^{-1}$) aparecem nitidamente, confirmando que no caso da hidrotalcita (figura 79), a primeira deveria estar embutida na dupla banda que mesmo um processo de deconvolução não conseguiu identificar.

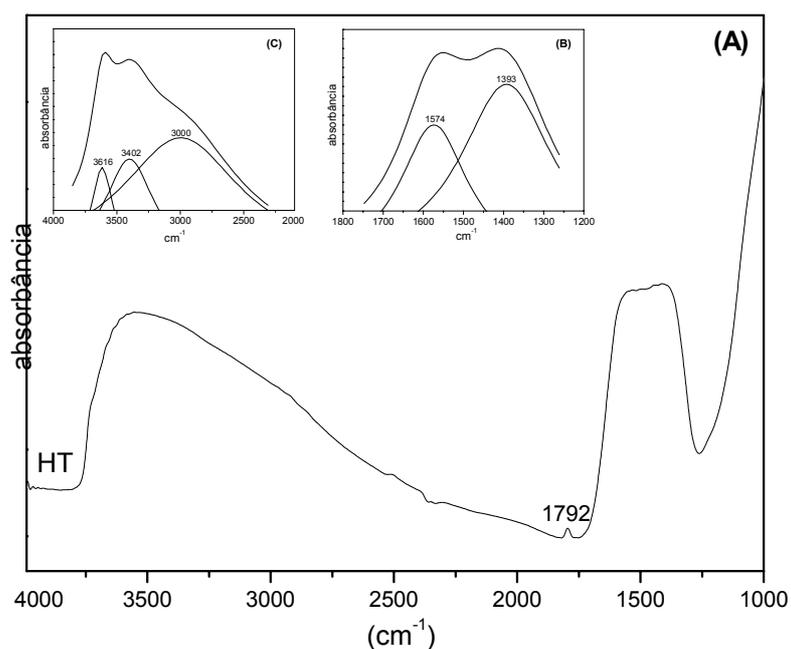


Figura 79: Espectro na região de $1000\text{ a }4000\text{cm}^{-1}$ do suporte hidrotalcita a 25°C (A), deconvolução do pico na região de $1200\text{ a }1800\text{cm}^{-1}$ (B) e deconvolução do pico na região de $2000\text{ a }4000\text{cm}^{-1}$ (C).

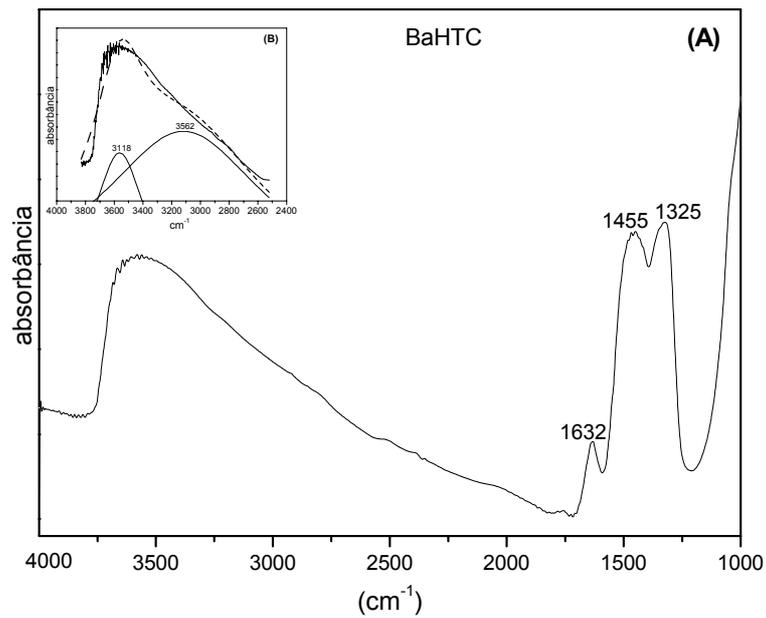


Figura 80: Espectro na região de 1000 a 4000 cm^{-1} do suporte BaHT a 25°C (A) e deconvolução do pico na região de 2400 a 4000 cm^{-1} (B).

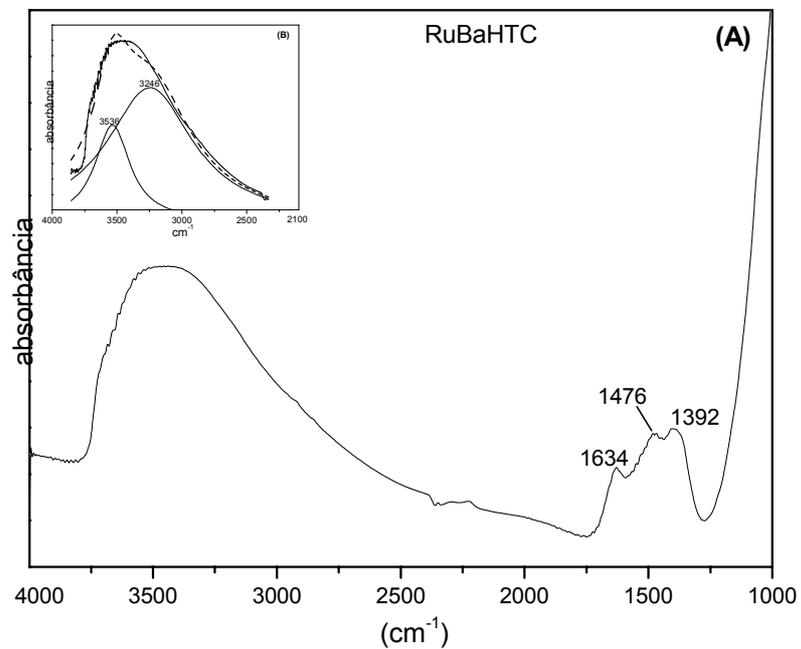


Figura 81: Espectro na região de 1000 a 4000 cm^{-1} do catalisador RuBaHT 1,5% a 25°C (A) e deconvolução do pico na região de 2200 a 4000 cm^{-1} (B).

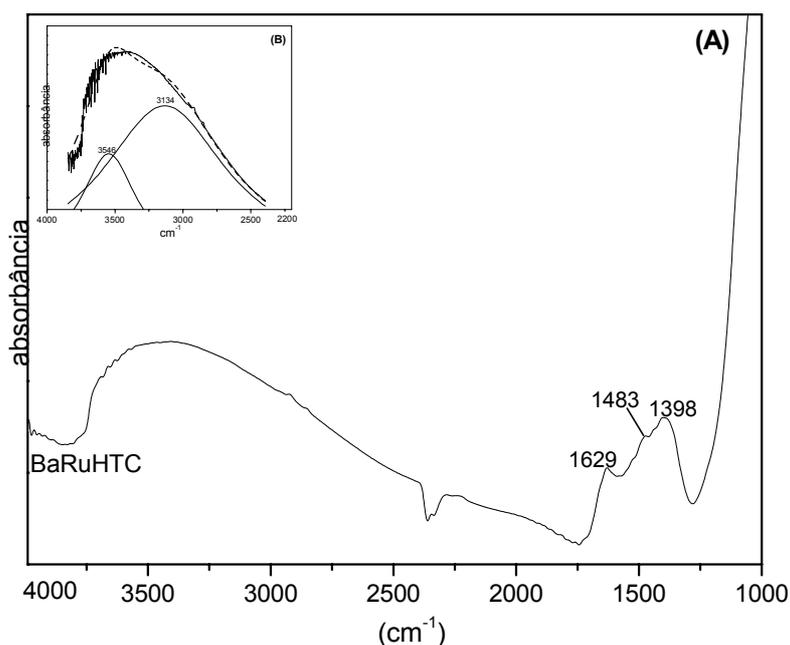


Figura 82: Espectro na região de 1000 a 4000cm⁻¹ do catalisador BaRuHT 1,0% a 25°C (A) e deconvolução do pico na região de 2200 a 4000cm⁻¹ (B) .

4. 1.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para os catalisadores RuCsKL e RuBaCsKL previamente calcinados e os não calcinados, ou seja, tratados diretamente com o gás de síntese. As figuras 83 e 84 mostram que a exposição do metal rutênio à atmosfera oxidante, antes da redução com o gás de síntese (H₂/N₂ 3:1), resultou em materiais contendo partículas metálicas grandes (maiores de 20nm) devido à migração do íon Ru²⁺ do interior da estrutura do suporte zeolítico para a superfície externa formando o óxido mássico RuO₂, que ao ser reduzido gerou partículas muito grandes (aglomerados) de rutênio. Os catalisadores tratados diretamente com o gás de síntese (H₂/N₂ 3:1) apresentaram dispersão homogênea com tamanhos de partículas na faixa de 1,5nm a 10nm.

O catalisador RuBaCsKL (figura 84), previamente calcinado, apresentou partículas de rutênio muito grandes, sendo possível medir o tamanho de poucas. Das micrografias tiradas, foram medidas apenas 6 partículas que apresentaram tamanho médio de 76nm. O mesmo catalisador, sem calcinação prévia, apresentou partículas de rutênio definidas com tamanho médio de partículas em torno de 8nm. Já o catalisador RuCsKL (figura 83) apesar de também estar aglomerado, apresentou partículas de rutênio mais definidas, permitindo a medida de um número bem maior de partículas, com tamanho médio de 53nm. A micrografia do catalisador RuCsKL, sem calcinação prévia, mostrou uma dispersão bastante elevada com tamanho de partículas de rutênio em torno de 1,5nm.

O rutênio se mostrou mais disperso e com partículas menores quando foi introduzido no suporte CsKL do que no suporte BaCsKL, indicando que a presença do bário reduziu a dispersão do rutênio no suporte.

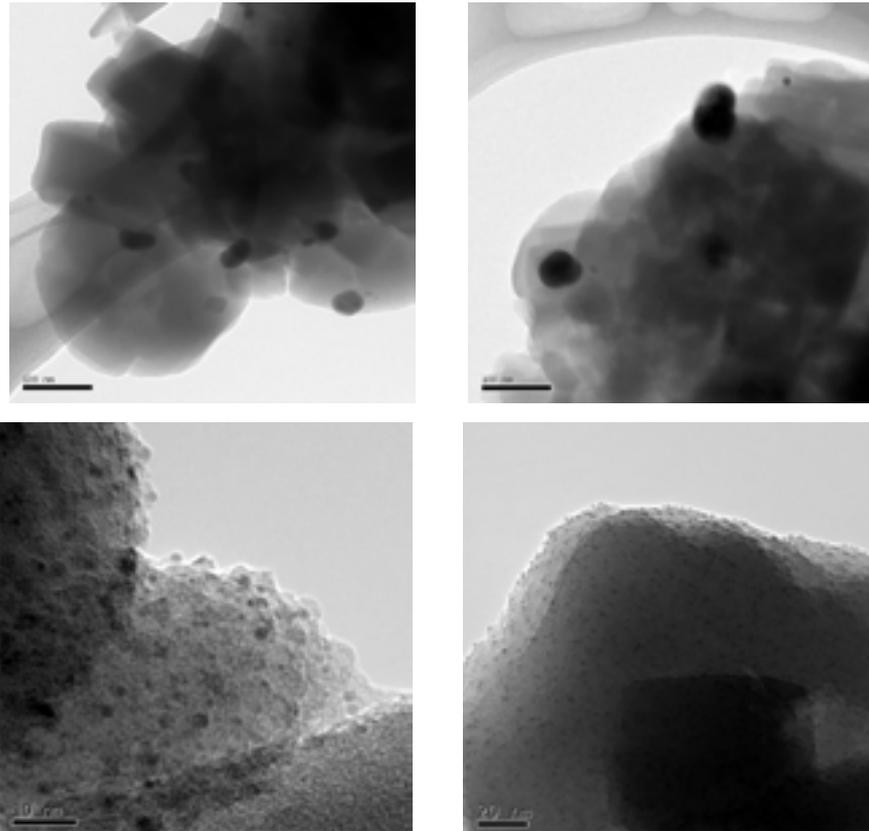


Figura 83: Micrografia do catalisador RuCsKL: (A) e (B) previamente calcinado e (C) e (D) reduzido diretamente com o gás de síntese ($H_2/N_2 = 3 : 1$).

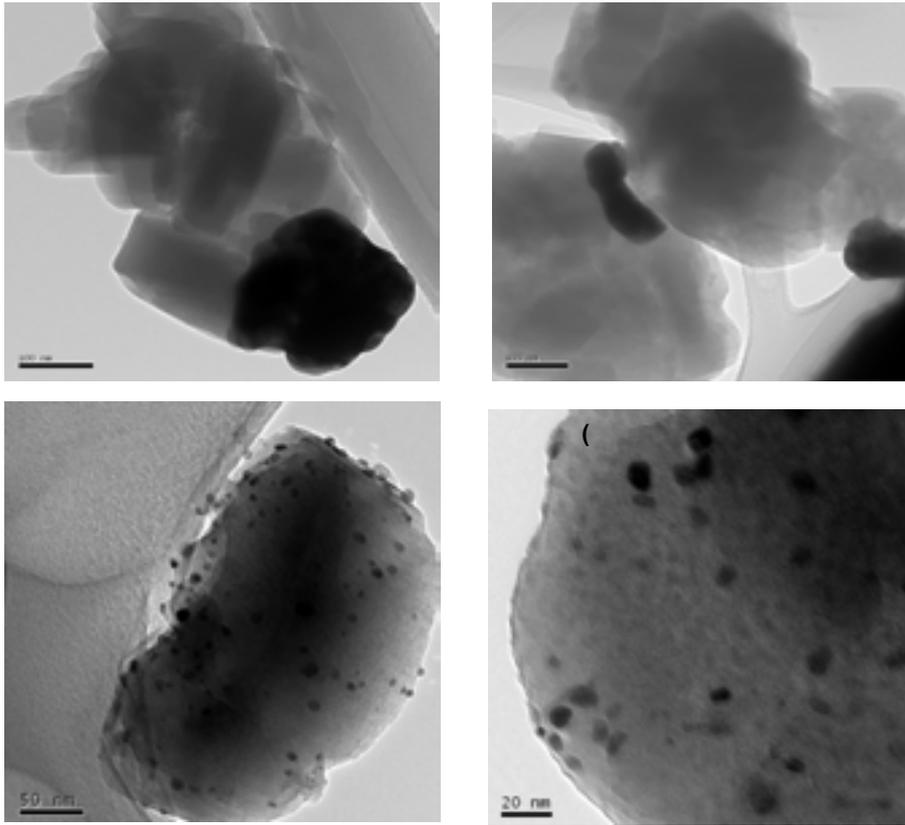


Figura 84: Micrografia do catalisador RuBaCsKL(T.I.) : (A) e (B) previamente calcinado e (C) e (D) reduzido diretamente com o gás de síntese ($H_2/N_2 = 3 : 1$).

4. 1 .7 – Quimissorção de Hidrogênio

Os resultados de quimissorção de hidrogênio para os catalisadores de rutênio introduzidos, por troca iônica e por impregnação, nos suportes estudados são listados na tabela 22.

Tabela 22: Graus de dispersão dos catalisadores de rutênio suportados nas zeólitas tipo KL e Beta e na Hidrotalcita.

Catalisador	Teor de Ru (%)	Grau de dispersão (%)	
		Não calcinado	Calcinado a 450°C
RuBaCsBeta ¹	3,3	49	-
RuKL ¹	3,0	75	3,7
RuCsKL ¹	3,3	82	4,2
BaRuCsKL ¹	3,3	69	-
RuBaCsKL ¹	3,5	42	2,6
RuBaCsKL ²	2,4	42	-
RuBaHT ¹	1,5	88	-
BaRuHT ¹	1,0	-	-

⁽¹⁾ introdução por troca iônica

⁽²⁾ introdução por impregnação

De um modo geral, os catalisadores apresentaram grau de dispersão elevados. Para os catalisadores RuKL, RuCsKL e RuBaCsKL (T.I.), a análise de quimissorção foi efetuada também nas amostras previamente calcinadas. Como pode ser visto na tabela 22, os resultados obtidos neste caso foram muito inferiores. Estes resultados, juntamente com os resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para os catalisadores RuCsKL (figura 83 (a) e (b)) e RuBaCsKL (T.I.) (figura 84 (a) e (b)) vem confirmar a predominância de grandes partículas de rutênio, na forma RuO₂ mássico, quando o catalisador é submetido a uma oxidação.

Os catalisadores RuBaCsBeta e RuBaCsKL, ambos preparados por troca iônica, apresentaram graus de dispersão muito próximos indicando que a estrutura da zeólita não influenciou na dispersão das partículas de rutênio sobre o suporte. Da mesma forma, os catalisadores RuBaCsKL (T.I.) e RuBaCsKL (IMP.) apresentaram o mesmo valor de dispersão metálica. Isso significa que o método de introdução também não afetou a dispersão do rutênio.

A presença do bário nos catalisadores e a ordem que ele é adicionado mostraram alguma influência na dispersão das partículas metálicas. Quando o bário foi adicionado ao RuCsKL percebe-se uma diminuição da dispersão já que provavelmente se formam alguns aglomerados de RuO₂ na superfície da amostra ao ser calcinada após a introdução do bário. Mas esta amostra apresentou, por sua vez, maior dispersão que aquela onde o rutênio foi adicionado diretamente no suporte BaCsKL. Neste caso, provavelmente os íons Ru²⁺ ao entrarem não ocuparam posições tão bem dispersas pela já fixação dos íons Cs⁺ e principalmente dos íons Ba²⁺. Estes resultados confirmam o que foi observado pela microscopia eletrônica de transmissão.

Já a presença do promotor céσιο no catalisador RuKL levou a um pequeno aumento da dispersão do rutênio.

O catalisador de rutênio suportado na hidrotalcita foi o que apresentou maior grau de dispersão em comparação com os suportados nas zeólitas KL e Beta. A dispersão do rutênio na hidrotalcita foi ligeiramente maior que nos suportes zeolíticos, o que pode ser creditado ao menor teor de rutênio.

4.1.8 – Redução e oxidação com temperatura programada (TPR / TPO)

A análise de redução e oxidação com temperatura programada foi realizada com a intenção de se obter maiores informações com relação a localização e ao tipo de espécies de rutênio presentes nos catalisadores em estudo.

Para efeito comparativo e para verificar se haveria alguma influência dos cátions promotores céσιο e bário no grau de redução dos catalisadores suportados nas zeólitas tipo KL e HBeta, foram efetuadas análises de TPR para os suportes CsKL e BaCsKL, que são mostrados nas figuras 85 e 86, respectivamente. Pode-se observar que não ocorreu redução do céσιο nem do bário na faixa de temperatura utilizada para as análises de TPR dos catalisadores de rutênio. L.M.Madeira et al [84] utilizaram a técnica de TPR para estudar a redução do catalisador α – NiMoO_4 “dopado” com várias concentrações de céσιο (1,3 e 6%). Os autores observaram com os resultados que, durante toda extensão da análise (até 800°C), também não foi detectada a presença de nenhum pico referente a redução do céσιο.

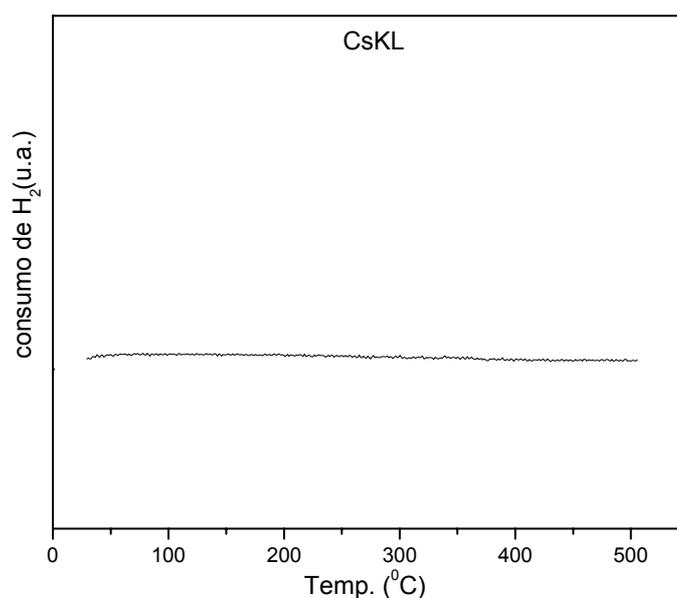


Figura 85: Perfil de TPR do suporte CsKL.

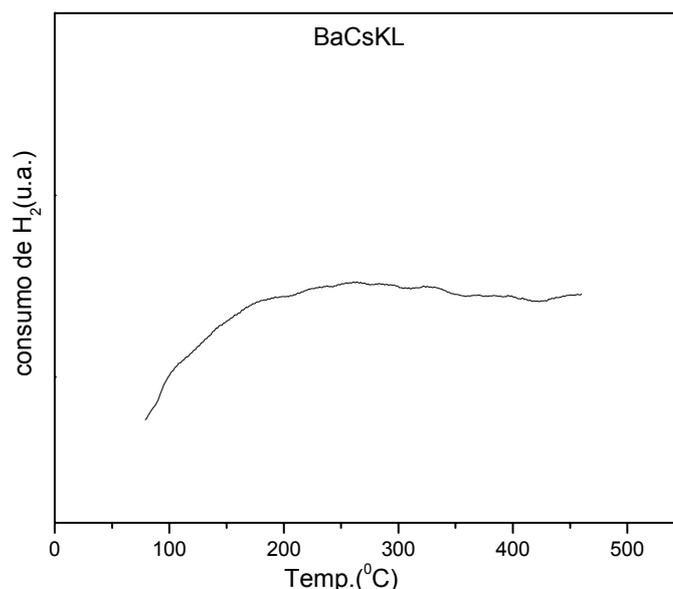


Figura 86: Perfil de TPR do suporte BaCsKL.

4.1.8.1. – Zeólita Beta

A figura 97(A) apresenta o perfil de TPR do catalisador de rutênio suportado na zeólita Beta, na forma RuBaCsBeta, antes e após a análise de oxidação com temperatura programada (TPO). O catalisador RuBaCsBeta (3,3%) apresentou um pico de redução na temperatura de 190°C, na primeira análise de TPR realizada após a calcinação das amostras a 450°C, na presença de ar, por duas horas, sugerindo a natureza pouco dispersiva e a presença predominante de partículas grandes de RuO₂. G.R. Tanszik et al [85] fizeram a redução do óxido RuO₂ puro e obtiveram um único pico a 202°C. Segundo os autores, mudanças físicas podem provocar um deslocamento na temperatura de redução de amostras suportadas. Esta afirmativa vem a corroborar com o resultado encontrado na primeira análise de TPR. Porém, os cálculos de consumo de hidrogênio apresentados na tabela 23, indicam que somente parte do rutênio estaria na forma reduzida.

A oxidação do catalisador ocorreu em temperatura alta, começando em torno de 500°C e aparentemente não se completando a 800°C (figura 871(B)). O gráfico não alcançou uma estabilidade, indicando que o oxigênio ainda poderia estar sendo consumido. Uma interpretação especificamente quantitativa do perfil do TPO é mais difícil do que para o TPR devido a baixa condutividade térmica do oxigênio. Além disso, o processo de oxidação pode ser fortemente influenciado pela difusão do oxigênio [86] e como tal depende fortemente do tamanho da partícula. A oxidação a altas temperaturas (800°C) influenciou no perfil do TPR subsequente, aparentemente refletindo no aumento do tamanho das partículas e na segregação das fases óxidos, diminuindo a temperatura de redução para 150°C. Verificou-se, ainda, que o grau de redução neste segundo TPR foi maior que o do primeiro, indicando uma maior facilidade de redução causada, provavelmente, pela maior migração das partículas de rutênio para a superfície externa do catalisador após a oxidação. Este resultado concorda com Wellenbüscher et al [60] que também verificou a segregação do rutênio, formando grandes partículas de RuO₂ na superfície externa, após tratamento com O₂.

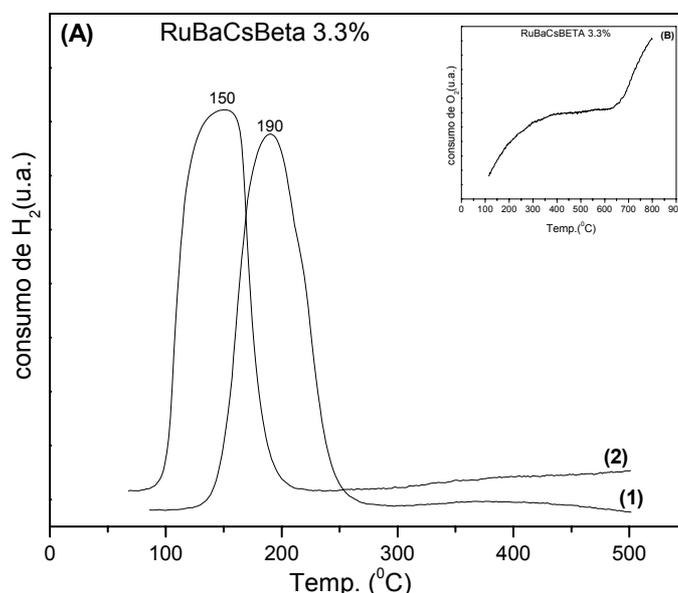


Figura 87: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaCsBeta 3.3% preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a oxidação (2) e (B) TPO do catalisador RuBaCsBeta 3.3% preparado por troca iônica.

Tabela 23: Consumo de Hidrogênio e grau de redução do catalisador RuBaCsBeta 3.3% preparado por troca iônica.

Catalisador	área reduzida	Consumo de H ₂			μmoles / g.cat.	grau de redução (%)
		H ₂ (μmoles)	moles práticos Ru	moles teóricos Ru		
RuBaCsBeta ^a	1,15E-09	106	7,09E-05	1,09E-04	320	65
RuBaCsBeta ^b	1,37E-09	127	8,48E-05	1,09E-04	383	78

(a) 1° TPR

(b) 2° TPR

4.1.8.2 – Zeólita KL

Todos os catalisadores sofreram tratamento prévio de calcinação com O₂, a 450°C, por duas horas para a remoção dos precursores utilizados na obtenção dos mesmos. Observando o perfil de TPR do catalisador RuKL (figura 88), onde as temperaturas da primeira análise de TPR alcançaram valores de 222°C e 262°C e comparando com os resultados encontrados na literatura [85,87,88 e 89] para o metal puro introduzido em outros suportes, tais como: Al₂O₃, TiO₂, MgO e SiO₂, pode-se afirmar que o rutênio apresenta maior interação com o suporte zeolítico em relação aos demais, pois apresentou temperaturas mais elevadas de redução. Nesta amostra ainda foi verificado um pico em torno de 400° - 420°C que pode ser atribuído à redução de partículas em posições mais internas (cavidades menores da zeólita) o que corrobora a maior interação das partículas de rutênio com o suporte.

Em todos os perfis da primeira análise de TPR dos catalisadores suportados na zeólita KL (figuras 88 a 92), dois picos acoplados (demonstrados através de deconvolução) estão sempre presentes, sugerindo a presença de mais de uma espécie redutível de rutênio. J.M. Rynkowski et al [87] em seu trabalho para caracterizar o sistema níquel-rutênio suportado em alumina, usaram as técnicas de TPR e TPO. Os autores também utilizaram a calcinação prévia para a remoção dos

precursores e encontraram, para o catalisador de rutênio puro, dois picos parcialmente sobrepostos. Um maior a 152°C e outro menor a 202°C e atribuíram a estes a natureza bidispersiva das fases óxidos do rutênio que consistiam de partículas grandes de rutênio predominantes (pico a 152°C) e outras mais dispersas (pico a 202°C) indicando a interação com a alumina. Já P. Betancourt et al [88] empregando a técnica de TPR para estudar o sistema rutênio-alumina e também utilizando a calcinação prévia para a remoção do precursor, encontrou dois picos na faixa de temperatura de 223±4°C e 195±5°C para todas as amostras testadas. Eles atribuíram a temperatura de 223±4°C à redução da espécie RuO₂ mássico e a temperatura de 195±5°C às espécies dispersas e mais facilmente redutíveis, contradizendo o trabalho de J.M. Rynkowski et al [87]. É lógico que as partículas maiores do tipo RuO₂ mássico estejam mais expostas na superfície do suporte e as partículas menores, e, por conseguinte mais bem dispersas, estejam localizadas em locais da estrutura de mais difícil acesso. Neste caso, pode-se dizer que, concordando como os resultados de J.M. Rynkowski et al [87], os picos de redução nas temperaturas maiores encontrados neste trabalho seriam referentes às partículas mais dispersas de rutênio, e os encontrados em temperaturas mais baixas atribuídos às partículas maiores e/ou RuO₂ mássico na superfície externa.

As análises de TPO foram levadas até 800°C. A reoxidação em temperaturas altas influenciou nos perfis de TPR subseqüentes, promovendo o aumento progressivo das fases óxido, refletindo no aumento gradual do tamanho de partículas do metal rutênio. Para todos os catalisadores, com exceção do RuBaCsKL (IMP.) (figura 92), os perfis de redução da segunda análise de TPR apresentaram um único pico em temperatura mais baixa sugerindo a predominância das grandes partículas de RuO₂ mássico, fato confirmado pela microscopia eletrônica. Mesmo no caso do catalisador RuBaCsKL (IMP.) , quando no perfil da segunda análise de TPR aparecem dois picos, estes apresentam temperaturas menores que as iniciais confirmando a segregação das fases óxido e das mais dispersas. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos no trabalho de J.M. Rynkowski et al [87].

A tabela 24 mostra o grau de redução dos catalisadores antes e após a etapa de oxidação (TPO). Para esta zeólita KL verifica-se o efeito contrário observado para a zeólita HBeta, ou seja, o grau de redução é sempre inferior no segundo TPR em relação ao primeiro TPR. Neste caso, parece que a oxidação intermediária levou a formação de grandes aglomerados de partículas, mas provavelmente ainda restaram partículas pequenas dispersas em locais (cavidades) de difícil acesso. Na zeólita L o rutênio não é tão facilmente redutível quanto na Beta, provavelmente devido às formas estruturais diferentes, já que os graus de redução foram mais baixos, em geral.

A incorporação do céσιο ao catalisador RuKL, acarretou uma menor interação do rutênio com o suporte já que a redução ocorre em temperaturas mais baixas.

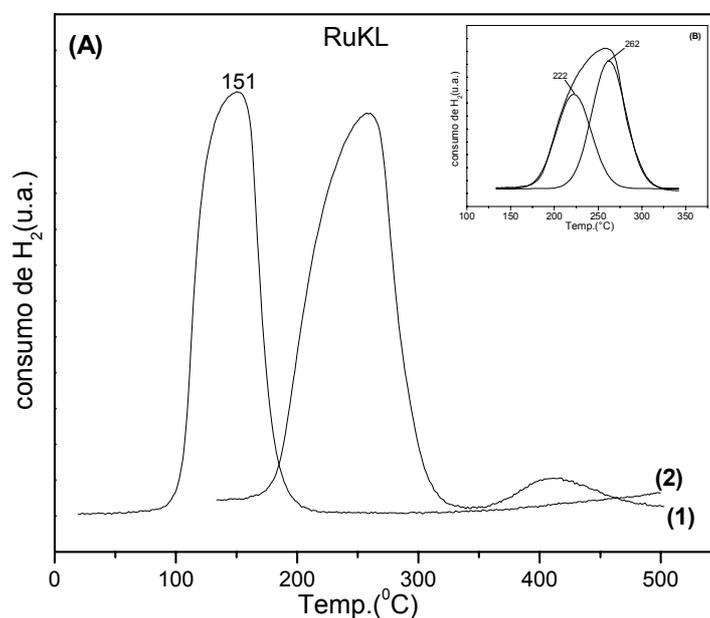


Figura 88: (A) Perfil de TPR do catalisador RuKL preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação .

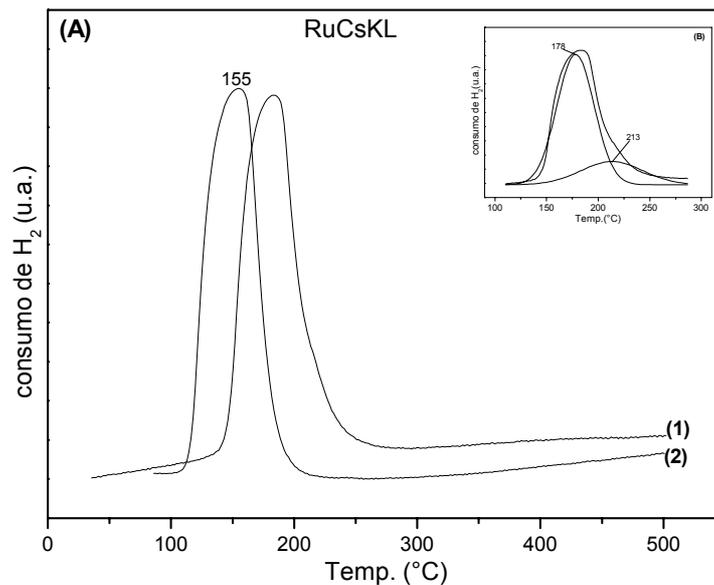


Figura 89: (A) Perfil de TPR do catalisador RuCsKL preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação.

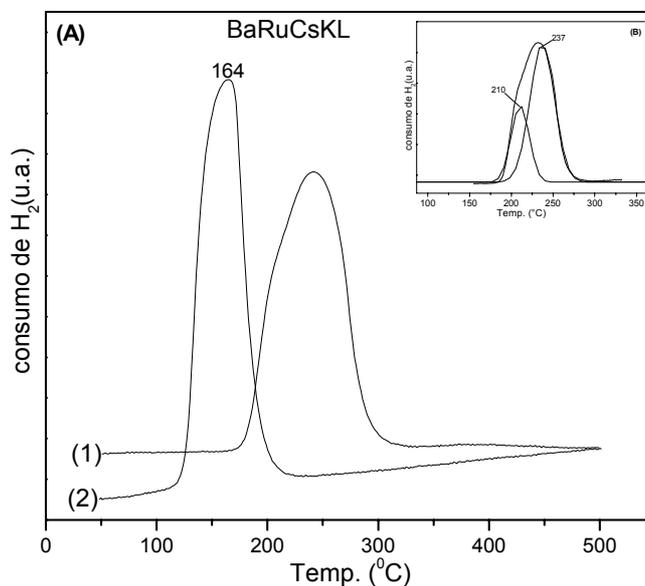


Figura 90: (A) Perfil de TPR do catalisador BaRuCsKL preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação.

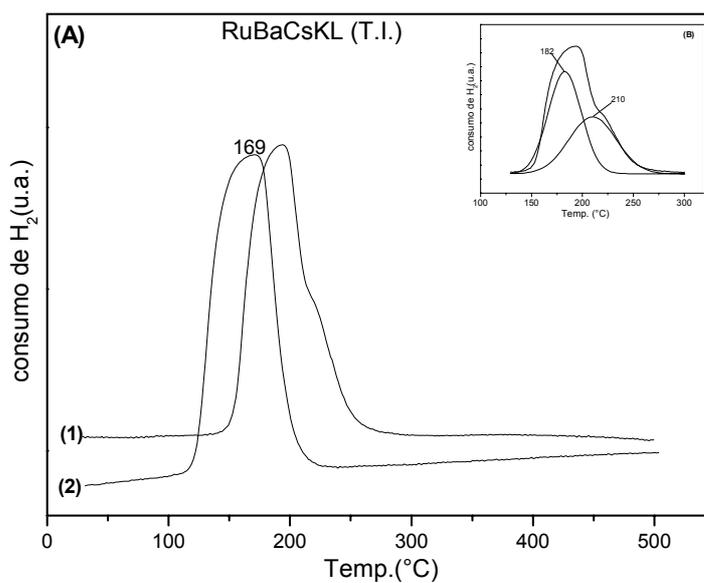


Figura 91: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaCsKL (T.I.) preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação.

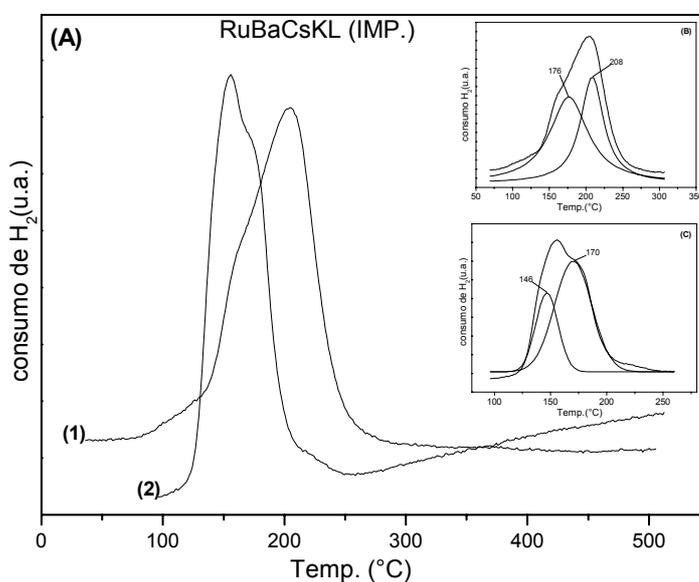


Figura 92: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaCsKL (IMP.) preparado por impregnação, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2). Deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação (B) e após a reoxidação (C).

Tabela 24: Consumo de Hidrogênio dos catalisadores de rutênio suportados na zeólita KL.

Catalisador	Área reduzida	Consumo de H ₂			μMoles / g.cat.	Grau de redução (%)
		H ₂ (μmoles)	Moles práticos Ru	Moles teóricos Ru		
RuKL ^a	2,22E-09	72,86	4,86E-05	9,3E-05	199,07	52
RuKL ^b	1,89E-09	61,75	4,12E-05	9,3E-05	168,73	45
RuCsKL ^a	2,17E-09	71,09	4,74E-05	6,93E-05	230,67	68
RuCsKL ^b	1,81E-09	59,30	3,95E-05	6,93E-05	192,40	57
BaRuCsKL ^a	2,93E-09	95,99	6,40E-05	1,09E-04	279,69	59
BaRuCsKL ^b	2,4E-09	78,63	5,24E-05	1,09E-04	229,10	48
RuBaCsKL (T.I.) ^a	2,77E09	90,62	6,04E-05	1,09E-04	286,40	56
RuBaCsKL (T.I.) ^a	2,55E-09	83,51	5,57E-05	1,09E-04	263,93	51
RuBaCsKL (IMP.) ^a	2,46E-09	80,59	5,37E-05	1,09E-04	198,06	49
RuBaCsKL (IMP.) ^b	1,88E-09	61,59	4,11E-05	1,09E-04	151,37	38

(a) 1° TPR

(b) 2° TPR

4.1.8.3 – Hidrotalcita

Os perfis de TPR dos suportes de partida e dos catalisadores de rutênio suportados na hidrotalcita são apresentados nas figuras 93,94 e 95, respectivamente. O perfil de redução da hidrotalcita pura (figura 93) mostrou dois picos em 560°C e 703°C, provavelmente referente, ainda a descarbonatação sofrida pela rede do suporte, de acordo com os resultados obtidos na análise termogravimétrica. Quando se observa o perfil do suporte BaHT (figura 93) nota-se a presença de dois picos: um em 536°C e outro a 570°C que podem ser associados à descarbonatação e também à decomposição do precursor utilizado para a introdução do bário. A. Guerrero et al [90] efetuaram a redução do suporte Ba(NO₃)₂/AC e constataram que nenhum pico de redução foi observado abaixo de 400°C. Segundo os autores, três picos de redução em 450°C, 600°C e 700°C foram detectados e o pico na temperatura de 600°C estaria

relacionado a decomposição e/ou redução do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Os autores também observaram que o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ não é reduzido com hidrogênio em temperaturas abaixo de 500°C na ausência de rutênio.

A figura 94 mostra o perfil de redução do catalisador RuBaHT (1,5%) antes e após a oxidação. O perfil de TPR antes da oxidação (1) apresenta dois picos superpostos a 300°C e 385°C , como mostra a deconvolução (figura 94(B)). Em diversos artigos consultados [85, 87, 88 e 89], a redução ocorre em temperaturas mais baixas do que as encontradas. Este resultado indica que a interação das partículas de rutênio é maior com a hidrotalcita do que com os suportes zeolíticos. Tanto o catalisador RuBaHT 1,5% quanto o BaRuHT 1,0% sofreram tratamento prévio de calcinação antes da primeira análise de TPR, o que indicaria que uma parte do rutênio poderia estar na forma de partículas grandes de RuO_2 e que a outra parte estaria em locais de mais difícil acesso (entre as camadas) devido a interação com o suporte, necessitando assim, de temperaturas maiores para efetuar a redução. Segundo J.M.Rynkowski et al. [87], a presença de dois picos no perfil de TPR sugere a natureza bidispersiva das fases óxidos do rutênio que consiste de grandes partículas de óxidos predominantes e outras mais dispersas, indicando interação com o suporte. Após a reoxidação, o catalisador RuBaHT 1,5% apresentou temperaturas de redução bem menores, com a formação de um pico grande a 126°C , confirmando a predominância das partículas grandes de RuO_2 mássico. O catalisador BaRuHT 1,0% (figura 95) apresentou um perfil de redução, também com picos superpostos, em diversas temperaturas indicando que, além do RuO_2 , outras fases do metal poderiam estar presentes. Pela deconvolução os dois primeiros picos estariam na mesma faixa dos encontrados na amostra RuBaHT. Já o pico a 518°C seria devido à liberação de carbonatos do mesmo, considerando o perfil encontrado para o suporte BaHT. Após a reoxidação, o catalisador também apresentou temperaturas de redução menores.

A reoxidação dos catalisadores ocorreu em temperaturas altas, começando em torno de 400°C e ainda não foi completa a temperatura de 800°C , não alcançando a linha de base, indicando que o oxigênio ainda

poderia estar sendo consumido. A reoxidação a altas temperaturas influenciou no perfil dos TPR's subsequentes, que aparentemente refletiu na segregação das fases óxidos e no aumento do tamanho de partículas formando RuO_2 mássico.

A tabela 25 mostra o grau de redução dos catalisadores RuBaHT 1,5% e BaRuHT 1,0% antes e após a oxidação. Verificou-se que o grau de redução após a oxidação (isto é, para o 2º TPR) cai à metade, evidenciando uma dificuldade de reduzir os óxidos metálicos o que caracterizaria que essas espécies estariam muito aglomeradas como RuO_2 mássico.

Dentre os suportes utilizados neste trabalho, a hidrotalcita apresentou o maior grau de redução de suas partículas metálicas, assim como as mais elevadas dispersões metálicas. Mas é preciso considerar que os teores de rutênio foram bem inferiores nestas amostras, facilitando a sua redução e dispersão.

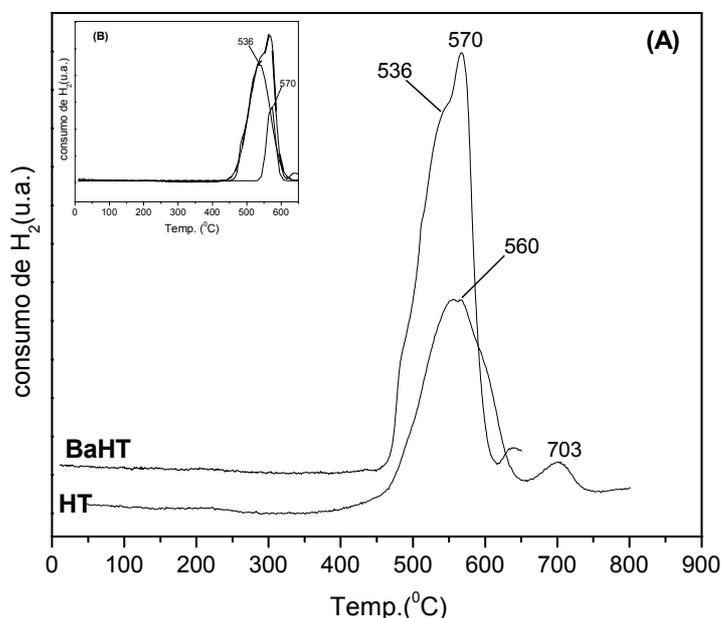


Figura 93: (A) Perfil de TPR dos suportes HT e BaHT preparados por troca iônica e (B) deconvolução do pico de TPR do suporte BaHT .

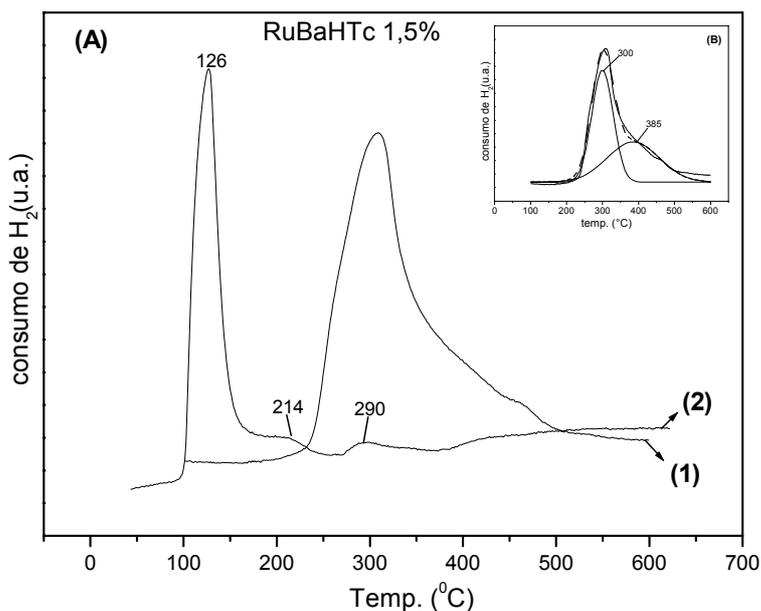


Figura 94: (A) Perfil de TPR do catalisador RuBaHTc 1,5% preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação .

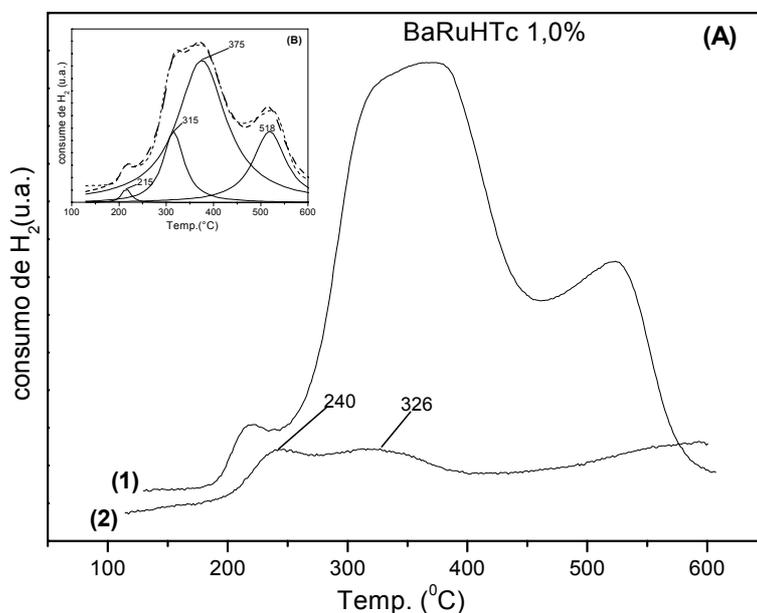


Figura 95: (A) Perfil de TPR do catalisador BaRuHTc 1,0% preparado por troca iônica, antes da oxidação (1) e após a reoxidação (2) e (B) deconvolução do pico de TPR antes da reoxidação .

Tabela 25: Consumo de hidrogênio dos catalisadores RuBaHT 1,5% e BaRuHT 1,0% preparados por troca iônica.

catalisador	área reduzida	Consumo de H ₂			μmole s/ g.cat.	grau de redução (%)
		H ₂ (μmoles)	moles práticos Ru	moles teóricos Ru		
RuBaHT ^a	8,62E-10	59,57	3,97E-05	4,65E-05	189,91	85
RuBaHT ^b	4,21E-10	29,10	1,94E-05	4,65E-05	92,75	42
BaRuHT ^a	4,63E-10	32,00	2,13E-05	2,97E-05	106,45	72
BaRuHT ^b	2,42E-10	16,70	1,11E-05	2,97E-05	55,55	37

(a) 1º TPR

(b) 2º TPR

4.2 - Avaliações Catalíticas

As avaliações das conversões dos catalisadores de rutênio para a síntese de amônia estão representadas na tabela e nas figuras de 96 a 99.

Todos os catalisadores apresentaram um nível de conversão relativamente alto nas três temperaturas de reação utilizadas devido a quantidade de catalisador utilizada e baixa vazão de gás de carga (H₂/N₂). A partir dos resultados, verificou-se para todos os catalisadores avaliados, a influência da variação da temperatura sobre a conversão que passou por um máximo e em seguida decresceu. Como a velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura, esta queda poderia ser atribuída aos seguintes fatores: (a) desativação do catalisador, (b) equilíbrio termodinâmico e (c) mudança na cinética da reação. A princípio, a hipótese (a) pode ser descartada, pois se sabe da literatura [59], que a estabilidade do catalisador de rutênio já foi estudada por um período de até trinta dias em temperaturas de até 537°C sem que ele perdesse atividade. Outra possibilidade seria o envenenamento do

catalisador por contaminação com O₂ na unidade catalítica, que também pode ser descartada, pois a mistura de gases (H₂/N₂ – 1:3) utilizada na síntese era ultrapura (99,999%). Da literatura [1] sabe-se que acima de 400°C começa a ocorrer a decomposição da amônia formada em N₂ e H₂ e a reação inversa passaria a ser importante no processo, logo a hipótese (b) seria a mais aceitável.

Na tabela 26 são sumarizados os resultados obtidos nos testes catalíticos onde se pode observar as conversões e em que temperaturas estas foram alcançadas para cada uma das amostras utilizadas. Como os teores de metal apresentaram algumas diferenças, calculou-se uma conversão relativa considerando-se a massa de rutênio em cada uma das amostras.

Tabela 26: Percentual de conversão obtido na síntese de amônia utilizando catalisador de rutênio suportado em diversos suportes.

Catalisador	(% Ru	Conversão					
		300°C		400°C		500°C	
		%	% relativo	%	% relativo	%	% relativo
RuKL	3,0	17	5,7	21	7,1	16	5,4
RuCsKL	3,3	18	5,6	37	11,1	24	7,4
BaRuCsKL	3,3	19	5,8	30	9,2	18	5,4
RuBaCsKL	3,3	20	6,1	47	14,2	27	8,3
RuBaCsKL (IMP.)	2,4	20	8,2	43	18,0	27	11
RuBaCsBeta	3,3	16	4,9	23	7,0	12	3,7
RuBaHT	1,5	17	11	46	31,0	23	15
BaRuHT	1,0	19	19	45	46,0	28	28

4.2.1 - Influência do Suporte:

Comparando os catalisadores de rutênio suportados nas zeólitas KL, Beta e na hidrotalcita (figura 96), verificou-se que o catalisador suportado na zeólita Beta foi o menos efetivo, apresentando valores de conversão menores para as três temperaturas utilizadas. Este resultado é concordante com o estudo de Cineros e Lunsford [15] que constataram que a atividade do catalisador de rutênio é, além de outros fatores, dependente da basicidade do suporte, ou seja, quanto mais básica a zeólita mais ativo o catalisador. No caso do RuBaCsBeta, mesmo com a introdução dos promotores básicos, ele ainda apresentou alguma acidez, de acordo com os resultados de infravermelho. A ordem de basicidade dos suportes utilizados neste trabalho foi: Beta < KL < hidrotalcita. O catalisador RuBaHT apresentou o maior percentual de conversão, mostrando-se como o catalisador mais efetivo.

4.2.2 - Influência da ordem de introdução do cátion promotor:

Para os catalisadores RuBaHT e BaRuHT (figura 97) a ordem de introdução do bário mostrou-se um fator influente nas taxas de conversão dos catalisadores. O BaRuHT apresentou uma conversão relativa maior, indicando que a introdução do bário após o rutênio tornou o catalisador mais efetivo. A dispersão metálica do catalisador RuBaHT foi de 88% e da amostra BaRuHT deve ter sido próxima ou até maior considerando seu menor teor de rutênio.

Já para os catalisadores suportados na zeólita L (figura 98), o efeito verificado foi contrário, o RuBaCsKL mostrou-se mais ativo que o BaRuCsKL. Acredita-se que, na introdução posterior do bário em relação ao rutênio (para o catalisador BaRuCsKL), este tomou posições mais acessíveis empurrando o rutênio para posições interiores da zeólita. Conseqüentemente, a reação apresentou uma conversão mais baixa, devido a dificuldade de acesso aos sítios metálicos pelos reagentes.

4.2.3 - Influência do método de introdução do metal rutênio:

Quando se prepara um catalisador pelo método de impregnação, ocorre uma maior concentração dos íons Ru^{2+} na superfície externa e grandes canais no caso da zeólita L, fazendo com que a reação tenha um desempenho melhor quando comparado com o método de introdução por troca iônica. No caso dos catalisadores RuBaCsKL (T.I.) e RuBaCsKL (IMP.) (figura 99), as conversões relativas foram diferentes, tendo o RuBaCsKL (IMP.) o melhor desempenho (tabela 25) apesar de apresentarem dispersões de rutênio semelhantes. Este resultado confirma que o uso do precursor de carbonila de rutênio leva a um catalisador mais básico (vide resultados de infravermelho). Essa basicidade é favorecida, ainda, pelo fato deste catalisador ter um teor de cério um pouco superior ao preparado por troca iônica e um teor de rutênio menor.

4.2.4 - Influência dos cátions promotores:

A figura 100 mostra a conversão dos catalisadores de rutênio promovidos com cério e bário. Os catalisadores promovidos apresentaram percentuais de conversão bem maiores do que o catalisador de rutênio puro suportado na KL, sendo o RuBaCsKL o mais efetivo para as três temperaturas de reação. Segundo Murata e Aika [13], em seus estudos sobre os efeitos dos cátions promotores, dos quatorze metais por eles estudados, o cério foi considerado o mais efetivo e dos metais alcalino terrosos, o bário também foi efetivo. Cineros e Lunsford [15] verificaram que a atividade do catalisador de rutênio era fortemente dependente dos cátions presentes na zeólita e que o efeito promotor aumentava com a basicidade. Thierry Bécue et al. [16], em estudos sobre a ação dos cátions promotores, verificaram que os cátions alcalino-terrosos eram promotores mais efetivos que os cátions de metais alcalinos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos neste trabalho, que mostram que o bário tem um efeito maior sobre a atividade

do catalisador. Quando os dois estão presentes, a conversão foi maior do que quando só o céσιο atua como promotor.

A princípio, estes resultados contrariam alguns autores [13,16] que dizem que quanto menos o rutênio interage com o suporte, melhor seria o catalisador. Os resultados de TPR mostraram que o céσιο diminuiu mais a interação das partículas de rutênio com o suporte que o bário. Já os resultados de teste catalítico mostram que o bário tem um efeito maior sobre a atividade que o céσιο, desde que introduzido antes do rutênio no suporte.

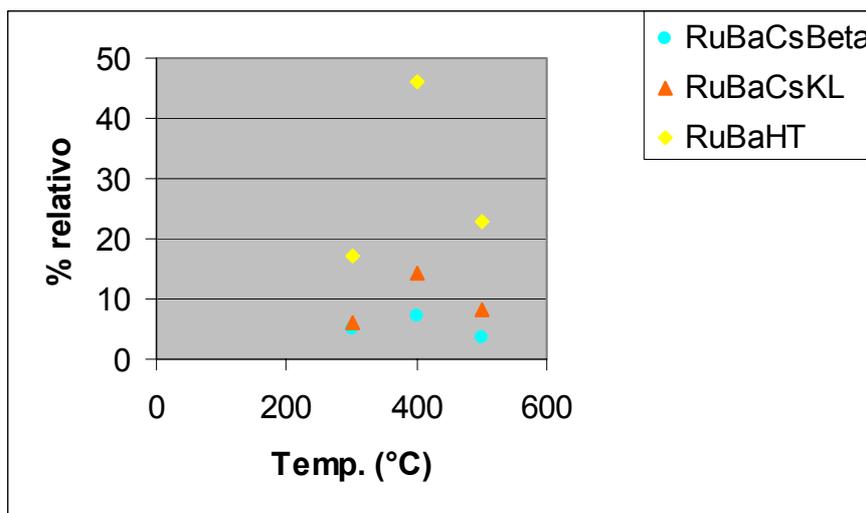


Figura 96: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e céσιο e suportados nas zeólitas KL, Beta e na hidrotalcita.

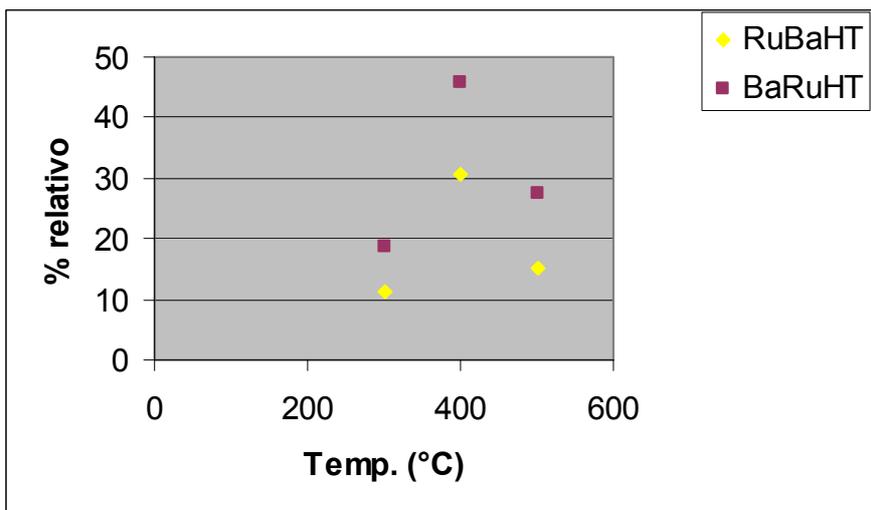


Figura 97: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário, variando a ordem de introdução, e suportados na hidrotalcita.

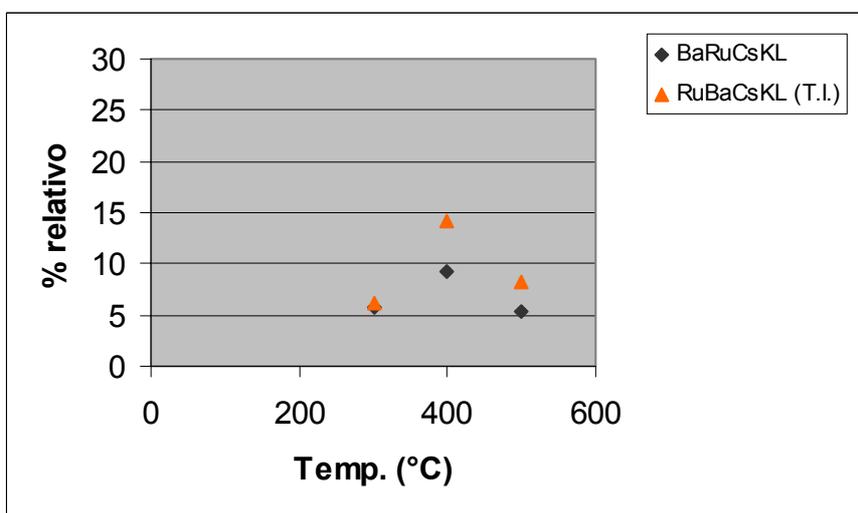


Figura 98: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e césio, variando a ordem de introdução do bário, e suportados na zeólita KL.

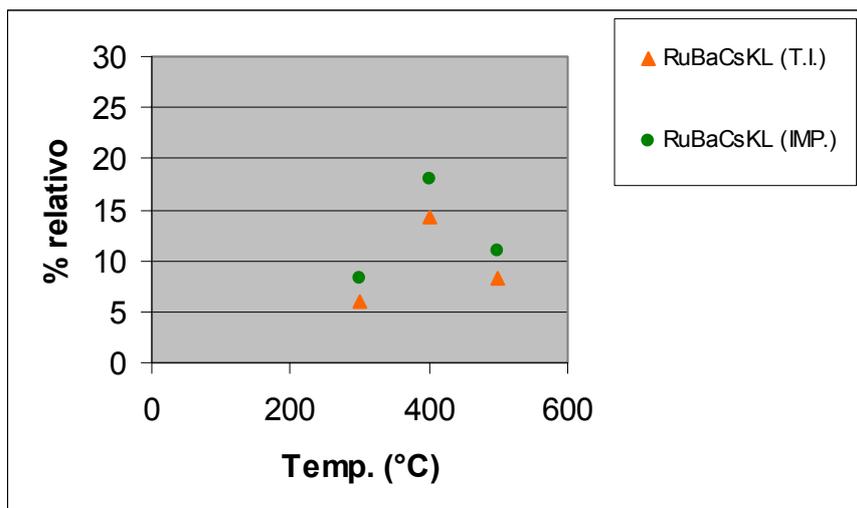


Figura 99: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e célio, suportados na zeólita KL, variando o método de introdução dos cátions promotores.

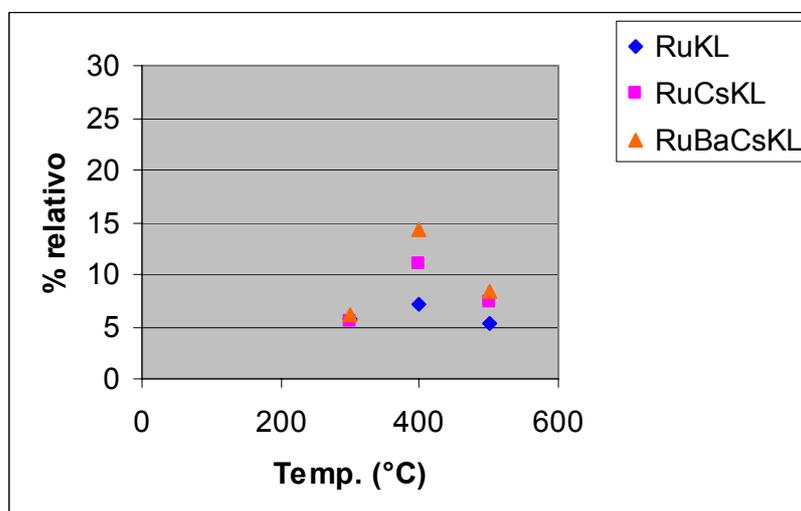


Figura 100: Conversão de amônia com a temperatura de reação para os catalisadores de rutênio promovidos com bário e célio, suportados na zeólita KL. Efeito dos cátions promotores.