

# CATALIZADORES Ru/ZrO<sub>2</sub> e Ru-Sn/ZrO<sub>2</sub> APLICADOS NA HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO ALDEÍDO CINÂMICO

Janaína G. Alonso, Fábio S. Toniolo, Onélia A. Andreo dos Santos\*  
Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Engenharia Química  
Av. Colombo, 5790, Bloco D90 - 87020-900 - Maringá - PR - Brazil  
Telefone: (0-xx-44)261-4756 - Fax: (0-xx-44)263-3440. \*E-mail: onelia@deq.uem.br

**Palavras-Chave:** aldeído cinâmico, álcool cinâmico, rutênio-estanho

## Introdução

Indústrias de química fina, especialmente aquelas envolvidas na produção de fármacos, detergentes, cosméticos, flavorizantes, aromatizantes e fragrâncias visam a obtenção de álcoois insaturados por meio da hidrogenação seletiva de compostos orgânicos. Dentre os álcoois insaturados, o álcool cinâmico desperta grande interesse, por ser um importante produto químico para a manufatura de perfumes.

Na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico, a dupla ligação olefínica (C=C) possui energia de ligação igual a 615 kJ/mol, enquanto a dupla ligação carbonílica (C=O) possui energia de 715 kJ/mol (1). Desta forma, a hidrogenação da ligação C=C é favorecida termodinamicamente com relação a hidrogenação do grupo C=O. Portanto, é importante desenvolver catalisadores, bem como determinar as condições adequadas de reação, que favoreçam a hidrogenação seletiva da dupla ligação carbonílica e inibam as reações laterais, principalmente a isomerização, que conduz a uma baixa produção do álcool insaturado, neste caso o álcool cinâmico.

Diferentes fatores podem influenciar na hidrogenação preferencial da ligação C=O, bem como na hidrogenação das ligações C=C. Entre eles pode-se destacar: o método de preparação, tipo de metal e suportes utilizados na preparação dos catalisadores, adição de elementos

promotores e tratamentos térmicos a que são submetidos os catalisadores.

As reações de hidrogenação são geralmente catalisadas por metais do grupo da platina (metais de transição do grupo VIII da tabela periódica). No entanto, a seletividade destes metais com relação à hidrogenação da ligação C=O tem se mostrado específica para cada metal, e obedece a ordem Ir > Pt > Ru > Rh (2). A adição de elementos promotores, tais como o estanho, pode alterar as propriedades do catalisador por meio de diferentes mecanismos, que podem ser resumidos em termos de fatores eletrônicos e geométricos, influenciando na atividade e seletividade dos catalisadores metálicos.

A primeira tentativa em hidrogenar seletivamente o aldeído cinâmico foi realizada na presença do catalisador óxido de platina não suportado, que se mostrou não seletivo. Contudo, com a adição de íons metálicos na forma de cloreto de ferro (II) e acetato de zinco a platina mostrou-se seletiva na formação do álcool cinâmico (3).

Catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>, preparados pelo método da impregnação e pelo método sol-gel, foram aplicados na hidrogenação seletiva em fase líquida do aldeído cinâmico a álcool cinâmico. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que na presença dos catalisadores monometálicos ocorreu a hidrogenação das duplas C=C e C=O

conduzindo preferencialmente à formação de aldeído hidrocínâmico e dos álcoois cinâmico e hidrocínâmico, além de outros produtos, indicando grande atividade hidrogenante. A adição de Sn nos catalisadores de rutênio revelou acentuada redução na atividade do catalisador. Contudo, ao mesmo tempo houve um aumento considerável da seletividade do catalisador, hidrogenação da dupla C=O, com formação de álcoois insaturados, independente do método de preparação dos catalisadores (4).

O comportamento cinético da hidrogenação do citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal), um alfa,beta-insaturado foi estudado na presença de catalisadores de Ru e Ru-Sn suportados em titânia, preparados pelo método da impregnação, reduzidos em duas diferentes temperaturas, a 523 K (LTR) e a 673 K (HTR). A atividade global do catalisador Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> reduzido à alta temperatura (HTR) na hidrogenação do citral, assim como a seletividade a álcoois insaturados na presença de Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> reduzidos em ambas temperaturas (LTR e HTR) aumentaram com a razão atômica Sn/Ru, alcançando seus valores máximos para a razão Sn/Ru de aproximadamente 0,2. Isto sugeriu uma promoção da hidrogenação da dupla C=O devido à interação bimetálica Sn-Ru. Além disso, para valores de Sn/Ru maiores que 0,1 o desempenho dos catalisadores foi controlado pelo efeito promotor do estanho (5).

O efeito da adição de estanho nas propriedades físico-químicas, na dispersão e na estabilidade térmica do catalisador Ru-B/gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudado durante a hidrogenação em fase líquida do lactato de etila a 1,2-propanodiol (6). O catalisador Ru-B/gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado pelo método da impregnação, mostrou-se ativo na hidrogenação do lactato de etila. A adição de quantidades apropriadas de estanho (razão

atômica Sn/Ru=7%) aumentou significativamente a conversão do lactato de etila e a seletividade a 1,2-propanodiol. Por outro lado, a adição de estanho melhorou a dispersão e estabilidade térmica do catalisador Ru-B/gama-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Neste sentido, neste trabalho, foram preparados catalisadores de Ru/ZrO<sub>2</sub> e Ru-Sn/ZrO<sub>2</sub>, pelo método da impregnação com excesso de solvente, secos em estufa, calcinados a 400°C por 5 horas e reduzidos a 400°C por 4 horas, com o objetivo de avaliar as suas atividades e seletividades na hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico.

## Metodologia

### Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente. Os precursores metálicos empregados para preparar os catalisadores foram o cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl<sub>3</sub>·½H<sub>2</sub>O, da Sigma), o cloreto de estanho (IV) pentahidratado (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, da Aldrich) e como suporte o óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>, da Merck) com grau de pureza > 98,5%. O solvente usado para preparar as soluções dos sais metálicos nas etapas da impregnação foi o etanol absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, da Mallinckrodt), grau de pureza > 99% e água desionizada. O catalisador monometálico foi preparado para se obter uma carga metálica de rutênio de 2%, em massa. O catalisador Ru-Sn/ZrO<sub>2</sub>, por sua vez, foi preparado a fim de se obter uma razão atômica Ru:Sn de 1:2 (2%Ru e 4,7%Sn em massa).

O método de preparação consistiu basicamente em umedecer o suporte ZrO<sub>2</sub>, previamente inserido em um balão que se ajusta a um sistema de evaporador rotatório, com água desionizada na quantidade suficiente para formar uma pasta, e, a esta com leve agitação adicionar a solução etanólica contendo o precursor metálico do

**Comentário [O1]:** Quer dizer baixa temperatura de redução (L=low, T=temperature e R=reduction e HTR quer dizer alta temperatura de redução H=high .....É necessário colocar os valores das temperaturas de redução. Não coloquei pois estou sem o artigo aqui em casa.

catalisador. No caso do catalisador bimetálico, fez-se a dissolução dos sais precursores em recipientes separados para em seguida serem misturados e adicionados no  $ZrO_2$ . Após a adição da solução etanólica do sal precursor contendo os metais, o balão do evaporador rotatório foi mantido em rotação constante por 15 horas, tempo suficiente para impregnar o suporte, na temperatura ambiente. O longo tempo de contato entre a solução precursora e o suporte destina-se a obter uma melhor distribuição do metal. Antes da etapa de secagem, propriamente dita, os solventes foram eliminados por evaporação a vácuo no evaporador rotatório, com leve aquecimento ( $\approx 50^\circ C$ ). Após, o balão contendo o precursor do catalisador foi transferido para uma estufa a  $110^\circ C$ , para a secagem em ar, onde permaneceu por 48 horas. Finalmente, o precursor hidratado foi retirado do balão e triturado em finas partículas.

#### *Calcinação e redução os catalisadores*

Para a obtenção do precursor óxido, todos os catalisadores, monometálico e bimetálico, foram calcinados em atmosfera oxidante de ar sintético, dentro de uma célula de quartzo, inserida em um forno cilíndrico vertical, durante um período de 5 horas na temperatura de  $400^\circ C$ . A temperatura de  $400^\circ C$  foi atingida com uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ C/min$  e para uma vazão de ar sintético de  $15 mL/min$ . Em seguida, utilizando-se do mesmo aparelho da calcinação, por troca dos gases de tratamento, os catalisadores de  $Ru/ZrO_2$  e  $Ru-Sn/ZrO_2$ , previamente calcinados, foram reduzidos em atmosfera redutora ( $2\% H_2 - 98\% N_2$ ), na vazão de  $30 mL/min$ , durante 4 horas na temperatura de  $400^\circ C$ , que foi atingida com uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ C/min$ .

#### *Caracterização dos catalisadores*

Área superficial específica (área B.E.T), volume específico e diâmetro médio de poros: A análise da área superficial específica (método B.E.T.), do volume específico e diâmetro médio de poros foi realizada em um equipamento da marca Quanta Chrome modelo Nova-1200 para as amostras não calcinadas e também para as amostras calcinadas a  $400^\circ C$  por 5 horas. Antes da análise propriamente dita, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico na temperatura de  $150^\circ C$ , sob vácuo, para eliminar a água adsorvida durante sua manipulação.

Análise termogravimétrica (ATG): O equipamento empregado para realizar as análises de ATG foi uma microbalança PERKIN-ELMER modelo TGA7, e os resultados foram obtidos na forma de termogramas. A massa de sólido utilizada nos ensaios foi de  $10 mg$ , sendo empregada uma velocidade de aquecimento de  $20^\circ C/min$ , para todos os experimentos. A vazão do gás de tratamento, uma mistura gasosa contendo nitrogênio, foi mantida em  $20 mL/min$ . A faixa de temperatura das análises se encontrou entre  $50^\circ C$  e  $1000^\circ C$ . As análises de ATG foram realizadas para todos os catalisadores, não calcinados, previamente secos de modo a remover qualquer umidade existente em sua superfície

Redução à temperatura programada (RTP): Nos ensaios com RTP cerca de  $100 mg$  do catalisador calcinado, foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura gasosa redutora contendo  $1,75\%$  de  $H_2$  e  $98,25\%$  de Ar, a uma vazão de  $30 mL/min$ . O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , desde a temperatura ambiente até  $1000^\circ C$ . Ao longo da análise foram registrados simultaneamente a temperatura da amostra e o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de

condutividade térmica. As análises de RTP foram realizadas tanto para os catalisadores suportados quanto para o suporte, previamente calcinados a 400°C por 5 horas.

#### Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr semibatelada, de aço inoxidável 316, com capacidade de 300 mL, na presença dos catalisadores 2%Ru/ZrO<sub>2</sub> e 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub> secos, calcinados e reduzidos como descrito anteriormente, na temperatura de reação de 150°C e 50 bar de pressão de hidrogênio sob agitação constante de 1700 rpm. O tempo máximo de reação foi de 6 horas e foram retiradas amostras em intervalos regulares para posterior análise cromatográfica.

#### Análise Cromatográfica

A análise dos produtos da reação foi realizada por cromatografia em fase gasosa, utilizando um aparelho Varian 3300 e coluna capilar DB-5 (30 m X 0,25 mm) da marca Instrumentos Científicos CG Ltda., tendo como fase estacionária Polimetil Fenil Siloxana (5% Fenila). A utilização de um integrador modelo CG-200 da marca Instrumentos Científicos CG Ltda., viabilizou a utilização do método do Padrão Interno, que foi o empregado neste trabalho. A coluna capilar era mantida a temperatura inicial de 120°C por 1 min, em seguida aquecida até 200°C com uma velocidade de aquecimento de 7°C/min. Utilizou-se hidrogênio como gás de arraste, na vazão de 1 mL/min. O detector utilizado foi do tipo ionização de chama e o sistema de injeção com divisão de amostra foi calibrado para uma razão de divisão de 1/150. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas a 260 e 270°C, respectivamente. Assim, foi possível determinar a conversão (C), correspondente à fração de

aldeído cinâmico (ALDC) consumida, calculada por meio da Equação (1) e o rendimento (R), representando a fração de aldeído cinâmico reagido que se transformou no produto P, calculado por meio da Equação (2).

$$C(\%) = \left( \frac{[ALDC]_0 - [ALDC]_t}{[ALDC]_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$R(\%) = \left( \frac{[P]_t}{[ALDC]_0 - [ALDC]_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

Sendo que:

[P]<sub>t</sub> = concentração do produto P no tempo “t”, em mol/kg de solução;

[ALDC]<sub>0</sub> = concentração inicial de aldeído cinâmico (t=0), em mol/kg de solução;

[ALDC]<sub>t</sub> = concentração de aldeído cinâmico no tempo “t”, em mol/kg de solução.

## Resultados e Discussão

### Caracterização

Área superficial específica (área B.E.T), volume específico e diâmetro médio de poros: A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para a área superficial específica da zircônia e para os catalisadores de rutênio, estanho e rutênio-estanho suportados em zircônia, não calcinados e calcinados a 400°C por 5 horas.

**Tabela 1.** Área B.E.T. do Suporte ZrO<sub>2</sub> e dos Catalisadores Suportados<sup>a</sup>

Área Superficial Específica (B.E.T.) (m <sup>2</sup> /g)		
Material	Não-calcinado <sup>b</sup>	Calcinado <sup>c</sup>
ZrO <sub>2</sub>	22	21
2%Ru/ZrO <sub>2</sub>	26	20
4,7%Sn/ZrO <sub>2</sub>	21	20

2%Ru-4,7%Sn/ZrO <sub>2</sub>	21	22
------------------------------	----	----

<sup>a</sup>Catalisadores preparados pelo método da impregnação úmida;

<sup>b</sup>Catalisadores secos a 110°C por 48horas;

<sup>c</sup>Catalisadores calcinados a 400°C por 5 horas.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o valor obtido para a área superficial específica dos catalisadores foi de aproximadamente, 20m<sup>2</sup>/g, em média. Observa-se pela tabela que a adição do rutênio e do estanho no ZrO<sub>2</sub> e a calcinação dos catalisadores não exercem influência significativa nos valores obtidos para a área superficial específica. Os resultados mostram ainda que o valor obtido para a área superficial específica para os catalisadores promovidos com o metal, rutênio e estanho, foi da mesma ordem de grandeza do obtido para o respectivo suporte, independente do tratamento térmico de calcinação, o que é característico do método da impregnação. Desta forma, a natureza do suporte é preservada durante a preparação dos catalisadores pelo método da impregnação.

A Tabela 2 apresenta os valores do volume específico de poros enquanto que a Tabela 3 apresenta os valores do diâmetro médio de poros obtidos para ZrO<sub>2</sub> e para os catalisadores de Ru/ZrO<sub>2</sub>, Sn/ZrO<sub>2</sub> e Ru-Sn/ZrO<sub>2</sub>, não calcinados e calcinados a 400°C por 5 horas.

**Tabela 2.** Volume Específico de Poros do Suporte ZrO<sub>2</sub> e dos Catalisadores Suportados<sup>a</sup>

Volume Específico de Poros (cm <sup>3</sup> /g)		
Material	Não-calcinado <sup>b</sup>	Calcinado <sup>c</sup>
ZrO <sub>2</sub>	0,025	0,023
2%Ru/ZrO <sub>2</sub>	0,027	0,020
4,7%Sn/ZrO <sub>2</sub>	0,022	0,022
2%Ru-4,7%Sn/ZrO <sub>2</sub>	0,022	0,025

<sup>a</sup>Catalisadores preparados pelo método da impregnação úmida;

<sup>b</sup>Catalisadores secos a 110°C por 48horas;

<sup>c</sup>Catalisadores calcinados a 400°C por 5 horas.

**Tabela 3.** Diâmetro Médio de Poros do suporte ZrO<sub>2</sub> e dos Catalisadores Suportados<sup>a</sup>

Diâmetro Médio de Poros (Å)		
Material	Não-calcinado <sup>b</sup>	Calcinado <sup>c</sup>
ZrO <sub>2</sub>	46	44
2%Ru/ZrO <sub>2</sub>	42	40
4,7%Sn/ZrO <sub>2</sub>	43	43
2%Ru-4,7%Sn/ZrO <sub>2</sub>	43	45

<sup>a</sup>Catalisadores preparados pelo método da impregnação úmida;

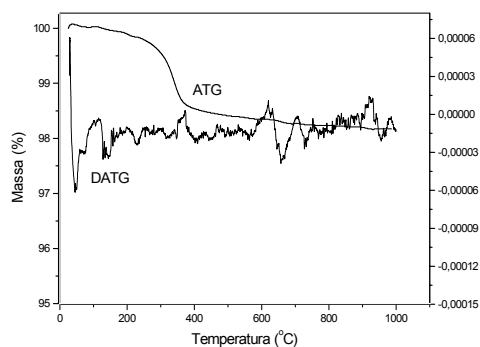
<sup>b</sup>Catalisadores secos a 110°C por 48horas;

<sup>c</sup>Catalisadores calcinados a 400°C por 5 horas.

De acordo com os dados das tabelas, resultados similares aos da área superficial específica foram obtidos para o volume específico e para o diâmetro médio de poros, em que se observa que tanto a adição do metal quanto o tratamento térmico de calcinação não exercem influência significativa nos valores obtidos para o volume específico e diâmetro médio de poros dos catalisadores. Os valores obtidos para o volume específico e para o diâmetro médio de poros foram, em média, de aproximadamente 0,023 cm<sup>3</sup>/g e 43 Å, respectivamente.

Análise termogravimétrica (ATG): A Figura 1 apresenta os perfis de ATG/DATG obtidos para o catalisador suportado 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>. Resultados similares foram obtidos com os catalisadores de 2%Ru/ZrO<sub>2</sub>, 4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, e ZrO<sub>2</sub>. A análise dos perfis de ATG/DATG dos catalisadores mostra claramente que ocorreu uma acentuada perda de massa na região entre a temperatura ambiente e 400°C, tornando-se

praticamente insignificante após esta temperatura.

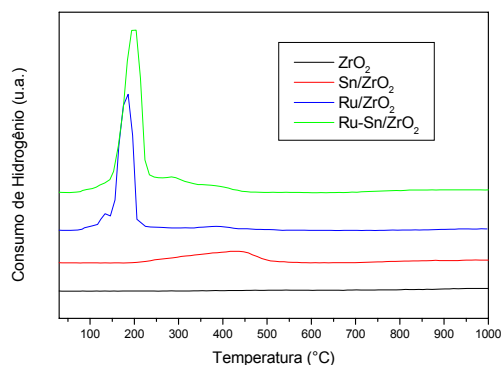


**Figura 1.** Perfis de ATG/DATG do Precursor Hidratado 2%Ru/4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub> Preparado pelo Método da Impregnação.

A perda de massa observada na região de temperaturas que vai desde a temperatura ambiente até aproximadamente 400°C pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido, à eliminação de cloro, proveniente do sal precursor, da água hidroxilica e de resíduos orgânicos (etanol), usados na preparação do catalisador, conduzindo à formação de óxidos mistos. A lenta e gradual perda de massa observada para temperaturas superiores a 400°C pode ser atribuída à liberação contínua de traços residuais de H<sub>2</sub>O hidroxilica e de cloro adsorvido mais fortemente na superfície dos catalisadores.

Redução à temperatura programada (RTP): A Figura 2 apresenta os perfis de redução à temperatura programada obtidos para os catalisadores 2%Ru/ZrO<sub>2</sub>, 4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub> e para o suporte ZrO<sub>2</sub>, utilizado na preparação destes catalisadores, previamente calcinados a 400°C por 5 horas. O perfil de RTP da zircônia mostra a inexistência de picos de redução ou de consumo de hidrogênio, por estar a princípio livre de qualquer tipo de contaminante

e livre de cloro, o qual poderia liberar-se na forma de HCl (7).



**Figura 2** Perfis de TPR da Zircônia e dos Catalisadores 2%Ru/ZrO<sub>2</sub>, 4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, calcinados a 400°C por 5 horas.

O perfil RTP obtido para o catalisador monometálico Ru/ZrO<sub>2</sub>, por sua vez, apresentou um único pico de redução, bem definido, na região de temperatura entre 180 e 250°C, com um máximo a cerca de 220°C, atribuído à redução do RuO<sub>2</sub>. De fato, o RuO<sub>2</sub> suportado em alumina, preparado por impregnação com RuCl<sub>3</sub>, seco a 120°C e calcinado a 480°C, é reduzido na faixa de temperatura de 178-265°C, com um máximo por volta de 200°C, o qual se desloca para temperaturas mais elevadas quando o teor em rutênio aumenta (8).

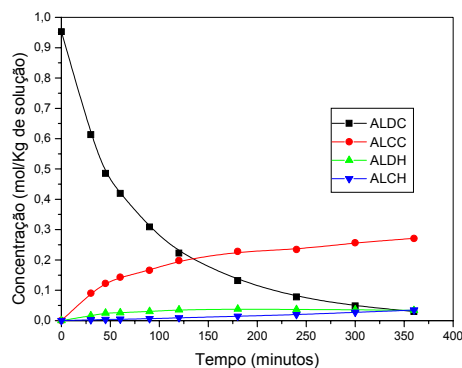
Por outro lado, o perfil de RTP obtido para o catalisador suportado 4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub> apresenta um pico largo de redução de baixa intensidade se comparado com aqueles obtidos para o catalisador de rutênio, na região de temperatura entre 210°C e 530°C, com máximo a cerca de 430°C, evidenciando a ocorrência de uma única espécie de estanho presente na superfície da zircônia. O perfil de RTP de sistemas catalíticos Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado por impregnação com SnCl<sub>2</sub> dissolvido em ácido clorídrico diluído, seco a 120°C e calcinado a 500°C mostra dois picos de

redução para o estanho, o primeiro entre 280-360°C e o segundo por volta de 530-560°C, evidenciando a ocorrência de duas espécies diferentes de estanho sobre a alumina (9). De acordo com os autores, o estanho seria estabilizado no estado  $\text{Sn}^{2+}$ , por interação com o suporte alumina (aluminato), e a ocorrência do segundo pico de redução seria devida à redução deste aluminato. Desta forma, o estanho seria reduzido do  $\text{Sn}^{4+}$  para  $\text{Sn}^{2+}$  num primeiro momento e, do  $\text{Sn}^{2+}$  para Sn metálico, num segundo momento. Por sua vez, o perfil de RTP do catalisador bimetálico 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub> apresenta três picos de redução. O primeiro, mais intenso e bem definido, na região de temperatura entre 130 e 250°C, com máximo a cerca de 205°C, diz respeito à redução do rutênio. O segundo pico, mais largo, na faixa de temperatura de 260-580°C, com máximo em aproximadamente 290°C e o terceiro, igualmente largo, na faixa de temperatura de 690-1000°C, com máximo a cerca de 870°C seriam atribuídos à redução do estanho que estaria presente na superfície da zircônia em diferentes estados de oxidação. O deslocamento do pico de redução do rutênio para temperaturas mais elevadas seria devido à interação Ru-Sn, com redução parcial do Sn a esta temperatura, ou seja, a presença de estanho dificulta a redução do Rutênio indicando assim, uma forte interação entre os metais.

#### Testes Catalíticos

A Figura 3 apresenta a variação da concentração de reagente e produtos com o tempo de reação, enquanto a Figura 4 apresenta a variação do rendimento a produtos e da conversão de reagente com o tempo de reação de acordo com os resultados obtidos com a hidrogenação do aldeído cinâmico na presença do catalisador

2%Ru/ZrO<sub>2</sub>, calcinado a 400°C por 5 horas e reduzido a 400°C por 4 horas.

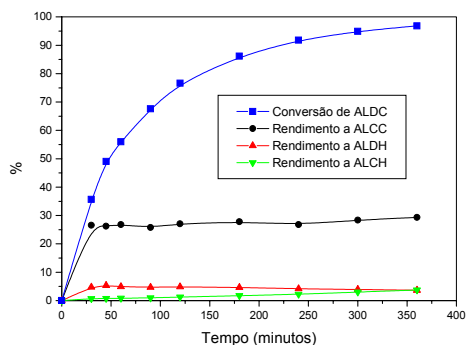


**Figura 3.** Variação da Concentração de Reagente (ALDC) e Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com o Tempo de Reação sobre o Catalisador 2% Ru/ZrO<sub>2</sub>.

**Comentário [O2]:** Não se esquecer que a figura esta em inglês?????/

Observa-se pelas Figuras 3 e 4, que nas condições do teste, a hidrogenação do aldeído cinâmico (ALDC) ocorre rapidamente, conduzindo a formação de álcool cinâmico (ALCC) e de pequenas quantidades de aldeído hidrocinâmico (ALDH) e álcool hidrocinâmico (ALCH).

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que o rendimento a álcool cinâmico atinge seu valor máximo (29%) para 6 horas de reação, para uma conversão de aldeído cinâmico de 97%. Os rendimentos a aldeído hidrocinâmico e a álcool hidrocinâmico permanecem em valores baixos, com um rendimento máximo em torno de 5% e de 3,7%, respectivamente, durante todo o desenvolvimento da reação.



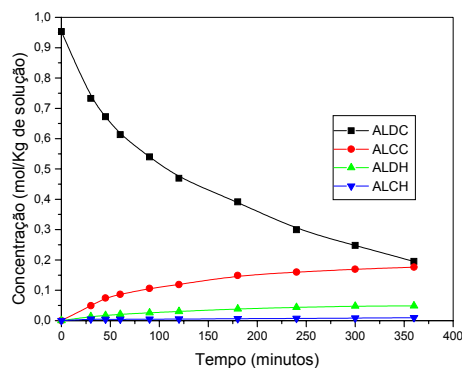
**Figura 4.** Variação do Rendimento a Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) e da Conversão de reagente (ALDC) com o Tempo de Reação sobre o Catalisador Suportado 2% Ru/ZrO<sub>2</sub>.

A Figura 5, por sua vez, apresenta a variação da concentração de reagente e produtos com o tempo de reação, enquanto a Figura 6 mostra a variação do rendimento a produtos e da conversão de reagente com o tempo de reação de acordo com os resultados obtidos com a hidrogenação do aldeído cinâmico na presença do catalisador suportado 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, calcinado a 400°C por 5 horas e reduzido a 400°C por 4 horas.

Observa-se pelas Figuras 5 e 6, que nas condições do teste, a adição do estanho no catalisador de rutênio suportado em zicônia aumentou o rendimento em álcool cinâmico nas primeiras horas de reação (180 min), favorecendo a hidrogenação da ligação C=O.

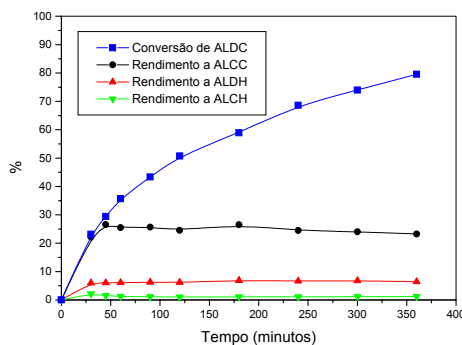
Os resultados apresentados na Figura 6 mostram que o rendimento máximo a álcool cinâmico, produto desejado, encontra-se em torno de 26%, para 180 min de reação. Por outro lado, a hidrogenação do aldeído cinâmico na presença do catalisador suportado 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, calcinado e reduzido, conduz a baixos rendimentos a aldeído hidrocinâmico, em torno de 6%, durante todo o desenvolvimento da reação e

a valores insignificantes de álcool hidrocinâmico (cerca de 1%).



**Figura 5.** Variação da Concentração de Reagente (ALDC) e Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) com o Tempo de Reação sobre o Catalisador Suportado 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>.

Contudo a presença de estanho diminui a atividade do catalisador, avaliada em termos de conversão do aldeído cinâmico. Na presença do catalisador bimetalico a conversão do aldeído cinâmico foi de aproximadamente 80% enquanto que na presença do catalisador monometálico a conversão observada para o aldeído cinâmico foi de aproximadamente 97%, para 6 horas de reação.



**Figura 6.** Variação do Rendimento a Produtos (ALCC, ALDH e ALCH) e da conversão de reagente (ALDC) com o Tempo de Reação sobre o Catalisador Suportado 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>.



Desta forma, de acordo com os resultados obtidos, nas condições dos testes, observa-se que o catalisador monometálico, além de mostrar mais atividade do que o catalisador bimetálico conduziu praticamente aos mesmos rendimentos em álcool cinâmico (álcool insaturado) durante os testes reacionais, isto é cerca de 29% para o catalisador suportado 2%Ru/ZrO<sub>2</sub> e aproximadamente 26% para o catalisador suportado 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub>, embora em diferentes tempos de reação, 6 horas e 3 horas de reação, respectivamente.

Por outro lado, a utilização da zircônia como suporte favorece a hidrogenação da dupla ligação carbonílica em detrimento da dupla ligação olefínica, uma vez que, de acordo com dados da literatura (4) os catalisadores de rutênio e rutênio-estanho suportados em titânia ou alumina, apresentam uma alta seletividade na formação do álcool insaturado, porém também altamente seletivos quanto à formação do aldeído hidrocínâmico e/ou do álcool saturado.

As análises cromatográficas revelam a existência de outros produtos provenientes da reação, durante todo o teste reacional, para ambos os catalisadores estudados. Contudo, estes produtos não puderam ser identificados por não se disporem dos padrões puros para a calibração do cromatógrafo.

### Conclusões

Os catalisadores 2%Ru/ZrO<sub>2</sub> e 2%Ru-4,7%Sn/ZrO<sub>2</sub> se mostraram ativos na hidrogenação da dupla ligação olefínica (C=C) e da dupla ligação carbonílica (C=O), hidrogenando o aldeído cinâmico a álcool cinâmico, aldeído hidrocínâmico e álcool hidrocínâmico.

O catalisador monometálico (Ru/ZrO<sub>2</sub>) se mostrou mais ativo do que o catalisador bimetálico (Ru-

Sn/ZrO<sub>2</sub>) na hidrogenação do aldeído cinâmico, sendo que em termos de seletividade ao álcool insaturado (álcool cinâmico), ambos atingiram aproximadamente os mesmos valores, embora para diferentes tempos de reação.

A adição de estanho no catalisador monometálico (Ru/ZrO<sub>2</sub>) aumentou o rendimento em álcool cinâmico nas primeiras horas de reação (180 min) favorecendo a hidrogenação da ligação C=O.

### Agradecimentos

Ao PET (Programa de Educação Tutorial) pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudos e ao DEQ/UEM pelo suporte técnico.

### Bibliografia

1. Pauling, L., **1967**. *The Chemical Bond*, Cornell Univ. Press.
2. Ponec, V., **1997**. *Appl. Catal. A: General*, 149, 27-48.
3. Tuley, W. F.; Adams, R., **1925**. *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 3061-3068.
4. Alonso, C. G., **2003**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá.
5. Silva, A. M.; Santos, O. A. A.; Mendes, M. J.; Jordão, E.; Fraga, M. A., **2003**. *Appl. Catal. A: General*, 241, 155-165.
6. Yan, S.; Ge Luo; Qiao, M.; Zhuang, J.; Fan, K., **2004**. *Appl. Catal. A: General*, 275, 95-102.
7. Santos, O. A. A., **1999**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
8. Jinxiang, L.; Lixin, Y.; Shuying, G.; Lijuan, H.; Renyuan, T.; Dongbai, L., **1988**, *Termochimica Acta*, 123, 121-133.
9. Lieske, H.; Völetr, J., **1984**, *J. Catal.*, 90, 96-105.

