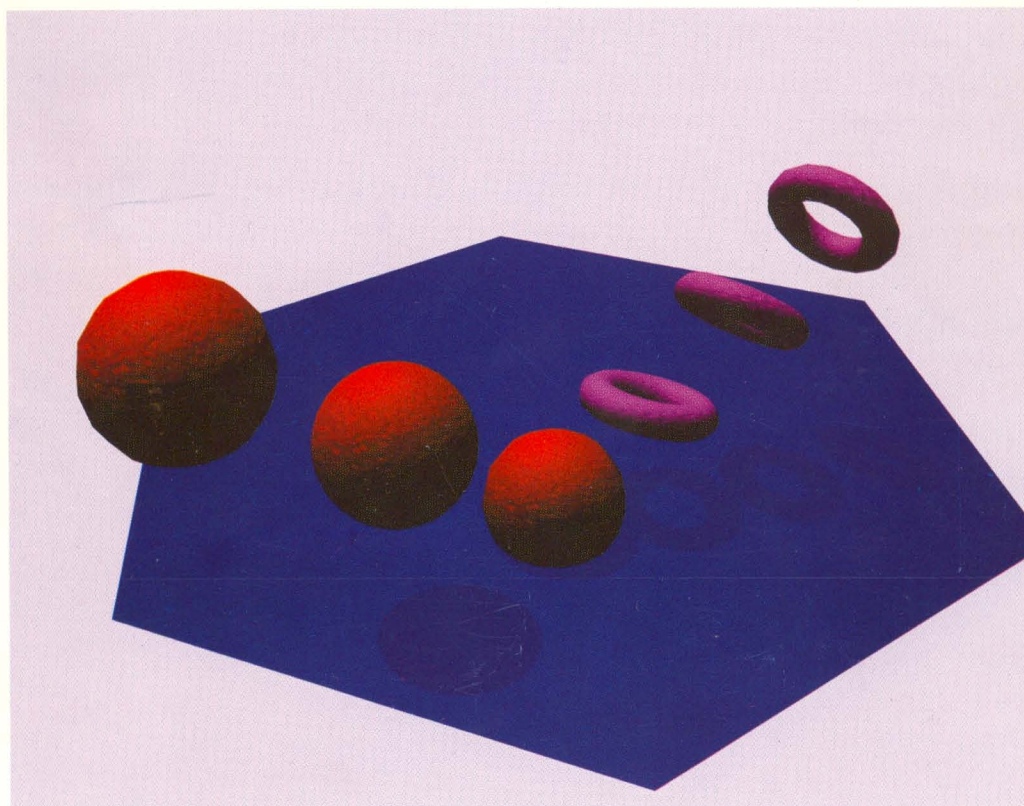




SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

7^o ENCONTRO **DA DIVISÃO DE CATÁLISE E MATERIAIS POROSOS**

LISBOA, 13-14 DE MAIO DE 2005



— DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA —

— INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO —

**DEPOSIÇÃO FOTOQUÍMICA DE PLATINA SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO:
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO SELECTIVA DE
ALDEÍDOS INSATURADOS**

BRUNO F. MACHADO¹, HELDER T. GOMES², PHILIPPE SERP³, PHILIPPE KALCK³, JOAQUIM L. FARIA¹

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

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

³*Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques, 118 Route de Narbonne Toulouse Cedex 31077, France*

RESUMO

Um catalisador de Pt suportado sobre nanotubos de carbono (1% p/p de metal), preparado pelo método da deposição fotoquímica revelou-se extremamente eficiente para na reacção de hidrogenação selectiva do cinamaldeído ao correspondente álcool insaturado. A importância da temperatura de redução da fase metálica do catalisador foi estudada em detalhe. A importância da natureza do suporte foi investigada utilizando catalisadores preparados pelo mesmo método, mas suportados em TiO₂. A eficiência dos catalisadores foi avaliada por comparação dos desempenho com um catalisador de Pt suportado em nanotubos de carbono, mas preparado pelo método tradicional da impregnação incipiente. Com base nos resultados obtidos procurou-se explicar a quimio-selectividade observada (40% a 50% de conversão) na hidrogenação da ligação carbonilo.

1. INTRODUÇÃO

A hidrogenação de aldeídos insaturados é uma reacção de importância notável sobretudo na área da química fina. O seu interesse recrudescente deve-se essencialmente à obtenção de produtos de elevado valor acrescentado utilizados nas mais variadas indústrias, nomeadamente alimentar, farmacêutica e cosmética.

A obtenção de elevadas selectividades para o álcool insaturado a partir da hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados tem sido referida na presença de catalisadores homogéneos [1]. No entanto, estes apresentam várias desvantagens como sejam a necessidade de separação do produto final, a recuperação e a regeneração [2]. Por outro lado, apesar das vantagens dos catalisadores em fase heterogénea, ainda falta percorrer um longo caminho no que diz respeito à compreensão dos mecanismos envolvidos, com obtenção de elevadas selectividades. De entre os inúmeros parâmetros que podem afectar a reacção contam-se o tipo de solvente e sua interacção com o catalisador, a utilização de um co-metal na fase activa do catalisador, o tipo de suporte, as temperaturas de redução e a própria estrutura da molécula. A interacção do suporte do catalisador com o substrato orgânico depende da estrutura química da molécula e tem sido alvo de vários estudos, destacando-se recentemente

a chamada de atenção para a utilização de nanotubos de carbono, mais especificamente Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (*Multiwalled Carbon Nanotubes*, MWNT) [3]. Aqui, são realçadas as excelentes propriedades electrónicas, adsorptivas, mecânicas e térmicas de diferentes tipos de materiais de carbono: nanotubos de parede simples, de parede múltipla e nanofibras de grafite que os tornam extremamente atractivos quando comparados com o carvão activado.

A deposição fotoquímica enquanto método de preparação de catalisadores para utilização em hidrogenações selectivas tem ganho cada vez mais terreno. Quando um catalisador semiconductor é irradiado com fotões que possuem energia igual ou superior à sua energia de banda, ocorre a absorção destes fotões e são criados pares electrão-lacuna, que se dissociam em fotoelectrões na banda de condução e fotolacunas na banda de valência. Na presença de uma fase líquida, ocorre a adsorção espontânea e de acordo com o potencial redox de cada adsorbato, dá-se a transferência de um electrão para espécies aceitadoras enquanto que as fotolacunas positivas são transferidas para moléculas dadoras [4]. Dunn *et al.* confirmam que uma das vantagens deste método é a deposição do metal nos sítios fotoexcitados, ou próximo destes, promovendo assim uma elevada dispersão no suporte [5].

De entre os aldeídos α,β -insaturados mais estudados destacam-se a acroleína, o crotonaldeído e o cinamaldeído. Se observarmos atentamente a estrutura da molécula do cinamaldeído (fig. 1) podemos verificar que esta por si só pode favorecer a formação do álcool insaturado na reacção de hidrogenação. Para além dos factores estereoquímicos envolvidos, existe ainda a conjugação entre o anel aromático e a ligação C=C que provoca nesta última uma diminuição na densidade de electrões, favorecendo a hidrogenação preferencial do grupo carbonilo. Na figura 1 é apresentado o esquema habitual para os compostos envolvidos na reacção de hidrogenação do cinamaldeído. Neste é possível visualizar o álcool insaturado (CNOL) e o aldeído saturado (HCNAL) obtidos directamente a partir do cinamaldeído (CNAL) e álcool saturado (HCNOL) como produto final da reacção.

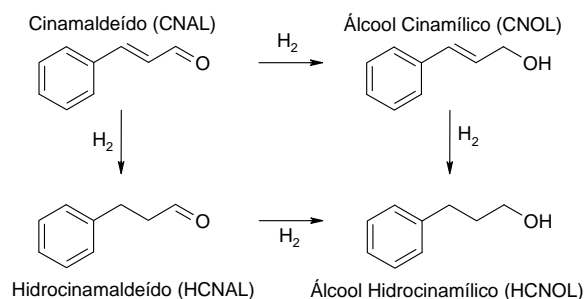


Figura 1 Esquema para a hidrogenação do cinamaldeído.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparação de catalisadores

Os catalisadores de platina suportados em MWNT e TiO₂ foram preparados por deposição fotoquímica em fase líquida de soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico(IV) hexahidratado à temperatura ambiente. A solução aquosa com as quantidades desejadas de suporte (MWNT ou TiO₂), H₂PtCl₆ (Alfa Aesar, 99.9%) e metanol (Riedel-de Haën, 99.8) foram colocadas num banho ultra-sónico durante 30 minutos. De seguida a suspensão foi irradiada usando uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (Heraeus TNN15/32, $\lambda_{exc} = 253.7\text{nm}$) durante 4 horas. Após irradiação, a fase sólida foi separada por centrifugação e colocada a secar no interior da estufa a 90°C durante 2 dias. O procedimento

adoptado resulta de uma modificação daquele descrito na literatura [6]. Finalmente, os catalisadores foram calcinados em azoto e reduzidos em hidrogénio a 773K antes de serem armazenados num excicador. Os catalisadores assim preparados, designaram-se 1Pt/MWNT e 1Pt/TiO₂ de acordo com a natureza do suporte.

Utilizou-se um catalisador de Pt (5% p/p) suportado em MWNT, preparado por impregnação incipiente (5Pt/MWNT) e um catalisador comercial Pt (1% p/p) suportado em carvão (1Pt/C, Johnson Matthey, Charcoal type 18 powder) para efeitos de comparação.

2.2 Hidrogenação do cinamaldeído

A hidrogenação do cinamaldeído foi levada a cabo num reactor de pressão em aço inoxidável de 100mL, sendo a mistura reaccional composta por heptano, cinamaldeído, decano (utilizado como padrão interno em cromatografia gasosa) e o catalisador.

Uma vez no interior do reactor a mistura foi borbulhada com azoto para remover vestígios de oxigénio dissolvido. De seguida procedeu-se à introdução de hidrogénio (3 bar) para purgar o azoto previamente inserido. Finalmente, elevou-se a temperatura da mistura até 363K e com a pressão de 10 bar de hidrogénio deu-se início à reacção.

À medida que a reacção progredia foram retiradas pequenas amostras para análise da conversão e selectividade. A análise foi efectuada por cromatografia gasosa num GC DANI 1000 equipado com uma coluna WCOT de sílica fundida (30m comprimento, 0.32mm d.i. e espessura 1µm), um injector do tipo *split/splitless* e um detector de ionização de chama (FID).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2(a) está representada a evolução das concentrações utilizando o catalisador 1Pt/MWNT. Da observação desta pode-se verificar que o produto obtido preferencialmente no final da reacção é o álcool saturado. No entanto, como a concentração deste só assume valores consideráveis depois da formação de CNOL e de HCNAL podemos deduzir que a formação do álcool saturado se deve essencialmente aos compostos referidos e não directamente a partir da molécula inicial de CNAL.

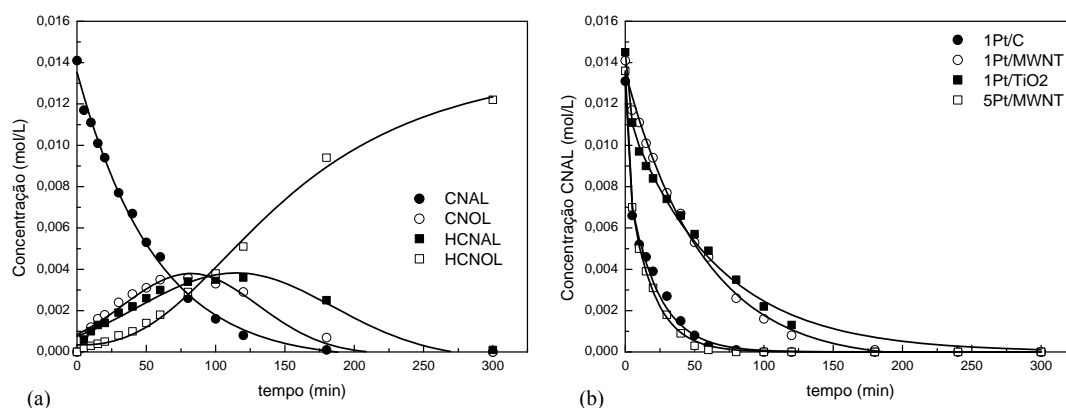


Figura 2 (a) Evolução das concentrações dos vários compostos envolvidos na reacção de hidrogenação do cinamaldeído com 1Pt/MWNT; (b) Conversão do cinamaldeído na reacção catalítica em função do catalisador.

Comparando todos os catalisadores com cargas de platina iguais a 1%, podemos verificar facilmente que o catalisador comercial 1Pt/C ultrapassa em termos de conversão todos os restantes (ver tabela 1). No entanto, a selectividade para o CNOL é inferior a 5%. Já o catalisador 1Pt/MWNT preparado a partir da deposição fotoquímica demonstra um

desempenho notável com uma selectividade máxima de 41,6% (conversão de 28%). O catalisador 1Pt/TiO₂ preparado por fotodeposição apresenta uma selectividade de 20,4% para uma conversão de 60,5%. Finalmente, o catalisador 5Pt/MWNT apresenta uma selectividade de 36,7% quando estão decorridos apenas 5 minutos de reacção (conversão de 48,9%). Comparando os catalisadores suportados em MWNT, podemos verificar que o que possui apenas 1%Pt é para além de mais selectivo mais activo em termos de conversão que o seu homólogo.

Tabela 1 Valores de velocidade (r_{CNAL} , mmol/g_{Pt}/min) inicial e média e selectividade (S_{CNOL} , %) para o álcool cinâmico para vários catalisadores estudados.

	$r_{\text{CNAL},0}$	$r_{\text{CNAL},\text{média}}$	S_{CNOL} (%) ^a
1Pt/C	23,82	5,49	4,0
1Pt/MWNT	10,59	4,79	38,3
5Pt/MWNT	8,36	1,73	36,7
1Pt/TiO ₂	8,94	4,23	19,0

^aPara uma conversão de 50%.

Podemos concluir que o catalisador mais eficiente é o preparado por deposição fotoquímica.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se facilmente concluir que os catalisadores com apenas 1%Pt preparados por deposição fotoquímica demonstram uma actividade superior aos preparados por impregnação incipiente com 5%. Uma possível explicação para este facto pode residir da dispersão dos átomos de platina que é superior nos catalisadores preparados fotoquimicamente. Encontra-se em curso o processo de caracterização que permitirá suportar estas conclusões.

Agradecimentos. BFM agradece à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) a bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/16565/2004). Projecto financiado pela FCT e POCTI/FEDER (POCTI/1181).

5. REFERÊNCIAS

- 1.Reyes, P., H. Rojas, e J.L.G. Fierro, *Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2003. **248**(1-2): p. 59-65.
- 2.Singh, U.K. e M.A. Vannice, *Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - a review*. Applied Catalysis A: General, 2001. **213**(1): p. 1-24.
- 3.Serp, P., M. Corrias, e P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 337-358.
- 4.Herrmann, J.M., *Heterogeneous Photocatalysis - an Emerging Discipline Involving Multiphase Systems*. Catalysis Today, 1995. **24**(1-2): p. 157-164.
- 5.Dunn, W.W. and A.J. Bard, *The Characterization And Behavior Of Catalysts Prepared By Heterogeneous Photodeposition Techniques*. New Journal of Chemistry, 1981. **5**(12): p. 651-655.
- 6.Zhang, Z.B., Wang, C.C., Zakaria, R. e Ying, J.Y., *Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(52): p. 10871-10878.