



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Simone Pereira de Lima

**Obtenção de catalisadores de irídio e platina
suportados em nióbia para a melhoria da qualidade do
diesel**

Salvador

2011

Simone Pereira de Lima

**Obtenção de catalisadores de irídio e platina suportados em
nióbia para a melhoria da qualidade do diesel**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade Federal
da Bahia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Pieck

Salvador-Bahia

2011

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Lima, Simone Pereira de
Obtenção de catalisadores de irídio e platina suportados em nióbia para a melhoria da qualidade do diesel. / Simone Pereira de Lima. - 2011.
127 f. : il.

Orientadora: Profª. Drª. Maria do Carmo Rangel Valera.
Co-Orientador: Profº. Drº. Carlos Luis Pieck
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2011.

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Catalisadores de platina. 4. Catalisador-Irídio. 5 Catalisador-Nióbia. 5. Diesel. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Pieck, Carlos Luis. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD – 541.395
CDU – 544.47

**“Confia no Senhor de todo o seu coração e não te
estribes no teu próprio conhecimento”.**

Provérbios 3.5

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer ao Senhor Jesus, pela sua infinita misericórdia e amor, por ser a minha fortaleza bem presente no momento de angústia

À Edmilson, meu querido marido, um presente de Deus na minha vida.

À minha querida mãe, que sempre lutou por mim, e agradeço em especial ao meu querido e amado pai, que há dois anos não se encontra mais comigo, mas sei que sempre torceu muito por mim.

À professora Maria do Carmo Rangel por sua orientação no desenvolvimento desse trabalho, por sempre ter sido uma pessoa tão forte diante de tantos problemas após o incêndio nos laboratórios do grupo.

À Manuela, Lindaura, Sirlene, Marcinha e Jessília, pela amizade e incentivo. A Mário Nilo pela contribuição na minha vida profissional. Aos colegas e amigos do GECCAT.

Ao Professor Dr. Carlos Pieck, por ter aceitado ser meu co-orientador e por seu acolhimento tão carinhoso durante minha estadia na Argentina. Agradeço também a todos os colegas do INCAPE, em especial Silvana D'Ippolito, pelo incentivo e colaboração em parte deste trabalho. Agradeço à Vanina pela atenção e dedicação durante toda a minha estadia em Santa Fe.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

À CAPES pela concessão de uma bolsa de estudos.

RESUMO

Os combustíveis empregados, em nível mundial, são provenientes principalmente do petróleo. O diesel é o combustível de maior consumo entre os derivados de petróleo, emitindo elevadas quantidades de poluentes e levando à necessidade de melhorar a sua qualidade. Os compostos aromáticos afetam a qualidade do diesel, uma vez que influenciam a combustão, a formação de material particulado e as emissões de hidrocarbonetos poliaromáticos. Uma alternativa promissora, para reduzir a quantidade de compostos aromáticos, é a abertura seletiva de anéis naftênicos após a hidrogenação, levando à formação de produtos com um número de cetano mais elevado, melhorando a qualidade do diesel. Neste contexto estudou-se, neste trabalho, o efeito da adição de irídio nas propriedades de catalisadores de platina suportada em óxido de nióbio, assim como o efeito do método de preparação nas propriedades destes catalisadores, a fim de desenvolver novos catalisadores para a reação de abertura seletiva de anéis naftênicos. Foram preparados catalisadores monometálicos e bimetálicos de platina (0,3 %) e/ou irídio (0,1; 0,3 e 0,6 %) suportado em óxido de nióbio pelos métodos de impregnação e de redução catalítica. O suporte e os catalisadores foram caracterizados por redução à temperatura programada e dessorção de piridina à temperatura programada. As funções metálica dos catalisadores foram avaliados nas reações de desidrogenação do cicloexano e na hidrogenólise do ciclopentano. Os catalisadores foram avaliados na abertura seletiva da decalina a 350 °C e 450 psi. Observou-se que a presença da platina e/ou irídio influencia a redutibilidade do óxido de nióbio, em função do teor de irídio nos catalisadores preparados por impregnação facilitando a redução do suporte. Nos catalisadores preparados por redução catalítica, não foi observado esse efeito e a redução do suporte foi inibida. A impregnação de irídio em óxido de nióbio leva a uma diminuição na força ácida dos sítios, enquanto uma tendência contrária foi observada com a platina. A adição de platina aos catalisadores de irídio, obtidos por impregnação, levaram à formação de sólidos com sítios ácidos mais fortes, exceto no caso do catalisador com 0,3 % de irídio. Os catalisadores monometálicos de irídio ou platina foram ativos na desidrogenação do cicloexano e na hidrogenólise do ciclopentano. A adição de platina (0,3%) aos catalisadores monometálicos de irídio levou a um aumento da atividade desidrogenante, o que pode ser atribuído à interação da platina com o irídio tornando-o mais eletrodeficiente. Os catalisadores preparados por redução catalítica apresentaram atividade desidrogenante e hidrogenolítica mais elevadas do que aqueles obtidos por impregnação, o que pode ser devido uma menor redução do suporte. Todos os catalisadores foram ativos na abertura seletiva da decalina e aqueles preparados por impregnação apresentaram atividade e seletividade aos produtos da abertura seletiva da decalina mais elevadas que os sólidos preparados por redução catalítica, com exceção da amostra contendo 0,6% de irídio. O catalisador monometálico de irídio (0,3%) foi o mais promissor, por ser o mais ativo e seletivo aos produtos da abertura seletiva de decalina e o menos seletivo ao naftaleno.

ABSTRACT

The fuels used worldwide are coming mainly from oil. The diesel fuel is the largest consumer of petroleum products, producing large amounts of pollutants, which leads to the need of improving its quality. The aromatic compounds affect the quality of diesel, since they influence the combustion, the formation of particulate matter and emissions of polyaromatic hydrocarbons. A promising alternative to reduce the amount of aromatic compounds is the selective opening of naphthenic rings after hydrogenation, leading to the formation of products with higher cetane number, improving the quality of diesel. In this context, the effect of addition of iridium in the properties of platinum catalysts supported on niobium oxide, as well as the effect of preparation method on the properties of these catalysts, was studied in order to develop new catalysts for the reaction selective opening of naphthenic rings. Catalysts were prepared monometallic and bimetallic platinum (0.3%) and/or iridium (0.1, 0.3 and 0.6%) supported on niobium oxide by impregnation and catalytic reduction methods. The supports and catalysts were characterized by temperature-programmed reduction and temperature programmed desorption of pyridine. The metal functions of the catalysts were evaluated in cyclohexane dehydrogenation and cyclopentane hydrogenolysis reactions. The catalysts were evaluated in the selective opening of decalin at 350 °C and 450 psi. The results showed that the presence of platinum and/or iridium influences the reducibility of niobium oxide, depending on the content of iridium catalysts prepared by impregnation, facilitating the support reduction. For the catalysts prepared by catalytic reduction, this effect was not observed and the reduction of support was inhibited. The impregnation of iridium oxide of niobium leads to a decrease in the strength of acid sites, while an opposite was noted for platinum. The addition of platinum to iridium catalysts obtained by impregnation led to the formation of solids with strong acid sites, except in the case of catalyst with 0.3% iridium. The monometallic catalysts of iridium or platinum were active in the cyclohexane dehydrogenation and cyclopentane hydrogenolysis. The addition of platinum (0.3%) to iridium monometallic catalysts led to an increase in the dehydrogenation activity, which can be attributed to the interaction between platinum and iridium making it more electrodefficient. The catalysts prepared by catalytic reduction showed higher dehydrogenation and hydrogenolytic activities than those obtained by impregnation, which may be due to a smaller reduction in the support. All catalysts were active in the selective opening of decalin and those prepared by impregnation showed activity and selectivity to products of the selective opening of decalin higher than the solids prepared by catalytic reduction, except for the sample containing 0.6% iridium. The monometallic catalyst of iridium (0.3%) was the most promising one since it was the most active and selective to the products of selective opening of decalin one and also the least selective to naphthalene.

SUMÁRIO

Resumo

Abstract

Sumário	VII
Índice de Figuras	X
Índice de Tabelas	XIV
Lista de Abreviaturas	XVIII

1.0. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo geral	3
1.2.2. Objetivos específicos	3

2.0. Revisão Bibliográfica

2.1. Aspectos gerais do diesel e sua importância na matriz energética brasileira	
2.1.1. Produção e característica do diesel.....	4
2.1.2. O óleo diesel na matriz energética brasileira	5
2.1.3. Características do diesel e seu efeito na saúde humana e no meio ambiente.....	8
2.1.4. A melhoria da qualidade do diesel	13

2.2. Reação da abertura seletiva de anéis naftênicos	15
2.2.1. Mecanismo da reação de abertura seletiva de anéis naftênicos	17
2.2.2. Catalisadores empregados na abertura seletiva de anéis naftênicos	24
2.3. Produção, estrutura e propriedades do óxido de nióbio	27
2.3.1. Produção do óxido de nióbio	27
2.3.2. Estrutura do óxido de nióbio	28
2.3.3. O uso da nióbia em catálise	31
2.3.3.1. Efeito SMSI	36
3.0. Parte Experimental	
3.1. Procedência dos reagentes utilizados	40
3.2. Preparação das amostras	41
3.2.1. Preparação dos suportes.....	41
3.2.2. Preparação dos catalisadores	42
3.2.2.1. Preparação dos catalisadores pelo método de impregnação	42
3.2.2.2. Preparação dos catalisadores pelo método de redução catalítica	44
3.3. Caracterização dos catalisadores	46
3.3.1. Redução à temperatura programada (TPR)	46

3.3.2. Dessorção à temperatura programada de piridina (TPD-Py).....	47
3.3.3. Avaliação da função metálica.....	48
3.3.3.1. Desidrogenação do cicloexano.....	48
3.3.3.2. Hidrogenólise do ciclopentano.....	49
3.4. Avaliação dos catalisadores na abertura seletiva da decalina	50
4.0. Resultados e Discussão	
4.1. Influência do teor de irídio nas propriedades dos catalisadores baseados em irídio e platina suportados em nióbia.....	51
4.1.1. Catalisadores preparados por impregnação	
4.1.1.1. Redução à temperatura programada	51
4.1.1.2. Dessorção de piridina à temperatura programada.....	56
4.1.1.3. Desidrogenação do cicloexano	64
4.1.1.4. Hidrogenólise do ciclopentano	67
4.1.1.5. Reação de abertura seletiva da decalina.....	72
4.1.2. Catalisadores preparados por redução catalítica	
4.1.2.1. Redução à temperatura programada	76
4.1.2.2. Dessorção de piridina à temperatura programada.....	78
4.1.2.3. Desidrogenação do cicloexano	82

4.1.2.4. Hidrogenólise do ciclopentano	84
4.1.2.5. Reação de abertura seletiva da decalina.....	87
4.2. Influência do método de preparação nas propriedades dos catalisadores baseados em irídio e platina suportados em nióbia	89
4.2.1. Redução à temperatura programada	89
4.2.2. Dessorção de piridina à temperatura programada.....	91
4.2.3. Desidrogenação do cicloexano	95
4.2.4. Hidrogenólise do ciclopentano	97
4.2.5. Reação de abertura seletiva da decalina.....	99
5.0. Conclusões	102
6.0. Perspectivas	108
7.0. Referências Bibliográficas	109

Índice de Figuras

	Pg.
Figura 1. Diagrama mostrando o consumo do óleo diesel no setor de transporte	8
Figura 2. Comparação entre a emissão de material particulado após a oxidação do diesel em função do teor de enxofre no combustível.....	11
Figura 3. Esquema mostrando a composição de um material particulado. ● esfera de fuligem com cerca de 25 nm, incluindo material inorgânico; ○ hidrocarbonetos adsorvidos na superfície das esferas de fuligem; ● gotículas de hidrocarbonetos condensadas na partícula de fuligem; ○ sulfatos e gotículas de água aderidos à superfície da partícula de fuligem.....	13
Figura 4. Número de cetano de vários compostos formados durante a hidrogenação e a abertura seletiva de anéis aromáticos.....	16
Figura 5. Número de cetano dos intermediários e produtos da abertura seletiva da decalina catalisada por sítios ácidos.....	18
Figura 6. Esquema da adsorção do metilciclopentano sobre átomos de platina: (a) adsorção perpendicular, (b) adsorção paralela.....	21
Figura 7. Números de cetano dos intermediários e produtos da abertura seletiva da decalina catalisada por sítios metálicos via o mecanismo dicarbeno.....	22
Figura 8. Números de cetano dos intermediários e produtos da abertura seletiva da decalina catalisada por sítios metálicos via a clivagem de ligações C-C substituídas	22
Figura 9. Esquema mostrando a estabilidade Polimorfismo do óxido de nióbio em função da temperatura.....	30

Figura 10. Estrutura cristalina de H-Nb ₂ O ₅ : NbO ₆ e (●) átomos de nióbio em sítios tetraédricos.....	31
Figura 11. Estruturas de espécies de nióbia superficiais determinadas por estudos de Ramam e XANES.....	35
Figura 12. Esquema da partícula de irídio do catalisador Ir/Nb ₂ O ₅ e um estado SMSI.....	37
Figura 13. Esquema do reator utilizado na preparação das amostras pelo método de redução catalítica.....	47
Figura 14. Curvas de redução à temperatura programada do suporte e dos catalisadores monometálicos de platina e irídio. Amostras N e P: óxido de nióbio e óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....	52
Figura 15. Curvas de redução a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio, preparados por impregnação. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....	55
Figura 16. Perfis de TPD: (a) suporte (Amostra N) e do catalisador monometálico de platina (0,3%; Amostra P) e (b) catalisadores monometálicos de irídio. Amostras I01, I03 e I06: contendo 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio, respectivamente.....	58
Figura 17. Perfis de TPD dos catalisadores bimetálicos, preparados por impregnação. Amostras PI01, PI03 e PI06: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio, respectivamente.....	60
Figura 18. Conversão em função do tempo na desidrogenação de cicloexano sobre os catalisadores monometálicos de platina (P) e irídio (I). Amostras P-◇-, I01-□-, I03 -○-, I06-△-.....	65

Figura 19. Conversão em função do tempo na desidrogenação de cicloexano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio. Amostras PI01—■—, PI03 —●—, PI06 —▲—. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.66

Figura 20. Conversão em função do teor de irídio na desidrogenação do cicloexano sobre os catalisadores monometálicos de irídio (—▲—) e bimetálicos de platina e irídio (—■—).....67

Figura 21. Conversão em função do tempo na hidrogenólise do ciclopentano sobre os catalisadores monometálicos de platina e irídio, preparados por impregnação. Amostras P—◇—, I01—□—, I03 —○—, I06 —△—. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....69

Figura 22. Conversão em função do tempo na hidrogenólise do ciclopentano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio, preparados por impregnação. Amostras PI01—■—, PI03—●—, PI06—▲—. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.71

Figura 23. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura de anel e naftaleno, após 6 h na reação de SRO. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.....73

Figura 24. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura de anel e naftaleno, após 6 h na reação de SRO. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....74

Figura 25. Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....78

Figura 26. Perfis de TPD dos catalisadores bimetálicos. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....79

Figura 27. Conversão em função do tempo na desidrogenação do cicloexano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados por redução catalítica. PI01R –■–, PI03R–▲– PI06R –●–. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica..... 83

Figura 28. Conversão em função do tempo na reação de hidrogenólise do ciclopentano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados por redução catalítica: PI01R –■–, PI03R –▲– PI06R –●–. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica85

Figura 29. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura seletiva do anel e de naftaleno obtidos na reação de RSO, após 6 h, empregando os catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....88

Figura 30. Curvas de redução a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados por (a) redução catalítica e (b) impregnação. Os números indicam o teor de irídio nos sólidos e a letra R indica o emprego do método de redução catalítica.....90

Figura 31. Perfis de TPD dos catalisadores bimetálicos. Amostras PI01, PI03 e PI06: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de impregnação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....92

Figura 32. Áreas sob as curvas de TPD de piridina dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados pelo método de impregnação (–■–) e redução catalítica, em função do teor de irídio (–●–).....95

Figura 33. Valores de conversão do cicloexano na reação de desidrogenação em função do teor de irídio empregando catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados pelos métodos de impregnação(—■—) e redução catalítica (—●—).....96

Figura 34. Valores de conversão do ciclopentano na reação de hidrogenólise em função do teor de irídio, obtidos sobre catalisadores de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, preparados por impregnação (—■—) e por redução catalítica (—●—).....98

Figura 35. Valores de conversão da decalina na reação de abertura seletiva do anel em função do teor de irídio, obtidos sobre catalisadores de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, preparados pelos métodos de impregnação (—■—) e redução catalítica (—●—).....99

Índice de Tabelas

Tabela 1. Reagentes e gases usados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores obtidos.....	40
Tabela 2. Composição do ácido nióbio fornecido pela CBMM.....	42
Tabela 3. Identificação das amostras preparadas pelo método de impregnação.....	43
Tabela 4. Identificação das amostras preparadas pelo método de redução catalítica.....	45
Tabela 5. Valores de temperatura em que ocorre a dessorção máxima de piridina nas curvas de TPD. Amostras N e P: óxido de nióbio e óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.....	61
Tabela 6. Valores das áreas das curvas de dessorção à temperatura programada de piridina do suporte e dos catalisadores monometálicos e bimetálicos de platina e irídio. Amostras N e P: óxido de nióbio puro e impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....	62
Tabela 7. Distribuição dos sítios ácidos presentes na nióbia e nos catalisadores baseados em platina e/ou irídio. Amostras N e P: óxido de nióbio puro e impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....	63

Tabela 8. Valores de conversão na desidrogenação do cicloexano empregando catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, obtidos após 60 min de reação. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.....64

Tabela 9. Valores de conversão na hidrogenólise do ciclopentano e da seletividade a isômeros C5 obtidos sobre catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, após 30 min de reação. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.....70

Tabela 10. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura de anel e naftaleno, após 6 h de reação de SRO. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.....75

Tabela 11. Valores das temperaturas em que ocorre a máxima dessorção de piridina nas curvas de TPD's dos catalisadores preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....80

Tabela 12. Valores das áreas sob as curvas de dessorção à temperatura programada de piridina dos catalisadores bimetalicos de platina e irídio preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.81

Tabela 13. Distribuição dos sítios ácidos presentes nos catalisadores baseados em platina e irídio, preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R:

contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....82

Tabela 14. Valores de conversão na desidrogenação do cicloexano obtidos sobre catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbio preparados por redução catalítica, após 1 h de reação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....84

Tabela 15. Valores de conversão na hidrogenólise do ciclopentano e da seletividade a isômeros C₅ empregando catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbio, após 30 min de reação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.86

Tabela 16. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura seletiva do anel e de naftaleno obtidos na reação de RSO, após 6 h, empregando os catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbio preparados por redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....89

Tabela 17. Valores de temperatura do máximo nas curvas de dessorção de piridina à temperatura programada dos catalisadores bimetalicos de platina e irídio preparados por impregnação e pelo método de redução catalítica. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica.93

Tabela 18. Distribuição dos sítios ácidos presentes na nióbio e nos catalisadores baseados em platina e/ou irídio. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e

com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica.....94

Tabela 19. Valores de seletividade a isômeros C₅ empregando catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, obtidos após 30 min de reação. Amostras PI01, PI03 e PI06: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de impregnação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.....98

Tabela 20. Valores de conversão da decalina e dos produtos de abertura de anel e naftaleno na reação de abertura seletiva da decalina, obtidas após 6h de reação. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio preparados pelo método de redução catalítica, respectivamente.....100

Lista de Abreviaturas

CH- Cicloexano

CP- Ciclopentano

EPA (*Environmental Protection Agency*), EUA

L.O.I.- perda por ignição

RO- Produtos da abertura de anel naftênico

SMSI – Forte interação metal–suporte

SRO- Abertura Seletiva de anéis naftênicos

TPD-Py – Dessorção de piridida à temperatura programada

TPR – Redução à temperatura programada

1. Introdução e objetivos

1.1. Introdução

A preocupação com a qualidade do meio ambiente tem-se tornado cada vez maior, como consequência do aumento crescente da poluição, sendo os motores a diesel os principais causadores da emissão de poluentes entre veículos automotores. A composição do diesel inclui, entre outros componentes, os compostos de enxofre e nitrogênio e os compostos aromáticos, que afetam a qualidade desse combustível. A presença desses contaminantes leva à emissão de compostos poluentes, dentre os quais destacam-se as partículas emitidas pelos motores a diesel. Esses materiais particulados, que não eram considerados importantes no passado, hoje em dia têm causado preocupação uma vez que, devido ao seu pequeno tamanho, essas partículas podem penetrar profundamente nos pulmões, chegando até os alvéolos.

A emissão desses poluentes é bastante influenciada pela quantidade de compostos de enxofre e compostos aromáticos presentes no diesel. Desse modo, pode-se melhorar a qualidade desse combustível, medida pelo número de cetano, minimizando o teor desses compostos. Uma alternativa para minimizar a emissão de poluentes pela combustão do diesel, que tem recebido destaque nos últimos anos, é a abertura seletiva de anéis naftênicos. Essa reação, que é precedida da hidrogenação dos compostos aromáticos, leva à formação de compostos com número de cetano maior do que aquele dos

compostos aromáticos, desde que os catalisadores empregados sejam seletivos para clivagem C-C endocíclica substituída.

Dentre os catalisadores estudados neste processo, aqueles baseados em irídio são os sistemas que têm apresentado melhor desempenho. Entretanto, o mecanismo da reação depende também do suporte utilizado, que pode levar a produtos indesejados proveniente da clivagem de ligações C-C não substituídas, sobre os sítios ácidos, resultando em compostos ramificados com baixo número de cetano.

Como o diesel é constituído por uma mistura complexa de moléculas orgânicas, o desempenho dos catalisadores na reação de abertura seletiva de anéis aromáticos é conduzida, em geral, empregando-se a decalina, que produz o naftaleno, que possui número de cetano igual a um.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de catalisadores baseados em irídio suportado em óxido de nióbio, preparados por diferentes métodos de preparação, na abertura seletiva da decalina. O óxido de nióbio é um suporte redutível que tem sido bastante utilizado e, devido a essa propriedade, ocorre uma forte interação entre o metal e o suporte (SMSI), que provoca a redução de espécies do suporte que migram para a superfície do metal, modificando as suas propriedades catalíticas.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores baseados em irídio e platina sobre óxido de nióbio destinados à melhoria da qualidade do diesel.

1.2.1 Objetivos Específicos

1.2.1.1 Avaliar o efeito do teor de irídio sobre as propriedades de catalisadores baseados em platina e irídio, suportados em óxido de nióbio, destinados à abertura seletiva de anéis aromáticos, usando a decalina como molécula modelo.

1.2.1.2 Avaliar o efeito dos métodos de preparação (impregnação e redução catalítica) sobre as propriedades de catalisadores baseados em platina e irídio suportados em óxido de nióbio, destinados à abertura seletiva de anéis aromáticos, usando a decalina como molécula modelo.

2.0. Revisão Bibliográfica

2.1. Aspectos gerais do diesel e sua importância na matriz energética brasileira

2.1.1. Produção e características do diesel

Em uma refinaria, o petróleo é convertido em uma grande variedade de produtos, através de processos físicos e químicos, pois o petróleo em seu estado bruto tem poucas aplicações, servindo quase que apenas como óleo combustível. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se desdobrar nos seus diversos derivados. Na primeira etapa, o petróleo é destilado produzindo frações com diferentes características, que são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. As frações mais leves, incluindo gasolinas e LPG (produtos de baixos pontos de ebulição, *Low-Boiling Products*), vaporizam e sobem até à parte superior da torre de destilação, onde se condensam. Os líquidos pesados intermediários, como o querosene e a fração diesel, permanecem na parte média da torre. Os líquidos mais pesados e os gasóleos leves primários são separados mais abaixo, enquanto os mais pesados são separados no fundo (GARY e HANDWERK, 1994). A fração diesel, que é constituída do diesel leve e pesado, pode ser agregada a outras

frações como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo, para atender a determinadas especificações do óleo diesel (www2.petrobras.com.br).

O diesel costuma ser dividido em duas categorias representativas: automotiva e marítima, ambas com subdivisões para usos específicos, permitindo sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários. No Brasil, de acordo com a Resolução ANP nº 42/2009, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em óleo diesel A e B, ou seja, o combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem e com adição de biodiesel, respectivamente. O óleo diesel A e B apresentam as seguintes nomenclaturas, conforme o teor máximo de enxofre:

(a) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg/kg.

(b) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

(c) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 1.800 mg/kg.

2.1.2. O óleo diesel na matriz energética brasileira

Os combustíveis empregados, em nível mundial, são provenientes principalmente do petróleo, que é uma fonte limitada e não-renovável de energia. Os balanços energéticos mostram que a demanda por combustíveis

provenientes do petróleo aumenta a cada ano e, segundo dados fornecidos pelo Balanço Energético Nacional 2010, feito pela Empresa de Pesquisa Energética –EPE-, o petróleo ocupa posição de destaque na matriz energética brasileira, sendo que, em 2009, representou 41,9 % da produção de energia primária (<http://www.ben.epe.gov.br>). No Brasil, o diesel é o combustível de maior consumo, entre os derivados de petróleo. Isto é consequência da opção pelo transporte rodoviário, como principal meio de transporte do país e do fato do diesel ser um combustível mais eficiente que a gasolina (FARRAUTO *et al.*, 1992). Este elevado consumo do diesel tem levado à necessidade de melhorar a sua qualidade, visto que a queima de combustíveis é a principal causa do efeito estufa, devido às emissões de dióxido de carbono (ROSSINI *et al.*, 2003). Além das mudanças climáticas, os poluentes emitidos pela combustão do diesel têm causado sérios danos à saúde, fazendo com que a legislação seja cada dia mais severa, levando à produção de combustíveis mais limpos e, conseqüentemente, causando uma diminuição na emissão desses poluentes (KNUDSEN *et al.*, 1999).

A necessidade de combustíveis mais limpos leva a uma busca por combustíveis alternativos; entretanto, esta é uma opção para obter resultados a longo prazo. Neste contexto, os biocombustíveis têm se destacado por ser uma fonte de energia renovável, além de minimizar a emissão de poluentes. No Brasil, a Lei 11097/05 instituiu a adição de 2% de biodiesel ao diesel e, em janeiro de 2010, devido à decisão do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) essa porcentagem aumentou para 5%, diminuindo as emissões dos

principais gases do efeito estufa, como o dióxido de carbono e os compostos de enxofre (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Por outro lado, o custo do biodiesel ainda é bastante elevado, diminuindo assim a competitividade desse combustível frente aos derivados de petróleo; apesar disso, ele possui grande potencial de aplicação, principalmente no Brasil, onde há um elevado potencial de produção. Dessa forma, muitos investimentos têm sido feitos no intuito de minimizar a dependência energética do petróleo, substituindo-o parcialmente pelos biocombustíveis, minimizando os problemas ambientais (POUSA *et al.*, 2007). No entanto, constitui-se um grande desafio a transição da matriz energética para fontes renováveis sem redução na produção de alimentos.

Outra alternativa é a busca por tecnologias que permitam a melhoria dos combustíveis derivados do petróleo, o que seria uma opção a curto prazo, comparado com o biodiesel. Entretanto, o ideal é que essas alternativas sejam desenvolvidas paralelamente uma vez que as mudanças estruturais na matriz energética só podem ser alcançadas a longo prazo; além disso, embora o petróleo seja limitado como fonte de energia e com previsão de esgotamento no futuro, ainda há várias reservas inexploradas e novas reservas que estão sendo descobertas, garantindo uma posição de destaque a este tipo de energia por um tempo considerável. Isto justifica os investimentos para minimizar a emissão de poluentes provenientes da queima dos combustíveis fósseis.

Nos últimos anos, a demanda do diesel tem aumentado em detrimento do consumo da gasolina, o que justifica os investimentos para o desenvolvimento de novas tecnologias para melhoria desse combustível. Na área de transporte,

há vários anos, o diesel tem sido o combustível mais empregado; no ano de 2009, o diesel representou quase 50% dos combustíveis utilizados no setor de transportes, como pode se observado na Figura 1 (<http://www.ben.epe.gov.br>).

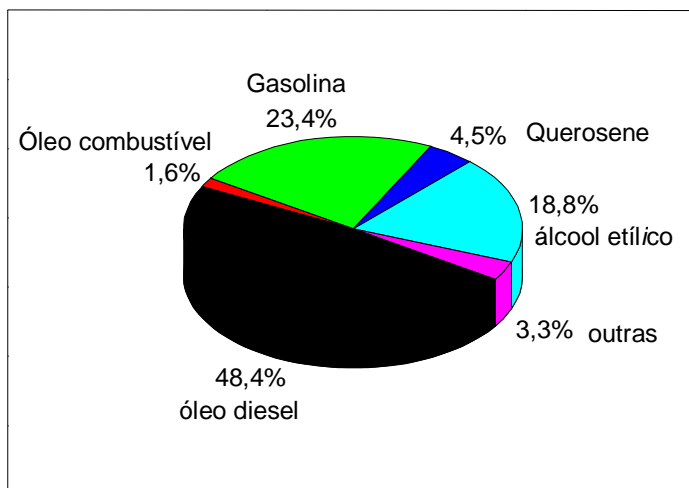


Figura 1. Diagrama mostrando o consumo do óleo diesel no setor de transporte (<http://www.ben.epe.gov.br>).

2.1.3. Características do diesel e seu efeito na saúde humana e no meio ambiente

O diesel é composto por hidrocarbonetos alifáticos contendo de dez a vinte átomos de carbono, além de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que constituem uma família de compostos com dois ou mais anéis aromáticos, que possuem elevada toxidez; além disso, muitos compostos de enxofre também estão presentes. No entanto, a composição química do diesel varia de acordo com o tipo de petróleo e dos processos utilizados na sua produção nas refinarias (ROSSINI, 2003).

Os compostos de emissão da combustão do diesel têm causado grandes impactos tanto na saúde humana como no meio ambiente. Os gases emitidos da combustão do diesel podem ser classificados em não prejudiciais à saúde e prejudiciais à saúde; esta última classificação pode ser subdividida em gases regulamentados e não regulamentados. Os gases não prejudiciais à saúde, emitidos pelos motores a diesel, são o oxigênio, nitrogênio, água e dióxido de carbono. Entretanto, embora o dióxido de carbono não seja prejudicial à saúde, a sua emissão é bastante preocupante, uma vez que o clima do planeta tem sido bastante alterado pelo efeito estufa. Os compostos emitidos pela combustão incompleta do diesel, que causam danos à saúde, são: os hidrocarbonetos (HC), os óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x) e os materiais particulados (MP). Existem, ainda, os compostos que não estão sob regulamentação que são os aldeídos, a amônia, o benzeno, os cianetos, o tolueno e os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) (ROSSINI, 2003).

A emissão desses compostos é influenciada pela composição do diesel. O enxofre é um dos componentes presentes no diesel que mais afeta a qualidade desse combustível. A presença de enxofre é indesejável, em qualquer combustível, devido à emissão de gases tóxicos como o dióxido e trióxido de enxofre, que pode reagir com a água presente na atmosfera e formar ácido sulfúrico, provocando a chuva ácida (ROSSINI, 2003). Além desses problemas, o teor de enxofre no diesel afeta negativamente o número de cetano desse combustível contribuindo, de modo significativo, na emissão

de material particulado, que é um dos principais poluentes presentes nos gases de emissão do diesel (RISTOVSKI *et al.*, 2006; COOPER e DONNIS, 1996). Devido aos problemas causados pela presença de enxofre no diesel, várias tecnologias têm sido estudadas visando a minimizar o seu teor no combustível para atender às especificações que ficam cada vez mais severas. Essas tecnologias tem avançado rapidamente, como mostra um trabalho publicado recentemente por Stanislaus *et al.* (2010). Outro estudo, conduzido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos da América (DOE), mostrou a relação entre a emissão de material particulado e o teor de enxofre no diesel, como pode ser observado na Figura 2 (*Engine Manufacturers Association, U. S. Department of Energy, 2001*).

A qualidade do diesel também é afetada pelo teor de compostos aromáticos, uma vez que eles influenciam a combustão, a formação de material particulado e as emissões de hidrocarbonetos poliaromáticos. Alander *et al.* (2004) observaram uma redução de 10-40% na emissão de material particulado proveniente de um diesel reformulado com teores mais baixos de enxofre e de compostos aromáticos. O teor de compostos aromáticos também influencia o número de cetano do diesel, levando a um aumento na emissão de material particulado (COOPER e DONNIS, 1996). A emissão de material particulado também é afetada pela emissão de hidrocarbonetos e de óxidos de nitrogênio (NO_x), que contribuem também para a formação de *smog*.

Um dos principais componentes emitidos pelos motores a diesel é o material particulado. Esse material tem sido alvo de preocupações cada vez

maiores, depois que se constatou que, devido ao pequeno tamanho das partículas, elas podem penetrar profundamente no sistema respiratório. Como conseqüência desses danos, e de outros causados pelos derivados de petróleo, as restrições ambientais estão cada vez mais severas (NEEFT *et al.*, 1996). Na sua composição, existem hidrocarbonetos poliaromáticos, que são absorvidos pelos alvéolos, exercendo um efeito mutagênico, que está relacionado com o aumento na incidência de câncer de pulmão. O material particulado representa, em grande extensão, um fator relevante na saúde humana que está ligado a várias doenças cardiopulmonares (POPE *et al.*, 2004), além de provocar mudanças climáticas (JACOBSON, 2001).

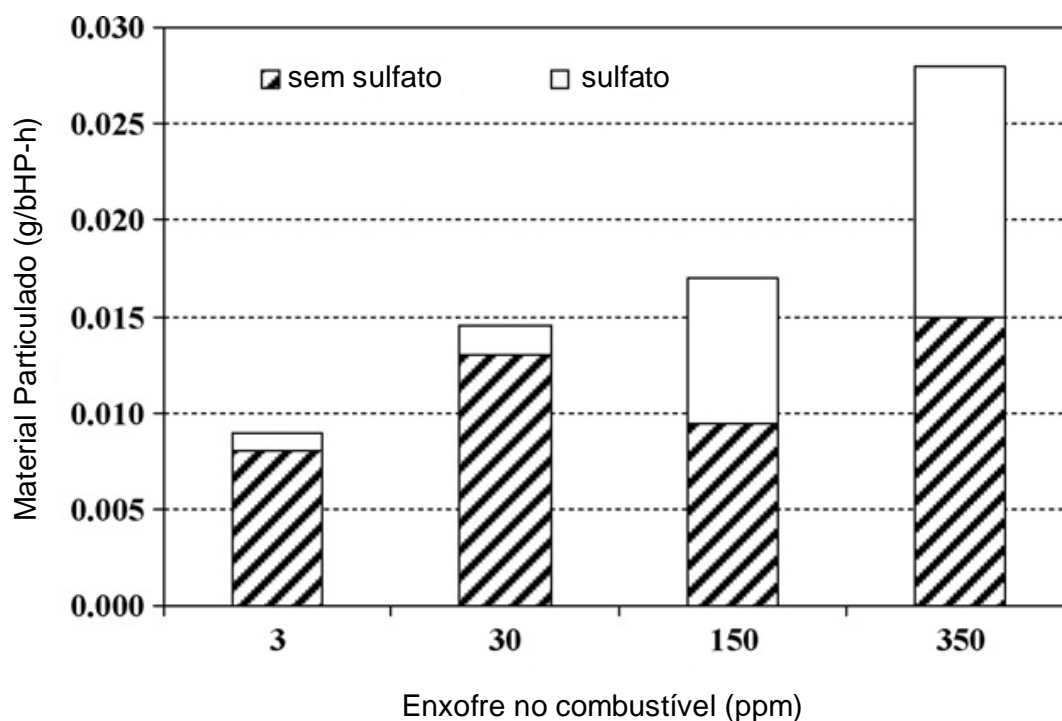


Figura 2. Comparação entre a emissão de material particulado após a oxidação do diesel em função do teor de enxofre no combustível (U. S. Department of Energy, 2001).

Segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*, EUA), o material particulado é definido como qualquer massa que é coletada em um filtro de exaustão de veículo ou máquina específica, após um determinado ciclo de operação, submetido a uma temperatura de exaustão mantida constante em 52 °C (NEEFT *et al.*, 1996). Na Figura 3, pode-se observar um esquema representando um material particulado. Ele é formado por um núcleo de carbono, em que estão adsorvidos trióxido de enxofre, água e hidrocarbonetos. Essa fração orgânica é importante, pois contém os compostos policíclicos aromáticos que são cancerígenos, além de agir como veículo para microorganismos (fungos, bactérias e vírus), causando sérios danos à saúde. Essas partículas apresentam propriedades catalíticas e elevada área superficial participando de várias reações na atmosfera (CHANG *et al.*, 1982).

Devido a esses vários problemas causados pelos compostos de emissão do diesel, há uma tendência mundial pela busca por tecnologias que visem à melhoria da qualidade do diesel, diminuindo os teores de enxofre e compostos poliaromáticos (PAH), de modo a obter combustíveis que gerem menos poluentes (KAUFMANN *et al.*, 2000). Além disso, há também investimentos no intuito de melhorar as tecnologias da engenharia dos automóveis, tais como os sistemas de controle de emissão que, ao serem combinados com a utilização de combustíveis mais limpos, levarão a resultados mais satisfatórios (BERTELSEN, 2001).

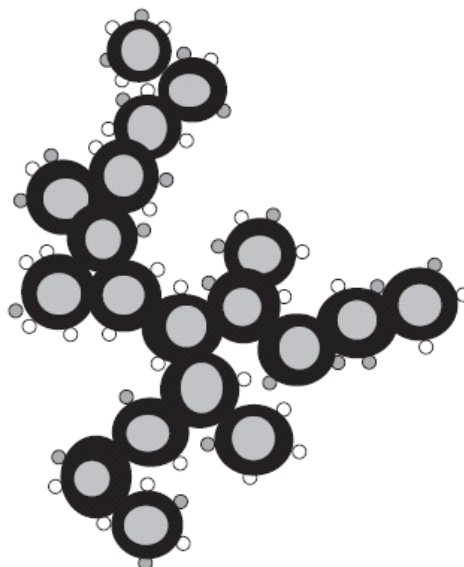


Figura 3. Esquema mostrando a composição de um material particulado. ● esfera de fuligem com cerca de 25 nm, incluindo material inorgânico; ○ hidrocarbonetos adsorvidos na superfície das esferas de fuligem; ● gotículas de hidrocarbonetos condensadas na partícula de fuligem; ○ sulfatos e gotículas de água aderidos à superfície da partícula de fuligem (NEEFT *et al.*, 1996).

2.1.4. A melhoria da qualidade do diesel

As restrições, quanto às especificações do diesel, estão cada vez mais restritas, como consequência dos problemas ambientais que estão se agravando a cada dia. Devido a essas restrições as refinarias estão sendo modificadas para atender às especificações exigidas pela legislação, de modo a obter diesel com melhor qualidade (MARCILLY *et al.*, 2003).

A qualidade do diesel pode ser avaliada pelo número de cetano, que é uma medida da qualidade de ignição do óleo diesel, sendo esse parâmetro similar ao número de octanas na gasolina. Na escala de número de cetano, é

atribuído o número 100 ao n-hexadecano (cetano), uma vez que ele possui um tempo curto no retardamento da ignição. No limite inferior da escala, tem-se o heptametilnonano, que tem elevado tempo de retardamento da ignição e possui NC igual a 15. Um número de cetano mais alto implica em um retardamento da ignição, assegurando uma melhor partida do motor, uma combustão mais eficiente e uma toxicidade mais baixa dos gases de emissão (CORMA *et al.*, 2001). O número de cetano é, portanto, um parâmetro importante na avaliação da qualidade do diesel. Ele é influenciado negativamente pela presença de contaminantes como compostos aromáticos, que não possui baixas propriedades de ignição e pelo teor de enxofre; ambos contaminam o combustível, se não forem eficientemente eliminados durante o processo de refino. Portanto, uma maneira de aumentar o número de cetano, obtendo um combustível de melhor qualidade, é diminuir o teor desses compostos no diesel (STANISLAUS e COOPER, 1994).

Uma alternativa para diminuir a quantidade de compostos aromáticos no diesel é a hidrogenação dos compostos aromáticos, que é um processo comercial utilizado nas refinarias, levando à formação de compostos naftênicos (NISHIJIMA *et al.*, 1998). No entanto, os produtos dessa reação ainda possuem um número de cetano baixo, em relação às especificações requeridas que correspondem a valores superiores a 40. Uma alternativa é a combinação de hidrogenação desses compostos seguida do hidrocraqueamento. Entretanto, os catalisadores empregados nesses processos promovem as reações de desalquilação e craqueamento dos produtos primários, formando compostos

com baixo peso molecular e levando a uma diminuição no teor de compostos aromáticos; dessa forma, não se obtém uma melhoria significativa na qualidade do diesel (STANISLAUS *et al.*, 1994; MCVICKER *et al.*, 2002). Uma alternativa promissora é a abertura seletiva de anéis naftênicos após a hidrogenação, pois esse processo leva à formação de produtos com um número de cetano mais elevado que aquele da alimentação, melhorando a qualidade do diesel. Por essa razão, esse processo tem se destacado, nos últimos anos, levando ao depósito de várias patentes e publicação de artigos (McVICKER *et al.*, 2002; BAIRD *et al.*, 2003 a,b,c, DU *et al.*, 2005, KUBICKA *et al.*, 2004, ROSSINI, 2003).

2.2. Reação de abertura seletiva de anéis naftênicos

Enquanto as reações de craqueamento levam à ruptura das ligações endocíclicas e exocíclicas em compostos naftênicos, a reação de abertura seletiva (SRO, *selective ring opening*) desses compostos leva à ruptura apenas das ligações C-C endocíclicas do anel, provocando uma redução no número de estruturas com anéis e mantendo o número de átomos de carbono original; dessa forma, podem ser formados compostos com números de cetano mais altos do que o original, como pode ser observado na Figura 4 (DU *et al.*, 2005). A reação de SRO pode formar, ou não, produtos com um número de cetano mais alto, pois se a ruptura ocorrer em ligações C-C não substituídas no anel dos compostos alquil-substituídos, os produtos serão ramificados possuindo

número de cetano inferior ao reagente. Entretanto, se essa clivagem ocorrer em ligações C-C substituídas, os produtos não serão ramificados ou serão pouco ramificados, produzindo compostos com número de cetano mais alto (SANTANA *et al.*, 2006).

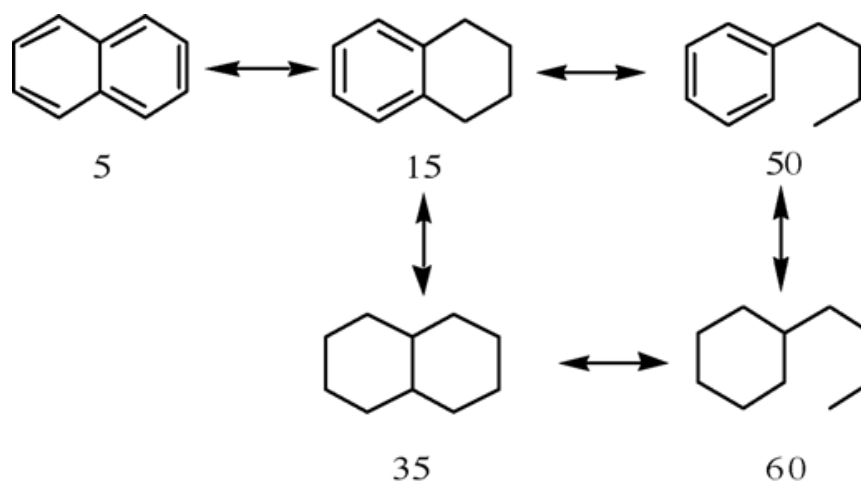


Figura 4. Número de cetano de vários compostos formados durante a hidrogenação e a abertura seletiva de anéis aromáticos (DU *et al.*, 2005).

A abertura seletiva de anéis naftênicos pode ser catalisada por sítios ácidos ou por sítios metálicos ou ainda pela combinação de ambos (GALPERIN *et al.*, 2003; DU *et al.*, 2005; SANTANA *et al.*, 2006). No entanto, dependendo do tipo de sítio em que ocorre a reação, esta poderá ocorrer via diferentes mecanismos.

2.2.1. Mecanismo da reação de abertura seletiva de anéis naftênicos

A reação de SRO pode ser conduzida sobre catalisadores ácidos como as zeólitas, que possuem uma elevada concentração de sítios ácidos de Bronsted. Foi proposto (CORMA *et al.*, 1991) que a reação de SRO de compostos naftênicos C₆-C₇ ocorre sobre sítios ácidos de Bronsted, através de um mecanismo que envolve a clivagem de um carbocátion intermediário que pode ser formado pelo craqueamento protolítico, seguido por reações em cadeia, que envolvem os íons carbênio formados. Kubicka *et al.* (2004) propuseram um mecanismo para a abertura seletiva da decalina, analisando a distribuição dos produtos e tomando como base resultados experimentais (JENTOFT e GATES, 1997) e obtidos por cálculos teóricos (FRASH e van SANTEN, 1999) das reações de alcanos sobre sólidos ácidos, publicados por outros autores. Foi proposto que há uma contração do anel de seis membros para cinco e, então, o anel é aberto através de uma cisão β. Portanto, a abertura do anel naftênico é uma reação secundária antecedida por reações de contração do anel, o que foi confirmado por Santikunaporn *et al.* (2004). Na Figura 5, são mostrados alguns produtos da reação de SRO da decalina via catálise ácida, que leva à formação de produtos que mantêm a massa molecular, apresentam um baixo número de cetano, devido às ramificações formadas. Para aumentar o número de cetano é necessário a abertura do segundo anel, mas essa cisão não leva à formação somente de compostos

ativação mais baixa para a ruptura das ligações C-C, levando a uma elevada seletividade aos produtos da abertura de anel, com a formação de poucos compostos de craqueamento; essa energia é mais baixa que aquela necessária para a ruptura das ligações C-C em alcanos lineares.

Embora esses catalisadores monofuncionais apresentem um bom desempenho na abertura de anéis naftênicos, é conhecido (MCVICKER *et al.*, 2002; ONYESTYÁK *et al.*, 2002), que a velocidade de reação da abertura de anéis de cinco membros é mais alta que aquela de abertura de anéis com seis membros, necessitando de uma função ácida para promover a isomerização do anel de seis membros para cinco, facilitando a ruptura do anel. Dessa forma, é conveniente o uso de um catalisador bifuncional, em que o suporte ácido promove a isomerização do anel de seis membros para cinco e o metal sua função hidrogenolítica. Nesse sentido, Kustov *et al.* (2001) avaliaram o desempenho dos sítios ácidos, metálicos e da combinação dos dois tipos de sítios na abertura de anéis de moléculas simples como o cicloexano e de moléculas complexas como a decalina. Os resultados indicaram que a função ácida é requerida, principalmente, para a abertura de anéis em moléculas complexas com mais de um anel, como a decalina; na abertura de moléculas simples como o cicloexano, um catalisador metálico monofuncional apresentou um bom desempenho. Essa sinergia entre os sítios ácidos e metálicos foi atribuída à formação de intermediários desidrogenados na função metálica, seguida das outras reações nos sítios ácidos ou ao *spillover* de hidrogênio dos sítios metálicos para o ácido.

Alguns mecanismos foram propostos para descrever a reação de abertura seletiva de anéis aromáticos que ocorrem sobre a função metálica pois, dependendo do tipo de metal, a hidrogenólise pode ocorrer via diferentes mecanismos. Aqueles que mais se destacam são o mecanismo do di-carbeno e o mecanismo multiplete, nos quais as moléculas podem ser adsorvidas de modo perpendicular ou horizontal, respectivamente (GAULT, 1981 e HAYEK *et al.*, 1997). Recentemente, foi proposto um terceiro mecanismo denominado de metalociclobutano, no qual a clivagem pode ocorrer em átomos de carbono substituídos, levando assim à formação de produtos não ramificados (McVICKER *et al.*, 2002).

Sobre catalisadores baseados em irídio e ródio, a reação ocorre via o mecanismo di-carbeno, em que há a clivagem de ligações C-C não substituídas. Nesse mecanismo, dois átomos de carbono da molécula de hidrocarboneto interagem com dois átomos metálicos da superfície do catalisador, formando um intermediário dicarbeno, como mostra a Figura 6a. Os catalisadores baseados em platina levam a diferentes mecanismos, dependendo do tamanho da partícula e da dispersão do metal. Quando a platina está bem dispersa e possui partículas pequenas, o mecanismo favorecido é o π -alil, em que as olefinas π são adsorvidas horizontalmente (Figura 6b) e três átomos da molécula reagente interagem com um átomo metálico da superfície do catalisador. Por outro lado, quando as partículas de platina são grandes, o mecanismo favorecido é o dicarbeno, que promove a clivagem de ligações C-C secundárias e dois átomos da molécula interagem

com dois átomos metálicos da superfície do catalisador, conforme pode ser observado na Figura 6 (GAULT *et al.*,1981).

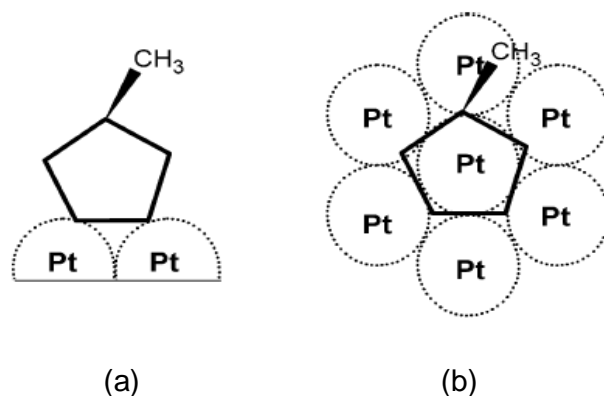


Figura 6. Esquema da adsorção do metilciclopentano sobre átomos de platina: (a) adsorção perpendicular, (b) adsorção paralela (GAULT, 1981).

O terceiro mecanismo (metalociclobutano) foi proposto para explicar a clivagem de ligações C-C, em moléculas em que os átomos de carbono são secundários e terciários. Neste caso, um grupo alquil exocíclico participa da formação do intermediário metalociclobutano, levando à ruptura de ligações C-C substituídas e posterior formação de produtos não ramificados (McVICKER *et al.*, 2002). Portanto, os mecanismos em que ocorre a clivagem de ligações C-C não substituídas levam à formação de compostos bastante ramificados, com baixos números de cetano; por outro lado, aqueles que levam à ruptura de ligações C-C substituídas conduzem à formação de compostos menos ramificados, com elevados números de cetanos, conforme pode ser observado nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

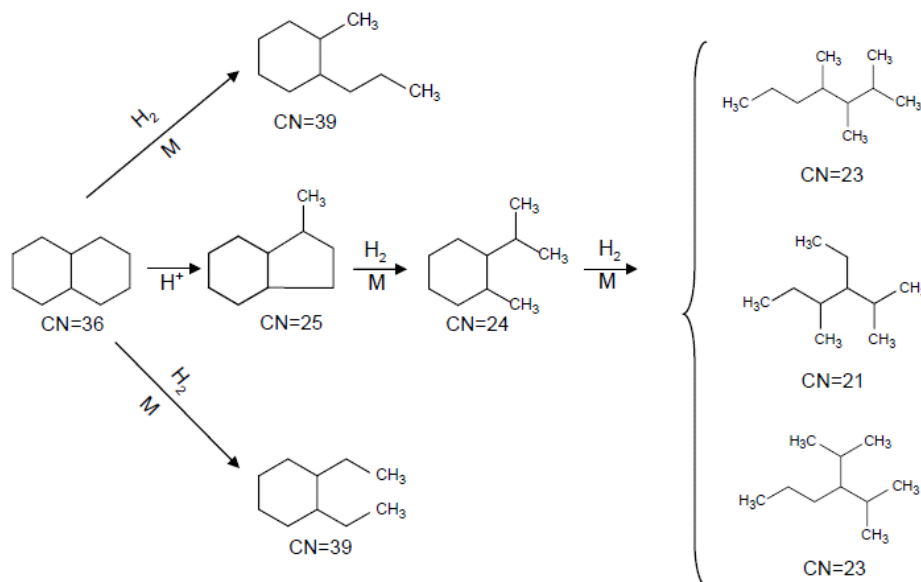


Figura 7. Números de cetano dos intermediários e produtos da abertura seletiva da decalina catalisada por sítios metálicos via o mecanismo dicarbene (SANTANA *et al.*, 2006).

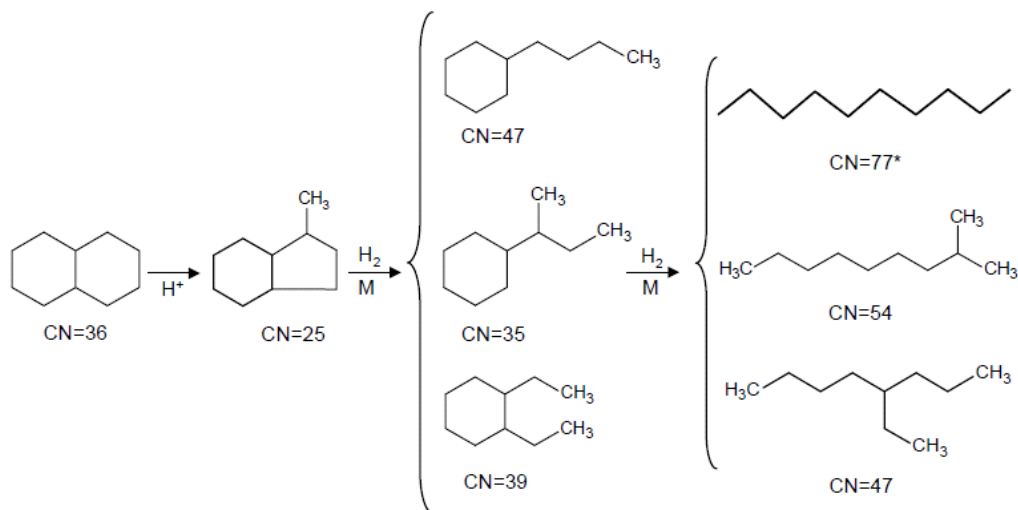


Figura 8. Números de cetano dos intermediários e produtos da abertura seletiva da decalina catalisada por sítios metálicos via a clivagem de ligações C-C substituídas (SANTANA *et al.*, 2006).

O tipo de mecanismo que ocorre sobre um dado catalisador depende não somente da natureza do metal, mas também da estrutura do reagente e do tipo de suporte. Diversos estudos e patentes (BAIRD et al, 2003a, BAIRD et al, 2003b, BAIRD et al, 2003c, MCVICKER et al, 2002) mostraram a atividade dos catalisadores baseados em irídio na abertura seletiva de anéis naftênicos com seis membros, através do mecanismo di-carbeno, com clivagem de ligações C-C não substituídas. Entretanto, Do *et al.* (2006) realizaram um estudo em que foram avaliados catalisadores baseados em irídio suportado em diferentes sólidos e mostraram que o mecanismo pelo qual a reação ocorre depende do tipo de suporte utilizado. Os catalisadores do tipo Ir/SiO₂ e Ir/Al₂O₃, por exemplo, favoreceram a predominância dos mecanismos dicarbeno e metalociclobutano, respectivamente. McVicker *et al.* (2002) também estudaram os catalisadores de irídio na reação de SRO e mostraram que a velocidade da reação diminui, à medida que o grau de substituintes aumenta, sendo diretamente proporcional às ligações C-C, em que os átomos de carbono são secundários. É também conhecido (GAULT *et al.*, 1981) que esse mecanismo não é influenciado pelo tamanho das partículas de irídio, ou seja, pela dispersão do metal; isto não ocorre no caso da platina, cujo mecanismo é bastante afetado pelo tamanho das partículas. Por outro lado, a velocidade da abertura de anel sobre a platina se mostrou sensível à relação cis/trans dos ciclopentanos metilsubstituídos e diminuiu ao se aumentar a concentração do isômero trans. Dessa forma, a distribuição dos produtos da abertura seletiva

de anéis naftênicos depende do tipo de metal e é influenciada pela natureza dos reagentes e pela estrutura do catalisador.

Esses estudos mostraram que os catalisadores mais ativos na abertura seletiva de anéis aromáticos são aqueles baseados em irídio suportado em sólidos com moderada acidez, para promover a isomerização de anéis de cinco membros para cinco. Nesse caso, a acidez pode ser controlada pela adição de íons alcalinos (SHIMIZU *et al.*,2001).

2.2.2. Catalisadores Empregados na Abertura Seletiva de Anéis Naftênicos

Os catalisadores ácidos têm sido comumente empregados na abertura seletiva de anéis naftênicos; entre eles, as zeólitas têm sido os mais estudados devido à acidez desses sólidos. A atividade desses catalisadores é dependente da força e do tipo dos sítios ácidos, sendo afetada também pela porosidade do suporte. Corma *et al.* (2001), por exemplo, estudaram a influência da topologia e do tamanho de poros na abertura seletiva da decalina e da tetralina e verificaram que zeólitas com tamanhos de poros grandes como a HY são bastante promissoras. Kubicka *et al.* (2004a) também avaliaram o emprego de zeólitas, tais como H-Beta-25, H-Beta-75, HY-12, H-Mordenita-20 e da MCM-41 na abertura seletiva da decalina e verificaram que a atividade dependia da concentração dos sítios ácidos de Brönsted e da estrutura dos poros.

Embora os catalisadores ácidos sejam empregados nesse processo, os catalisadores metálicos e os bifuncionais são os que têm sido mais estudados.

Alguns trabalhos (KUBICKA *et al.*, 2004b; SANTIKUNAPORN *et al.*, 2004) mostraram que os catalisadores bifuncionais, em que há uma combinação de sítios ácidos e metálicos, têm apresentado melhor desempenho do que os catalisadores monofuncionais. Entre todos os sólidos estudados, os catalisadores mais ativos nesse processo são aqueles baseados em irídio.

Visando a avaliar o efeito da acidez sobre o desempenho de catalisadores bifuncionais baseados em irídio suportados em óxido de alumínio, Park *et al.* (2010) modificaram a acidez do suporte pela adição de tungstênio. Os resultados mostraram que a adição de pequenas quantidade de tungstênio não levou a uma acidez suficiente para promover as reações de isomerização de anéis de seis membros para cinco; no entanto, a adição de quantidades mais altas promoveu um melhor desempenho dos catalisadores. Por outro lado, GALPERIN *et al.* (2003) estudaram a influência das propriedades do suporte na seletividade dos catalisadores empregados na reação da abertura seletiva do metilciclopentano. Eles observaram que o uso de catalisadores bifuncionais, ou seja, aqueles em que empregou-se suportes ácidos, havia uma competição entre a isomerização e a abertura seletiva do anel aromático; neste caso, obteve-se elevada seletividade a compostos aromáticos e cicloexanos e baixa seletividade aos produtos resultantes da abertura seletiva do anel. No entanto, quando foram empregados catalisadores com suportes básicos ou inertes, a isomerização foi suprimida levando à elevada seletividade aos produtos da abertura do anel, evidenciando que os catalisadores monofuncionais apresentaram um melhor desempenho.

Entretanto, os catalisadores bifuncionais têm se destacado nas reações de abertura de anéis com seis membros, pois a velocidade de abertura nestes compostos é bem mais baixa do que em anéis com cinco membros requerendo, então, a função ácida para promover a isomerização do anel de seis membros para cinco, possibilitando a abertura do anel com mais facilidade. O desempenho dos catalisadores bifuncionais depende do tipo de metal, da natureza e acidez do suporte, da interação entre o metal e o sítio metálico e das condições de reação (DU *et al.*, 2005 e GALPERIN *et al.*, 2003).

Os estudos dos catalisadores de irídio depositado sobre diferentes suportes (Ir/SiO₂, Ir/Al₂O₃, Ir/TiO₂), na abertura de anéis naftênicos, mostraram que os sólidos baseados em sílica e em alumina favoreceram a ocorrência dos mecanismos di-carbeno e metalociclobutano, respectivamente; o catalisador de titânia apresentou um desempenho intermediário entre eles. Através desses trabalhos, pode ser verificada a forte influência do suporte nas propriedades desses catalisadores; a distribuição dos produtos foi alterada, dependendo do mecanismo favorecido, observando-se a produção, ou não, de parafinas altamente ramificadas (Du *et al.*, 2005).

Em um trabalho posterior, GONZÁLEZ-CORTÉS *et al.* (2008) estudaram um catalisador de irídio suportado em sílica (Ir/SiO₂), que se apresentou bastante ativo e seletivo nessa reação. Entretanto, observou-se que os produtos formados, via o mecanismo di-carbeno, possuíam baixo número de cetano, pelo fato de serem bastante ramificados. Para resolver esse problema, adicionou-se potássio, que levou a modificações estruturais e texturais desses

sólidos, causando uma mudança na redutibilidade do irídio e no mecanismo de reação. O mecanismo metalociclobutano foi, dessa forma, favorecido e foram formados produtos com alto número de cetanos.

Os catalisadores bimetálicos de irídio e platina também têm sido utilizados na abertura seletiva de anéis naftênicos. Foram estudados, por exemplo, sistemas do tipo Pt-Ir/Al₂O₃, Pt-Ir/SiO₂ (NYLÉN *et al.*, 2004) e Pt-Ir/MCM-41 modificada com zircônio, dentre outros (MOULI *et al.*, 2007). Por outro lado, D'IPPOLITO *et al.* (2011) estudaram a abertura seletiva da decalina sobre catalisadores do tipo Pt-Ir/Al₂O₃ dopados com magnésio preparados pelo método de redução catalítica e verificaram que a atividade aumentava com o teor de irídio. Além disso, MOULI *et al.* (2009) realizaram um estudo comparando o desempenho de catalisadores de platina e irídio e carbetos de níquel e molibdênio suportados em zeólitas HY e H β e observaram que os carbetos eram ativos na reação de SRO, levando a valores de conversão próximos àqueles obtidos sobre os catalisadores de platina e irídio.

2.3. Produção, estrutura e propriedades do óxido de nióbio

2.3.1. Produção do óxido de nióbio

O nióbio foi descoberto em 1800, por Charles Hatchett, sendo chamado, até 1950, de colúmbio. Ele é um elemento de transição de número atômico quarenta e um e com configuração eletrônica [Kr] 4d³ 5s².

O nióbio era pouco utilizado até a década de 1950, quando foram descobertos depósitos de nióbio no Brasil e no Canadá, o que intensificou o uso do metal devido à sua abundância e menor custo. O nióbio é geralmente encontrado associado ao tântalo e, na natureza, há vários tipos de minerais contendo esses dois elementos (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e mais de 97% das suas reservas estão em Catalão e Araxá. As duas companhias que extraem, beneficiam e elaboram os produtos finais são a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) em Araxá, Minas Gerais e a Mineração Catalão de Goiás Ltda. O minério encontrado nessas reservas é o pirocloro $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2 (\text{Nb}, \text{Ti}) (\text{O}, \text{F})_7$, com teor máximo de 71% de óxido de nióbio (Nb_2O_5) que, após processamento, resulta nos seguintes produtos: ligas ferro-nióbio, ligas metálicas especiais, óxido de nióbio e nióbio metálico. Na Mineração Catalão de Goiás Ltda, são produzidas apenas as ligas ferro-nióbio.

2.3.2. Estrutura do óxido de nióbio

O óxido de nióbio é um sólido branco, insolúvel em água e estável ao ar. Ele é obtido a partir do tratamento térmico do ácido nióbico, que é amorfo e começa a cristalizar-se em altas temperaturas, sofrendo várias transformações polimórficas à medida que a temperatura aumenta.

O óxido de nióbio sólido apresenta uma estrutura complexa, devido ao polimorfismo. Existem várias formas alotrópicas desse composto, que ocorrem

em diferentes temperaturas, como pode ser observado no esquema da Figura 9. Os compostos de nióbio geralmente possuem uma estrutura coordenada octaédrica NbO_6 que é distorcida em diferentes dimensões, dependendo se seu poliedro é de esquina ou borda. Ocasionalmente as estruturas NbO_7 e NbO_8 podem ser observadas na fase óxido da nióbia. O octaedro NbO_6 altamente distorcido possui ligações $\text{Nb}=\text{O}$ e estão associados aos sítios de Lewis. Ao contrário, os grupos NbO_7 e NbO_8 possuem ligações $\text{Nb}-\text{O}$ e estão associados aos sítios de Brönsted (MAURER e KO, 1992).

O óxido de nióbio hidratado amorfo ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) possui poliedros altamente distorcidos NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 e apresenta ambos os sítios sobre sua superfície, os sítios ácidos de Lewis e os sítios ácidos de Brönsted (que são mais abundantes a 100°C e diminuem em alta temperatura) (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Após tratamento térmico a 500°C por 2 h, esta fase transforma-se em outro denominada TT- Nb_2O_5 que apresenta estrutura pseudo-hexagonal. O aquecimento dessa fase a 800°C leva à formação da fase T- Nb_2O_5 ortorrômbica, que possui estrutura semelhante à TT, possuindo padrões de difração de raios X semelhantes, o que sugere que a fase TT é apenas uma forma menos cristalizada da fase T. Acima de 1000°C , forma-se a fase H- Nb_2O_5 , bastante estável, com estrutura octaédrica NbO_6 , altamente distorcida; essas distorções são conseqüências das arestas e vértices nesses octaedros (WEISSMAN *et al.*, 1989 e JEHNG e WACHS, 1991). A forma H da nióbia apresenta uma estrutura que consiste na formação de blocos de octaedro NbO_6 (3×4 e 3×5) que divide a esquina com o octaedro no seu próprio

bloco e a borda com o octaedro em outro bloco. Um dos 28 átomos em cada célula unitária está presente em um sítio tetraédrico, onde ocorre a junção do bloco (NOWAK e ZIOLEK, 1999). A Figura 10 apresenta a estrutura da forma H (WADSLEY e ANDERSON, 1970). As características de cristalização do pentóxido de nióbio, e conseqüentemente as fases formadas, são influenciadas pelos precursores utilizados, impurezas presentes e algumas interações com outros componentes. Essas impurezas afetam tanto as propriedades físicas (mobilidade) como as propriedades químicas (redutibilidade, acidez) em sistemas contendo nióbio, assim como as suas propriedades catalíticas (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

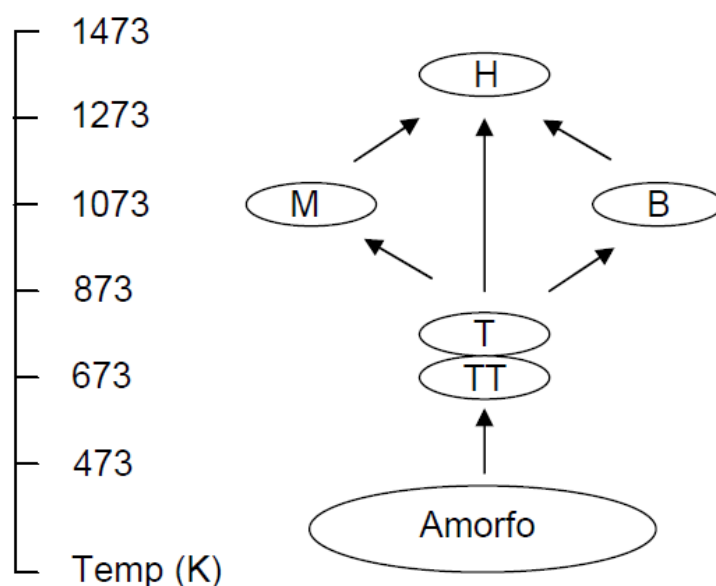


Figura 9. Esquema mostrando a estabilidade do óxido de nióbio em função da temperatura (KO, 1990).

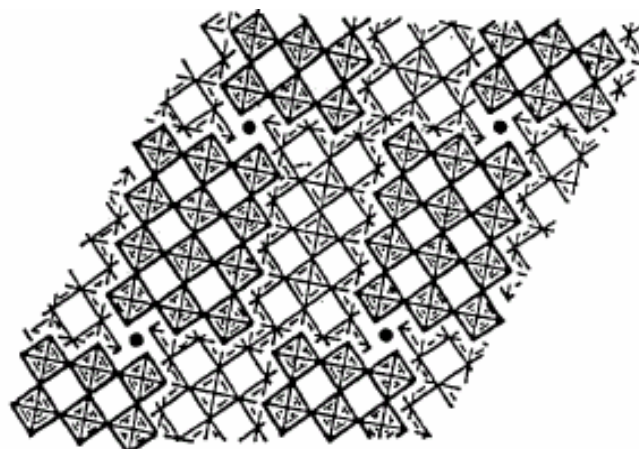


Figura 10. Estrutura cristalina de $H-Nb_2O_5$: NbO_6 e (●) átomos de nióbio em sítios tetraédricos (WADSLEY e ANDERSON, 1970).

2.3.3.1. O Uso da Nióbia em Catálise

As primeiras aplicações dos compostos de nióbio, em catálise, foram discutidas na primeira conferência organizada por Wachs, em 1989 (WACHS, 1989). Os compostos de nióbio podem ser empregados como catalisadores ou como suportes e promotores catalíticos, devido às suas propriedades redox e ácidas (Nowak e Ziolek, 1999).

O óxido de nióbio hidratado, chamado ácido nióbico, apresenta elevadas propriedades ácidas na superfície. A sua acidez é aproximadamente $H_0 = -5,6$ quando esse sólido é calcinado em baixas temperaturas (100-300 °C); no entanto, quando ele é submetido a temperaturas mais altas, a sua acidez diminui (TANABE, 1990). O ácido nióbico possui sítios ácidos de Lewis e de Brønsted e os primeiros aumentam e os últimos diminuem, como o aumento da

temperatura (PAULIS *et al.*, 1999). Devido às suas propriedades ácidas, o óxido de nióbio hidratado pode ser utilizado como catalisador ácido em diversas reações como a de esterificação e desidratação (TANABE e OKAZAKI, 1995). A acidez da nióbia pode ser aumentada pela adição de ácido fosfórico, devido à formação de sítios ácidos fortes na superfície do catalisador (MORAIS *et al.*, 1996)

Como catalisador, o óxido de nióbio pode ser empregado na forma mássica ou suportada, por exemplo, sobre a alumina (JEHNG e WACHS, 1991c), magnésia (TANAKA *et al.*, 1996), titânia (WENG e LEE, 1993) ou sílica (ZIOLEK *et al.*, 2001 e PEREIRA *et al.*, 2000), podendo atuar como fase ativa ou promotor do suporte. Neste caso, as propriedades catalíticas das espécies superficiais são diferentes daquelas do interior do sólido. Em termos de catálise, é importante identificar as espécies de óxido de nióbio existentes na superfície, de modo a correlacioná-las com a atividade catalítica desses sólidos. Nos catalisadores de óxido de nióbio suportados, foram encontrados três tipos de espécies superficiais, que dependem da cobertura do substrato, como apresentados na Figura 11. As espécies superficiais NbO_4 , em que o nióbio apresenta número de coordenação 4, são típicas de coberturas superficiais muito baixas ($\text{Nb} \ll 1$); as espécies superficiais NbO_5 , em que o nióbio possui número de coordenação 5, estão presentes em coberturas superficiais intermediárias ($\text{Nb} < 1$) e espécies superficiais NbO_6 (número de coordenação 6) são encontradas em cobertura elevadas ($1/2 < \text{Nb} < 1$) (WACHS *et al.*, 1996, JEHNG e WACHS, 1990). A formação e a localização dessas

espécies de óxidos de nióbio superficiais são controladas pela química dos grupos hidroxil superficiais do substrato. A estrutura do óxido de nióbio é constituída preferencialmente por estruturas octaédricas NbO_6 com diferentes extensões de distorção e as unidades NbO_4 raramente aparecem, pois o cátion Nb^{+5} é muito grande e apresenta dificuldade para se acomodar em unidades de coordenação 4 (WACHS *et al.*, 2000). O estudo da superfície da nióbia, com vistas a identificar a natureza e a força dos sítios ácidos, é fundamental para explicar a atividade e a seletividade dos catalisadores.

A nióbia também tem sido estudada como promotor. Recentemente, SHIN-ICHI ITO E TOMISHIGE (2010) estudaram o efeito promotor da nióbia em catalisadores do tipo Pt/SiO_2 na reação de reforma a vapor do etanol. Foi observado que havia migração de partículas NbO_x para a superfície do sólido, diminuindo o número de átomos de platina na superfície; esse fenômeno favoreceu uma forte interação entre o óxido de nióbio (promotor) e o metal, aumentando a atividade dos catalisadores nessa reação. Hoffer e Guzzi (1991) também estudaram a aplicação da nióbia como promotor em catalisadores suportados baseados em metais nobres. Eles verificaram que, em presença de metais nobres, uma parte do óxido de nióbio (Nb_2O_5) forma um subóxido de nióbio que migra para a superfície metálica causando o efeito SMSI. Após a redução a uma temperatura mais alta, há supressão na quimissorção de hidrogênio e diminuição da taxa de hidrogenólise do etano e da hidrogenação de monóxido de carbono. O pentóxido de nióbio também é um promotor promissor para sistemas do tipo V_2O_5/TiO_2 , empregados na redução do

monóxido de nitrogênio. A adição desse promotor levou a aumento da seletividade e reatividade catalítica, além de aumentar a vida útil do catalisador e sua resistência mecânica (TANABE, 1991).

O efeito promotor parece originar-se de duas características principais da nióbia. A primeira delas se refere ao comportamento desse composto, após redução em temperaturas mais altas, que é parcialmente reduzido; a fase óxido migra, então, para a superfície metálica, diminuindo a superfície metálica disponível e iniciando a formação da interface entre metal e óxido, o que pode ser responsável pela diferença significativa na reatividade do catalisador e na sua capacidade de quimissorção. A segunda característica é que a nióbia perde sua acidez de Brønsted e a maioria da acidez de Lewis quando aquecida a 500 °C (IIZUKA *et al*, 1983).

O óxido de nióbio também tem sido bastante utilizado como suporte de catalisadores. Aranda *et al* (1996), por exemplo, estudaram a nióbia como suporte em catalisadores baseados em platina (Pt/Nb₂O₅), em reações de desidrogenação do n-heptano e observaram que há migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície da platina, formando uma nova interface entre o metal e essas espécies reduzidas, que são ativas nas reações de desidrogenação mas inativas em reações de hidrogenólise. A nióbia tem sido utilizada como suporte em vários outros sistemas e, em alguns casos, pode favorecer as propriedades redox de alguns metais como vanádio, cromo e molibdênio (ZIOLEK, 2003). Deo e Wachs (1994), por exemplo, estudaram sistemas do tipo V₂O₅/Nb₂O₅, na oxidação do metanol. Esse sólido apresentou

uma atividade elevada, que foi atribuída à alteração provocada pela ligação V-O-Nb, como consequência das propriedades redox da nióbia. A reação produziu dimetiléter (produto principal), como consequência de sítios ácidos de Lewis na superfície da nióbia e formaldeído, sobre os sítios redox (TUREK e WACHS, 1992 e WACHS et al, 1992).

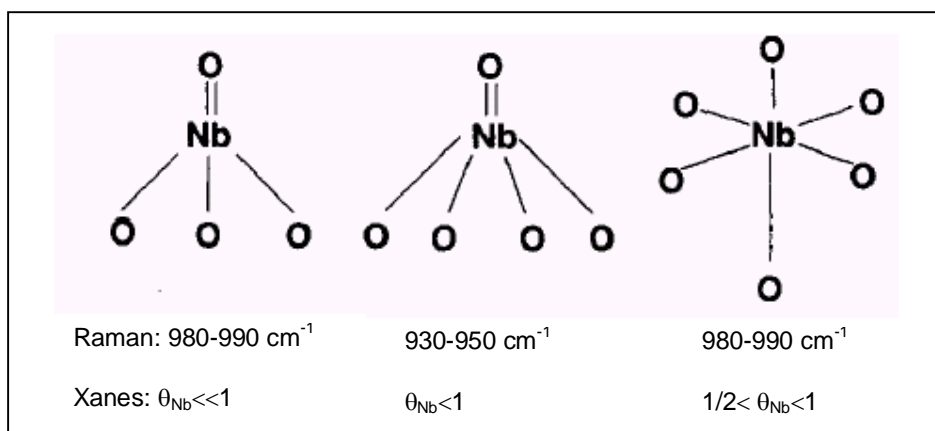


Figura 11. Estruturas de espécies superficiais de nióbia determinadas por estudos de Raman e XANES (WACHS et al., 1996).

O óxido de nióbio também tem sido empregado como suporte em catalisadores baseados em ferro, na reação de Fischer Tropsch. Em um trabalho conduzido por CAGNOLI *et al.* 2007 observou-se que, devido à forte interação do metal com o suporte, houve migração das espécies NbO_x para a superfície metálica do ferro, diminuindo a sua atividade, mas aumentando a sua seletividade na produção de hidrocarbonetos mais pesados. Em outro estudo, ROCHA *et al.* (2007) estudaram catalisadores contendo níquel, molibdênio e enxofre suportados em óxido de nióbio, na reação de

hidrodenitrogenação do 2,6-dimetilanilina. Foi observado que a nióbia mostrou-se um suporte promissor, uma vez que favoreceu a formação de xilenos.

2.3.3.1 Efeito SMSI

O efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*) é uma forte interação entre o metal e o suporte, que pode ser detectado quando metais suportados em óxidos redutíveis, tais como a nióbia, são reduzidos sob fluxo de hidrogênio, em temperaturas elevadas (TAUSTER e FUNG, 1978). Uma interpretação desse fenômeno envolve a migração de espécies redutíveis do suporte para a superfície das partículas metálicas, provocando modificações nas propriedades catalíticas do metal suportado. Essas mudanças, nas propriedades da superfície metálica, diminuem o acesso dos gases aos sítios ativos diminuindo, assim, a capacidade de adsorção de gases pelos metais. No entanto, uma reoxidação da amostra reduzida em altas temperaturas promove a reversibilidade da capacidade de quimissorver hidrogênio (Tauster *et al*, 1978). Dessa forma, a ocorrência desse fenômeno pode ser detectada por experimentos de quimissorção de hidrogênio (HAYEK *et al.*, 1997).

Para explicar o efeito SMSI, foram propostos dois modelos: o eletrônico, que envolve a modificação da banda *d* do metal pela interação com espécies reduzidas do suporte; neste caso, o suporte fornece elétrons para o metal modificando a sua densidade eletrônica afetando, assim, suas propriedades, inclusive as catalíticas (HALLER e RESASCO, 1989). Uma segunda explicação desse fenômeno relaciona-se ao efeito geométrico, que é atribuído à migração

das espécies reduzidas do suporte para a superfície do metal, levando a uma modificação do metal, conforme pode ser observado na Figura 12. Pode-se notar que a partícula do irídio é modificada pela migração de espécies reduzidas do óxido de nióbio. Nota-se que há três tipos de sítios: sítio I (superfície do metal irídio), sítio II (interface das partículas reduzidas do suporte com a de irídio) e sítio III (superfície das ilhas das partículas reduzidas do suporte). Essas modificações da superfície do metal influenciam as suas propriedades, principalmente o seu desempenho em reações que são sensíveis a estrutura do metal, como na hidrogenólise, que é suprimida devido ao efeito SMSI (ARANDA, 1996; UCHIJIMA, 1996).

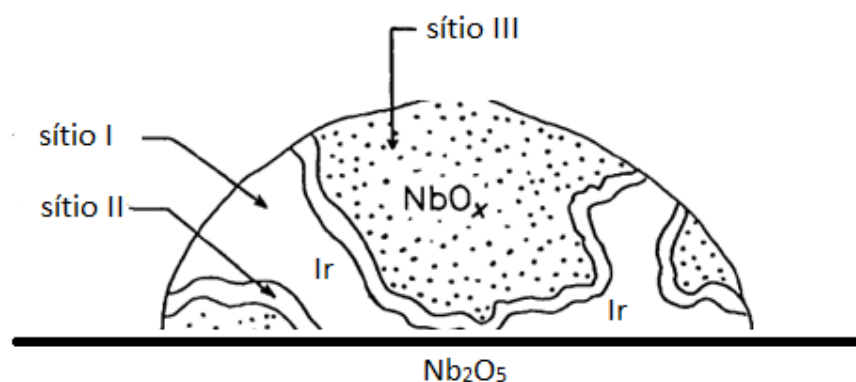


Figura 12. Esquema da partícula de irídio do catalisador Ir/Nb₂O₅ e um estado SMSI (YOSHITAKE *et al*, 1989, adaptada).

O efeito SMSI ocorre principalmente quando a redução é conduzida em temperaturas elevadas. O óxido redutível permite que os átomos de hidrogênio, sobre os metais de transição, reduzam o suporte que está próximo aos metais,

formando espécies reduzidas que migram para a superfície promovendo uma mudança nas propriedades do metal. No entanto, em sistemas bimetálicos, a análise é mais complexa pois pode haver uma interação entre os dois metais ou a redução do suporte responsável pelo efeito SMSI, conforme foi observado (Noronha *et al.* 1991) em catalisadores do tipo Pd-Co/Nb₂O₅ e Pd-Cu/Nb₂O₅; neste caso, há uma interação bimetálica preferencial ao invés da redução do suporte responsável pelo efeito SMSI.

O efeito SMSI foi estudado primeira vez em 1978, por Tauster *et al.*, em sistemas contendo metais do grupo VIII suportados em óxido de titânio. Foi observado que houve a migração de espécies reduzidas TiO_x para a superfície metálica após a redução em altas temperaturas, afetando acentuadamente a capacidade de quimissorção desses sólidos. Isto foi detectado através de experimentos de quimissorção de hidrogênio e dióxido de carbono. Através de experimentos com microscopia eletrônica, concluiu-se que a capacidade de quimissorção não foi provocada pela aglomeração das partículas metálicas, mas pela forte interação química entre o metal nobre e o suporte.

Empregando-se catalisadores baseados em ródio suportado em óxido de nióbio, foi observado que a hidrogenólise do etano, uma reação sensível à estrutura, foi suprimida, mas a desidrogenação do cicloexano, uma reação insensível à estrutura, praticamente não foi afetada. No entanto, o efeito de supressão da reação de hidrogenólise, que está associada ao efeito SMSI, não foi observado sobre catalisadores de ródio suportado em alumina, uma vez que a alumina não é um óxido redutível. O fenômeno SMSI é considerado um

efeito geométrico em sistemas baseados em titânia e nióbia (UCHIJIMA, 1996). Além da titânia outros óxidos redutíveis, tais como o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o pentóxido de vanádio (V_2O_5), também apresentam o fenômeno SMSI. As modificações das propriedades dos catalisadores de metais suportados, causadas pelo efeito SMSI, podem ser atribuídas à interação eletrônica dos sítios metálicos ou à criação de novos sítios metal-suporte, que podem surgir quando há a migração de espécies reduzidas do suporte para a interface metal-suporte, formando uma nova interação entre metal e essas espécies reduzidas formando um composto intermetálico na superfície constituindo assim um novo tipo de sítio no catalisador (HAYEK *et al*, 1997).

3.0. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedência dos Reagentes Utilizados

A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores obtidos.

Tabela 1. Reagentes e gases usados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores obtidos.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Ácido nióbio hidratado	$Nb_2O_5 \cdot H_2O$	CBMM	81%
Ácido hexacloroplatinico hexahidratado	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	99,999%
Ácido hexacloroiridico hexahidratado	$H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	99,999%
Ácido nítrico PA	HNO_3	Merck	65%
Cicloexano PA	C_6H_{12}	Merck	
Ciclopentano PA	C_5H_{10}	Merck	
Decalina	$C_{10}H_{18}$	Sigma Aldrich	99%
Piridina PA	C_5H_5N	VETEC	99,0%
Hidrogênio	H_2	Linde	99,999

Nitrogênio	N ₂	Linde	99,999
Ar sintético	79%N ₂ ; 21%O ₂	Linde	
Mistura gasosa	15%H ₂ /N ₂	White Martins	

3.2. Preparação das amostras

As propriedades dos catalisadores são influenciadas, dentre outros fatores, pelo método de preparação. Entre os vários métodos de preparação, o mais comum é o método de impregnação que pode ser sucessiva ou concomitante. No entanto, em alguns casos, esse método tem se mostrado insatisfatório e o método de redução catalítica tem se apresentado como uma alternativa mais adequada, por exemplo, na preparação dos catalisadores bimetálicos.

Neste trabalho, esses dois métodos foram comparados, obtendo-se catalisadores de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, pelo método de impregnação por via úmida e pelo método de redução catalítica.

3.2.1. Preparação dos suportes

O óxido de nióbio, empregado como suporte, foi obtido pela calcinação do pentóxido de nióbio hidratado (ácido nióbico HY-340, fornecido pela CBMM) a 250° por 3 h. A composição do ácido nióbico fornecido pela CBMM está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição do ácido nióbio fornecido pela CBMM.

% Nb ₂ O ₅	L.O.I.	% Ta	% Si	%Fe	%K	%Na	%Ti
81	19	0,12	1	0,006	0,005	0,004	0,03

3.2.2. Preparação dos Catalisadores

3.2.2.1. Preparação dos catalisadores preparados pelo método de impregnação

A impregnação é um método convencional de preparação de catalisadores, em que o suporte é colocado em contato com uma solução do sal do metal precursor, durante um certo período. Em seguida, o sistema é seco e ativado por calcinação, redução ou outro tratamento (PEREGO e VILLA, 1997).

As amostras preparadas pelo método de impregnação por via úmida foram preparadas adicionando-se a 8 g do suporte 12 mL de uma solução de ácido nítrico 2 mol.L⁻¹. O sistema permaneceu em repouso por 1 h; em seguida, foram adicionados 6,37 mL de uma solução de platina 0,0193 mol.L⁻¹. O sistema permaneceu em repouso por 1 h; em seguida, foram adicionados 2,02; 6,05 e 12,10 mL de uma solução de irídio 0,021 mol. L⁻¹ para obter as amostras com 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio, respectivamente. No caso do irídio e platina, foram utilizados o ácido hexacloroirídico e o ácido hexacloroplatínico como precursores, respectivamente. Após essa etapa, é necessária a decomposição térmica do precursor, que foi conduzida sob fluxo de ar sintético (100 cm³.min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ por 3 h. Em seguida, os

catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio ($60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 500° C , previamente aquecido a 400° C a uma taxa de $10^\circ \text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$, por 4 h. As amostras obtidas estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Identificação das amostras preparadas pelo método de impregnação

Amostra	Natureza Química
P	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina
I01	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,1% de irídio
I03	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de irídio
I06	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0 0,6% de irídio
PI01	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina e 0,1% de irídio.
PI03	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina e 0,3% de irídio.
PI06	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina e 0,6% de irídio.

3.1.2.1. Preparação dos catalisadores pelo método de redução catalítica

O método da redução catalítica apresenta a vantagem de promover uma interação mais forte entre os metais, nos catalisadores bimetálicos. Neste caso, modifica-se o catalisador monometálico preparado pelo método de impregnação, pela adição de um segundo metal que é depositado sobre o primeiro metal pré-reduzido. O hidrogênio, previamente quimissorvido no metal, leva à redução do segundo metal em uma reação superficial (MENEZO *et al.*, 1985). Em diversos trabalhos (PIECK *et al.*, 1995, 1996; MENEZO *et al.*, 1985), em que utilizou-se esse método de preparação, observou-se que ele conduziu a uma interação mais forte entre os metais.

Na preparação das amostras pelo método de redução catalítica, utilizou-se o catalisador monometálico de platina previamente reduzido, obtido pelo método de impregnação. Este sólido (2,5 g) foi inicialmente reduzido por 1 h, a 300 °C, sob fluxo de 60 cm³. min⁻¹ de hidrogênio e, em seguida, foi resfriado até à temperatura ambiente, mantendo-se o fluxo de hidrogênio. Em seguida, para amostra contendo 0,1 % de irídio foi diluída 0,63 mL da solução de irídio 0,021 mol.L⁻¹ para um volume final de 25 cm³. Essa solução foi desgaseificada e adicionada ao reator. Para as amostras contendo 0,3 e 0,6 % de irídio foram diluídas 1,89 e 3,78 mL da solução de irídio. Após 1 h de contato com o catalisador, sob fluxo de hidrogênio a temperatura ambiente (300 cm³. min⁻¹), o sistema permaneceu em repouso até atingir a temperatura ambiente; em

seguida, a solução foi drenada abrindo-se a torneira do reator até que o excesso do líquido escoasse. Em seguida, o catalisador foi seco a 100 °C sob fluxo de hidrogênio ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), por 12 h. O catalisador foi, então, ativado por redução com hidrogênio a 500 °C, por 2 h. Os catalisadores obtidos estão apresentados na Tabela 3. Esses catalisadores também foram preparados utilizando como suporte a nióbia calcinada a 450 °C. O esquema do reator empregado na preparação das amostras por redução catalítica está apresentado na Figura 13.

Tabela 4. Identificação das amostras preparadas pelo método de redução catalítica.

Amostra	Natureza Química
PI01R	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina e 0,1% de irídio
PI03R	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina e 0,3% de irídio
PI03R	óxido de nióbio hidratado calcinado a 250° C impregnado com 0,3% de platina e 0,6% de irídio

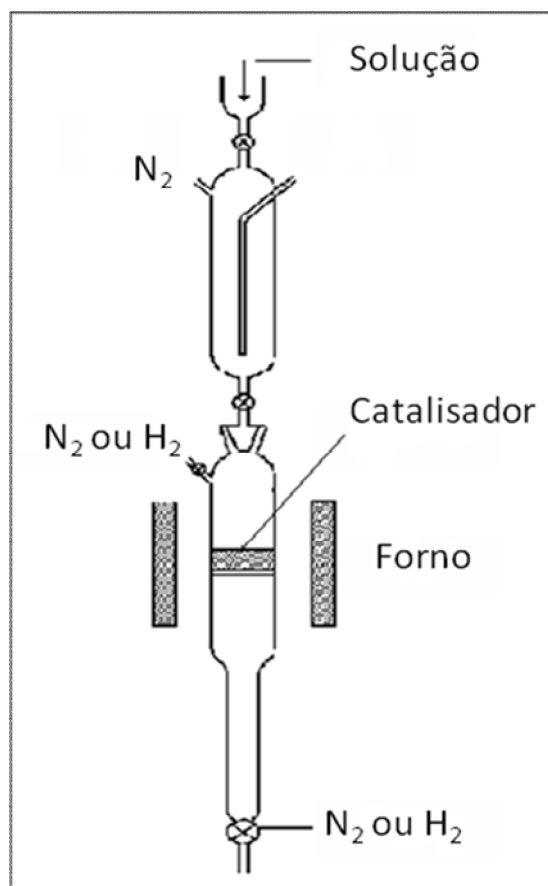


Figura 13. Esquema do reator utilizado na preparação das amostras pelo método de redução catalítica.

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1. Redução à temperatura programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica que permite avaliar a redutibilidade dos metais em catalisadores metálicos suportados, assim como avaliar a interação entre os metais em catalisadores multimetálicos e a interação dos metais com o suporte (Jones e McNicol, 1986).

Os experimentos de redução termoprogramada foram conduzidos em um equipamento Ohkura TP2002S equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Na análise, foi empregado aproximadamente 0,2 g de amostra que foi acondicionada em uma cela de quartzo e aquecida ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a 400°C , sob fluxo de ar sintético permanecendo nessa temperatura durante 40 min. A amostra foi, então, resfriada até à temperatura ambiente sob fluxo de argônio. Após esse tratamento, a amostra foi analisada utilizando uma mistura redutora de 5 % H_2/Ar , aquecendo-se o reator até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Durante a análise, a concentração de hidrogênio foi monitorada por um detector de condutividade térmica.

As análises de TPR foram realizadas na *Facultad de Ingeniería Química* da *Universidad Nacional del Litoral*, Santa Fe, Argentina.

3.2.2. Dessorção à Temperatura Programada de Piridina

A dessorção à temperatura programada (TPD) permite estudar a quantidade de sítios ácidos e a força desses sítios. Entretanto, essa técnica não permite classificar os sítios ácidos com sendo de Lewis ou Brønsted já que a piridina, normalmente empregada como molécula sonda, adsorve em ambos os sítios (Gorte,1999; Farneth e Gorte,1995).

As análises de dessorção à temperatura programada de piridina foram realizadas utilizando 200 mg de amostra, que foi impregnada com excesso de piridina (Merck, 99,9%), sendo o excesso de reagente evaporado à temperatura ambiente. O sólido impregnado com piridina foi colocado em um

microreator de quartzo com a saída conectada a um detector de ionização por chama (FID), para a detecção da piridina. O sistema foi mantido a 110 °C sob fluxo de nitrogênio (40 mL.min⁻¹), por 1 h, para a eliminação da piridina fracamente adsorvida. Após esse período, aumentou-se a temperatura até 450 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e a piridina dessorvida foi quantificada pelo detector.

As análises de redução à temperatura programada com piridina (TPD-Py) foram realizadas na *Facultad de Ingeniería Química da Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina*

3.2.3. Avaliação da Função Metálica

3.2.3.1. Desidrogenação do Cicloexano

A desidrogenação do cicloexano é uma reação típica da função metálica, que é insensível à estrutura do catalisador. Ela é normalmente utilizada como uma medida indireta do número de sítios superficiais, já que a atividade é proporcional aos sítios expostos no catalisador (AITANI, 1995).

Os catalisadores foram avaliados na desidrogenação do cicloexano, empregando-se um reator de quartzo, contendo 50 mg da amostra pré-reduzida que para evitar alguma partícula oxidada fosse reduzida novamente *in situ* sob fluxo de hidrogênio (40 cm³.min⁻¹) a 500 °C, por 1 h. Os testes catalíticos foram conduzidos a 350 °C, à pressão atmosférica. As vazões de hidrogênio e de cicloexano foram ajustadas em 40 cm³.min⁻¹ e 0,727 cm³.min⁻¹, respectivamente. O reagente foi injetado por uma bomba de seringa e os

efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo gasoso, utilizando um equipamento Varian CX 3400, com uma coluna capilar Phenomenex ZB-1 e um detector de ionização de chama (FID).

Os experimentos foram conduzidos na *Facultad de Ingeniería Química* da *Universidad Nacional del Litoral*, Santa Fe, Argentina

3.2.3.2. Hidrogenólise do Ciclopentano

A hidrogenólise do ciclopentano é uma reação em que ocorre a ruptura das ligações C-C, sobre os sítios metálicos. Esta reação é sensível a estrutura, requerendo um arranjo específico de metais e sendo, portanto, influenciada pelo tamanho das partículas. A hidrogenólise do ciclopentano pode ser usada como uma medida indireta da interação entre os componentes metálicos nos catalisadores multimetálicos (Ponce, 1977).

Na avaliação dos catalisadores na hidrogenólise do ciclopentano as amostras (150 g) foram reduzidas *in situ* sob fluxo de hidrogênio ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h. Os testes catalíticos foram conduzidos a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, à pressão atmosférica, empregando correntes de hidrogênio ($40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) e ciclopentano ($0,483 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo Varian CX 3400, com uma coluna capilar Phenomenex ZB-1 e um detector de ionização de chama (FID) em linha com o reator.

Os experimentos foram conduzidos na *Facultad de Ingeniería Química* da *Universidad Nacional del Litoral*, Santa Fe, Argentina

3.2.4. Avaliação dos Catalisadores na Abertura Seletiva da Decalina

A reação de abertura seletiva de anéis naftênicos foi conduzida em um reator de aço inox do tipo autoclave, com agitação, operando a 350 °C e 450psi, durante por 6 h. Os experimentos foram conduzidos utilizando 1 g de catalisador e 25 ml de decalina. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um equipamento Varian CX 3400, com uma coluna capilar Phenomenex ZB-5.

Os experimentos foram conduzidos na *Facultad de Ingeniería Química* da *Universidad Nacional del Litoral*, Santa Fe, Argentina

4.0. Resultados e Discussão

4.1. Influência do teor de irídio nas propriedades dos catalisadores baseados em irídio e platina suportados em nióbia

4.1.1 Catalisadores preparados por impregnação

4.1.1.1 Redução à temperatura programada

As curvas de redução termoprogramada dos catalisadores monometálicos de platina ou irídio estão apresentadas na Figura 14. O suporte puro (Amostra N) apresentou uma curva com um pico de redução com máximo em 530 °C, que pode ser atribuído à redução do óxido de nióbio (Nb_2O_5) para formar espécies NbO_x (ARANDA *et al.*, 1993), que são provavelmente responsáveis pelas mudanças nas propriedades catalíticas e de quimissorção desses materiais, após a redução em altas temperaturas (KUNIMORI *et al.*, 1983). Esta redução parcial do suporte é a primeira etapa da formação do efeito SMSI, típico de óxidos redutíveis (ARANDA e SCHMAL, 1997).

A curva de TPR do catalisador monometálico de platina apresentou quatro picos de redução em 135, 240, 405 e 510 °C. O primeiro pode ser atribuído à redução de espécies oxiclорadas superficiais de platina, enquanto o segundo e o terceiro podem ser associados aos complexos oxiclорados de platina, em diferentes interações com o suporte. Essas espécies clорadas podem ser formadas durante a secagem e calcinação dos catalisadores, devido à presença de íons cloro residuais no suporte proveniente dos precursores dos metais (ARANDA *et al.*, 1996). O quarto pico pode ser relacionado à redução

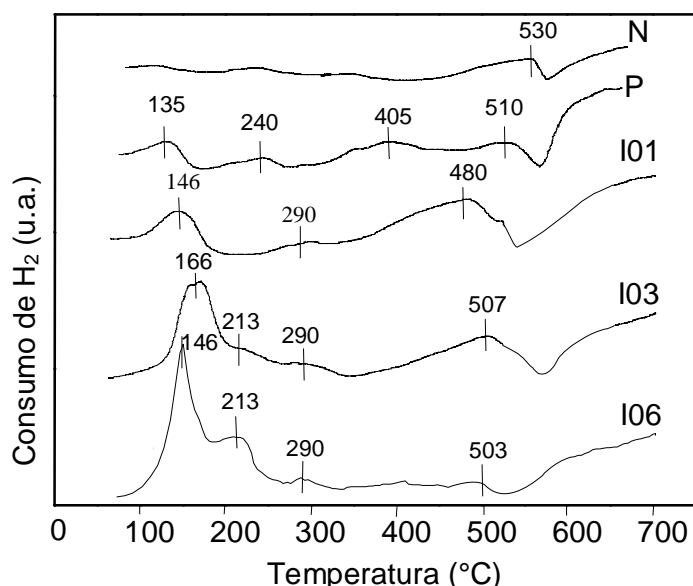


Figura 14. Curvas de redução à temperatura programada do suporte e dos catalisadores monometálicos de platina e irídio. Amostras N e P: óxido de nióbio e óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente

parcial do suporte e foi deslocado para temperaturas mais baixas em relação ao suporte puro, indicando que a platina agiu como promotor na redução parcial do suporte. A amostra contendo 0,1% de irídio (I01) apresentou três picos; o primeiro, com um máximo em 146 °C, um ombro com máximo em 290 °C e o terceiro em 480 °C. O primeiro pico pode ser atribuído à redução de partículas maiores de óxido de irídio em fraca interação com o suporte, enquanto o segundo pode ser relacionado à redução de espécies IrO_x bem dispersas em forte interação com o suporte. O terceiro pico pode ser associado à redução parcial do suporte (HUANG *et al*, 2007; CARNEVILLIER *et al*, 2004). Este pico aparece deslocado para temperaturas mais baixas, quando comparado àquele da curva do suporte puro, indicando que o irídio também

facilita a redução parcial do óxido de nióbio, o que pode ser atribuído a uma forte interação entre o metal e o suporte. A curva da Amostra I03 apresentou quatro picos, em 166, 213, 290 e 507 °C. O primeiro se deve à redução de partículas de óxido de irídio em fraca interação com o suporte. O segundo e terceiro picos podem ser atribuídos à redução de espécies IrO_x bem dispersas em diferentes interações com o suporte, podendo-se ter complexos oxiclорados de irídio, devido ao cloro residual do precursor utilizado na preparação do catalisador (DEES e PONEC, 1989). O quarto pico está relacionado à redução parcial do suporte (ROJAS *et al*, 2008). Nota-se que o segundo pico (em 213 °C) não aparece na curva da amostra contendo 0,1 % de irídio, o que pode ser atribuído à menor quantidade de sal de irídio utilizada em relação às demais amostras, de modo que o teor de cloro residual também deve ser baixo, dificultando a formação de espécies oxiclорadas de irídio. O primeiro pico foi deslocado para temperaturas mais altas, em relação ao catalisador I01, indicando um aumento da interação entre o metal e o suporte na Amostra I03. A curva da Amostra I06 apresentou um perfil semelhante àquele da Amostra I03; entretanto nota-se que, embora o pico de redução parcial do suporte tenha sido deslocado para temperaturas mais baixas, o pico relacionado à redução do suporte foi pouco intenso, o que pode estar relacionado à formação de uma nova espécie favorecida pelo aumento no teor de irídio nos catalisadores. Em todos os catalisadores, a redução parcial do suporte ocorreu em temperaturas mais baixas, em relação ao suporte puro, indicando que tanto a platina quanto o irídio facilitam a redução do óxido de nióbio, sendo este último o mais

eficiente, sobretudo em baixos teores (0,1 %). Esse efeito promotor da platina e do irídio já era esperado visto que, de acordo com trabalho anterior (HOFFER e GUCZI, 1991), a redução parcial do óxido de nióbio formando um sub-óxido de nióbio (NbO_x) ocorre com maior facilidade em presença de metais nobres.

As curvas dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio estão apresentadas na Figura 15. A curva do catalisador bimetálico contendo 0,1 % de irídio (PI01) apresentou três picos, de modo análogo ao sólido monometálico de irídio correspondente. O primeiro deles, em 144 °C, pode ser atribuído à redução dos aglomerados de platina e irídio em fraca interação com o suporte, enquanto o segundo em de 312 °C pode ser relacionado aos aglomerados de platina e irídio em forte interação com o suporte (BENITEZ *et al.*) e o último associado à redução parcial do suporte. A Amostra PI03 mostrou uma curva com quatro picos, em 167, 269, 312 e 540 °C, estando os três primeiros relacionados à redução dos metais em diferentes interações com o suporte e o último associado à redução parcial do suporte. A curva do catalisador mais rico em irídio (Amostra PI06) mostrou uma curva com apenas três picos em 137, 225 e 306 °C, relacionados à redução da platina e irídio em diferentes interações com o suporte; no entanto, nessa amostra não houve redução do suporte. Pode-se observar que, à medida que o teor de irídio aumenta, os picos são deslocados para diferentes valores de temperatura, mas não se observou uma tendência regular. A amostra mais rica em irídio (PI06) apresentou os picos deslocados para temperaturas mais baixas, indicando que os metais são mais redutíveis neste sólido. Essas observações sugerem

que, neste catalisador, os metais estão em interação mais fraca com o suporte e, portanto, menos dispersos sobre ele. Isto é consistente com o teor mais elevado de irídio nos sólidos.

Nota-se que nos catalisadores bimetálicos de platina e irídio há mesma tendência observada nos catalisadores bimetálicos, quanto à dificuldade de redução do suporte à medida que o teor de irídio aumenta. Nota-se ainda que, nos catalisadores bimetálicos, à medida que o teor de irídio aumenta a intensidade do pico em 312 °C vai diminuindo e vai surgindo outro pico em 269 °C na curva da Amostra PI03, que pode ser atribuída à mesma espécie de irídio que surgiu com o aumento do teor de irídio nos catalisadores

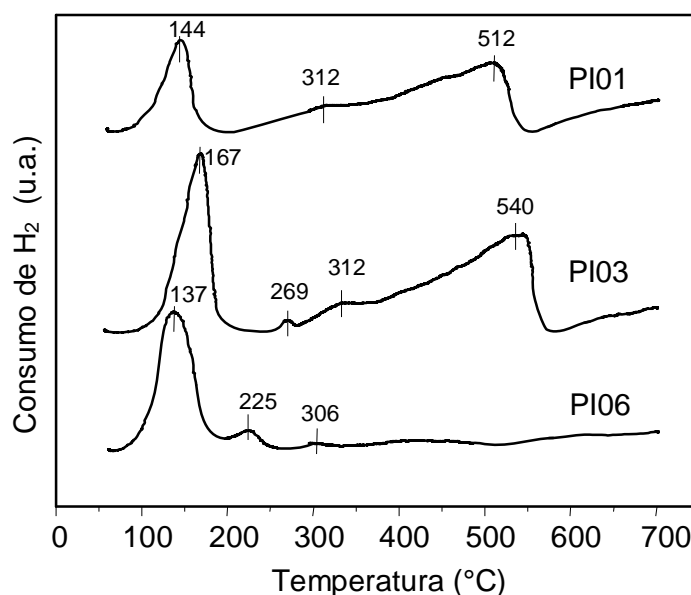


Figura 15. Curvas de redução a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio, preparados por impregnação. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de níbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

monometálicos. Entretanto, este pico aparece deslocado para temperaturas mais baixas (225 °C) na curva da amostra com o teor mais elevado de irídio (PI06), indicando que o aumento no teor de irídio favorece a formação de uma nova espécie mais facilmente redutível; além disso, esse aumento dificulta a redução da nióbia, o que pode diminuir o efeito SMSI nesses sólidos (a redução do suporte é a primeira etapa para ocorrer esse fenômeno). A redução dessa nova espécie de irídio nos catalisadores bimetálicos ocorre em temperaturas mais altas do que nos catalisadores monometálicos, de modo que se pode sugerir que a interação entre a platina e o irídio dificulta a formação dessas espécies.

A comparação das curvas dos catalisadores monometálicos e bimetálicos indica que a platina e irídio são reduzidos simultaneamente, sugerindo que esses metais estão provavelmente formando ligas.

4.1.1.2. Dessorção de piridina à temperatura programada

Os resultados dos experimentos de *dessorção de piridina* à temperatura programada fornecem informações sobre a quantidade e a força dos sítios ácidos. A piridina tem caráter básico e, portanto, é adsorvida sobre sólidos ácidos; sob aquecimento programado, ela é gradativamente desorvida e a temperatura em que ocorre a sua desorção está relacionada com a força ácida do sítio. Portanto, quanto mais forte a interação entre a piridina e o sólido, mais alta deverá ser a temperatura necessária para provocar a sua

dessorção; dessa forma, a curva de dessorção fornece informações sobre a força dos sítios na superfície dos sólidos.

As curvas de TPD do suporte e dos catalisadores monometálicos estão apresentadas na Figura 16. Em todos os casos, foi observado um pico largo que resultou em três picos, após a deconvolução das curvas. Isto mostra que a piridina foi dessorvida em temperaturas diferentes, indicando que há sítios ácidos com forças fracas, moderadas e fortes nesses sólidos. Na curva do suporte, pode-se observar a presença de picos em 200, 280 e 375 °C, que são representados pelos picos I, II e III, respectivamente, na curva da Figura 16; os valores de temperatura estão mostrados na Tabela 5. Nota-se que a adição de platina, ao suporte, provocou o deslocamento da temperatura dos dois primeiros picos para valores mais altos, indicando que a adição desse metal favoreceu a formação de sítios ácidos mais fortes do que aqueles existentes no suporte puro. Um efeito contrário foi observado nas curvas de TPD dos catalisadores monometálicos de irídio. Neste caso, a adição de irídio, ao suporte, provocou o deslocamento da temperatura dos picos para valores mais baixos, indicando que esse metal favoreceu a formação de sítios ácidos mais fracos do que aqueles existentes no suporte puro. No caso da Amostra I06, a temperatura do pico I foi levemente aumentada, indicando a formação de sítios fracos com força levemente superior àqueles do suporte. Comparando os catalisadores monometálicos de irídio, nota-se que o aumento do teor desse metal não alterou a força dos sítios ácidos; no entanto, a adição de 0,6 % de irídio deslocou a temperatura de dessorção dos sítios ácidos fortes para

valores mais baixos, e a temperatura dos sítios fracos para valores mais altos, indicando a formação de sólido sítios com força ácida mais uniforme que o suporte.

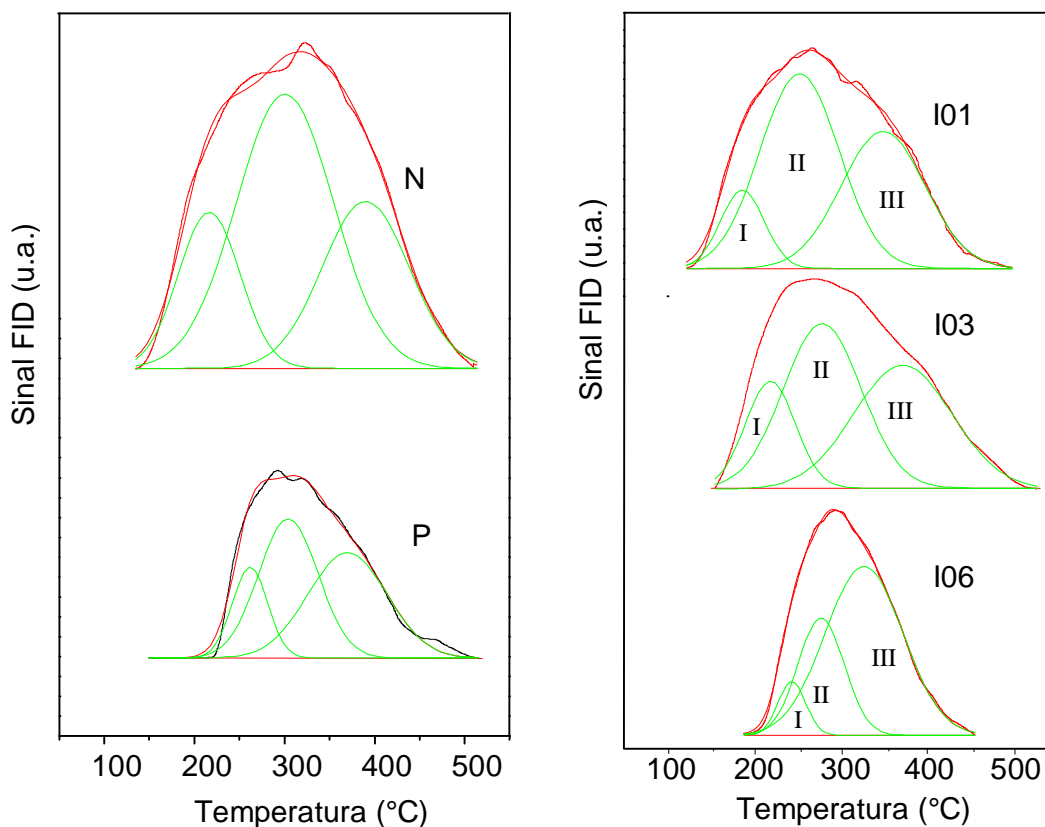


Figura 16. Perfis de TPD: (a) suporte (Amostra N) e do catalisador monometálico de platina (0,3%; Amostra P) e (b) catalisadores monometálicos de irídio. Amostras I01, I03 e I06: contendo 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio, respectivamente.

Nas curvas dos catalisadores bimetálicos PI01 e PI06 (Figura 17 e Tabela 5), nota-se que a adição de 0,1 % e 0,6 % de irídio ao catalisador monometálico de platina deslocou os picos de fraca acidez para valores de temperatura mais baixos e o picos de força forte para valores mais altos de temperatura,

indicando que a interação entre os metais e o suporte favoreceu a formação de sítios ácidos fortes com maior força ácida. Entretanto, a adição de 0,3 % irídio ao catalisador de platina levou à formação de sólidos com sítios de mesma força que aqueles do catalisador monometálico de irídio com mesmo teor do metal. Esses resultados mostram que a interação entre a platina e o irídio favoreceu a formação de sítios ácidos mais fortes nos catalisadores bimetalicos, com exceção da amostra com teor intermediário de irídio (0,3 %).

Na Tabela 6, são apresentados os valores das áreas sob as curvas de dessorção de piridina das amostras, que representam a quantidade total de sítios ácidos dos sólidos. Observa-se que o suporte puro possui uma quantidade elevada de sítios ácidos, o que se deve ao fato desse sólido ter sido obtido a partir da calcinação do ácido nióbico, que apresenta uma acidez devido à presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, em concordância com trabalho anterior (CARNITI *et al*, 2005). De acordo com esse trabalho, a acidez do óxido de nióbio diminui à medida em que o sólido é submetida a um aquecimento, sendo que a desidroxilação completa ocorre em torno de 500 °C. Como as amostras do presente trabalho foram aquecidas a 250 °C, elas ainda possuem um certo grau de acidez. Nota-se que a impregnação do suporte com os metais diminuíram a sua acidez, sendo este efeito mais pronunciado no catalisador monometálico de platina. Esse efeito pode estar relacionado com a redução do suporte, como observado nos catalisadores monometálicos de irídio. Durante esse processo, pode haver migração das partículas reduzidas modificando a superfície do metal ($\text{Ir}^0 \rightarrow \text{Ir}^{\delta+}$) e criando sítios ácidos. No entanto,

nas amostras contendo 0,6%, a redução do suporte foi dificultada de modo que esses que esses sólidos apresentaram valores mais baixos de acidez. Essa diminuição nos valores da acidez do suporte devido à presença do metal também pode ser atribuída à deposição dos metais sobre o suporte, bloqueando os sítios ácidos. Não se observou uma variação regular da quantidade de sítios ácidos com o teor de irídio nos sólidos. Esperava-se que,

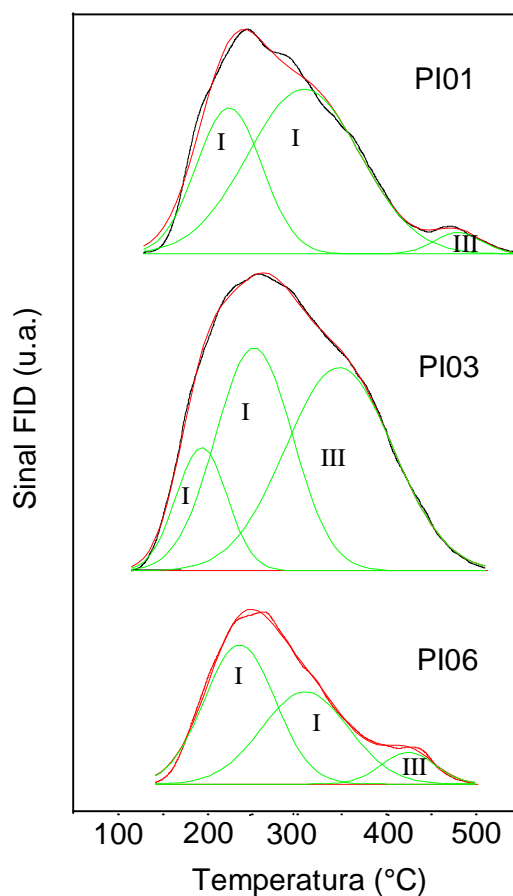


Figura 17. Perfis de TPD dos catalisadores bimetalicos, preparados por impregnação. Amostras PI01, PI03 e PI06: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio, respectivamente.

Tabela 5. Valores de temperatura em que ocorre a dessorção máxima de piridina nas curvas de TPD. Amostras N e P: óxido de nióbio e óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.

Catalisador	T₁ (°C)	T₂ (°C)	T₃ (°C)
N	200	280	375
P	250	291	360
I01	187	250	348
I03	187	248	341
I06	216	247	298
PI01	211	298	483
PI03	187	247	342
PI06	230	296	390

com o aumento do teor de irídio, a acidez dos catalisadores aumentassem devido à incorporação de íons cloreto provenientes dos precursores de platina e irídio. Essa tendência foi observada apenas nos catalisadores com 0,1 e 0,3 % de irídio.

Tabela 6. Valores das áreas das curvas de dessorção à temperatura programada de piridina do suporte e dos catalisadores monometálicos e bimetálicos de platina e irídio. Amostras N e P: óxido de nióbio puro e impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

Amostra	N	P	I01	I03	I06	PI01	PI03	PI06
Área (10^7)	2,01	0,69	1,31	1,38	0,75	1,02	1,51	0,82

A Tabela 7 mostra a distribuição dos sítios, classificados como fracos (187-250 °C), moderados (260-290 °C) e fortes (300-483 °C), de acordo com a faixa de temperatura em que ocorre a dessorção da piridina. Pode-se observar que, numa tendência geral, a adição de irídio e/ou de platina ao óxido de nióbio levou à diminuição na concentração dos sítios ácidos fracos e moderados e a um aumento na concentração de sítios ácidos fortes. Com o aumento no teor de irídio nota-se que há um aumento na concentração de sítios ácidos fortes nos catalisadores monometálicos. A adição de platina, aos catalisadores de irídio, provocou diferentes efeitos, em função do teor de irídio nos sólidos. No caso da amostra com o teor mais baixo de irídio (0,1 %), houve um aumento da quantidade de sítios fracos e moderados e uma diminuição da quantidade de sítios fortes, devido à presença da platina; um comportamento inverso foi observado com o sólido contendo 0,3% de irídio. A amostra com o teor mais

elevado de irídio (0,6%), por sua vez, mostrou um aumento da quantidade de sítios fracos e uma diminuição da quantidade de sítios moderados e fortes.

Tabela 7. Distribuição dos sítios ácidos presentes na nióbia e nos catalisadores baseados em platina e/ou irídio. Amostras N e P: óxido de nióbio puro e impregnado com 0,3% de platina, respectivamente; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

Distribuição dos sítios ácidos (%)			
Catalisador	Fraco	Moderado	Forte
	(187-250 °C)	(260-296 °C)	(300-483 °C)
N	19	52	29
P	16	42	42
I01	11	51	38
I03	18	42	40
I06	7,0	27	66
PI01	33	64	3,0
PI03	14	38	48
PI06	17	20	63

4.1.1.3. Desidrogenação do cicloexano

A conversão a benzeno a partir do cicloexano, apresentada pelos catalisadores, é mostrada na Tabela 8 e nas Figuras 18 e 19. Todos os catalisadores se mostraram seletivos apenas a benzeno e estáveis durante a reação. O sólido mais ativo foi o catalisador monometálico de platina que levou a uma conversão de 72 %. Os catalisadores monometálicos de irídio também foram ativos na reação, mas os valores de conversão foram mais baixos do que aquele obtido sobre o catalisador monometálico de platina. Esse comportamento já era esperado visto que a atividade desidrogenante da platina é superior à do irídio (BENITEZ *et al*, 2007). O aumento no teor de irídio nos catalisadores monometálicos levou a um aumento na conversão do cicloexano, indicando um aumento na quantidade de átomos de metal expostos na superfície do sólido.

Tabela 8. Valores de conversão na desidrogenação do cicloexano empregando catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, obtidos após 60 min de reação. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.

Amostra	P	I01	I03	I06	PI01	PI03	PI06
Conversão de cicloexano (%)	72	1,6	7,8	14	12	9,3	65

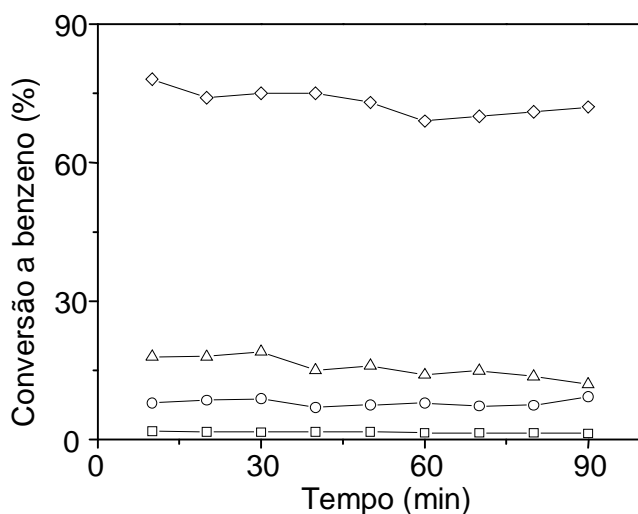


Figura 18. Conversão em função do tempo na desidrogenação de cicloexano sobre os catalisadores monometálicos de platina (P) e irídio (I). Amostras P-◇-, I01-□-, I03 -○-, I06-△-.

A adição de platina (0,3%) aos catalisadores de irídio levou a um aumento na conversão, exceto no caso do sólido contendo 0,3% de irídio. Dessa forma, pode-se concluir que a adição de platina modifica a atividade dos sítios de irídio, aumentando sua atividade desidrogenante. Isto pode ser atribuído à interação entre platina e irídio, como mostrado pelos resultados de TPR, causando uma maior deficiência de elétrons do irídio e levando a um aumento na atividade desidrogenante do metal. Sobre o catalisador bimetálico mais rico em irídio (Amostra PI06), a conversão aumentou acentuadamente, atingindo valores próximos àqueles do catalisador monometálico de platina. Esse melhor desempenho pode ser associado ao maior número de átomos de irídio expostos, devido à carga mais elevada desse metal e/ou a um bloqueio dos sítios ativos, devido ao efeito SMSI. Como observado por TPR, nesse sólido praticamente não ocorreu a redução do suporte, inibindo a migração das

partículas NbOx para a superfície do metal, que recobririam as espécies ativas e levariam a uma diminuição da quantidade de átomos metálicos expostos. Nas outras amostras, entretanto, o suporte sofreu redução parcial, provavelmente causando o bloqueio dos sítios metálicos pelas espécies NbOx.

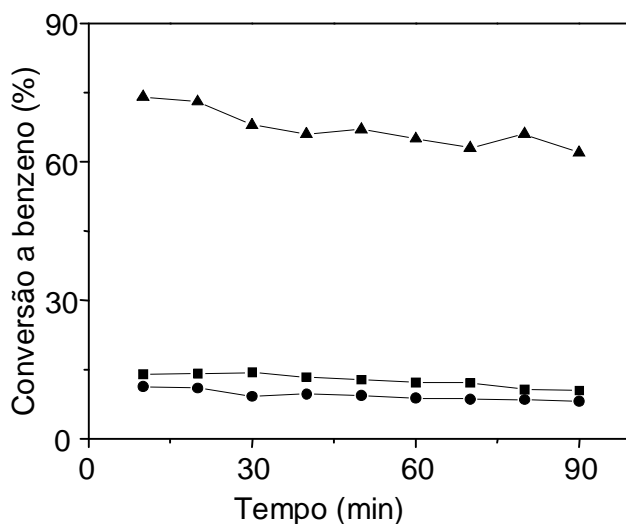


Figura 19. Conversão em função do tempo na desidrogenação de cicloexano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio. Amostras PI01—■—, PI03 —●—, PI06 —▲—. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

A Figura 20 mostra os valores de conversão do cicloexano sobre os catalisadores monometálicos e bimetálicos de irídio. No primeiro caso, nota-se uma variação linear da conversão com o teor de irídio, o que pode ser atribuído ao aumento do número de átomos metálicos na superfície, assim como à diminuição da redução parcial do suporte (como detectado por TPR), à medida que a carga do metal aumenta. Nos catalisadores bimetálicos, esse aumento não é linear, devido à interação do irídio com a platina, que provoca efeitos na

atividade desidrogenante do irídio na redução parcial do suporte. Nas amostras com teores mais baixos do metal (0,1 e 0,3%), é provável que tenham sido formadas espécies NbOx, bloqueando as espécies metálicas ativas de platina e irídio; no caso na amostra mais rica em irídio, a redução do suporte é praticamente inibida, permitindo a ação desidrogenante conjunta dos dois metais.

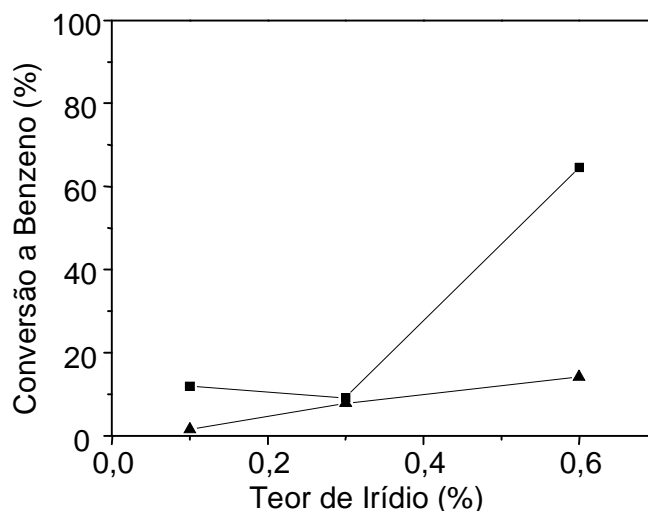


Figura 20. Conversão em função do teor de irídio na desidrogenação do ciclohexano sobre os catalisadores monometálicos de irídio (—▲—) e bimetalíticos de platina e irídio (—■—).

4.1.1.4. Reação de hidrogenólise do ciclopentano

A hidrogenólise do ciclopentano é uma reação sensível à estrutura e exige um arranjo específico de átomos metálicos, podendo ser utilizada como uma medida indireta da interação entre os componentes da fase metálica. Vários produtos são formados nessa reação como isômeros C₅, propano, etano e metano, entre outros (COQ e FIGUEIRAS, 1984).

Os valores da conversão do ciclopentano em função do tempo de reação, sobre os catalisadores monometálicos, estão apresentados na Figura 21 e na Tabela 9. Nota-se que todos os catalisadores foram ativos e que houve uma diminuição na atividade, nos primeiros 30 min de reação, que pode ser atribuída à deposição de coque. A conversão sobre os catalisadores monometálicos de irídio aumentou com o teor desse metal, sugerindo que isto favorece a formação dos agregados (*ensembles*) requeridos para a hidrogenólise. Dessa forma, pode-se supor que a formação da nova espécie mais redutível, observada pelos resultados de TPR, estão relacionadas a esses arranjos. O catalisador monometálico de platina também foi ativo nessa reação, embora tenha levado a valores de conversão inferiores ao catalisador de irídio com o mesmo teor metálico (Amostra I03), o que já era esperado visto que a atividade hidrogenolítica do irídio é mais alta do que aquela da platina (BENITEZ *et al*, 2007). Os valores da conversão do ciclopentano em função do tempo de reação, sobre os catalisadores bimetálicos, estão apresentados na Figura 22 e na Tabela 9. A adição de platina, ao catalisador com o mais baixo teor de irídio (0,1%), levou a um aumento acentuado na conversão do ciclopentano; entretanto, a adição de platina às demais amostras causou uma diminuição na atividade, indicando que apenas no primeiro caso, os metais estão em quantidades suficiente para formar os agregados (*ensembles*) necessários para que ocorra a reação. Logo, um arranjo específico de platina e irídio, capaz de promover a ruptura de ligações C-C, pode ser formado com baixos teores de irídio (0,1 %), já que esse catalisador foi mais ativo do que os

catalisadores monometálicos com o mesmo teor dos metais (Amostras P e I01). Nessa amostra, o suporte é mais redutível (de acordo com os resultados de TPR) e se poderia supor que isto facilitaria a forte interação do metal com o suporte, assim como a migração das espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica, levando à formação de um arranjo capaz de diminuir a adsorção do metal suprimindo a hidrogenólise. Entretanto, essa amostra foi a mais ativa na reação de hidrogenólise, indicando que o efeito SMSI não foi um fator determinante em afetar a atividade. Neste caso, a atividade mais elevada pode ser atribuída à interação entre os metais (platina e irídio), formando

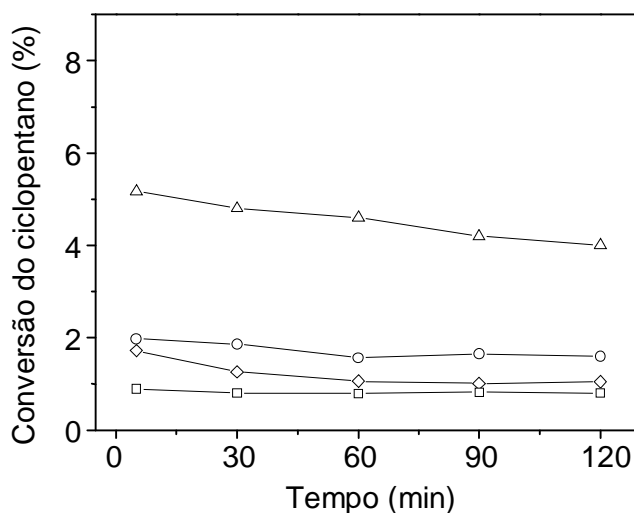


Figura 21. Conversão em função do tempo na hidrogenólise do ciclopentano sobre os catalisadores monometálicos de platina e irídio, preparados por impregnação. Amostras P—◇—, I01—□—, I03 —○—, I06 —△—. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

agregados (*ensembles*) mais ativos do que os metais isolados. Por outro lado, nas amostras contendo teores mais elevados de irídio, a presença de excesso

de átomos de irídio, em relação à quantidade necessária para formar agregados ativos na hidrogenólise, pode estar bloqueando a formação desses arranjos bimetálicos.

Tabela 9. Valores de conversão na hidrogenólise do ciclopentano e da seletividade a isômeros C5 obtidos sobre catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, após 30 min de reação. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade i-C5
P	1,0	25
I01	0,9	15
I03	1,7	41
I06	4,9	75
PI01	6,8	78
PI03	1,0	29
PI06	2,0	60

Os dados de seletividade a isômeros C5 dos catalisadores estão apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que os catalisadores baseados em irídio foram mais seletivos do que o catalisador monometálico de platina,

com exceção da Amostra I01. Entre os catalisadores monometálicos de irídio, nota-se que a seletividade aumenta com o teor de irídio. O catalisador bimetalico com o teor mais baixo de irídio foi o mais seletivo, entre todas as amostras, indicando que a presença dos dois metais favoreceu a seletividade aos isômeros C5, levando a valores mais elevados do que os monometálicos com mesmo teor de metal (P e I01). Entretanto, nas amostras com teores mais altos (0,3 e 0,6%) as seletividades foram mais baixas do que nos catalisadores monometálicos de irídio com os mesmos teores. O catalisador mais ativo na hidrogenólise do ciclopentano (Amostra PI01) foi também o mais seletivo aos isômeros C5.

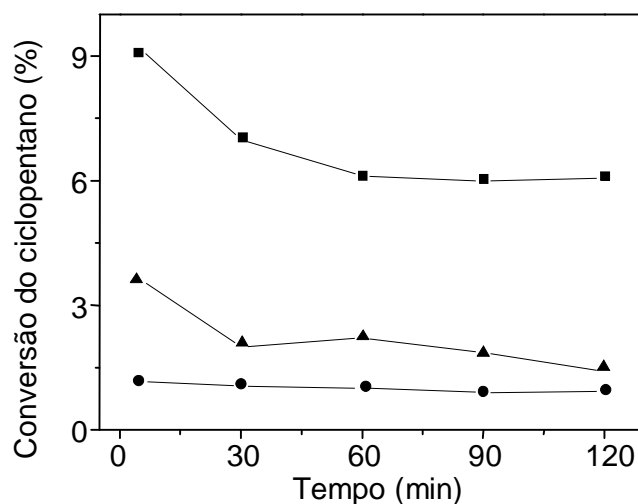


Figura 22. Conversão em função do tempo na hidrogenólise do ciclopentano sobre os catalisadores bimetalicos de platina e irídio, preparados por impregnação. Amostras PI01—■—, PI03—●—, PI06—▲—. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

4.1.1.5. *Reação de abertura seletiva da decalina*

A reação de abertura seletiva de compostos naftênicos, tais como a decalina, leva à ruptura apenas das ligações C-C endocíclicas do anel, provocando uma redução no número de estruturas com anéis e mantendo o número de átomos de carbono original. No entanto, essa ruptura pode ocorrer em ligações C-C substituídas, ou não, no anel dos compostos alquil-substituídos dependendo do metal e do suporte empregados na preparação dos catalisadores.

Os resultados de abertura seletiva de decalina estão apresentados nas Figuras 23 e 24 e na Tabela 10. Nota-se que o catalisador monometálico de platina levou a 41 % de conversão e 30 % de seletividade aos produtos de abertura seletiva de anéis; entretanto, foi o catalisador monometálico que mais produziu naftaleno, o que está de acordo com os resultados de desidrogenação do cicloexano, que mostraram que ele apresentou a atividade desidrogenante mais elevada. Esse sólido foi a amostra que apresentou o valor mais baixo de acidez total, o que pode ter influenciado nas reações de isomerização do anel de seis membros para cinco membros, que é uma etapa importante que facilita a abertura dos anéis naftênicos. Todos os catalisadores monometálicos de irídio levaram a uma conversão mais baixa do que o monometálico de platina; entretanto, todos apresentaram a vantagem de serem menos seletivos ao naftaleno. Não se observou uma variação regular da seletividade a naftaleno com o teor de irídio nos sólidos. Estes resultados estão em concordância com

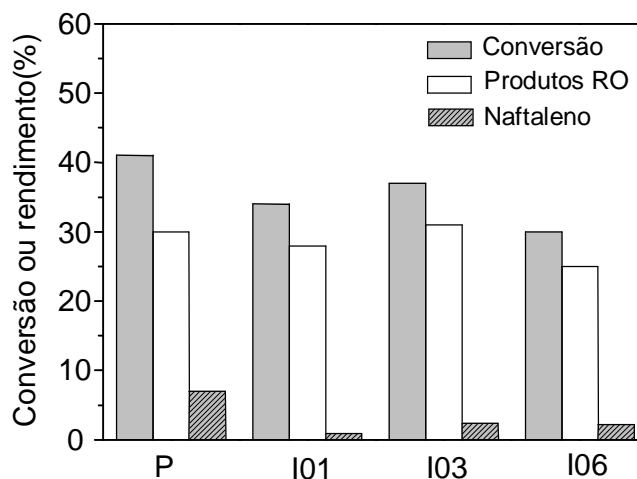


Figura 23. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura de anel e naftaleno, após 6 h na reação de SRO. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.

aqueles da desidrogenação do cicloexano, de que mesmo pequenas quantidades de irídio inibem as reações de desidrogenação, que são indesejáveis na abertura seletiva de anéis aromáticos. Não se observou uma variação regular da conversão da decalina com o teor de irídio nos sólidos. De acordo com trabalhos anteriores (KUBICKA *et al.*, 2004b), esperava-se que os catalisadores baseados em irídio fossem mais ativos que aquele de platina, na reação de abertura seletiva da decalina. Por outro lado, é conhecido (RESASCO e HALLER, 1983 ; DU *et al.*, 2005; DO *et al.*, 2006) que a atividade do catalisador depende do tipo de suporte utilizado; especialmente o óxido de nióbio que modifica acentuadamente as propriedades dos catalisadores, devido ao efeito SMSI (BURCH, 1988). Um trabalho recente do nosso grupo (D'IPPOLITO *et al.* 2011) mostrou que os catalisadores de platina ou irídio

suportado em alumina levaram a valores de conversão mais baixos que aqueles apresentados na Figura 24. Desse modo, o efeito SMSI, que ocorre no óxido de nióbio, favorece a atividade desses catalisadores, na conversão da decalina.

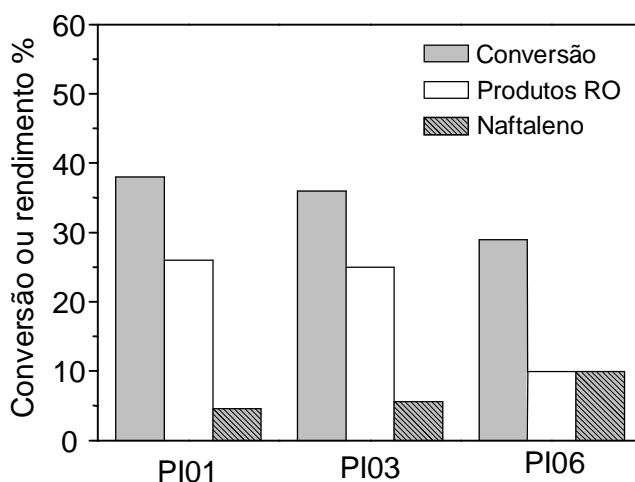


Figura 24. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura de anel e naftaleno, após 6 h na reação de SRO. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente.

A mesma tendência foi observada com os catalisadores bimetálicos, que levaram a valores de conversão mais baixos do que o catalisador monometálico de platina. Entretanto, observou-se que à medida que o teor de irídio aumentou, a conversão e a seletividade a produtos da abertura seletiva da decalina diminuíram, enquanto a seletividade a naftaleno aumentou. O catalisador bimetálico mais rico em irídio (Amostra PI06) foi aquele que apresentou a mais alta seletividade ao naftaleno, entre as amostras estudadas.

Isto se deve à sua elevada capacidade desidrogenante, como mostraram os resultados de desidrogenação do cicloexano.

Tabela 10. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura de anel e naftaleno, após 6 h de reação de SRO. Amostra P: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina; Amostras I01, I03 e I06: óxido de nióbio impregnado com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente.

Amostra	Conversão da decalina (%)	Produtos RO (%)	Naftaleno (%)
P	41	30	7,0
I01	34	28	0,9
I03	37	31	2,4
I06	30	25	2,2
PI01	38	26	4,6
PI03	36	25	5,6
PI06	29	9,9	9,9

Dessa forma, o catalisador monometálico de platina foi o mais ativo na reação de abertura seletiva da decalina conduzindo a uma conversão de 41 %; o catalisador I03 levou a uma conversão próxima ao catalisador monometálico

de platina, mas a produção de naftaleno foi mais baixa, já que a atividade desidrogenante dos catalisadores baseados em irídio foi consideravelmente menor do que naqueles baseados em platina. Nota-se que os catalisadores que levaram a valores mais baixos de conversão foram as amostras contendo os teores mais elevados de irídio; isso pode ser atribuído à presença de uma nova espécie que se forma à medida que o teor de irídio aumenta, conforme sugerido por TPR. Entre os catalisadores estudados, os mais promissores foram aqueles monometálicos de platina ou de irídio, com uma carga de 0,1 % do metal.

4.1.2. Catalisadores Preparados por Redução Catalítica

4.1.2.1. Redução à temperatura programada

As curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio, preparados pelo método de redução catalítica, estão apresentados na Figura 25. Nota-se que a curva da amostra com o teor mais baixo de irídio (PI01R) apresentou três picos em 140, 312 e 554 °C, estando os dois primeiros associados à redução dos aglomerados de platina e irídio, em diferentes interações com o suporte. O último pico é atribuído à redução parcial do suporte (Nb_2O_5) para formar espécies NbO_x . Nota-se que esse evento não é observado nas curvas das outras amostras preparadas por este método, indicando que o aumento no teor de irídio dificultou a redução

parcial do suporte, de modo similar às amostras preparadas por impregnação. A curva da amostra contendo 0,3% de irídio apresentou somente um pico em 124 °C e aquela da amostra contendo 0,6 % de irídio apresentou um pico em 124 °C e um ombro em 225 °C, que podem ser atribuídos à redução dos aglomerados de platina e irídio, em diferentes interações com o suporte. Nota-se que, com o aumento no teor de irídio, os picos das espécies de platina e irídio são deslocados para temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído a uma interação mais forte entre esses metais, dificultando a sua interação com o suporte e, portanto, a formação e migração das espécies reduzidas do tipo NbOx. A inibição da redução do suporte pode ser atribuída ao fato de que, no método de redução catalítica, a presença de hidrogênio quimissorvido no metal (para promover a redução do segundo metal) pode impedir que o metal adquira uma carga parcialmente positiva (que acontece quando há uma forte interação metal-suporte) inibindo a redução do suporte.

Comparando esses catalisadores com o sólido monometálico de platina, nota-se que a adição de irídio, por redução catalítica, dificultou a redução do suporte e facilitou a redução da platina deslocando os picos de redução do catalisador monometálico para valores mais baixos temperatura, o que pode ser atribuído a forte interação entre os metais. A mesma tendência foi observada comparando esses resultados com aqueles obtidos com os catalisadores monometálicos de irídio. Nota-se que a presença da platina dificulta a redução do suporte e promove a redução do irídio, com exceção da amostra com teor mais baixo de metal (0,1%).

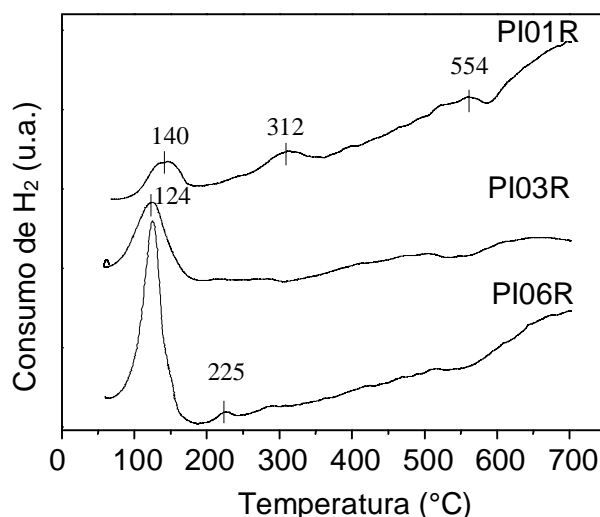


Figura 25. Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores bimetalicos de platina e irídio. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

4.1.2.2. Dessorção de piridina à temperatura programada

Na Figura 26, estão apresentadas as curvas de dessorção de piridina dos catalisadores e a Tabela 11 mostra os valores de temperatura, em que ocorre a dessorção máxima. Observa-se a presença de três picos após a deconvolução das curvas de TPD, indicando que os sólidos apresentam sítios com diferentes forças ácidas: fraca, moderada e forte. A curva da Amostra PI01, que contém 0,1 % de irídio, apresentou picos em 248, 326 e 440 °C. Na curva da amostra com o teor intermediário de irídio (0,3 %), nota-se o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas, indicando que foram formados sítios ácidos mais fracos. Entretanto, no caso do sólido com o teor

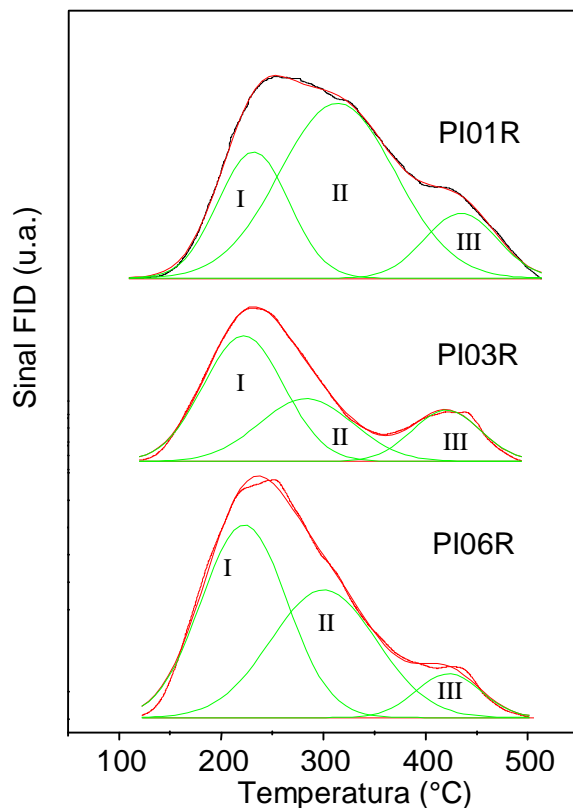


Figura 26. Perfis de TPD dos catalisadores bimetálicos. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

mais elevado de irídio (0,6 %), se observou um deslocamento da temperatura de dessorção da piridina dos sítios moderados para 300 °C, enquanto os demais picos não sofreram deslocamentos. Isto indica que o aumento do teor de irídio tende a favorecer a formação de sítios ácidos mais fracos. Comparando esses resultados com o catalisador monometálico de platina nota-se, que nos sólidos bimetálicos preparados por redução catalítica, as temperaturas de dessorção de piridina, correspondentes aos sítios fortes dos catalisadores obtidos por redução catalítica, foram deslocadas para valores

mais altos, indicando que com a adição de irídio por este método favorece a formação de sítios mais fortes no último caso. Comparando os catalisadores bimetálicos preparados por redução catalítica com os monometálicos de irídio, nota-se que a presença da platina nesses sólidos provocou o deslocamento das temperaturas de dessorção de piridina de todos os tipos de sítios para valores mais altos, indicando a formação de sítios ácidos mais fortes.

Tabela 11. Valores das temperaturas em que ocorre a máxima dessorção de piridina nas curvas de TPD's dos catalisadores preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Catalisador	T₁ (°C)	T₂ (°C)	T₃ (°C)
PI01R	248	326	440
PI03R	224	286	422
PI06R	222	300	422

Os valores da área sob as curvas de dessorção de piridina à temperatura programada são apresentados na Tabela 12. Pode-se observar que a quantidade de sítios ácidos aumenta com o teor de irídio aumenta nos sólidos, o que pode ser atribuído a incorporação dos íons cloreto provenientes dos precursores metálicos. A distribuição dos sítios ácidos, presentes nos sólidos, é apresentada na Tabela 13. Nota-se que, na amostra com o teor mais baixo de irídio (PI01R) há a predominância de sítios ácidos moderados, enquanto nos demais sólidos predominam os sítios ácidos fracos. Comparando

esses resultados com aqueles obtidos com o catalisador monometálico de platina, nota-se que a presença do irídio, nos catalisadores preparados por redução catalítica, promoveu um aumento na concentração dos sítios ácidos mais fracos e uma diminuição dos sítios ácidos mais fortes; no entanto, não houve uma variação significativa na quantidade total de sítios com exceção da amostra com o teor mais baixo de irídio (0,1%). Essa mesma tendência na concentração dos sítios foi observada, comparando-se os catalisadores bimetalicos preparados por redução catalítica com os sólidos monometálicos de irídio; entretanto, houve uma diminuição na quantidade de sítios.

Tabela 12. Valores das áreas sob as curvas de dessorção à temperatura programada de piridina dos catalisadores bimetalicos de platina e irídio preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Catalisador	Área (10⁷)
PI01R	0,43
PI03R	0,63
PI06R	0,73

Tabela 13. Distribuição dos sítios ácidos presentes nos catalisadores baseados em platina e irídio, preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de níonio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Distribuição dos sítios ácidos (%)			
Catalisador	Fraco	Moderado	Forte
	(222-248 °C)	(286-326 °C)	(422-440 °C)
PI01R	26	60	14
PI03R	52	30	18
PI06R	50	41	9,0

4.1.2.3. Desidrogenação do cicloexano

Os valores de conversão a benzeno, a partir do cicloexano, obtidos sobre os catalisadores preparados por redução catalítica, são mostrados na Figura 27 e na Tabela 14. Todos os catalisadores se mostraram seletivos apenas a benzeno e estáveis na reação de desidrogenação do cicloexano. O catalisador monometálico de platina utilizado como precursor na preparação dos bimetálicos por redução catalítica levou a uma conversão de 72 %; a adição de 0,1% de irídio a esse sólido levou a uma diminuição na atividade, o que pode ser atribuído à adição do segundo metal que pode estar cobrindo parte dos átomos de platina (mais ativo do que o irídio) ou espécies reduzidas

do suporte NbO_x podem ter migrado e encoberto parte dos átomos de platina e irídio. No entanto, a adição de 0,3 e 0,6 % levaram a valores de conversão de 80 e 71 %, mostrando que a adição de quantidades mais elevadas de irídio causa um aumento ou não modifica a atividade desidrogenante da platina. Nota-se que não há uma tendência regular na variação da atividade com o teor de irídio.

Por outro lado, a comparação dos catalisadores bimetálicos obtidos por redução catalítica, com os sólidos monometálicos de irídio, mostra que a presença da platina, nos catalisadores de irídio aumentou de modo significativo os valores de conversão, indicando uma alta dispersão dos metais, em especial a platina, que possui elevada atividade desidrogenante.

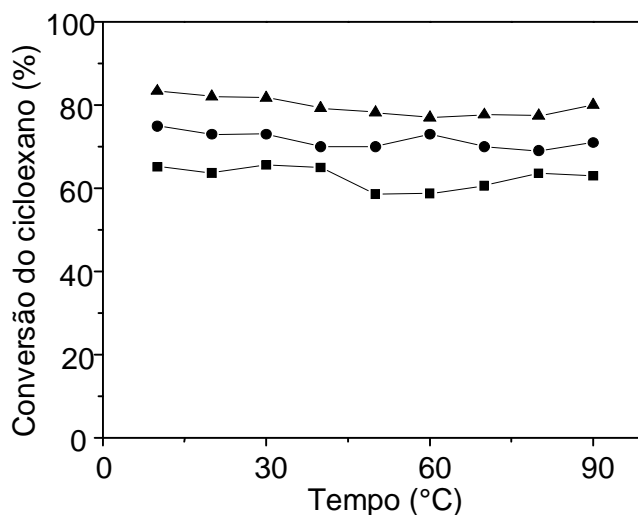


Figura 27. Conversão em função do tempo na desidrogenação do cicloexano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados por redução catalítica. PI01R —■—, PI03R—▲— PI06R —●—. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Tabela 14. Valores de conversão na desidrogenação do cicloexano obtidos sobre catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia preparados por redução catalítica, após 1 h de reação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Amostra	PI01R	PI03R	PI06R
Conversão do cicloexano (%)	62	80	71

4.1.2.4. Hidrogenólise do Ciclopentano

As curvas de conversão do ciclopentano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio, obtidos pelo método de redução catalítica, em função do tempo estão apresentadas na Figura 28 e os valores da conversão, obtidos após 30 min de reação, estão apresentados na Tabela 15. Nota-se que todos os catalisadores foram ativos na hidrogenólise do ciclopentano, o que já era esperado visto que tanto a platina quanto o irídio são ativos nessa reação (D'IPPOLITO *et al.*, 2011).

Dessa forma, em todos os casos, houve a formação de agregados (*ensembles*) apropriados para ocorrer a reação de hidrogenólise. A amostra com 0,1 % de irídio a apresentou a mais baixa conversão, o que pode ser associado à migração das espécies reduzidas do suporte NbO_x; de acordo com os resultados de TPR, essa amostra mostrou uma maior tendência de redução do suporte, em relação às demais. Essas espécies, em geral, migram para a superfície recobrando as espécies ativas e podem modificar a superfície dos

metais por um efeito geométrico, diminuindo sua atividade hidrogenolítica. Essas espécies podem se ligar ao agregado (*ensemble*) formado pela platina e irídio, desfazendo o arranjo requerido para a reação.

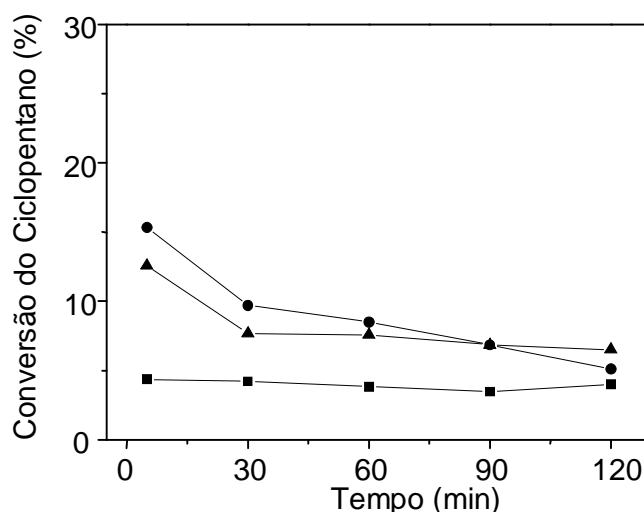


Figura 28. Conversão em função do tempo na reação de hidrogenólise do ciclopentano sobre os catalisadores bimetalícos de platina e irídio preparados por redução catalítica: PI01R —■—, PI03R —▲— PI06R —●—. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de níonio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica

Nota-se, ainda, que a seletividade a isômeros C₅ diminui à medida que o teor de irídio aumenta. Apesar disso, as seletividades a isômeros C₅ são elevadas, o que pode ser atribuído ao fato desses catalisadores bimetalícos possuem predominantemente sítios fracos e moderados, como mostraram os experimentos de dessorção de piridina, desfavorecendo as reações de craqueamento, visto que houve principalmente a formação de compostos com cinco átomos de carbono. Nota-se, também, que o emprego dos teores de 0,1 e 0,3 % de irídio levou à formação de catalisadores estáveis, visto que a

Tabela 15. Valores de conversão na hidrogenólise do ciclopentano e da seletividade a isômeros C₅ empregando catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, após 30 min de reação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Catalisador	Conversão do Ciclopentano (%)	Seletividade i-C5 (%)
PI01R	3,8	93
PI03R	7,2	85
PI06R	7,6	79

atividade foi mantida após 30 min de reação. Esse efeito foi menos acentuado na amostra contendo o teor mais elevado de irídio (PI06R). Comparando esses resultados com aqueles obtidos com o catalisador monometálico de platina, nota-se que a adição de irídio por redução catalítica levou a um aumento acentuado dos valores de conversão, o que pode ser atribuído a alta atividade hidrogenolítica do irídio.

Por outro lado, a comparação com os catalisadores monometálicos de irídio mostra que a presença da platina nos catalisadores bimetálicos preparados por redução catalítica levou a um aumento na conversão do ciclopentano. Entretanto, esse aumento não foi tão acentuado, com exceção da amostra com teor mais baixo de irídio (0,1%). Dessa forma, a adição da platina

por esse método pode ter favorecido a formação de arranjos específicos ativos na hidrogenólise, que é uma reação sensível à estrutura.

4.1.2.5. *Reação de Abertura Seletiva da Decalina*

Os resultados da avaliação dos catalisadores na abertura seletiva de decalina estão apresentados na Figura 29 e na Tabela 16. Nota-se que, embora os catalisadores mostrem uma variação no desempenho com o teor de irídio nas reações de desidrogenação do cicloexano e hidrogenólise do ciclopentano, não houve variação na conversão com o teor do metal na reação de abertura seletiva da decalina, indicando que a atividade dos sítios ativos não sofreu modificações pela adição de irídio. No entanto, nota-se que houve um aumento nos produtos da abertura de anel com o teor de irídio, o que pode estar relacionada com a quantidade total de sítios ácidos que aumentou com o teor de irídio, uma vez que esses sítios podem promover a isomerização do anel. Entretanto, os sítios não devem possuir força ácida forte, para que não promover o craqueamento dos produtos primários. Nota-se que os catalisadores mais seletivos aos produtos de abertura do anel foram aqueles com maior quantidade de sítios ácidos fracos. Todos os catalisadores formaram poucas quantidades de naftaleno como produto, o que é desejável, visto que se objetiva a obtenção dos produtos da abertura do anel. Comparando esses resultados com aqueles obtidos com o catalisador monometálico de platina e irídio, nota-se que tanto a adição de irídio como de

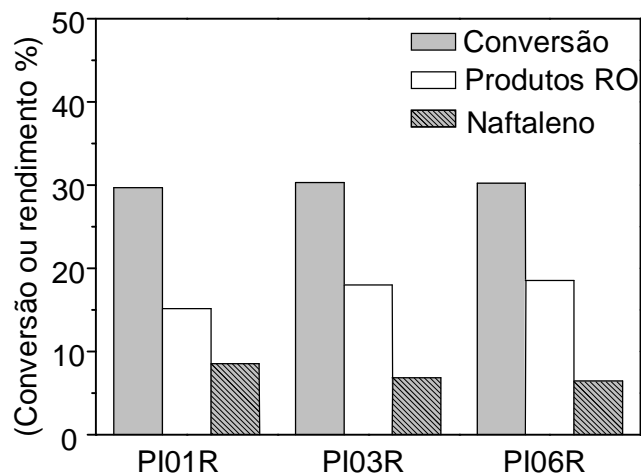


Figura 29. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura seletiva do anel e de naftaleno obtidos na reação de RSO, após 6 h, empregando os catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de níonio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

platina levou a valores mais baixos de conversão e seletividade, o que pode ser atribuído a maior interação entre os metais (platina e irídio) e menor interação com o suporte. Esses resultados também podem estar relacionados à concentração mais elevada de sítios ácidos fracos no catalisador, uma vez que os sítios ácidos do suporte facilitam as reações de isomerização, facilitando a abertura do anel.

Tabela 16. Conversão da decalina e rendimento dos produtos de abertura seletiva do anel e de naftaleno obtidos na reação de RSO, após 6 h, empregando os catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia preparados por redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Catalisador	Conversão da	Produtos	Naftaleno
	Decalina (%)	RO (%)	(%)
PI01R	29	15	8,6
PI03R	30	18	6,9
PI06R	30	19	6,4

4.2. *Influência do método de preparação nas propriedades dos catalisadores baseados em irídio e platina suportados em nióbia*

É conhecido (PIECK *et al*, 1996; RANGEL *et al*, 2006) que as propriedades dos catalisadores são influenciadas pelo seu método de preparação, entre outros fatores. Neste trabalho, os catalisadores foram preparados por impregnação e por redução catalítica, com o objetivo de estudar o efeito desses métodos sobre as propriedades dos catalisadores obtidos. Dessa forma, nesta seção, serão comparados os resultados obtidos com as amostras obtidas por esses diferentes métodos.

4.2.2. *Redução à temperatura programada*

As curvas de redução à temperatura programada, dos catalisadores bimetálicos obtidos por impregnação e por redução catalítica, estão

apresentadas na Figura 30. Pode-se observar que o método de redução catalítica dificultou a redução parcial do suporte, uma vez que não se observa o pico em altas temperaturas (em cerca de 500 °C), típico da redução parcial do óxido de nióbio (ARANDA *et al*, 1996); além disso, na curva da Amostra PI01R, esse evento aparece deslocado para temperaturas mais elevadas. Dessa forma, esse método de preparação dificulta o efeito SMSI, típico de óxidos redutíveis como a nióbia, pois dificultou a primeira etapa desse processo que é a redução parcial do suporte. Além disso, o método favoreceu a interação entre a platina e o irídio, visto que os picos de redução dos aglomerados de platina e irídio foram deslocados para temperaturas mais baixas. Entretanto, deve-se ressaltar que esse deslocamento também podem ser devido a diferenças no tamanho de partícula.

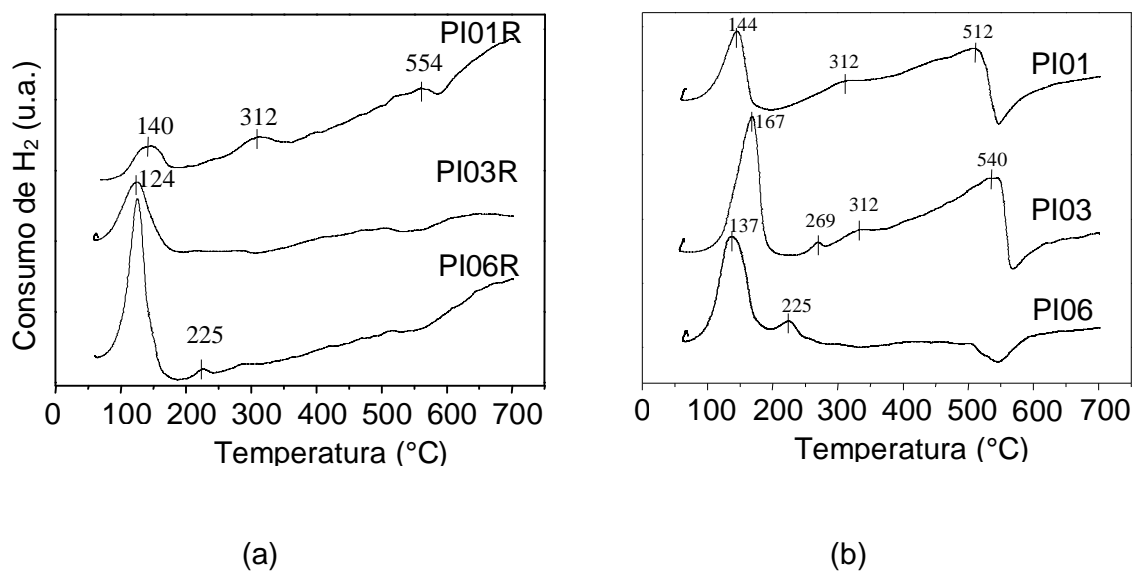


Figura 30. Curvas de redução a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados por (a) redução catalítica e (b) impregnação. Os números indicam o teor de irídio nos sólidos e a letra R indica o emprego do método de redução catalítica.

Observa-se, ainda, que o método de redução catalítica diminuiu a interação dos metais com o suporte, quando comparado ao método de impregnação. No caso da Amostra PI03R, por exemplo, nota-se a presença de um único pico, em baixa temperatura, na curva de TPR, enquanto a Amostra PI03 apresenta uma curva com vários picos.

4.2.3. Dessorção de piridina à temperatura programada

A Figura 31 mostra as curvas de dessorção programada de piridina dos catalisadores de irídio e platina suportados em óxido de nióbio, preparados por impregnação e por redução catalítica. Após a deconvolução, todas as curvas apresentaram três picos, indicando que os sólidos possuem sítios com forças fracas, moderadas e fortes. Os valores da temperatura máxima dos picos estão mostrados na Tabela 17. Os resultados mostram que, no caso dos catalisadores preparados por redução catalítica, numa tendência geral as temperaturas de dessorção da piridina foram deslocados para valores mais altos, indicando que esse método favorece à formação de sítios ácidos mais fortes. Embora o método de redução catalítica tenha favorecido a formação de sítios ácidos mais fortes, esse método favoreceu uma concentração maior de sítios ácidos fracos conforme pode ser notado através da Tabela 18. Apenas no caso dos sítios fracos das amostras com 0,6% de irídio e dos sítios fortes da amostra com 0,6% de irídio, houve uma diminuição da temperatura de

dessorção no caso da amostra preparada por redução catalítica, em comparação com aquela obtida por impregnação.

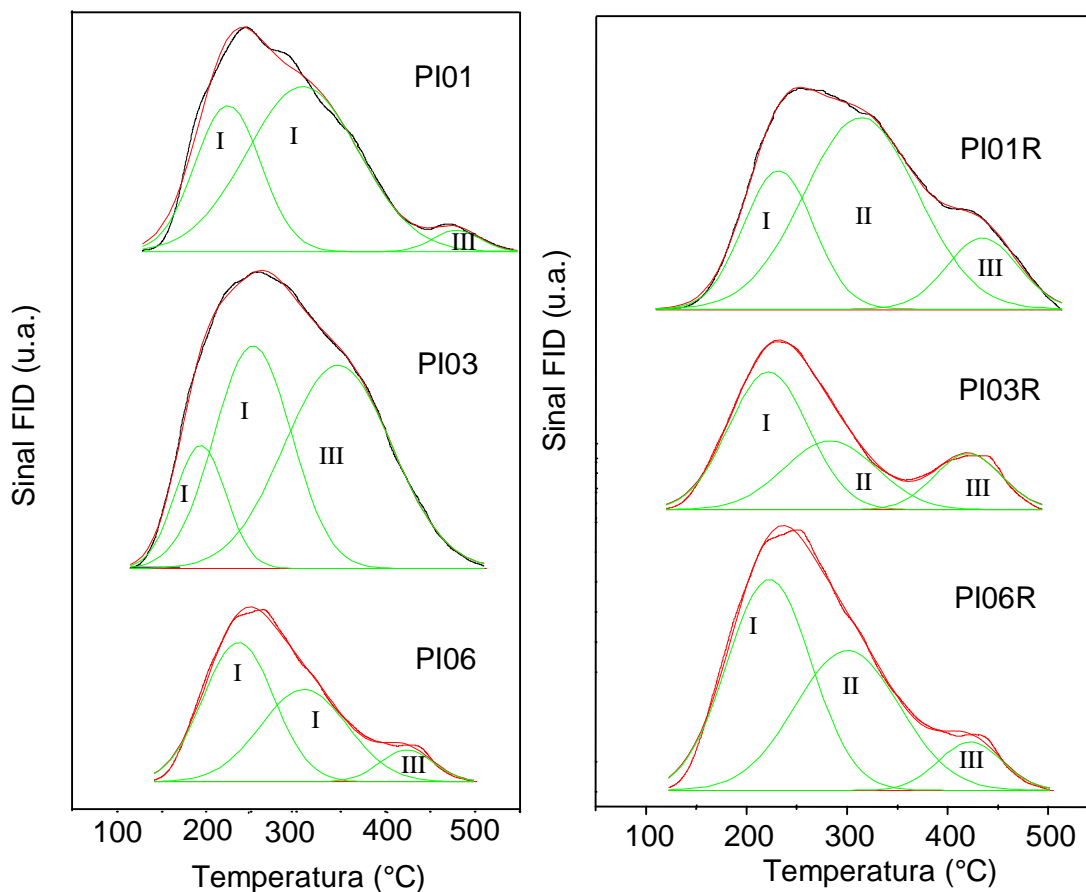


Figura 31. Perfis de TPD dos catalisadores bimetalicos. Amostras PI01, PI03 e PI06: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de níbio, respectivamente, preparados pelo método de impregnação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de níbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Os valores das áreas, sob as curvas de dessorção à temperatura programada de piridina, dos catalisadores obtidos por impregnação e por redução catalítica, em função do teor de irídio, estão apresentados na Figura

32. Nota-se que os sólidos preparados por impregnação apresentaram uma maior quantidade total de sítios ácidos do que aqueles obtidos pelo método de redução catalítica, mostrando que a acidez dos sólidos depende do método de preparação.

Tabela 17. Valores de temperatura do máximo nas curvas de dessorção de piridina à temperatura programada dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados por impregnação e pelo método de redução catalítica. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica.

Catalisador	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
PI01	211	298	480
PI03	187	247	342
PI06	230	296	390
PI01R	248	326	440
PI03R	224	286	422
PI06R	222	300	422

Nota-se que, nos catalisadores obtidos por impregnação, há uma maior concentração de sítios ácidos moderados e fortes; por outro lado, nos

catalisadores preparados por redução catalítica, há uma maior concentração de sítios ácidos fracos e moderados, indicando que a reação de superfície, que ocorre no método de redução catalítica, leva a sólidos com sítios ácidos mais fracos e com menor quantidade de sítios ácidos.

Tabela 18. Distribuição dos sítios ácidos presentes na nióbia e nos catalisadores baseados em platina e/ou irídio. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio, respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente, preparadas pelo método de redução catalítica.

Distribuição dos sítios ácidos (%)			
Catalisador	Fraco	Moderado	Forte
	(187-250 °C)	(260-296 °C)	(300-483 °C)
PI01	33	64	3,0
PI03	14	38	48
PI06	17	20	63
PI01R	26	60	14
PI03R	52	30	18
PI06R	50	41	9

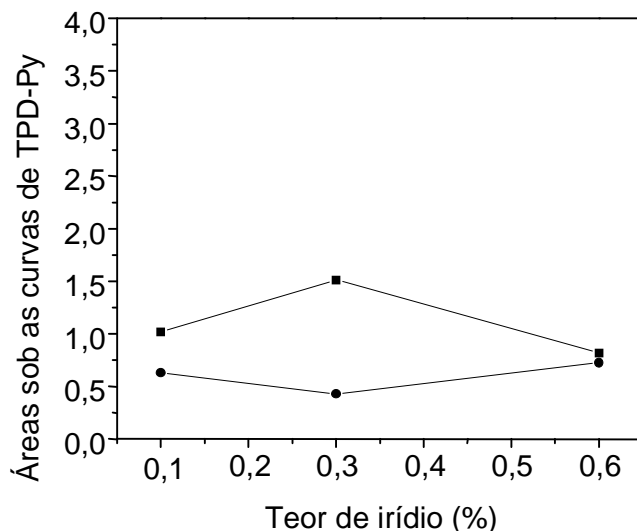


Figura 32. Áreas sob as curvas de TPD de piridina dos catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados pelo método de impregnação (—■—) e redução catalítica, em função do teor de irídio (—●—).

4.2.4. Desidrogenação do Cicloexano

A Figura 33 mostra os resultados de conversão na desidrogenação do cicloexano, obtidos sobre os catalisadores de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, preparados por impregnação e por redução catalítica. Pode-se observar que os catalisadores obtidos pelo primeiro método levaram a uma conversão significativamente mais baixa, na faixa de 12%, com exceção da amostra contendo 0,6 % de irídio que levou a uma conversão de 65 %. Por outro lado, os catalisadores preparados por redução catalítica levaram a valores de conversão mais elevados, sendo o valor máximo apresentado pelo catalisador com 0,3 % de irídio (80 %), que foi superior àquele apresentado pelo catalisador monometálico de platina (72 %). Como a conversão é proporcional ao número de sítios expostos, pode-se inferir que nos

catalisadores preparados pelo método de impregnação a deposição do irídio ocorre principalmente sobre os sítios de platina, inibindo a sua atividade na reação. Por outro lado, nos catalisadores preparados por redução catalítica, a deposição do irídio ocorre tanto no metal quanto no suporte, de modo que esses catalisadores apresentaram desempenho próximo ou superior ao catalisador monometálico de platina, na desidrogenação do cicloexano. Além disso, nos catalisadores preparados por redução catalítica, a redução do suporte foi dificultada, suprimindo o efeito SMSI e, assim, não diminuindo a capacidade da platina de quimissorver hidrogênio. Comparando-se os catalisadores com os mesmos teores de irídio preparados pelos dois métodos, nota-se que aqueles obtidos por redução catalítica foram mais ativos, podendo-se inferir que este levou a uma dispersão metálica mais elevada.

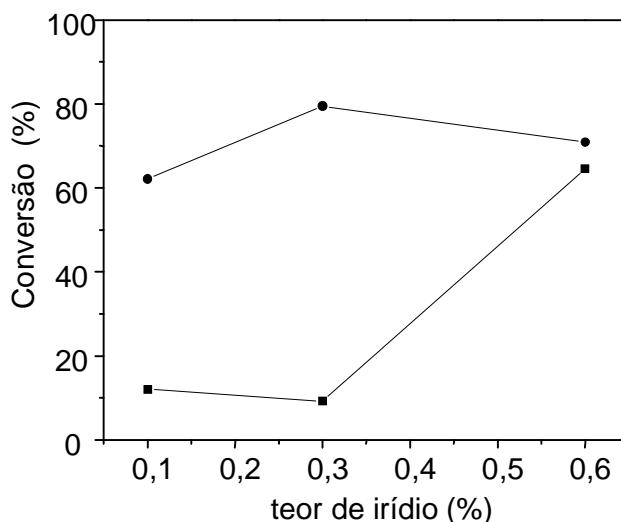


Figura 33. Valores de conversão do cicloexano na reação de desidrogenação em função do teor de irídio empregando catalisadores bimetálicos de platina e irídio preparados pelos métodos de impregnação(■) e redução catalítica (●).

4.2.5. Hidrogenólise do Ciclopentano

Os valores de conversão na hidrogenólise do ciclopentano em função do teor de irídio, obtidos sobre os catalisadores bimetálicos de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, estão apresentados na Figura 34. Esses resultados mostram que os sólidos preparados por redução catalítica levaram a valores mais elevados de conversão do que aqueles preparados pelo método de impregnação. Desse modo, pode-se inferir que, nos sólidos preparados por redução catalítica, a interação entre a platina e o irídio é maior, o que está de acordo com os resultados de TPR. O aumento da atividade dos catalisadores preparados por redução catalítica pode ser explicado considerando que ocorre uma menor redução do suporte nesses catalisadores do que naqueles preparados por impregnação, como mostrado pelo TPR. Como existe uma menor quantidade de espécies NbO_x migrando para a fase metálica ativa (platina e irídio), esses metais não seriam bloqueados por espécies de nióbio em assim, não teriam sua atividade catalítica diminuída.

Os catalisadores preparados pelo método de redução catalítica apresentaram seletividades a isômeros C5 em torno de 85 %, enquanto aqueles preparados por impregnação mostraram valores de 28, 59 e 78 %.. Dessa forma, os catalisadores preparados por redução catalítica foram mais ativos e seletivos do que aqueles com o mesmo teor de irídio e preparados por impregnação. A seletividade mais elevada pode estar relacionada à menor acidez nesses sólidos, o que dificultaria as reações de craqueamento dos produtos secundários da hidrogenólise do ciclopentano.

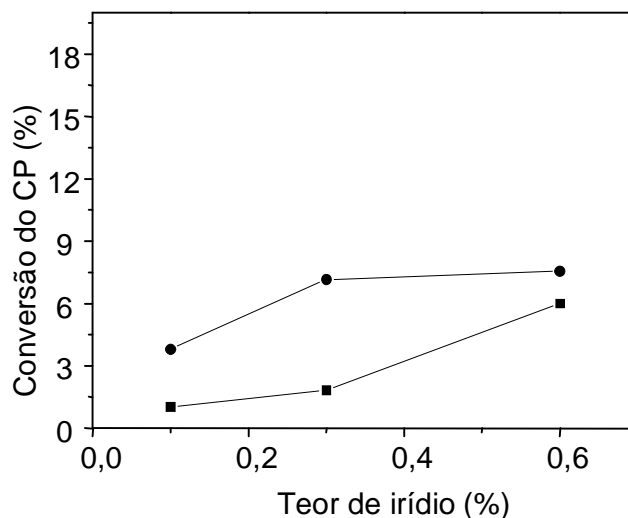


Figura 34. Valores de conversão do ciclopentano na reação de hidrogenólise em função do teor de irídio, obtidos sobre catalisadores de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, preparados por impregnação (—■—) e por redução catalítica (—●—).

Tabela 19. Valores de seletividade a isômeros C₅ empregando catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbia, obtidos após 30 min de reação. Amostras PI01, PI03 e PI06: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de impregnação. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: contendo 0,3 % de platina e 0,1; 0,3 e 0,6 % de irídio suportado em óxido de nióbio, respectivamente, preparados pelo método de redução catalítica.

Catalisador	Seletividade (%)	Catalisador	Seletividade (%)
PI01	28	PI01R	93
PI03	59	PI03R	85
PI06	78	PI06R	79

4.2.6. Reação de Abertura Seletiva da Decalina

Os resultados da avaliação dos catalisadores na reação de abertura seletiva da decalina estão apresentados na Figura 35 e Tabela 20. Observa-se que os catalisadores preparados por impregnação levaram a conversões que diminuíram com o aumento do teor de irídio, enquanto nos catalisadores preparados por redução catalítica os valores de conversão são pouco afetados pelo conteúdo de irídio. Por outro lado, nota-se que a seletividade aos produtos da abertura do anel variam de forma irregular, em função do teor de irídio, independente do método de preparação. No caso da seletividade a naftaleno, nota-se um aumento com o teor de irídio nos catalisadores preparados por impregnação e um comportamento inverso nas amostras obtidas por redução catalítica.

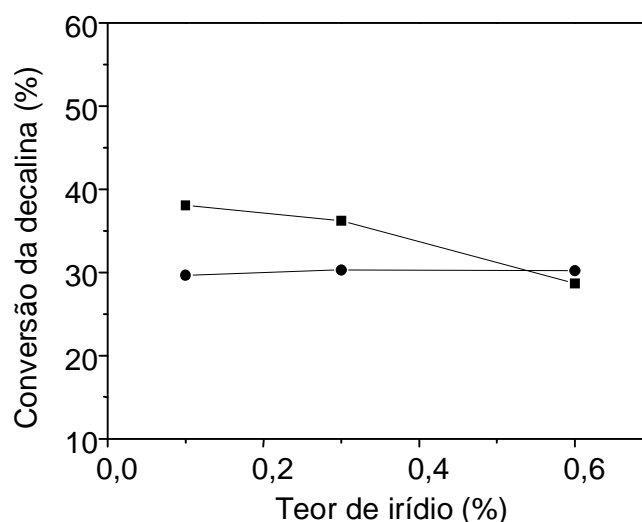


Figura 35. Valores de conversão da decalina na reação de abertura seletiva do anel em função do teor de irídio, obtidos sobre catalisadores de platina e irídio suportados em óxido de nióbio, preparados pelos métodos de impregnação (—■—) e redução catalítica (—●—).

A atividade mais baixa dos catalisadores preparados pelo método de impregnação pode estar associada à acidez dos sólidos, uma vez que esses catalisadores apresentaram uma acidez total mais elevada e uma maior concentração de sítios ácidos fortes.

Tabela 20. Valores de conversão da decalina e dos produtos de abertura de anel e naftaleno na reação de abertura seletiva da decalina, obtidas após 6h de reação. Amostras PI01, PI03 e PI06: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio respectivamente. Amostras PI01R, PI03R e PI06R: óxido de nióbio impregnado com 0,3% de platina e com 0,1; 0,3 e 0,6% de irídio preparados pelo método de redução catalítica, respectivamente.

Catalisador	Conversão da Decalina (%)	Produtos RO (%)	Naftaleno (%)
PI01	38	26	4,6
PI03	36	25	5,6
PI06	29	9,9	9,9
PI01R	29	15	8,6
PI03R	30	18	6,9
PI06R	30	19	6,4

Comparando os resultados obtidos por ambos os métodos, nota-se que os catalisadores preparados por impregnação mostrou um melhor desempenho na reação de abertura de decalina, isto é, apresentou conversão e seletividade a produtos de SRO mais elevados, exceto a amostra contendo 0,6% de Ir (PI06), que levou a uma conversão semelhante àquela do catalisador com o mesmo teor preparado por redução catalítica. No entanto, este catalisador apresentou uma seletividade aos produtos da abertura seletiva de decalina mais baixa do que o catalisador PI06R.

5.0. Conclusões

5.1. A presença de platina (0,3%) e/ou irídio (0,1; 0,3 e 0,6%), suportado(s) em óxido de nióbio, influencia a redutibilidade desse sólido, em função do teor de irídio e da presença simultânea dos dois metais, adicionados ao suporte por impregnação. Nos catalisadores monometálicos, a platina é mais redutível que o irídio e é menos eficiente em facilitar a redução do suporte; de modo geral, o aumento do teor de irídio diminui a sua interação com o suporte, formando partículas metálicas mais redutíveis e promovendo menor redução do suporte. Nos catalisadores bimetálicos, a platina e o irídio são reduzidos simultaneamente e na amostra mais rica em irídio (0,6%) os metais estão com a mais fraca interação com o suporte, sugerindo a formação de partículas metálicas menos dispersas.

5.2. A impregnação de irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) em óxido de nióbio promove a diminuição da força dos sítios ácidos, com exceção da amostra mais rica em irídio, cujos sítios sofrem um leve aumento; não há variação significativa da força ácida com o teor de irídio, exceto na amostra com 0,6 % desse metal, que apresenta sítios tendendo à força moderada. O irídio causa uma diminuição na concentração dos sítios ácidos fracos e moderados do óxido de nióbio e a um aumento na concentração de sítios ácidos fortes. Não há uma variação regular da distribuição da força dos sítios com o teor de irídio.

5.3. A impregnação de platina (0,3%) em óxido de nióbio promove uma diminuição da acidez total do sólido e promove um aumento da força dos sítios ácidos fracos e moderados. A platina causa uma diminuição na concentração dos sítios ácidos fracos e moderados do óxido de nióbio e a um aumento na concentração de sítios ácidos fortes.

5.4. A adição de platina (0,1%) a catalisadores de irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportado em óxido de nióbio, obtidos por impregnação, leva à formação de sólidos com sítios ácidos mais fortes, exceto no caso do catalisador com 0,3 % de irídio, que apresenta sítios de mesma força que aqueles do catalisador monometálico de irídio com mesmo teor do metal. As concentrações de sítios fracos, moderados e fortes variaram em função do teor de irídio nos sólidos.

5.5. Catalisadores monometálicos de irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportado em óxido de nióbio, e preparados por impregnação, são ativos na desidrogenação do cicloexano e a atividade aumenta com o teor metálico. A adição de platina (0,3%) a esses catalisadores leva a um aumento da atividade, o que pode ser atribuído à interação da platina com o irídio tornando-o mais eletrodeficiente. O catalisador bimetálico contendo 0,6% de irídio foi o mais ativo, entre aqueles baseados nesse metal, atingindo valores próximos ao catalisador monometálico de platina; isto foi associado à inibição da redução parcial do óxido de nióbio, evitando a formação de espécies NbOx, que cobririam os sítios ativos.

5.6. Catalisadores de irídio (0,1; 0,3 e 0,6%), preparados por impregnação no óxido de nióbio, são ativos na hidrogenólise do ciclopentano e seletivos a isômeros C5; a atividade e a seletividade aumentaram com o teor desse metal. A atividade e a seletividade a isômeros C5 do catalisador com 0,1% de irídio aumentaram acentuadamente com a adição de platina (0,3%), indicando que essa composição permite a formação de um arranjo específico de átomos, capaz de romper as ligações C-C. Nos demais catalisadores, a atividade e a seletividade diminuíram devido à adição da platina.

5.7. Sólidos baseados em irídio (0,1; 0,3 e 0,6 %) suportado em óxido de nióbio, preparado por impregnação, constitui catalisadores ativos na reação de abertura seletiva da decalina, formando os produtos da abertura do anel e sendo pouco seletivos ao naftaleno. A adição da platina (0,3 %), a esses sólidos, torna-os mais seletivos a naftaleno e menos seletivos aos produtos da abertura do anel. Isto se deve à elevada capacidade desidrogenante da platina e a elevada atividade de hidrogenólise do irídio.

5.8. A presença de platina (0,3%) e irídio (0,1; 0,3 e 0,6%), suportado (s) em óxido de nióbio, influencia a redutibilidade deste sólido, em função do teor de irídio e da presença simultânea dos dois metais, adicionados ao suporte pelo método da redução catalítica. Nestes catalisadores, a platina e o irídio são

reduzidos simultaneamente e na amostra mais rica em irídio (0,6%) os metais estão com a mais forte interação entre si.

5.9. A adição de irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) por redução catalítica, ao catalisador monometálico de platina (0,3%), promove o aumento da força dos sítios fracos e moderados e a diminuição da força dos sítios fortes. A quantidade total dos sítios ácidos varia de acordo com o teor de irídio nos sólidos.

5.10. Catalisadores bimetálicos de platina e irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportados em óxido de nióbio, e preparados por redução catalítica, são ativos na desidrogenação do cicloexano e a atividade aumenta com o teor metálico. A adição de irídio (0,1%) aos catalisadores monometálicos de platina levou a uma diminuição na atividade, o que pode ser atribuído à adição do segundo metal que pode estar cobrindo parte dos átomos de platina. A adição de quantidades maiores de platina (0,3 e 0,6%) causa um aumento ou não modifica a atividade desidrogenante da platina. Não há uma tendência regular na variação da atividade com o teor de irídio.

5.11. O emprego do método de redução catalítica conduz à formação de catalisadores bimetálicos de platina e irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportados em óxido de nióbio ativos na hidrogenólise do ciclopentano e seletivos a isômeros C5; a atividade aumentou com o teor desse metal, mas a seletividade seguiu uma relação inversa. A atividade do catalisador com 0,1% de irídio aumentou

com a adição de platina (0,3%), indicando que essa composição permite a formação de um arranjo específico de átomos, capaz de romper as ligações C-C. Nos demais catalisadores, a atividade e a seletividade diminuíram devido à adição da platina.

5.12. Catalisadores bimetálicos de platina (0,3%) e irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportado em óxido de nióbio, preparado por redução catalítica, são ativos na reação de abertura seletiva da decalina e seletivos aos produtos da abertura do anel e menos seletivos ao naftaleno. Não houve variação na conversão da decalina com o teor de irídio nos sólidos. A adição da irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) ao catalisador monometálico de platina (0,3 %), tornou-o menos ativo e menos seletivo aos produtos da abertura do anel.

5.13. O método de preparação influencia as propriedades dos catalisadores baseados em platina (0,3 %) e irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportados em óxido de nióbio. O método de redução catalítica dificulta a redução parcial do suporte e favorece a formação de espécies de platina e irídio com forte interação entre si e em fraca interação com o suporte; além disso, produz catalisadores com menor quantidade de sítios ácidos e com força mais forte do que nos sólidos obtidos por impregnação. Os catalisadores preparados por impregnação apresentaram atividade e seletividade aos produtos da abertura do anel superiores na reação da abertura seletiva de decalina, exceto a amostra contendo 0,6% de irídio. Dessa forma, este método é o mais apropriado para

preparar catalisadores baseados em platina e irídio suportados em nióbio para a reação de abertura seletiva da decalina.

5.14. No estudo de catalisadores baseados em platina (0,3%) e irídio (0,1; 0,3 e 0,6%) suportados em óxido de nióbio, para a reação de abertura seletiva da decalina, observou-se que aquele baseado em irídio com teor de 0,1%, preparado pelo método de impregnação, é o catalisador mais promissor. Este sólido apresentou os mais elevados valores de atividade e seletividade a produtos de abertura do anel, além de ser o menos seletivo a naftaleno, que é um produto indesejável.

6.0. Perspectivas

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se propor os seguintes trabalhos futuros:

1. Uma investigação na atividade e seletividade dos catalisadores baseados em irídio e/ou platina suportados em óxido de nióbio, variando a temperatura de redução dos catalisadores, para avaliar a influência da extensão do efeito SMSI (forte interação entre o metal e o suporte) nesses catalisadores na abertura seletiva da decalina.
2. Uma investigação na atividade e seletividade dos catalisadores baseados em irídio e/ou platina em diferentes tipos de suportes mais ácidos, tais como as zeólitas ou menos ácidos, tal como a alumina, que o óxido de nióbio. O estudo visaria a verificar o efeito da acidez do suporte no desempenho dos catalisadores baseados em platina e irídio, já que os sítios ácidos são necessários para se obter seletividades mais altas na reação de abertura seletiva da decalina.
3. Uma investigação na atividade e seletividade dos catalisadores mais promissores, obtidos neste trabalho, variando-se os parâmetros operacionais da reação, tais como pressão, temperatura e velocidade espacial.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 42/2009. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 15 out. 2010.

AITANI, A.M. In: Antos, G.J.; Aitani, A.M.; Parera, J.M. (Ed.). Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. Cap. 13.

ALANDER, T. J. A.; LESKINEN, A. P.; RAUNEMAA, T. M.; RANTANEN, L.; “Characterization of diesel particles: Effects of fuel reformulation, exhaust aftertreatment, and engine operation on particle carbon composition and volatility”. **Environ. Sci. Technol** 38 (2004) 2707.

ARANDA, D.A.G.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M.; PASSOS, F.B.; “Characterization of Pt-Sn bimetallic catalysts supported on alumina and niobia”. **Appl. Catal. A**, 100 (1993) 77.

ARANDA, D.A.G.; RAMOS, A.L.D.; PASSOS, F.B.; SCHMAL, M.; “Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb₂O₅ catalysts”. **Catal. Today** 28 (1996) 119.

ARANDA, D.A.G. e SCHMAL, M.; "Ligand and Geometric Effects on Pt/Nb₂O₅ and Pt-Sn/Nb₂O₅ Catalysts". **J. Catal** 171 (1997) 398.

BAIRD Jr, W.C.; CHEN, J.G.; McVICKER, G.B., **US Patent** 6,623,626 (2003a).

BAIRD Jr., W.C.; CHEN, J.G.; McVICKER, G.B., **US Patent** 6,623,625 (2003b).

BAIRD Jr.; W.C.; KLEIN, D.P.; TOUVELLE, M.S.; CHEN, J.G.; **US Patent** 6,589,416 (2003c).

BENITEZ, V.; BOUTZELOIT, M.; MAZZIERI, V.A.; ESPECEL, C.; EPRON, F.; VERA, C. R.; MARÉCOT, P.; PIECK, C.L.; "Preparation of trimetallic Pt-Re-Ge/Al₂O₃ and Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction". **Appl. Catal. A**. 319 (2007) 210.

BERTELSEN, B. I.; "Future US motor vehicle emission standards and the role of advanced emission control technology in meeting those standards". **Top. Catal.** 16/17 (2001) 15.

BURCH, R., in: Z. PAFIL, P.G. Menon (Eds.), Hydrogen Effects in Catalysis, Dekker, New York, 1988, p. 347. *Apud* HAYEK, K., KRAMER, R., PAFIL, Z., "Metal-support boundary sites in catalysis". **Appl. Catal.** 162 (1997) 1.

CAGNOLI, M.V.; ALVAREZ, A.M.; GALLEGOS, N.G.; BENGUA, J.F.; DUARTE de SOUZA C.D.; SCHMAL, M.; MARCHETTI, S.G.; “ Mössbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis” **Appl. Catal. A** 326 (2007) 113.

CALEMMA, V.; GIARDINO, R.; FERRARI, M.; “Upgrading of LCO by partial hydrogenation of aromatics and ring opening of naphthenes over bi-functional catalysts”. **Fuel Proc. Tech** 91 (2010) 770.

CARNEVILLIER, C.; EPRON, F.; MARECOT, P.; “Controlled preparation and characterization of plurimetallic Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al₂O₃ reforming catalysts”. **Appl. Catal. A**. 275 (2004) 25.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BIELLA, S.; AUROUX, A.; “Intrinsic and effective acidity study of niobic acid and niobium phosphate by a multitechnique approach”. **Chem. Mater.** 17 (2005) 6128.

CHANG, S. G.; BRODINSKY, R.; GUNDEL, L. A.; NOVAKOV, T. In *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*; Wolf, G. T.; Klimish, R. L., Eds.; Plenum: New York, 1982; pp 159-181.

CHEN, Z.; IIZUKA, T.; TANABE, K.; "Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alcohol with acetic acid". **Chem. Lett.**, 7 (1984) 1085.

COQ, B.; FIGUEIRAS, F.; "Conversion of methylcyclopentane on platinum-tin reforming catalysts". **J. Catal.** 85 (1984) 197.

COOPER, B.H.; DONNIS, B.B.L.; "Aromatic saturation of distillates: an overview". **Appl Catal A** 137 (1996) 203.

CORMA, A.; GONZALEZ-ALFARO, V.; ORCHILLES, A.V.; "Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil". **J.Catal.** 200 (2001) 34.

CORMA, A.; MOCHOLI, F.; ORCHILLÉS, A.V.; KOERMER, G.S.; MADON, R.J.; "Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts". **Appl. Catal.** 67 (1991) 307.

DEES, M. J.; PONEC, V., "On the influence of sulfur on the platinum/iridium bimetallic catalysts in n-hexane/Hydrogen reactions". **J. Catal.** 115 (1989) 347.

D'Ippolito, S.A.; Benitez, V.M.; Reyes, P.; Rangel, M.C.; Pieck, C.L.; "Selective ring opening of decalin with Pt-Ir/Al₂O₃ catalyst prepared by catalytic reduction". **Catal Today** 172 (2011) 177.

DEO, G.; WACHS, I.E., “Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol”. **J. Catal.**, 146 (1994) 323.

Engine Manufactures Association, Diesel Emission Control – Sulfur Effects (DECSE) Program, Final Report: Diesel Oxidation Catalysts and Lean-NOx Catalysts, 2001, **The US Department of Energy**,.; Phase I Interim Data Report No. 3, Diesel Fuel Effects on Particulate Matter Emissions, November 1999.

DO, P. T.; ALVAREZ, W. E.; RESASCO, D. E.; “Ring opening of 1,2- and 1,3-dimethylcyclohexane on iridium catalysts”. **J. Catal.** 238 (2006) 477.

DU, H.; FAIRBRIDGE, C.; YANG, H.; RING, Z.; “The chemistry of selective ring-opening catalysts”. **Appl. Catal. A** 294 (2005) 1.

FARNETH, W. E.; GORTE, R. J.; “Methods for Characterizing Zeolite Acidity”. **Chem. Rev.** 95 (1995) 615.

FARRAUTO, R. J.; ADOMAITIS, J.; TIETHOF, J.; MOONEY, J.; “Reducing Truck Emissions: A Status Report”. **Automotive Engineering**, 100 (1992) 19.

FRASH, M.V.; van SANTEN, R.A.; “Quantum-chemical modeling of the hydrocarbon transformations in acid zeolite catalysts”. **Top. Catal.** 9 (1999) 191-205.

GALPERIN, L.B.; BRICKER, J.C.; HOLMGREN, J.R.; “Effect of support acid–basic properties on activity and selectivity of Pt catalysts in reaction of methylcyclopentane ring opening” **Appl. Catal. A** 239 (2003) 297.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; **Petroleum Refining. Technology and Economics.** Marcel Dekker, Inc. New York. 1994.

GAULT, F.G.; “Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metals”. **Adv. Catal.** 30 (1981) 1.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L.; DORKJAMPA, S.; DO, P. T.; LI, Z.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; REQUEJO, F. G.; “Tuning the ring-opening reaction of 1,3-dimethylcyclohexane with the addition of potassium over Ir-containing catalysts”. **Chem. Engineering Journal** 139 (2008) 147.

GORTE, R. J.; “What do we know about the acidity of solid acids?”. **Catal. Lett.** 62(1999)1.

HALLER, G.L.; RESASCO, D.E.; "Indirect effect of the strong metal-support interaction on the metal-metal inter-action in Rh-Ag/TiO₂ catalysts". **Appl. Catal.** 8 (1983) 99.

HALLER, G.L.; RESASCO, D.E.; "Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides". **Adv. Catal.** 36 (1989) 173.

HAYEK, K.; KRAMER, R.; PAFIL, Z.; "Metal-support boundary sites in catalysis". **Appl. Catal. A** 162 (1997) 1.

HOFFER, T.; GUCZI, L.; Promoter effect of nióbia on Pt/Al₂O₃ catalysts. Part I. Methanol-deuterium exchange on samples containing 5% Nb₂O₅. **J. Mol Catal** 70 (1991) 85.

HOFFER, T.; GUCZI, L.; ZSOLDOS, Z.; Promoter effect of nióbia on Pt/Al₂O₃ catalysts. Part II. Effect of chlorine and Nb₂O₅ content on the structure and reactivity in CH₃OH/D₂ exchange. **J. Mol Catal**, 92 (1994) 167.

<http://www.ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2010>, acessada em Fevereiro de 2011.

http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/produtos/Oleo_Diesel/Oleo_Diesel_Aditivado. Acessada em 10 de Junho de 2010.

HU, Z.; NAKAMURA, H.; KUNIMORI, K.; YOKOYAMA, Y.; ASANO, H.; SOMA, M.; UCHIJIMA, T.; “Structural transformation in Nb₂O₅-promoted Rh catalysts during calcination and reduction treatments”. **J. Catal.** 119 (1989) 33.

HUANG, Y.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T.; “Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over iridium catalysts”. **International Journal of Hydrogen Energy** 32 (2007) 3880.

ITO, S.; TOMISHIGE, K.; “Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI)”. **Catalysis Communications** 12 (2010) 157.

JACOBSON, M. Z.; “Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols”. **Nature** 409 (2001) 695.

JEHNG, J. M.; WACHS, I.E; “Molecular Structures of Supported Niobium Oxide Catalysts under in Situ Conditions”. **J. Phys. Chem.** 95 (1991) 7373.

JEHNG, J. M.; WACHS, I.E; “Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides”. **Chem. Mater.** 3 (1991a) 100.

JEHNG, J.M.; TUREK, A.M.; WACHS, I.E., "Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis". **Appl. Catal. A** 83 (1992b) 179.

JEHNG, J.M.; WACHS, I.E.; "Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under ambient conditions". **J. Mol. Catal.** 67 (1991c) 369.

JENTOFT, F.C.; GATES, B.C., "Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms : evidence from reactions of small probe molecules". **Top. Catal.** 4 (1997) 1.

JONES, A.; MCNICOL, B. D.; Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization; Marcel Decker Inc.: New York, 1986.

KAUFMANN, T.G.; KALDOR, A.; STUNTZ, G.F.; KERBY, M.C.; ANSELL, L.L.; "Catalysis science and technology for cleaner transportations fuels". **Catal. Today** 62 (2000) 77.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSØE, H.; "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel". **Appl. Catal. A** 189 (1999) 205.

KO, I. E.; WEISSMAN, J. G. "Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior". **Catal Today** 8 (1990) 27.

KUBICKA. D.; KUMAR, N.; MAKI-ARVELA, P.; TIITTA, M.; NIEMI, V.; SALMI,T.; MURZIN, D.Y.; “Ring opening of decalin over zeolites I. Activity and selectivity of proton-form zeolites”. **J. Catal.** 222 (2004a) 65.

KUBICKA. D.; KUMAR, N.; MAKI-ARVELA, P.; TIITTA, M.; NIEMI, V.; KARHU, H.; SALMI,T.; MURZIN, D.Y.; “Ring opening of decalin over zeolites II. Activity and selectivity of platinum-modified zeolites”. **J. Catal.** 227 (2004b) 313.

KUJAWA, J.; “Niobium leaching from the catalysts applied in the sulfoxidation of thioethers with hydrogen peroxide”. **Stud. Surf. Sci. Catal.** 135 (2001) 366.

KUNIMORI, K.; ABE, H.; UCHIJIMA,T.; “The SMSI effect on the activity of co hydrogenation over Nb₂O₅-supported Rh catalysts”. **Chem. Lett.**, (1983)1619.

KUSTOV, L.M.; STAKHEEV, A.Y.; VASINA, T.V.; MASLOBOISHCHIKOVA, O.V.; KHELKOVSLAYA-SERGEEV, E.G.; ZEUTHEN, P.; “Dual-function catalysts for ring opening of cyclic compounds”. **Stud. Surf. Sci. Catal** 138 (2001) 307.

MARCILLY, C.; “Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals”. **J. Catal.** 216 (2003) 47.

MARICQ, M. M.; “Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review”. **Aerosol Science** 38 (2007) 1079.

MAURER, S.M.; NG, D.;KO, E.I.; “Structural and acidic properties of aerogels of niobia, niobia/silica, and niobia/titania”. **Catal. Today**, 16 (1993) 319.

MCDONALD, J. D.; BARR, E. B.; WHITE, R. K.; CHOW, J. C.; SCHAUER, J. J.; Zielinska, B.; “Generation and Characterization of Four Dilutions of Diesel Engine Exhaust for a Subchronic Inhalation Study”. **Environmental Science & Technology** 38 (2004) 2513.

MC VICKER,G.B.; DAAGE. M., TOUVELLE, M.S.; HUDSON, D.P.; KLEIN,W.C. Baird Jr.; COOK, B.R.; CHEN, J.G.; HANTZER, S.; VAUGHAN, D.E.W.; ELLIS, E.S.; FEELEY, O.C.; “Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules”. **J. Catal.** 210 (2002) 137.

MENEZO, J.C.; DENANOT, M.F.; PEYROVI, S.; BARBIER, J.; “A refilling technique for catalyst particle modification”. **Appl. Catal.** 15 (1985) 353.

MORAIS, M.; TORRES, E. F.; CARMO, L. M. P. M.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. A.; dos SANTOS, A. C. B.; LACHTER, E. R. “ Benzylation of toluene and anisole by benzyl alcohol catalysed by niobic acid”. **Catal. Today** 28 (1996)17.

MOULI, K. C.; SUNDARAMURTHY, V.; DALAI, A. K.; RING, Z.; “Selective ring opening of decalin with Pt–Ir on Zr modified MCM-41”. **Appl. Catal., A** 321 (2007) 17.

MOULI, K.C.; SUNDARAMURTHY, V.; DALAI, A.K.; “A comparison between ring-opening of decalin on Ir-Pt and Ni-Mo carbide catalysts supported on zeolites”. **J. Mol. Catal. A: Chem.** 304 (2009) 77.

NEEFT, J.P.A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.B A.; “Diesel particulate emission control”. **Fuel Process. Tech.** 47 (1996) 1.

NISHIJIMA, A.; KAMEOKA, T.; SATO, T.; MATSUBAYASHI, N.; NISHIMURA, Y.; “Catalyst design and development for upgrading aromatic hydrocarbons”. **Catal. Today** 45 (1998) 261.

NORONHA, F.B.; SCHMAL, M.; PRIMET, M.; FRETY, R.; “Characterization of palladium-copper bimetallic catalysts supported on silica and niobia”. **Appl. Catal.** 78 (1991)125.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M., “Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis”. **Chem. Rev.** 99 (1999) 3603.

NYLÉN, U.; DELGADO, J.F.; SVEN, J.; BOUTONNET, M.; “Low and high-pressure ring opening of indan over 2 wt.% Pt, Ir and bi-metallic Pt₂₅Ir₇₅/boehmite catalysts prepared from microemulsion systems”. **Appl. Catal. A** 262 (2004) 189.

ONYESTYÁK, G.; PÁL-BORBÉLY, G.; BEYER, H.K.; “Cyclohexane conversion over H-zeolite supported platinum”. **Appl. Catal. A** 229 (2002) 65.

PAÁL, Z.; TÉTÉNYI, P.; “A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons”. **Nature** 267 (1977) 234.

PARK, J.W.; JACOB van GESTEL, K. T.; GILSON, J.P.; COLLET, C.; “Study of Ir/WO₃/Al₂O₃ ring opening catalysts”. **Appl. Catal., A** 388 (2010) 37.

PÂRVULESCU, V.; RUWET, M.; GRANGE, P.; PÂRVULESCU, V. I.; “xxxx”. **J. Mol. Catal. A** 1998, 135, 75.

PAULIS, M.; MARTIN, M.; SORIA, D.B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J.A.; MONTES, M.; “Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone”. **Appl. Catal., A** 180 (1999) 411.

PEREGO, C.; VILLA, P.; “Catalyst preparation methods”. **Catal. Today** 34 (1997) 281.

PEREIRA, M.M.; PEREIRA, E.B.; LAM, Y.L.; SCHMAL, M.; "The nickel–niobia–silica interactions at low nickel contents". **Catal. Today** 57 (2000) 291.

PIECK, C.L.; MARECOT, P.; BARBIER, J.; "Preparation of Pt---Re/Al₂O₃ catalysts by surface redox reactions I. Influence of operating variables on Re deposit in the presence of hydrochloric acid". **Appl. Catal. A** 134 (1996) 319.

PIECK, C.L.; QUERINI, C.A.; PARERA, J.M.; MARECOT, P.; BARBIER, J.; "Influence of PtRe interaction on activity and selectivity of reforming catalysts". **Appl. Catal. A** 133 (1995) 281.

PONCE, V.; "Advances in Catalysts", Academic Press, New York, 16 (1977) 69.

POPE III, C. A.; BURNETT, R. T.; THURSTON, G. D.; THUN, M. J.; CALLE, E. E.; KREWSKI, D. et al. "Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution". **Circulation** 109 (2004) 71.

POUSA, G.P.A.G.; Santos, A.L.F.; Suarez, P.A.Z.; "History and policy of biodiesel in Brazil". **Energy Policy** 35 (2007) 5393.

RANGEL, M. C.; SANTOS, M. S.; ALBORNOZ, A.; The Influence of the Preparation Method on the Catalytic Properties of Lanthanum-doped Hematite in the Ethylbenzene Dehydrogenation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 162 (2006) 753.

RISTOVSKI, Z.D.; JAYARATNE, E.R.; LIM, M.; AYOKO, G.A.; MORAWSKA, L.; "Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses". **Environ. Sci. Technol.** 40 (2006) 1314.

ROCHA, A. S.; FARO, A.C.J; OLIVIERO, L.; VAN GESTEL, J.; MAUGÉ, F.; "Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline". **J. Catal.** 252 (2007) 321.

ROJAS, H.; BORDA, G.; REYES, P.; CASTAÑEDA, J.C.; FIERRO, J.L.G.; "Synthesis, characterization and catalytic behavior of the Ir/Nb₂O₅/SiO₂ system in the citronellal hydrogenation". **J. Chil. Chem. Soc.**, 53, Nº 2 (2008) 1464.

ROSSINI S., "The Impact of Catalytic Materials on Fuel Reformulation". **Catal. Today** 77 (2003) 467.

SANTANA, R. C.; DO, P. T.; SANTIKUNAPORN, M.; ALVAREZ, W. E.; TAYLOR, J. D.; SUGHRUE, E.L.; RESASCO, D. E.; "Evaluation of different

reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels". **Fuel** 85 (2006) 643.

SANTIKUNAPORN, M.; HERRERA, J. E.; JONGPATIWUT, S.; RESASCO, D. E.; ALVAREZ, W. E.; SUGHRUE, E. L.; "Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts". **J. Catal.** 228 (2004) 100.

SHIMIZU, K.; SUNAGAWA, T.; VERA, C.R.; UKEGAWA, K.; "Catalytic activity for synthesis of isomerized products from benzene over platinum-supported sulfated zirconia". **Appl. Catal. A** 206 (2001) 79.

SHIN-ICHI ITO; TOMISHIGE, K.; "Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI)". **Catalysis Communications** 12 (2010) 157.

STANISLAUS, A.; COOPER, B.H.; "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review". **Catal. Rev. Sci. Eng.** 36 (1994) 75.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S.; "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". **Catal Today** 153 (2010) 1.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. "70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil". **Química Nova** 30 (2007) 2068.

SUMMERS, J. C.; VAN HOUTTE, S.; PSARAS, D.; "Simultaneous control of particulate and NOx emissions from diesel engines". **Appl. Catal. B** 10 (1996)139.

TANABE, K. **Chemtech** 21 (1991) 628 *apud* TANABE, K., "Catalytic application of niobium compounds". **Catal. Today** 78 (2003) 65.

TANABE, K.; "Application of niobium oxides as catalysts". **Catal Today** 8 (1990) 1, *apud* TANABE, K., "Catalytic application of niobium compounds". **Catal. Today** 78 (2003) 65.

TANABE, K.; "Catalytic application of niobium compounds". **Catal. Today** 78 (2003) 65.

TANABE, K.; OKAZAKI, S.; "Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials". **Appl. Catal. A** 133 (1995) 191.

TANAKA, T.; YOSHIDA, T.; YOSHIDA, H.; ARATANI, H.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S.; JEHNG, J.M.; WACHS, I.E.; "XAFS study of niobium oxide on alumina". **Catal. Today** 28 (1996) 71.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; "Strong Metal-Support Interactions: Occurrence among the Binary Oxides of Groups IIA-VB". **J. Catal.** 55 (1978) 29.

UCHIJIMA, T.; "SMSI effect in some reducible oxides including niobia". **Catal. Today** 28 (1996) 105.

VAARKAMP. M.; MODICA, F.S.; MILLER, J.T.; KONINGSBERGER, D.C.; "Influence of hydrogen pretreatment on the structure of the metal-support interface in Pt/zeolite catalysts". **J. Catal.** 144 (1993) 611.

WACHS, I.E.; **Proceedings of International Conference on Niobium and Tantalum**, 1989, p. 679.

WADSLEY, A. D.; ANDERSON, S., In Perspectives in Structural Chemistry; Dunitz, J. D., Iberg, J. A., Eds.: John Wiley & Sons: Chichester, 3 (1970) 14.

WEISSMAN, J. G.; KO, E. I.; WYNBLATT, P.; HOWE, J. M.; “High-Resolution Electron Microscopy and Image Simulation of TT-, T-, and H-Niobia and Model Silica-Supported Niobium Surface Oxides”. **Chem. Mater.** 1 (1989) 187.

WENG, R.Y.; LEE, J.F.; “Catalytic performance and active sites determination of niobium oxide promoted vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide”. **Appl. Catal. A** 105 (1993) 41.

YOSHITAKE, H.; ASAKURA, K.; IWASAWA, Y.; “Chemical Eenvironments around active sites and reaction mechanisms for deuterium-acrolein reaction over Ir/Nb₂O₅ in normal and SMSI states”. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I** , 85(8), 1989, 2021.

ZIOLEK, M.; “Niobium-containing catalysts—the state of the art”. **Catal. Today** 78 (2003) 47.