

# CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADA EM MATERIAIS DE CARBONO COM DIFERENTES PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO

**Helder T. Gomes<sup>1,2</sup>; Purnakala V. Samant<sup>1</sup>; Philippe Serp<sup>3</sup>; Philippe Kalck<sup>3</sup>; José L. Figueiredo<sup>1</sup> e Joaquim L. Faria<sup>1</sup>**

*1 Laboratório de Catálise e Materiais/Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto*

*2 Departamento de Tecnologia Química, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança*

*3 Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères-Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France  
htgomes@ipb.pt*

Os materiais de carbono são frequentemente usados como suporte na preparação de catalisadores metálicos, sendo os carvões activados os exemplos mais evidentes. Na última década foram descobertas novas formas de carbono, incluindo os fulerenos e os nanotubos de carbono [1]. Devido à sua elevada resistência mecânica, excelentes propriedades eléctricas e térmicas, as potencialidades dos nanotubos de carbono em várias áreas do conhecimento têm sido amplamente estudadas, incluindo a sua utilização como suporte de catalisadores heterogéneos para reacções em fase líquida [2]. Dependendo do número de camadas de grafite, os nanotubos de carbono podem ser de parede múltipla, parede dupla ou de parede simples. Outras formas de carbono, com propriedades texturais características, resultam da carbonização de resinas de resorcinol/formaldeído, normalmente designadas por aerogeis e xerogeis de carbono [3]. As aplicações destes materiais tem sido bastante exploradas, devido à facilidade de modificação das suas propriedades texturais durante a sua preparação pelo método de sol-gel.

Em catálise heterogénea usando catalisadores metálicos suportados, o mecanismo de reacção envolve uma etapa de adsorção de reagentes antes da reacção se dar à superfície do metal. Desta forma, considerando a existência de interacções metal-suporte, as propriedades de adsorção dos suportes utilizados na preparação dos catalisadores metálicos, governadas pela sua textura e química superficial influenciam a actividade dos catalisadores durante a reacção. No presente trabalho foram preparados catalisadores de platina suportada em nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT), xerogeis de carbono (CX) e carvão activado (AC), materiais de carbono com diferentes propriedades texturais e química de superfície. A sua actividade catalítica foi posteriormente avaliada na reacção de oxidação catalítica por via húmida da anilina, com o objectivo de a correlacionar com as propriedades de adsorção do suporte. Resultados anteriores mostram que catalisadores de platina suportada em carvão activado são muito eficientes na degradação de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, muito refractários à oxidação química. A anilina foi escolhida como composto modelo por se encontrar presente em vários tipos de efluentes industriais, incluindo efluentes da indústria têxtil. Sendo muito tóxica, a sua eliminação por oxidação catalítica por via húmida apresenta-se como um processo de tratamento adequado, procurando-se para tal o desenvolvimento de catalisadores com elevada actividade.

Os catalisadores de platina (1%) foram preparados pelo método de impregnação incipiente, usando ácido hexacloroplatínico como precursor. Os suportes utilizados foram preparados ou modificados previamente. Os nanotubos de carbono foram produzidos por deposição química em fase vapor do etileno, usando um catalisador de ferro suportado em alumina. O material obtido, composto por nanotubos, ferro e alumina foi posteriormente purificado em fase líquida com ácido sulfúrico e oxidado com ácido nítrico, com o objectivo de funcionalizar a sua superfície. O precursor do xerogel de carbono foi sintetizado pelo método sol-gel, usando formaldeído e resorcinol e uma solução aquosa de carbonato de sódio como catalisador. Após uma série de etapas de purificação com diversos solventes e de modificação da textura do material por secagem controlada em atmosfera oxidante, o gel obtido foi carbonizado em atmosfera inerte. O carvão activado usado (Norit ROX 0.8) foi lavado com ácido clorídrico para remover impurezas minerais.

Os diferentes materiais de carbono foram caracterizados texturalmente por análise das respectivas isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K e quimicamente por ensaios de dessorção a temperatura programada (Tabela 1).

Tabela 1 – Caracterização textural e química dos diferentes materiais de carbono

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>μ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>non-μ</sub> (m <sup>2</sup> /g)	CO (μmol/g)	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	O <sub>2</sub> total (μmol/g)
MWNT	175	0.001	175	26	59	72
CX	724	0.110	524	709	217	572
AC	1053	0.405	113	472	106	342

Da análise da Tabela 1, verifica-se que o carvão activado possui a maior área BET (1053 m<sup>2</sup>/g), devido ao seu carácter essencialmente microporoso, sendo apenas 10.7% da sua área superficial correspondente a área não microporosa. Por outro lado, o xerogel de carbono apresenta um carácter essencialmente mesoporoso, contribuindo a sua área mesoporosa com cerca de 70% da sua área específica total (724 m<sup>2</sup>/g). Os nanotubos de carbono, apresentam o menor valor de área BET (175 m<sup>2</sup>/g), sendo essencialmente desprovidos de poros. Em termos de química superficial, verifica-se que os nanotubos de carbono apresentam uma baixa concentração de grupos funcionais (72 μmol O<sub>2</sub>/g), predominando grupos funcionais que se decompõem por libertação de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, os suportes xerogel de carbono e carvão activado, apresentam uma maior concentração de grupos funcionais contendo oxigénio (572 e 342 μmol O<sub>2</sub>/g, respectivamente), predominando grupos funcionais que se decompõem por libertação de CO. Devido à maior quantidade de grupos funcionais contendo oxigénio na superfície dos materiais CX e AC, será de esperar um maior carácter ácido destes, relativamente ao suporte MWNT.

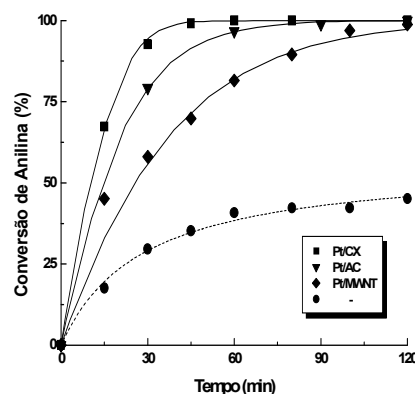
Os catalisadores preparados foram testados na reacção de oxidação da anilina a 200°C e 6.9 bar de pressão parcial de oxigénio. Os resultados obtidos são apresentados na figura anexa.

Da observação da figura, pode-se constatar que a oxidação da anilina na ausência de catalisador não é desprezável, obtendo-se uma conversão de 45.1% após 2 h de reacção. A introdução de catalisador no sistema reactivo resultou numa conversão quase completa de anilina após 2 h de reacção nos três casos. Em termos qualitativos, observa-se que a actividade catalítica dos catalisadores preparados decresce no sentido Pt/CX > Pt/AC > Pt/MWNT, parecendo se correlacionar com o carácter mesoporoso e concentração de grupos funcionais à superfície do respectivo suporte.

Por forma a avaliar de uma forma unívoca a importância das propriedades de adsorção do suporte na actividade catalítica dos respectivos catalisadores de platina, os resultados obtidos foram interpretados em termos de uma cinética de Langmuir-Hinshelwood,  $r = (1/W)kK[A]/(1 + K[A])$ , onde W é a concentração da fase activa, k é a constante de velocidade da reacção, K a constante de equilíbrio de adsorção de anilina e [A] a concentração de anilina. A qualidade do ajuste do modelo cinético aos dados experimentais pode ser observada na figura (linhas a cheio). Da análise dos parâmetros resultante dos ajustes efectuados, verificou-se que a constante de equilíbrio de adsorção da anilina evolui no mesmo sentido que a actividade catalítica dos catalisadores estudados, isto é,  $K_{CX} > K_{AC} > K_{MWNT}$ , apesar de a constante de velocidade da reacção evoluir no sentido inverso ( $k_{MWNT} > k_{AC} > k_{CX}$ ), concluindo-se desta forma da existência de uma correlação entre a actividade catalítica dos catalisadores e a capacidade de adsorção da anilina do respectivo suporte.

Os resultados obtidos mostram que poderá ser possível melhorar a actividade dos catalisadores preparados usando nanotubos de carbono como suporte, devendo-se para tal procurar melhorar as suas propriedades de adsorção, através de tratamentos adequados para modificação das propriedades texturais e químicas do material (aumento da área e de grupos funcionais à sua superfície).

Como conclusão final, podemos salientar que a quantidade de grupos funcionais à superfície dos materiais de carbono e a sua área mesoporosa, estão directamente relacionadas com as propriedades de adsorção, influenciando de uma forma determinante a actividade catalítica dos respectivos catalisadores.



## REFERENCIAS

- (1) S. Ijima, Nature 354 (1991) 56.
- (2) P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Appl. Catal. A 253 (2003) 337.
- (3) E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 3151.
- (4) H. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Appl. Catal. B, 27 (2000) 217.