

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO
ENCAPSULADAS EM SÍLICA PARA APLICAÇÃO NA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL**

Ângladis Vieira Delfino

2013

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 – Maceió – AL

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

ÂNGLADIS VIEIRA DELFINO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ENCAPSULADAS EM SÍLICA
PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL**

Maceió – AL

2013

ÂNGLADIS VIEIRA DELFINO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ENCAPSULADAS EM SÍLICA PARA
APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre na área de Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simoni M. P. Meneghetti
Coorientador: Dr. Edgar Luís Catarí Ramones

Maceió – AL

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Lucia Lima do Nascimento

D349s Delfino, Ângladi Vieira.
Síntese de nanopartículas de ouro encapsuladas em sílica para aplicação na reação de oxidação do glicerol / Ângladi Vieira Delfino. – Maceió, 2015
83 f. : Il., graf., tabs.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
Coorientador: Edgar Catari Ramones.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 79-83.

1. Glicerol. 2. Nanopartículas de ouro. 3. Sílica. 4. Catalisadores.
I. Título.

CDU: 543.242: 547.426.1/2



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

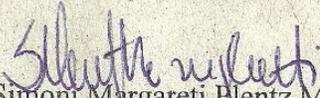


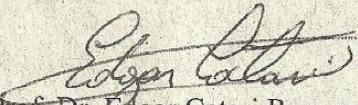
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1144
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

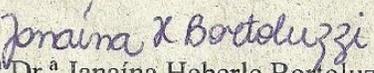
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Ângladis Vicira Delfino**, intitulada: "**Avaliação síntese de nanopartículas de ouro encapsuladas em sílica para aplicação na reação de oxidação do glicerol**", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 15 de abril de 2013, às 9h00, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Edgar Catari Ramones
Co-Orientador - UFAL


Prof.ª Dr.ª Sibebe Berenice Castellã Pergher
UFRN


Prof.ª Dr.ª Janáina Heberle Bortoluzzi
PPGQB/IQB/UFAL

Dedico esta dissertação aos meus pais, Aloisio Delfino e Maria Edna Vieira Delfino pelo apoio incondicional em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por TUDO, pois sem ele não sou NADA.

Aos meus pais, **Aloisio Delfino** e **Maria Edna Vieira Delfino**, que são minha base, apoiando-me nos momentos difíceis com amor, conselhos e sempre me ensinando, incentivando a persistir nos meus objetivos e ajudando a alcançá-los, pois não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Aos meus irmãos, **Allyson** e **Adla** e ao meu primo **Ítalo (Fanta)** pelo carinho, amizade e distrações nos momentos mais complicados.

A toda a minha **família**, pela atenção, incentivo e apoio durante essa trajetória, principalmente a minha segunda mãe **Madal (Madalena)** por ter sido fundamental na minha fase inicial.

A minha namorada **Luciana Brito** por estar do meu lado quando eu mais preciso me apoiando e torcendo por mim.

Aos meus professores, **Profª. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti** e **Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti**, por terem me acolhido, acreditado em mim, pela paciência, dedicação e confiança, por serem essenciais nessa etapa de minha formação. Tenho uma enorme admiração, respeito por vocês.

Aos meus amigos, **Nereu** e **Rosanny** por serem meus **IRMÃOS**. Aos amigos **Jhosianna Patrícia, Stam, Ana Júlia, Erivaldo, Mikael, Nailton, Luís, Wilson, Eid, Filipe, Caio, Daisy, Daniela Padilha, Fábio** por todos os ótimos momentos, pois sem vocês não teria motivação alguma. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos da Pesquisa Química do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), em especial a **Marcio Camelo, Shirley Peng, Christy Ng**, que iniciaram os estudos das sínteses dos catalisadores. Aos professores do GCAR, **Drª. Rusiene Monteiro** e **Dr. Daniel Thiele**, em especial a **Drª. Janaina Bortoluzzi**, por terem me ajudado com análises, vários problemas técnicos e pela amizade.

A todos o meu sincero obrigado!

“Não cruze os braços diante de uma dificuldade, pois o maior homem do mundo morreu de braços abertos”.

(Bob Marley)

RESUMO

O presente trabalho tem como foco o aproveitamento do principal coproduto da indústria do biodiesel, o glicerol, em produtos de maior valor agregado, auxiliando a consolidação da cadeia produtiva do biodiesel. Neste estudo foi desenvolvido um sistema catalítico com base em nanopartículas esféricas de ouro encapsuladas em sílica mesoporosa provida de canais/poros com diferentes arranjos para oxidação de glicerol. Os catalisadores foram sintetizados utilizando ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como fonte de ouro, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e carbonato de sódio (Na_2CO_3) como agente formador dos canais. Foram sintetizados dois sistemas catalíticos em meio aquoso, os quais foram separados por centrifugação, lavados com solventes adequados, secos em estufa e calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, levando a formação de dois sólidos de coloração avermelhada. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e ultravioleta-visível (UV-vis), termogravimetria (TGA/DTG), isotermas de adsorção (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), determinação do potencial zeta, difração de raio-X (DRX) e emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES). Para a avaliação dos produtos reacionais foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os espectros na região do infravermelho mostraram o desaparecimento de bandas confirmando a remoção da matéria orgânica, utilizada como *template*, após calcinação. As imagens de MEV e MET mostraram que os catalisadores são nanoesferas de sílica de tamanho regular com uma nanopartícula de ouro em seu centro e as demais caracterizações permitiram acesso às informações dimensionais e texturais dos mesmos. Os testes catalíticos mostraram significativa atividade dos catalisadores na oxidação do glicerol, com seletividade a formação de quatro produtos principais: gliceraldeído (GLI), dihidróxiketona (DH), ácido glicérico (AG), e ácido láctico (AL).

Palavras-chave: Glicerol. Nanopartículas de ouro. Sílica. Catalisadores.

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the use of the main co-product of the biodiesel synthesis, glycerol, in order to attain more gainful products, helping the commercial chain biodiesel production. In this study we developed a catalytic system based on spherical gold nanoparticles encapsulated by mesoporous silica, exhibiting different channels/pores arrangements, for glycerol oxidation. The catalysts were synthesized using tetrachloroauric acid (HAuCl_4) as a source of gold, hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant, tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source, and sodium carbonate (Na_2CO_3) as channel-forming agent. Two solid materials were synthesized in aqueous medium, separated by centrifugation, washed with suitable solvents, dried in an oven and calcinated at 500°C , leading to two reddish color solids. These materials were characterized by infrared (IR) and ultraviolet-visible spectroscopies (UV-vis), thermogravimetry (TGA / DTG), adsorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), zeta potential determination, X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The formation of reaction products was evaluated by high performance liquid chromatography (HPLC). The spectra in the infrared showed the disappearance of bands, related to the organic template, after calcination. The SEM and TEM images showed that the catalysts are silica nanospheres with regular size with a gold nanoparticle at their center. Other characterizations allowed access to information and dimensional textural of them. The catalytic tests showed significant activity of the catalysts in the oxidation of glycerol and selectivity to formation of four products: glyceraldehyde (GLY), dihydroxyacetone (DH), glyceric acid (GA) and lactic acid (LA).

Keywords: Glycerol. Gold nanoparticles. Silica. Catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura.1 – Reação de produção de bioetanol através da glicose.....	20
Figura 2 – Reação de transesterificação.....	21
Figura 3 – Diferentes vias para converter o glicerol em produtos de valor agregado.....	24
Figura 4 – Alguns produtos de oxidação do glicerol.....	25
Figura 5 – Desprotonação inicial.....	27
Figura 6 – Possível rota para oxidação de glicerol catalisada por Au	28
Figura 7 – Representação dos canais dos catalisadores Au@SiO ₂	29
Figura 8 – Formação dos canais.....	30
Figura 9 – Sistema de refluxo.....	38
Figura 10 – Representação do Au@SiO ₂	39
Figura 11 – Processo de síntese do catalisador.....	41
Figura 12 – Respectivamente, foto do material Au@SiO ₂ _CV e Au@SiO ₂ _CO após calcinação.....	43
Figura 13 – Espectro FT-IR do catalisador Au@SiO ₂ _CV antes e depois de ser calcinado.....	44
Figura 14 – Espectro FT-IR do catalisador Au@SiO ₂ _CO antes e depois de ser calcinado.....	44
Figura 15 – Espectro UV-Vis do catalisador Au@SiO ₂ _CV calcinado.....	46
Figura 16 – Espectro UV-Vis do catalisador Au@SiO ₂ _CO calcinado.....	46
Figura 17 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores Au@SiO ₂ _CO e Au@SiO ₂ _CV.....	47
Figura 18 – Distribuição de tamanho de poro para os catalisadores Au@SiO ₂ _CO e Au@SiO ₂ _CV.....	48
Figura 19 – Imagens MET dos catalisadores Au@SiO ₂ _CV e Au@SiO ₂ _CO.....	49

Figura 20 – Canais observados por MET dos catalisadores sintetizados por Fang.....	50
Figura 21 – Imagem MEV dos catalisadores Au@SiO ₂ _CV e Au@SiO ₂ _CO com ampliação de 50.000 vezes.....	51
Figura 22 – Histograma gerado pela medição de 100 partículas através da imagem de MEV do catalisador Au@SiO ₂ _CV.....	52
Figura 23 – Histograma gerado pela medição de 100 partículas através da imagem de MEV do catalisador Au@SiO ₂ _CO.....	52
Figura 24 – Imagem de MEV do catalisador Au@SiO ₂ _CO.....	53
Figura 25 – Termograma do catalisador Au@SiO ₂ _CO antes de ser calcinado.....	55
Figura 26 – Termograma do catalisador Au@SiO ₂ _CV antes de ser calcinado.....	56
Figura 27 – Histograma de distribuição de tamanho do catalisador Au@SiO ₂ _CO	57
Figura 28 – Histograma de distribuição de tamanho do catalisador Au@SiO ₂ _CV	57
Figura 29 – Difractometria de raios-X do catalisador Au@SiO ₂ _CO.....	59
Figura 30 – Difractometria de raios-X do catalisador Au@SiO ₂ _CV.....	59
Figura 31 – Diversas vistas da estrutura cúbica de face centrada (CFC).....	60
Figura 32 – Variação da conversão de acordo com a temperatura.....	64
Figura 33 – Catalisador após reação.....	65
Figura 34 – Seletividades para a reação de oxidação do glicerol a diferentes temperaturas.....	66
Figura 35 – Variação da conversão em relação à pressão de oxigênio.....	67
Figura 36 – Seletividades para a reação de oxidação do glicerol a diferentes pressões de oxigênio.....	68
Figura 37 – Variação da conversão em relação à quantidade de base.....	68
Figura 38 – Seletividades para a reação de oxidação do glicerol a diferentes quantidades de base presentes na reação.....	69
Figura 39 – Comportamento dos catalisadores com a variação da pressão.....	71

Figura 40 – Comportamento dos catalisadores com a variação da proporção base:glicerol.....	72
Figura 41 – A) Atividade dos catalisadores; B) Seletividade.....	73
Figura 42 – Variação de concentração de glicerol na solução.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial de bioetanol.....	20
Tabela 2 – Lista de reagentes.....	32
Tabela 3 – Equipamentos analíticos empregados nas caracterizações dos catalisadores e das reações de oxidação do glicerol.....	33
Tabela 4 – Parâmetros estruturais dos catalisadores Au@SiO ₂ _CO e Au@SiO ₂ _CV determinados por BET.....	49
Tabela 5 – Análises das imagens de MET dos sistema Au@SiO ₂ _CV e Au@SiO ₂ _CO.....	51
Tabela 6 – Resultados para os catalisadores Au@SiO ₂ _CV e Au@SiO ₂ _CO obtidos pela medida do potencial zeta.....	59
Tabela 7 – Análises por DRX do catalisador Au@SiO ₂ _CV.....	63
Tabela 8 – Análises por DRX do catalisador Au@SiO ₂ _CO.....	64
Tabela 9 – Resultados de ICP.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Au@SiO ₂	Ouro encapsulado em sílica
Au@SiO ₂ _CO	Ouro encapsulado em sílica com canais tipo orientados
Au@SiO ₂ _CV	Ouro encapsulado em sílica com canais tipo verme
AuNPs	Nanopartículas de Ouro
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ETBE	éter etil-terc-butílico
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTBE	éter metil-terc-butílico
NPs	Nanopartículas
rpm	Rotações por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	31
4.1	Considerações iniciais.....	31
4.2	Materiais, reagentes e equipamentos.....	31
4.3	Técnicas de caracterização dos catalisadores e dos produtos da reação de oxidação.....	33
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	33
4.3.2	Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	33
4.3.3	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	33
4.3.4	Difração de Raios-X.....	33
4.3.5	Microscopia Eletrônica.....	34
4.3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.3.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	34
4.3.6	Análises de tamanho de poro e área superficial (BET).....	35
4.3.7	Distribuição e tamanho de partícula por medições do potencial Zeta (Microtrac).....	35
4.3.8	Emissão Óptica com Plasma Induzido Acoplado – ICP–OES.....	36
4.3.9	Experimento padrão para oxidação de glicerol.....	36
4.3.10	Caracterização dos produtos de oxidação do glicerol por CLAE.....	36
4.3.10.1	Preparo da amostra para injeção no CLAE.....	37
4.4	Metodologia de Síntese dos Catalisadores.....	37
4.4.1	Preparação das AuNPs com diâmetro entre 25 e 26 nm.....	37
4.4.2	Preparação do precursor Au@SiO ₂	38
4.4.3	Preparação do Au@SiO ₂ _CO.....	39

4.4.4	Preparação do Au@SiO ₂ _CV.....	40
5	DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	42
5.1	Introdução.....	42
5.2	Caracterização dos catalisadores.....	43
5.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.....	43
5.2.2	Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	45
5.2.3	Análise Textural.....	47
5.2.4	Microscopia Eletrônica de transmissão (MET).....	48
5.2.5	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	51
5.2.6	Termogravimetria (TGA).....	54
5.2.7	Determinação do Tamanho de Partícula por Medidas do Potencial Zeta (Zetatrac).....	56
5.2.8	Difração de raios-X.....	58
5.2.9	Emissão Óptica com Plasma Induzido Acoplado – ICP–OES.....	62
5.3	Testes Catalíticos de Oxidação de Glicerol Empregando os Catalisadores Au@SiO₂_CO e Au@SiO₂_CV.....	63
5.3.1	Testes com o catalisador Au@SiO ₂ _CO.....	63
5.3.2	Testes com o catalisador Au@SiO ₂ _CV.....	70
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	75
6.1	Conclusões.....	75
6.2	Perspectivas.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do petróleo, os seus derivados são as principais fontes de combustível para o setor de transportes, setor estratégico para o desenvolvimento socioeconômico. Porém, o possível esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração e sua origem fóssil representam problemas de ordem econômica e ambiental, respectivamente. Para minimizar tais impactos é que se vem investindo no desenvolvimento de fontes energéticas sustentáveis (ZHOU, 2008).

Neste cenário um biocombustível em destaque é o biodiesel. Este é um combustível limpo e renovável produzido principalmente pela reação de transesterificação entre um óleo, triglicerídeo, e um álcool de cadeia curta. Desta reação resultam ésteres com propriedades físico-químicas muito próximas as do diesel de petróleo (KING, 2007; NYAMANHINDI, 2008).

O principal coproduto da produção do biodiesel é o glicerol, que corresponde a 10% do volume da mistura de produtos reacionais formados. Este possui várias aplicações na indústria. O aumento na produção de biodiesel, e por consequência do glicerol, fez com que o mesmo perdesse valor de mercado. Como agravante o glicerol originado pelo processo atual de produção do biodiesel contém traços de metanol o que inviabiliza seu uso em vários dos usos tradicionais (BOWKER, 2008).

Diante disso, a fim de deixar o processo de produção de biodiesel mais rentável e sustentável, se faz necessária à conversão deste glicerol em produtos com maior interesse e valor de mercado (BOWKER, 2008).

Produtos de oxidação do glicerol possuem imensas aplicações na indústria e alto valor agregado. O melhor caminho para obter estes produtos de oxidação é através de reações promovidas através de catálise, pois as mesmas são ambientalmente corretas por produzem pouco ou nenhum rejeito (ZHOU, 2008).

Assim o desenvolvimento de catalisadores capazes de promover a oxidação seletiva de glicerol é de grande importância, pois o mesmo viabilizará o aumento da produção de biodiesel no mundo.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a possibilidade de aproveitamento da glicerina como matéria-prima para a indústria química, em especial para produtos oriundos da oxidação do glicerol, com a utilização de matérias como catalisadores e otimização de condições de processo.

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores a base de nanopartículas de ouro (AuNPs) encapsuladas com sílica;
- Avaliar a o potencial desses sistemas na conversão do glicerol em produtos de oxidação;
- Realizar testes catalíticos sob diversas condições reacionais tais como, pH, pressão de oxigênio e temperatura, buscando sempre melhorias na seletividade e no rendimento reacional.

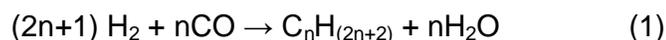
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A sociedade moderna tornou-se dependente das facilidades que o petróleo e seus derivados trouxeram, seja na forma de combustíveis ou de produtos químicos de uso diário, por exemplo, os plásticos e os solventes industriais (MOTA, 2006). Porém este recurso natural não renovável está cada vez mais escasso e seu preço tende a aumentar devido às maiores dificuldades de exploração.

Devido à progressiva ameaça da falta de energia no mundo inteiro, os governos estão investindo no desenvolvimento de novas tecnologias e pesquisas orientadas na procura de fontes alternativas de energia que possam minimizar os efeitos de uma crise energética. A redução do fornecimento energético mundial teria um enorme impacto em todos os setores da economia afetando direta e indiretamente a toda população. Entre estes prejuízos podemos citar o encarecimento dos alimentos e serviços, devido à alta demanda e baixa oferta, a escassez de combustíveis fósseis para o transporte de massa e mercadorias, acarretando no aumento do custo de vida (NYAMANHINDI 2008).

As emissões de gases oriundas da queima de combustíveis fósseis, o aumento da demanda energética dos países emergentes, além do esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração fez com que a implementação e o uso dos combustíveis renováveis fosse incentivado (MOTA, 2009). Com isto, diversos investimentos governamentais foram feitos na procura de novas fontes de energia renováveis.

Uma possibilidade amplamente discutida é o emprego do gás natural e/ou carvão como matriz energética no lugar dos combustíveis fósseis. O carvão e o gás natural podem ser convertidos em gás de síntese (CO e H_2), e através do processo Fischer-Tropsch pode-se obter metano ou hidrocarbonetos de cadeia longa, mostrado na Equação 1 (CHERYL, 1981).



No entanto, carvão e gás natural ainda são recursos de origem fósseis, e a combustão destes gera emissões de CO_2 nocivas ao meio ambiente (LICHT, 2009).

Os biocombustíveis (combustíveis derivados de fontes orgânicas e não fósseis) oferecem inúmeras vantagens quando comparados aos combustíveis fósseis. Eles são renováveis e ambientalmente amigáveis, uma vez que não contêm enxofre e suas emissões de CO₂ são absorvidas pelo próximo ciclo de suas matérias primas (HUBER, 2006).

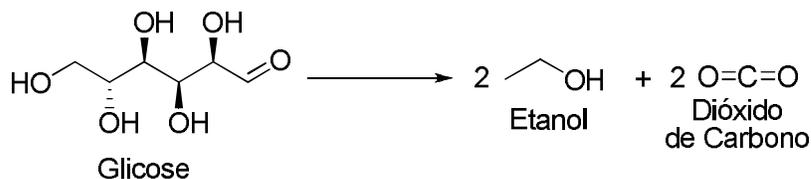
Entre os vários tipos de biocombustíveis que estão sendo estudados está a biomassa. Quando comparada aos combustíveis tradicionais, obtidos do petróleo, a biomassa difere drasticamente no teor de oxigênio, pois na biomassa a relação molar O/C é muito superior a da gasolina e do diesel os quais são basicamente constituídos de hidrocarbonetos (O/C ≈ 0). Este baixo teor de oxigênio obriga uso de aditivos oxigenados (como éter metil-terc-butílico – MTBE (YAO, 2009; SEZER 2008) e éter etil-terc-butílico – ETBE (YAHYAOUI, 2008; LEBEDEVAS 2009)) para melhorar o desempenho dos motores de combustão interna. Este alto teor de oxigênio na biomassa deve ser reduzido ou controlado para que o biocombustível obtido seja compatível com os motores de combustão interna atuais, portanto, o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para a desoxigenação seletiva e/ou parcial da biomassa torna-se necessário (ELLIOTT, 2007; MURATA, 2010; LI, 2010).

O bioetanol é o representante de maior sucesso entre os biocombustíveis. Ele tem sido produzido em escala industrial e utilizado em todo o mundo (HIMMEL, 1997). Obtido a partir da fermentação de amido ou de açúcares, o bioetanol tem como principais matérias-primas a cana-de-açúcar e o milho por apresentarem um elevado teor de glicose e amido, respectivamente. No processo de produção do bioetanol o excesso de oxigênio é eliminado na forma de CO₂.

EUA e Brasil são os líderes na produção do bioetanol, contribuindo com 78% da produção mundial. No Brasil, o bioetanol é produzido a partir da cana-de-açúcar, pelo processo de fermentação da glicose, como ilustrado na Figura 1. Este, por sua vez é utilizado em mistura à gasolina ou diretamente em veículos automotores. Nos EUA, a produção se dá a partir do milho e utiliza-se em automóveis misturado à gasolina. O processo de produção do bioetanol a partir da cana-de-açúcar é muito mais eficiente do que o processo baseado no milho, tanto em termos de custo de produção (22 centavos/litro a partir da cana-de-açúcar vs. 30 centavos/litro a partir do milho (Fuel for friendship, 2007)), como em termos de redução das emissões do

CO₂ (85-95% de redução para a cana-de-açúcar contra 10-20% de redução para o milho) (EGGLESTON, 2010).

Figura 1 – Reação de produção de bioetanol através da glicose.



Fonte: Adaptado de Fuel for friendship, 2007.

A Tabela 3.1 mostra os números da produção mundial de bioetanol em 2010 nela fica claro a importância dos EUA e do Brasil para a produção deste biocombustível (EGGLESTON, 2010).

Tabela 1 – Produção mundial de bioetanol.

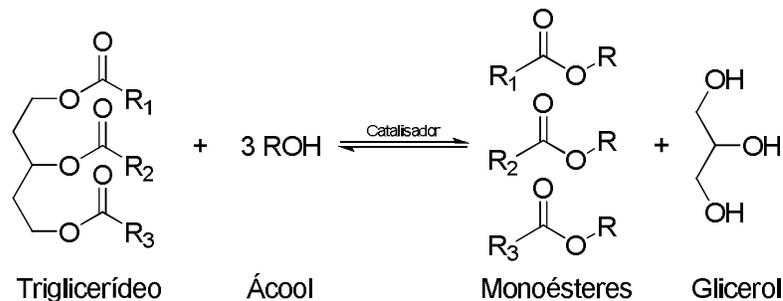
Pais	Milhões de metros cúbicos por ano	Porcentagem da produção mundial
Estados Unidos (milho)	41,072	46,8
Brasil (cana-de-açúcar suco e melaço)	27,165	31,0
China (milho e trigo)	4,450	5,1
Índia (cana-de-açúcar e melaço)	1,725	2,0
França (beterraba)	1,850	2,1
Alemanha (beterraba)	1,040	1,2
Total da produção mundial	87,703	100.0

Fonte: Eggleston, 2010.

O biodiesel, assim como o bioetanol, é considerado um biocombustível de primeira geração. Em destaque atualmente, o biodiesel é constituído por monoésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos ou gorduras vegetais e/ou animais. Geralmente ele é produzido pela reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), reação conhecida como alcoólise. Esta reação gera como coproduto o glicerol Figura 2 (CHOUHAN, 2011). O biodiesel também pode ser obtido por

esterificação de ácidos graxos (LAPUERTA, 2009) ou por craqueamento (MELERO, 2010; KUBIČKA, 2012).

Figura 2 – Reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Chouhan, 2011.

Diversos tipos de sementes são ricas em triglicerídeos e podem ser utilizadas como matéria prima na produção de biodiesel, entre estas sementes podemos citar a soja, o feijão, o girassol e o amendoim. Além das sementes pode-se utilizar fontes de triglicerídeos de baixo valor agregado, por exemplo, o óleo de fritura e a gordura de cozinha reciclada (MA, 1999). O biodiesel pode ser misturado em uma proporção de até 20% com o diesel comum sem que seja necessária nenhuma alteração no motor, isto é possível devido às características físico-químicas do biodiesel serem semelhantes às do diesel comercial, obtido a partir do petróleo. O poder calorífico do biodiesel corresponde a cerca de 80% do diesel convencional. Além de dispensar modificações nos motores, a mistura biodiesel/diesel ainda melhora o funcionamento dos motores a diesel, já que o biodiesel possui propriedades lubrificantes e índice de cetano superiores aos apresentados pelo diesel de petróleo, agregado a isso o biodiesel não apresenta enxofre em sua composição (KARGBO, 2010; JOTHIRAMALINGAM, 2009; RIDLEY, 2012).

No dia 6 de dezembro de 2004, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Como consequência, em 13 de janeiro de 2005 foi decretada a Lei Federal nº 11.097 que define o biodiesel como um novo combustível da matriz energética brasileira, estabelecendo que, a partir de janeiro de 2008 seria obrigatório que todo o diesel vendido no Brasil conte-se de 2% de biodiesel, esta mistura foi denominada B2, e a mistura de 3% de biodiesel ao diesel comum foi denominada de B3. No dia 1 de janeiro de 2010, entrou em vigor a Resolução nº

6/2009 do Conselho Nacional de Política e Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

Estas normas do uso de biodiesel no Brasil incentivaram a produção nacional colocando-o em uma situação de pioneiro na utilização deste biocombustível. Por outro lado, o aumento da produção de biodiesel gera uma quantidade de glicerol que o mercado não está preparado para receber. Com isso, o valor comercial do glicerol foi muito reduzido e se faz necessária a transformação química dele em produtos de maior valor agregado (BEATRIZ, 2011).

O glicerol ou propano-1,2,3-triol é um poliálcool que têm ao menos um grupo hidroxila ligado a um átomo de carbono saturado (BEATRIZ, 2011). A temperatura ambiente o glicerol é um líquido viscoso e de sabor adocicado. O termo glicerina é dado ao produto comercializado, com pureza acima de 95%.

O glicerol possui mais de 2000 diferentes aplicações na indústria farmacêutica e de cosméticos. A demanda mundial deste composto em 2007 foi de cerca de 0,2 milhões de toneladas, e estima-se que o crescimento desta demanda seja modesto (MOTA, 2009; CENTI, 2007), porém, o glicerol resultante do processo de produção de biodiesel contém vestígios de metanol, isso inviabiliza seu uso em alguns setores como o de alimentos.

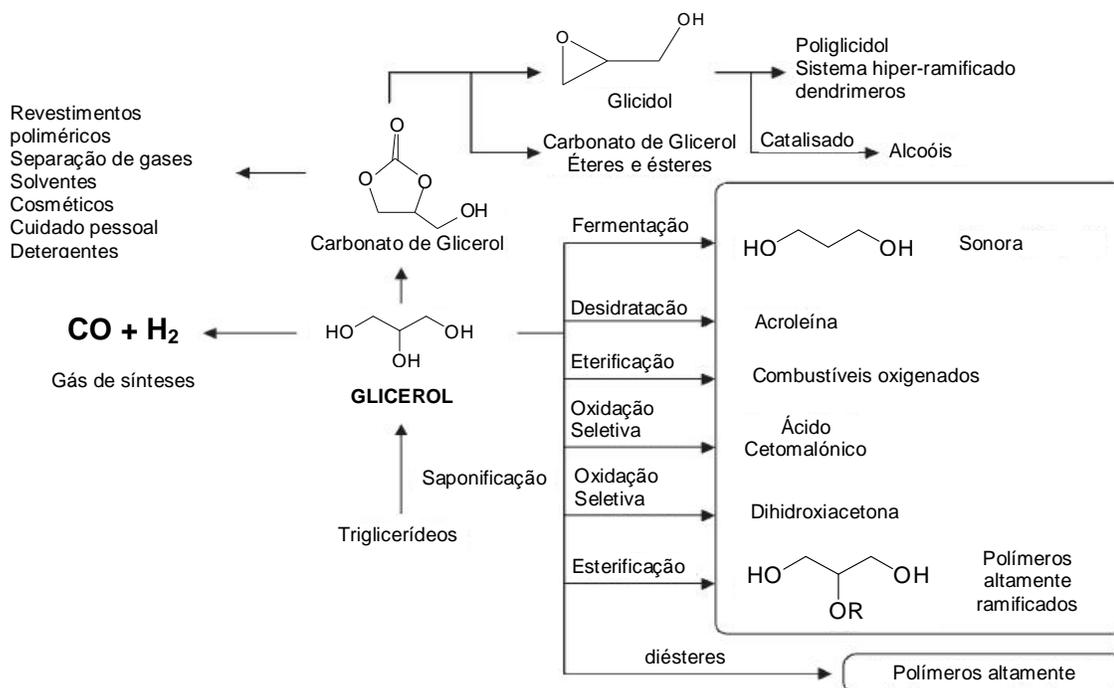
Pelos métodos atuais, para cada 90 m³ de biodiesel produzidos, são produzidos cerca de 10 m³ de glicerol. Com a implantação do B5 no país estima-se que cerca de 250 mil toneladas de glicerol sejam produzidas anualmente. Por este motivo, o glicerol se tornou um problema para este método de produção, já que, o mercado atual não absorve todo este volume. O glicerol não pode ser descartado no meio ambiente, pois é altamente poluente. Sendo assim, para que a produção de biodiesel por este método seja econômica e ambientalmente viável, é preciso dar um uso para o glicerol produzido.

Com a queda no preço, o glicerol se tornou uma matéria-prima barata para as biorefinarias, mas a demanda por parte destas não foi o suficiente para absorver toda a oferta existente. Assim, o aproveitamento do glicerol torna-se assunto de interesse acadêmico e industrial, já que o aumento da produção de biodiesel pode ser inviabilizado pelo grande volume de glicerol sem uso (ZHENG, 2008; JAKKULA, 2004).

O glicerol possui um bom poder calorífico ($\Delta H = -1.499 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sendo maior até que o do bioetanol ($-1.369 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Sob este aspecto a obtenção de energia via queima do glicerol seria uma alternativa interessante, porém fatores como sua alta viscosidade, alto teor de oxigênio e a formação de acroleína (agente cancerígeno) durante a combustão, fazem com que a queima do glicerol em motores de combustão interna seja inviável.

Sendo assim, do ponto de vista socioeconômico, a alternativa mais interessante para o aproveitamento do glicerol é convertê-lo em compostos de maior valor agregado através de processos catalíticos. Esse tem sido foco de várias pesquisas nos últimos anos. Na Figura 3 são ilustrados alguns exemplos de processos catalíticos nos quais o glicerol é convertido em produtos com alto valor agregado (ZHENG, 2008).

Figura 3 – Diferentes vias para converter o glicerol em produtos de valor agregado



Fonte: Adaptado de Zheng, 2008.

Uma das rotas que merece destaque é aquela que envolve a oxidação. Dependendo do tipo de catalisador empregado e das condições reacionais é possível obter diferentes produtos oxigenados derivados do glicerol (ZHENG, 2008; FISCHER, 1941; MALLAT, 2004).

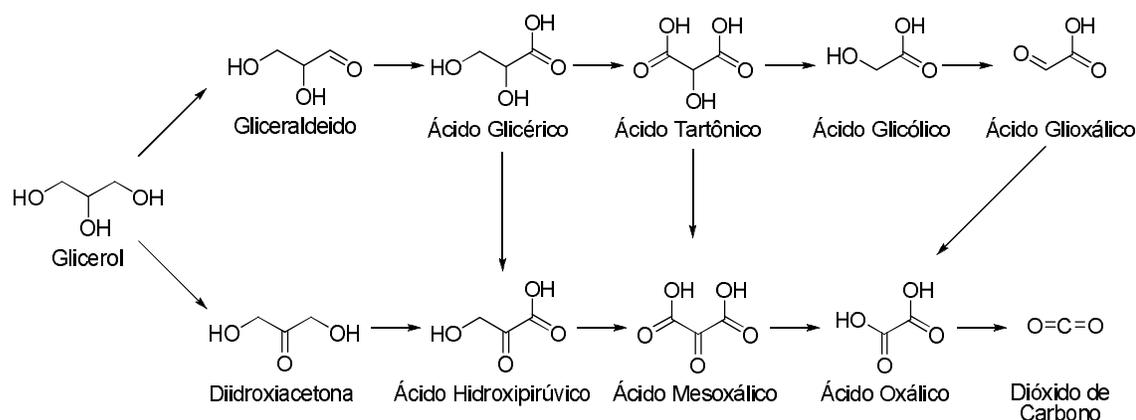
O primeiro a discutir o processo de oxidação foi Lavoisier, que definiu que oxidação era o resultado da combinação de uma substância com o oxigênio. Pode-se associar a oxidação de álcoois à substituição de átomos de H do C α por átomos de O. Porém isto não pode ser dito como regra, pois dependendo da natureza do carbono em que a hidroxila está ligada, produtos com diferentes funções químicas podem ser formados. A principal forma de obter compostos carbonílicos é através da oxidação de álcoois. Em geral, estes compostos carbonílicos são de alto valor agregado e são muito utilizados na indústria farmacêutica e cosmética (HASAN, 2002).

O glicerol quando oxidado dá origem a vários produtos, entre eles pode-se citar a dihidroxiacetona (DHA) e o ácido glicérico, os quais são compostos bastante

utilizados na indústria farmacêutica e cosmética. Atualmente, estes compostos são obtidos industrialmente através de processos de fermentação (HEKMAT, 2007). A nível industrial, o processo de oxidação de glicerol não é utilizado devido à baixa seletividade e rendimento. No entanto, a hipótese de oxidar seletivamente o glicerol usando oxigênio molecular tem atraído grande interesse nos últimos anos (CARRETTIN, 2002).

Como já mencionado, a oxidação do glicerol dá origem a uma grande variedade de compostos devido a possibilidade de ocorrer oxidação individual ou simultânea em seus três grupos hidroxila. Sendo assim, são possíveis várias combinações que permitem a formação produtos oxigenados distintos a partir de uma única oxidação. A Figura 4 apresenta alguns compostos possíveis em uma reação de oxidação do glicerol (HU, 2010).

Figura 4 – Alguns produtos de oxidação do glicerol.



Fonte: Adaptado de HU, 2010.

Como na oxidação da maioria dos compostos, a oxidação do glicerol normalmente é realizada empregando o uso de oxidantes estequiométricos como compostos de Cr (VI). Este tipo de processo gera resíduos de metais pesados que são altamente poluentes. Sendo assim se faz necessário o desenvolvimento de processos catalíticos, que geram pouco ou nenhum rejeito, e a utilização de oxidantes como O₂, H₂O₂ ou até mesmo o ar (SHELDON, 2007).

A oxidação do glicerol pode ocorrer na presença de catalisadores. Estudos vêm mostrando que metais nobres suportados são capazes de catalisar a oxidação

de glicerol com seletividades apreciáveis (KATRYNIOK, 2011). Através de um rigoroso controle das condições reacionais é possível oxidar seletivamente cada grupo hidroxila do glicerol, possibilitando a produção em larga escala de um produto alvo. Por exemplo, a oxidação do glicerol em fase aquosa utilizando catalisadores heterogêneos de Pt em pH ácido (pH = 2-3), teve sua seletividade para dihidroxiacetona aumentada de forma drástica, de 10 para 80%, quando os catalisadores foram dopados com Bi. Este aumento de seletividade foi acompanhado de uma conversão de 80%. Porém, quando a reação foi conduzida em condições básicas (pH = 8) a seletividade diminuiu de forma acentuada (KIMURA, 1993).

Garcia e colaboradores demonstraram que para obter uma alta seletividade para o ácido glicérico, são necessárias condições básicas de reação, e que o uso do carvão como suporte catalítico favorece o desenvolvimento do catalisador independentemente do metal nobre usado (GARCIA, 1995). Tem sido reportado catalisadores de Pt/C que exibem uma seletividade de 55% para o ácido glicérico com uma conversão de 90% do glicerol. Catalisadores de Pd/C mostraram uma maior seletividade em comparação ao catalisador Pt/C de até 77% e com conversões similares. Porém é observado que os catalisadores de Pt e Pd suportados sofrem desativação proporcional a pressão de oxigênio na reação de oxidação, pois os metais acabam sofrendo oxidação e perdem as propriedades catalíticas.

Nos últimos anos foi descoberto que metais, como o ouro, apresentam um grande potencial catalítico quando suas partículas estão em dimensões nanométricas. Na forma de nanopartículas suportadas em diferentes matrizes o ouro torna-se um catalisador muito eficaz na oxidação de monóxido de carbono, além de uma série de reações orgânicas. O ouro apresenta uma grande resistência à oxidação por oxigênio molecular, mesmo em pressões elevadas, isso o torna um excelente material para trabalhos de oxidação utilizando pressão de oxigênio (PORTA, 2004).

Quando se combina paládio e ouro em um sistema catalítico observa-se um aumento considerável da atividade (GLASPELL, 2005; RODRÍGUEZ, 2010). Outro

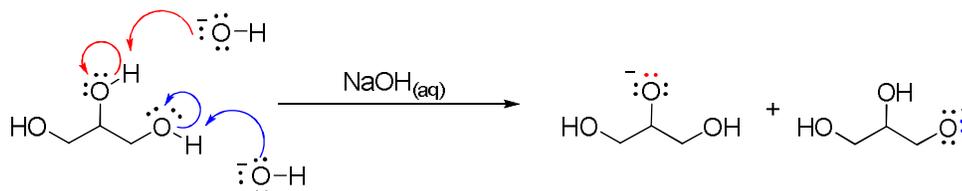
ponto muito importante observado foi que os catalisadores de ouro se mostraram muito mais seletivos, quando comparados aos catalisadores de platina e paládio (DIMITRATOS, 2009).

Estudos mostram que o tamanho da nanopartícula de ouro é muito importante e está intimamente ligada as suas atividades e seletividades. Estudos sobre a oxidação do glicerol em fase aquosa utilizando catalisadores de ouro feitos por Ketchie *et al.*, mostram que quando se é variada o tamanho da nanopartícula de ouro as atividades e seletividades do catalisador apresentam grandes variações, confirmando a ligação entre o tamanho da partícula com suas propriedades catalíticas. Neste trabalho se observou que, na oxidação do glicerol, partículas de ouro com tamanhos acima de 20 nm tendem a ser mais seletivas a ácido glicérico (KETCHIE, 2007).

Nesta linha de pesquisa Hutchings *et al.*, desenvolveram catalisadores baseados em nanopartículas de Au e Au/Pd ancorados em titânia. Estes sistemas se mostraram ativos quando testados na oxidação de álcoois em presença de oxigênio molecular, e livre de solvente. No caso do álcool benzílico, o principal produto oxigenado produzido foi o benzaldeído, mas foi necessária a adição de pequenas quantidades de tolueno (HUTCHINGS, 2010).

Para o sucesso dos experimentos de oxidação do glicerol em fase aquosa com catalisadores de ouro se faz necessário a adição de base a fim de se aumentar o pH, pois o pH alcalino é responsável pela primeira etapa da reação, que trata-se da desprotonação de uma das hidroxilas do glicerol. Este procedimento transforma o glicerol em um ânion, para facilitar a interação do glicerol com o ouro, como ilustrado na Figura 5. Por este motivo oxidação catalítica de glicerol utilizando nanopartículas de ouro é realizada em pH alcalino.

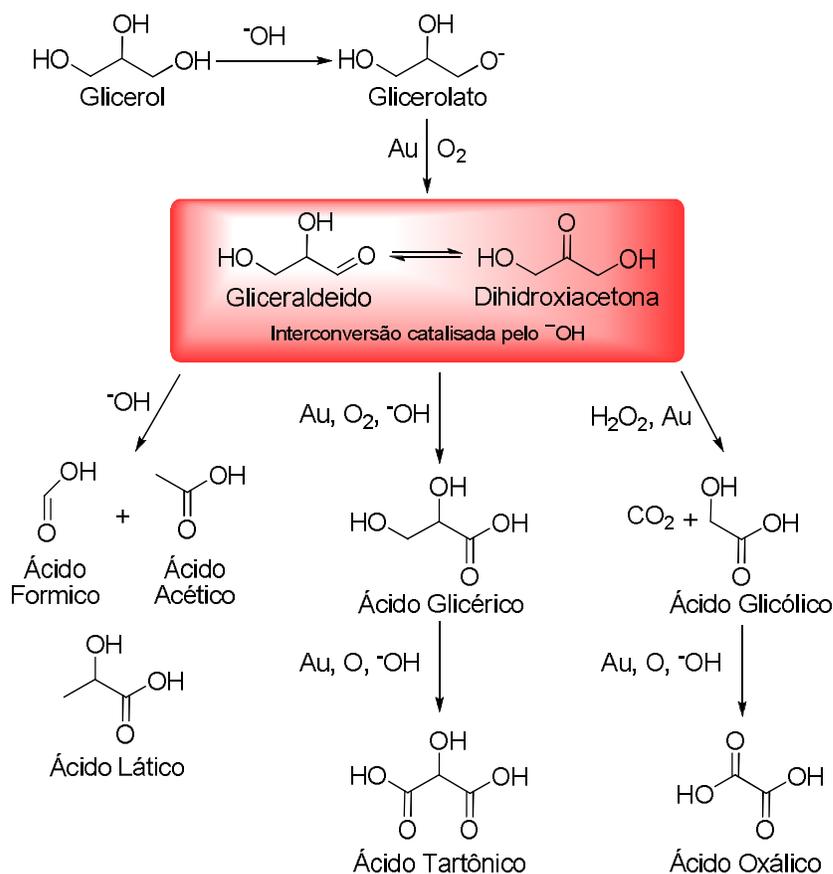
Figura 5 – Desprotonação inicial.



Fonte: Autor, 2013.

A partir dos resultados obtidos para os experimentos de oxidação de glicerol empregando catalisadores de Au ketchie e colaboradores propuseram rota reacional mostrada na Figura 6 (KETCHIE, 2007).

Figura 6 – Possível rota para oxidação de glicerol catalisada por Au.



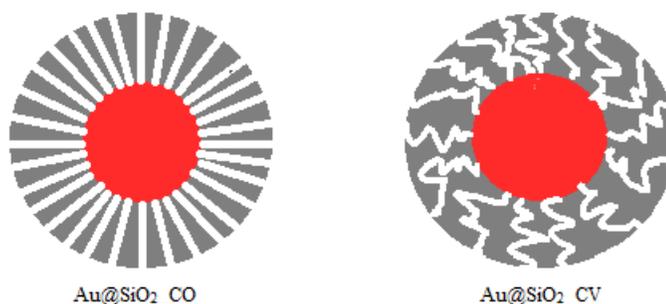
Fonte: Ketchie, 2007

Como é possível observar, a oxidação catalítica do glicerol nos oferece um caminho promissor para a obtenção de compostos intermediários de grande interesse em áreas como a farmacologia, perfumaria, química verde, química fina, entre outros. Estudos mostram que catalisadores baseados em AuNPs apresentam altos rendimentos e sofrem pouca desativação durante as reações de oxidação de álcoois, além de exibir desempenho superior aos observados em sistemas catalíticos baseados em outros metais como o Pt ou Pd. Não entanto, os catalisadores baseados em AuNPs apresentam baixa seletividade (DIMITRATOS, 2009).

Ao estudar a oxidação de glicerol com catalisadores de Au em fase aquosa, Davis *et al.*, confirmaram que durante a reação é formado H_2O_2 *in-situ*, e que este H_2O_2 é o responsável pela quebra da ligação C_1-C_2 da dihidroxiacetona, o qual dá origem ao ácido glicólico e ao monóxido de carbono, como ilustrado na Figura 6. Com base nestas informações, estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de minimizar ou eliminar a formação do H_2O_2 durante o processo, e assim aumentar a seletividade da reação para obter o ácido glicérico (KETCHIE, 2007).

Tendo em vista que catalisadores a base de nanopartículas de ouro apresentam muitas vantagens na reação de oxidação do glicerol decidiu-se pelo seu uso neste trabalho. Um material, a base de nanoesferas de ouro e sílica mesoporosa, descrito por Fang e colaboradores nos chamou a atenção por possuir uma morfologia diferente de catalisadores convencionais. Tal material é composto por uma nanoesfera de ouro encapsulada por sílica mesoporosa com dois tipos de canais que ligam o meio externo ao centro, Figura 7, nos quais se encontram as nanopartículas de ouro (FANG, 2011). Apesar de ter desenvolvido a síntese deste material com características tão singulares, Fang não o destinou a nenhuma aplicação na área de catálise.

Figura 7 – Representação dos canais dos catalisadores $Au@SiO_2$



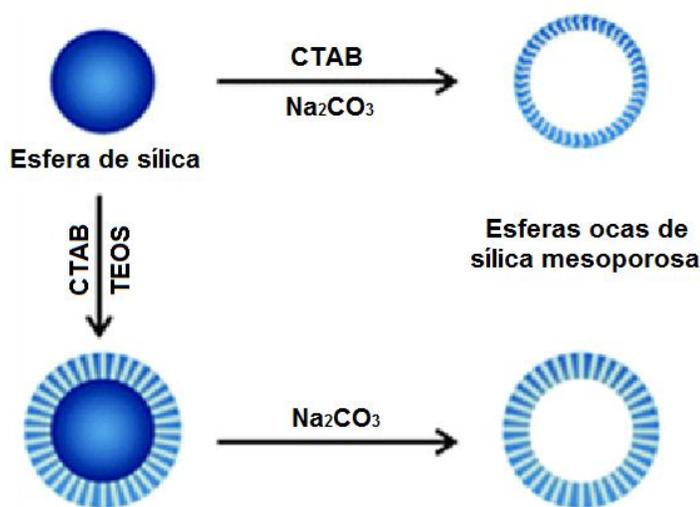
Fonte: Autor, 2013.

Nesse contexto, seguindo a metodologia descrita por Fang e colaboradores, neste trabalho foram preparados dois sistemas catalíticos a base de AuNPs encapsuladas em nanoesferas de sílica mesoporosa ($Au@SiO_2$). Foram realizados estudos das propriedades catalíticas deste material na reação de oxidação do glicerol em fase aquosa.

Os dois materiais descritos, Au@SiO₂, foram sintetizados e caracterizados. Eles são diferenciados pelo tipo de rede de sílica mesoporosa que envolve a AuNP, sendo um catalisador constituído por NP de Au coberto por uma nanoesfera de sílica mesoporosa com canais orientados e o segundo catalisador baseou-se em NP de Au coberta de uma nanoesfera de sílica mesoporosa com canais dispostos aleatoriamente (canais de tipo verme), ambos foram denominados por Fang como (Au@SiO₂_CO) e (Au@SiO₂_CV) respectivamente. Estes materiais foram usados como catalisadores na reação de oxidação do glicerol, avaliando-se o rendimento e a seletividade em função de diversos parâmetros reacionais.

Os canais tipo verme ou tipo orientados são obtidos através de um processo de geração controlada de canais (poros) com o uso de Na₂CO₃. Os canais do tipo verme são obtidos por um processo em uma etapa, onde Na₂CO₃ junto com CTAB promove uma decapagem da nanopartícula Au@SiO₂ formando os canais de verme. Os canais orientados são obtidos em um processo de 2 etapas, onde na primeira etapa o CTAB junto com o TEOS proporciona uma deposição ordenada de sílica, formando os canais orientados e, separadamente, adiciona-se Na₂CO₃ que promove a decapagem da primeira camada de sílica amorfa depositada sobre a nanopartícula de ouro, a Figura 8 ilustra de forma simplificada o procedimento (FANG, 2011).

Figura 8 – Formação dos canais.



Fonte: Adaptado de Fang, 2011.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Considerações iniciais.

As sínteses e caracterizações dos materiais nanoestruturados Au@SiO₂, assim como as reações de oxidação do glicerol foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), com exceção das caracterizações citadas a seguir. As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE, Recife, PE) e as de (ICP-OES) Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

4.2 Materiais, reagentes e equipamentos.

Os reagentes e solventes utilizados no presente trabalho estão listados abaixo, com seus respectivos graus de pureza e procedência, ver Tabela 2.

Tabela 2 – Lista de reagentes e solventes.

Reagentes/Solventes	Pureza	Origem
Ácido acético glacial	99,7%	Sigma-Aldrich
Ácido fórmico	98%	Sigma-Aldrich;
Ácido fosfórico	85% P.A	Vertec
Ácido láctico	Destilado	Sigma-Aldrich
Ácido mesoxálico	99,9%	Sigma-Aldrich
Ácido oxálico	P.A	Sigma-Aldrich
Ácido tartônico	≥97%	Sigma-Aldrich
Ácido tetracloroaurico triidratado HAuCl ₄ .3H ₂ O	99.9%	SIGMA - ALDRICH
Água deionizada		DIRECT – Q3 MILLIPORE
Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), CH ₃ (H ₂ C) ₁₅ N(Br)(CH ₃) ₃	99+%	Acrôs organics
Carbonato de sódio		Merck
Citrato de sódio		Merck
Di-hidroxoacetona	≥97%	Acrôs organics

Etanol	PA	Dinâmica
Gliceraldeído	90%	Sigma-Aldrich
Glicerol C ₃ H ₈ O ₃	≥ 99%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Amônio	PA 28 – 30%	Dinâmica
Hidróxido de Sódio	PA	Dinâmica
Isopropanol	PA	Dinâmica
Polivinilpirrolidona PVP 10 (C ₆ H ₉ NO) _n		Sigma-Aldrich
Tetraetilortossilicato (TEOS), Si(OC ₂ H ₅) ₄	95%	Acrôs organics

Fonte: Autor, 2013.

Os equipamentos utilizados para as análises, os locais onde foram realizadas as caracterizações dos catalisadores e reações com glicerol estão descritos na tabela 3.

Tabela 3: Equipamentos analíticos empregados nas caracterizações dos catalisadores e das reações de oxidação do glicerol.

Análise	Equipamento	Origem
BET	QuantachromeChembet – 300 de fisorção Autosorb – 1C	GCAR/UFAL
CLAE	Cromatógrafo Varian-356-LC Refractive Index Detector	GCAR/UFAL
Distribuição e tamanho de partícula	Potencial Zeta (Microtrac).	GCAR/UFAL
DR-X	Shimadzu modelo XRD-6000	GCAR/UFAL
ICP–OES	ARL modelo 3410	Laboratório de Química e ICP–OES/MS – USP
IV	Espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Varian 660 IR	GCAR/UFAL
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI de 200kV, modelo Morgani 268D	CETENE
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Quanta 200 FEG	CETENE
TGA	Shimadzu TGA-50	GCAR/UFAL
UV	Espectrofotômetro modelo VARIAN Cary 50	GCAR/UFAL

Fonte: Autor, 2013.

4.3 Técnicas de caracterização dos catalisadores e dos produtos da reação de oxidação.

Os catalisadores de ouro, assim como os produtos da oxidação do glicerol, foram caracterizados pelas técnicas mencionadas na Tabela 4.2. Estas técnicas são descritas abaixo.

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), IRPrestige (SHIMADZU, 02239), usando pastilhas de KBr como agente dispersante. Inicialmente foi realizada uma análise do KBr puro, o qual corresponde ao branco ou *Background*, logo após a amostra foi misturada e pastilhada junto ao KBr e analisada. O software utilizado no tratamento dos dados foi o Shimadzu IR Solution 1.50.

4.3.2 Espectroscopia por absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta e visível foram realizadas suspendendo os catalisadores em água deionizada. As análises foram realizadas utilizando cubetas de quartzo. O software utilizado no tratamento dos dados foi o Cary WinUV.

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA/DTA).

A análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de 20 mL/min, numa faixa de temperatura de 25-900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O cadinho empregado foi de alumina. A quantidade de amostra empregada oscilou entre 4 e 8 mg. O software empregado para analisar os dados foi o TA60.

4.3.4 Difração de Raios-X.

Para as análises foram utilizadas aproximadamente 300 mg de amostra. Os espectros de difração de raio-x foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo

XRD-6000 com uma fonte de radiação de Cu K α com voltagem de 30 Kv e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5-90 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com um passo de 0,02 graus.

4.3.5 Microscopias Eletrônicas.

Dois tipos de microscopia eletrônica foram implementadas para a caracterização dos catalisadores, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), estas análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4.3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Microscópio eletrônico de varredura fabricado pela FEI, Quanta 200 FEG:

- Três modos de vácuo (alto vácuo: $< 6e-4$ Pa, baixo vácuo: 10 a 130 Pa e modo ambiental: 10 a 4000 Pa).
- Tensão entre 200V e 30 kV.
- Magnificação entre 20 e 400.000 vezes.
- Detectores: Everhardt-Thornley SED, Low-vacuum SED (LFD), Solid-state BSED.
- Acessórios: espectrômetro de dispersão de energia (EDS), controle de aquecimento da amostra até 1500 °C, controle de resfriamento da amostra de -25 a 100 °C e modo STEM.

As amostras foram espalhadas sobre uma fita especial de carbono, por sua vez, esta fita foi colocada num porta amostras especial, as amostras foram metalizadas com ouro antes de serem analisadas por MEV.

4.3.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

- As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas mediante um microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo MORGAGNI.
- Voltagem de aceleração desde 40 até 100 kV.
- Resolução de ponto de 0,45 nm.

- Resolução de linha de 0.34 nm.
- Magnificação de até 180.000 x.
- Câmera CCD.

As amostras foram preparadas colocando-se uma película da dispersão coloidal aquosa em uma grade de cobre (200 mesh), recoberto com filme de carbono, com no mínimo 24 h de antecedência antes da análise e mantidas no dessecador.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram tratadas com o programa ImageJ para a obtenção de um histograma de tamanho de partículas, com média de 100 contagens.

4.3.6 Análises de tamanho de poro e área superficial (BET).

Os catalisadores foram caracterizados através de isotermas de adsorção-desorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Nova 2200e, Quantachrome Instruments). Antes da análise, os catalisadores foram degaseificados a vácuo a 150 °C durante 2 horas. Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET), as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.7 Distribuição e tamanho de partícula (Microtrac).

O princípio desta técnica analítica é baseado no fato que as partículas em suspensão apresentam acúmulo de carga superficial que origina um potencial elétrico (potencial Zeta). Com medida desta propriedade é possível se obter informações sobre a estabilidade do sistema coloidal e de como as propriedades superficiais são modificadas nos processos e formulações. O aparelho Zetatrac determina o potencial Zeta medindo a resposta de partículas carregadas em um campo elétrico constante, o qual faz que as partículas adquiram uma velocidade constante. As análises foram realizadas com uma suspensão dos catalisadores em água deionizada formadas com a ajuda do ultrassom.

4.3.8 Emissão Óptica com Plasma Induzido Acoplado – ICP–OES.

A técnica analítica conhecida como plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão óptica (ICP–OES), é utilizada para a detecção e quantificação de traços de metais. Ela utiliza o plasma indutivamente acoplado para produzir átomos excitados e íons que emitam radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos de cada elemento (STEFÁNSSON, 2007; MERMET, 2005). A concentração do elemento dentro da amostra é dada devido à intensidade da emissão eletromagnética.

4.3.9 Reações de oxidação do glicerol.

As reações de oxidação do glicerol foram realizadas em um reator Fisher provido de um vaso de vidro com capacidade de 75 mL. Como base foi empregado o NaOH em proporções molares Base:Glicerol de 1:1 até 4:1. Foram utilizadas pressões de oxigênio de 3 a 5 bar e temperaturas reacionais de 60 a 80 °C. A quantidade de Au utilizada por reação foi de 0,001 mmol em um tempo reacional de 6 horas.

Os produtos da oxidação foram analisados por CLAE para estimar a conversão em termos de *frequência de turnover* (TOF) e a distribuição dos produtos em termo de porcentagens molares.

Equação – 1

$$TOF = \frac{\text{mols de produto}}{\text{mols de Au} \times \text{tempo de reação}}$$

Fonte: Autor, 2013.

4.3.10 Caracterização dos produtos de oxidação do glicerol por CLAE.

Os produtos obtidos da oxidação do glicerol foram analisados por CLAE. O método desenvolvido utiliza uma coluna de troca iônica Varian® MetaCarb H Plus com 300 mm de comprimento com diâmetro de 7,8 mm a qual foi mantida a 35°C. Foi utilizado um detector de Índice de Refração 356-LC e o volume de amostra analisado foi de 20 µL. Como eluente ou fase móvel foi utilizada uma solução de

H₃PO₄ 0,01 mol/L com um fluxo constante de 0,2 mL/min o qual foi mantido por 60 min.

Os produtos foram quantificados através de uma curva de calibração externa.

4.3.10.1 Preparo da amostra para injeção no CLAE.

Para realizar a análise das amostras obtidas das reações de oxidação realizadas no laboratório, foi realizada uma diluição.

A concentração inicial de glicerol na reação é de 0,39 mol/L ou 36.000 µg/mL logo a mesma é diluída com ácido fosfórico 0,001 mol/L para a concentração final de 3000 µg/mL. Feita a diluição a amostra é colocada sob agitação para uma total homogeneização e em seguida é filtrada com um filtro de 0,45 µm da Millipore, para evitar entupimento do sistema de CLAE.

4.4 Metodologia de Síntese dos Catalisadores.

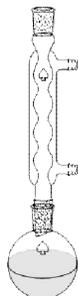
A síntese das AuNP de tamanho homogêneo, assim como o processo de recobri-las com SiO₂ mesoporosa foi realizado seguindo a metodologia reportada por Fang e colaboradores 2011. Dois tipos de catalisadores foram sintetizados, ambos materiais possuem a mesma AuNP central, um dos catalisadores apresenta a AuNP coberta por uma nanoesfera de sílica mesoporosa cujos poros encontram-se orientados em forma reta, denominando-se de Au@SiO₂-CO, já o segundo catalisador possui canais desorganizados ou do tipo de verme, denominando-se Au@SiO₂_CV. Uma representação da microestrutura dos canais de cada catalisador é ilustrada na Figura 7.

4.4.1 Preparação das AuNPs com diâmetro entre 25 e 26 nm

Em um balão de 500 mL de capacidade foram preparados 300 mL de uma solução aquosa de HAuCl₄·3H₂O (1,527 mmol/L) a partir de uma solução estoque padrão de HAuCl₄·3H₂O a 25 mmol/L. Esta solução foi aquecida, mantendo-se uma forte agitação, até atingir a ebulição. Em seguida, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio (3,0 % m/m), neste momento é acoplado ao balão um condensador e a suspensão resultante foi mantida sob refluxo por 30

minutos. Nesta etapa da síntese a solução perde a coloração amarelada do $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e adquire uma coloração roxo-avermelhada característica das AuNPs.

Figura 9 – Sistema de refluxo.



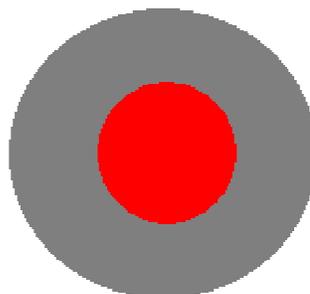
Fonte: Autor, 2013.

Após o refluxo, a suspensão obtida foi esfriada naturalmente até temperatura ambiente sob agitação constante. Em seguida, foram adicionados 2,35 mL de uma solução de polivinilpirrolidona (PVP10) (12,8 g/L), o PVP10 tem como função modificar a superfície das AuNPs afim de facilitar a formação da camada de sílica que deverá recobri-la. Esta suspensão foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente, depois o sólido em suspensão foi coletado por centrifugação e disperso em 20 mL H_2O deionizada.

4.4.2 Preparação do precursor Au@SiO_2 .

A suspensão resultante foi vertida em uma solução de isopropanol (920,0 mL), H_2O (132,0 mL) e hidróxido de amônio (25,6 mL), esta foi mantida sob forte agitação por 5 minutos, após foram acrescentados lentamente 8 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) que é o precursor de sílica. A mistura resultante foi agitada por 6 h a temperatura ambiente. Neste momento a coloração das AuNPs diminuiu um pouco de intensidade, o que é normal, pois nesta etapa se está adicionando sílica a AuNP. Decorrido este tempo, as nanopátículas foram separadas e lavadas com água e álcool mediante centrifugação. Em seguida o sólido resultante foi seco na estufa entre 45-50 °C por 24 h. O material obtido até este momento da síntese, está constituído de AuNPs cobertas com uma camada de sílica sem poros, Au@SiO_2 , tal como é ilustrado na Figura 10.

Figura 10 – Representação do Au@SiO₂.



Au@SiO₂

Fonte: Adaptado de FANG, 2011.

Nesta etapa foram obtidos 2,39 g das Au@SiO₂, os quais foram divididos em duas porções, uma porção destinada para a síntese do Au@SiO₂_CO e a outra reservada para a síntese do Au@SiO₂_CV.

4.4.3 Preparação do Au@SiO₂_CO.

Para preparação do Au@SiO₂_CO dispersou-se 1 g do precursor Au@SiO₂ em 200 mL de água deionizada, para isto foi utilizado o banho ultrassônico. Foi preparada uma solução de 1,50 g de Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), 300 mL de água deionizada, 300 mL de etanol e 5,5 mL de hidróxido de amônio, esta solução foi mantida sob vigorosa agitação por 5 minutos, decorrido este tempo foi adicionada a suspensão do precursor Au@SiO₂ preparada antecipadamente e se manteve a agitação por mais 30 minutos. Logo após foram adicionados 2,5 mL de TEOS (11,2 mmol), a mistura reacional foi mantida sob agitação por 6 horas à temperatura ambiente. Passado este tempo, o sólido em suspensão foi separado por centrifugação (10000 rpm) e lavado com água deionizada (3 x 30 mL) e depois com etanol (2 x 30 mL). O sólido foi seco em uma estufa a 80°C por 24 horas. Nesta etapa da síntese, tem se incorporado o CTAB na esfera de sílica, o que ajudará á dissolução parcial e o reposicionamento da sílica sobre a AuNP.

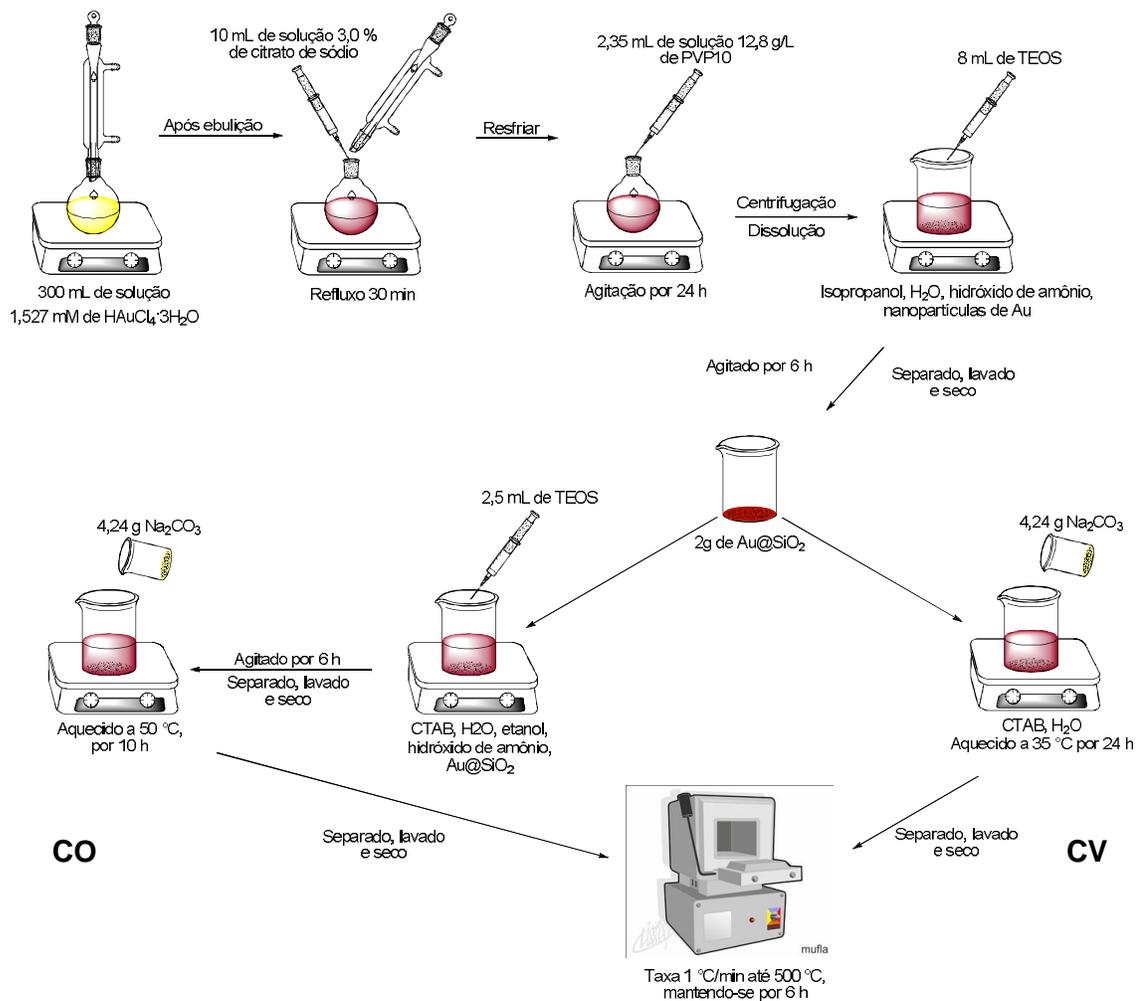
Para obter o Au@SiO₂_CO o Au@SiO₂ dopado com CTAB preparado anteriormente foi disperso em 200 mL de água deionizada, esta suspensão foi aquecidas a 50 °C sob agitação constante, em seguida foram adicionados 4,24 g de Na₂CO₃ e a mistura foi mantida sob agitação a 50°C por 10 horas. O produto foi

isolado por centrifugação, lavado com água deionizada (3 x 30 mL) e depois com etanol (2 x 30 mL). O produto foi seco em uma estufa a 80°C por 24 horas e finalmente o material foi calcinado em uma mufla a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 500°C, mantendo-se nesta temperatura por 6 horas.

4.4.4 Preparação do Au@SiO₂_CV.

Para preparação do Au@SiO₂_CV dispersou-se 1 g do precursor Au@SiO₂ em 200 mL de água deionizada usando, para isto, o banho ultrassônico, a esta suspensão foi adicionada uma solução constituída de 250 mg CTAB e 200 mL de água. A mesma foi deixada sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Logo após foram adicionados 4,24 gramas de Na₂CO₃ á mistura reacional, esta foi aquecida a 35 °C e agitada por 24 horas. O sólido resultante foi isolado por centrifugação, em seguida lavado com água deionizada (3 x 30 mL) e etanol (2 x 30 mL). O sólido foi seco em uma estufa a 80°C por 24 horas e depois calcinado em uma mufla a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 500°C, mantendo-se nesta temperatura por 6 horas. A Figura 11 mostra resumidamente todo o processo de síntese de ambos catalisadores.

Figura 11 – Processo de síntese do catalisador.



Fonte: Autor, 2013.

5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Introdução.

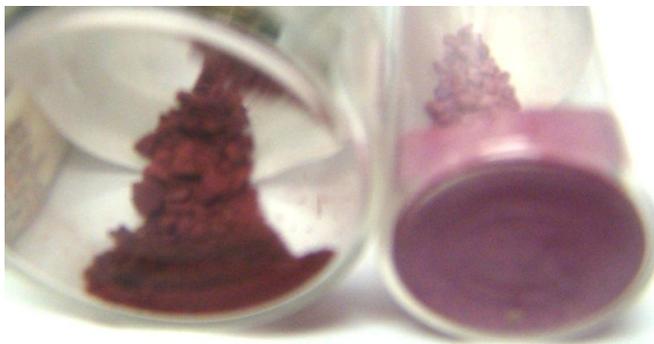
O sucesso no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes está intimamente ligado à utilização e modificações de suportes, tal como a sílica. Por exemplo, sistemas catalíticos baseados em AuNP/SiO₂ normalmente exibem elevada área específica, boa estabilidade térmica e mecânica, não-redutibilidade e apresentam boa atividade em reações de oxidação. Contudo, há uma ampla possibilidade de estudos que podem ser realizados com vistas à obtenção de novos materiais a base de AuNP/SiO₂ ativos na oxidação de álcoois; pois dependendo da complexidade do substrato alcoólico e das condições reacionais, diferentes respostas podem ser obtidas em termos de conversão, rendimento e seletividade de reação (ZHEN, 2011).

Nesse estudo foram avaliados dois sistemas catalíticos a base de AuNPs esféricas encapsuladas por sílica mesoporosa (NP Au@SiO₂), que se diferenciam pelo tipo de estrutura porosa em rede de sílica, sendo um catalisador constituído por uma NP de Au coberta por sílica mesoporosa com canais orientados (Au@SiO₂_CO) e o segundo catalisador baseou-se em uma NP de Au coberta por sílica mesoporosa com canais dispostos aleatoriamente, denominados de canais de tipo verme (Au@SiO₂_CV) (FANG, 2011).

5.2 Caracterização dos catalisadores.

Após calcinação as nanopartículas de Au@SiO₂_CO apresentaram coloração rosa e as nanopartículas Au@SiO₂_CV mostraram coloração vermelha escura (Figura 12).

Figura 12 – Respectivamente, foto do material Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO após calcinação.



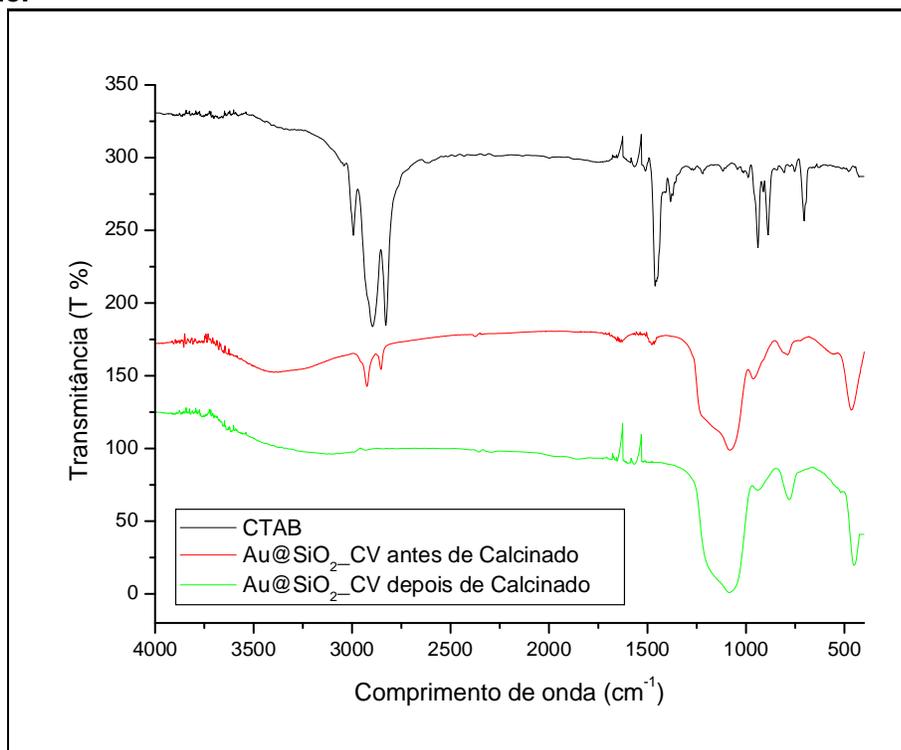
Fonte: Autor, 2013.

Como as AuNPs são praticamente idênticas nos dois materiais, a diferença de coloração dos catalisadores pode estar relacionada ao fato de que o catalisador Au@SiO₂_CO possui maior quantidade de sílica em sua composição que o Au@SiO₂_CV; por esse motivo, acredita-se que ocorra uma atenuação na coloração vermelha das AuNPs.

5.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.

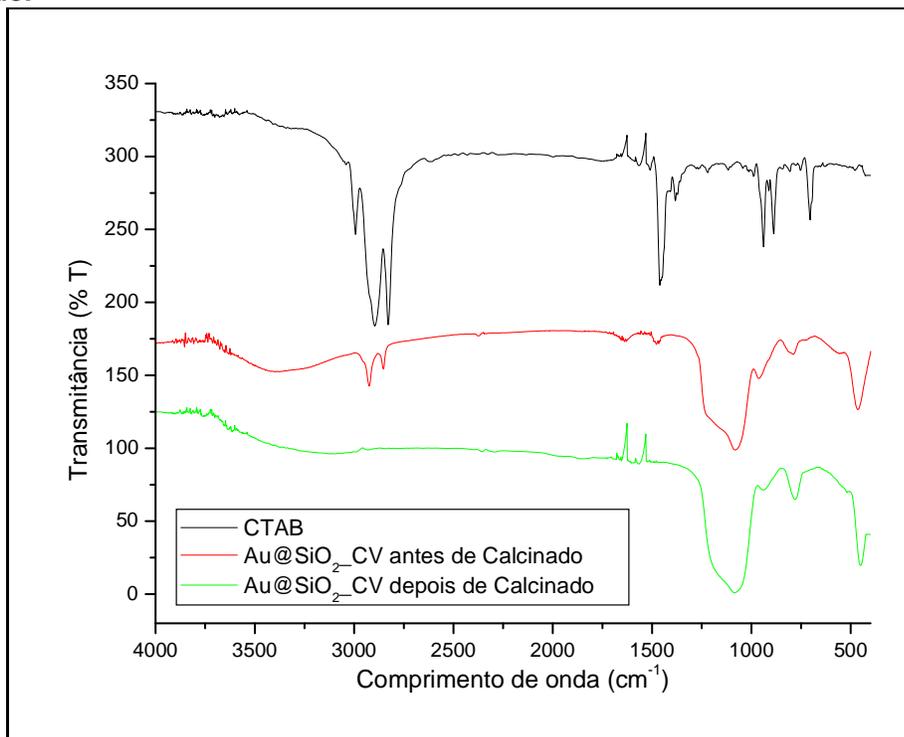
Antes de calcinados os catalisadores possuem matéria orgânica ocluída nos poros do recobrimento de sílica e esta matéria é oriunda do polivinilpirrolidona (PVP) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) utilizados na síntese. Nas Figuras 13 e 14 são apresentados os espectros, obtidos na região do infravermelho médio, dos catalisadores antes e após calcinação. Essa caracterização teve como objetivo verificar se toda a matéria orgânica foi eliminada pelo processo de calcinação.

Figura 13 – Espectro de FT-IR do catalisador Au@SiO₂_CV antes e depois de ser calcinado.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 14 – Espectro de FT-IR do catalisador Au@SiO₂_CO antes e depois de ser calcinado.



Fonte: Autor, 2013.

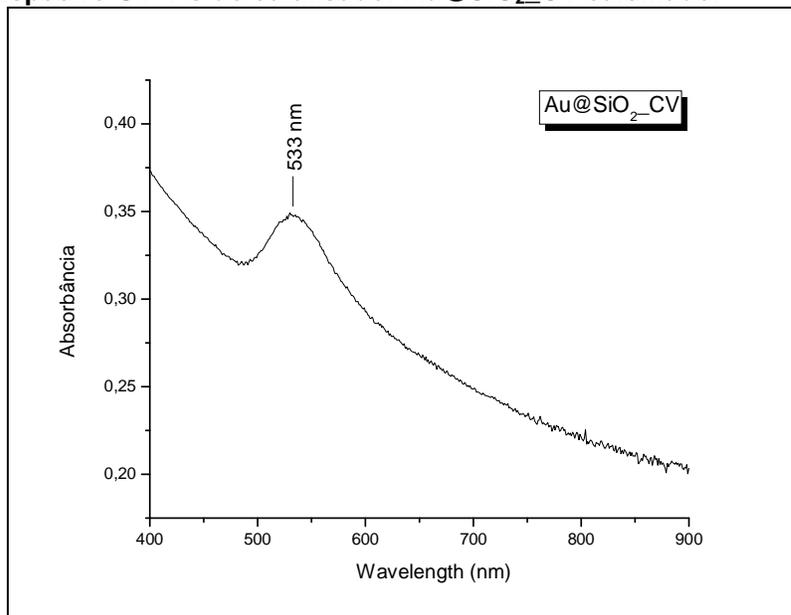
As bandas de absorção com o máximo em 1485, 2850, 2925 cm^{-1} correspondem ao CTAB presente no interior dos poros e cavidades da nanoestrutura de sílica. Após o processo de calcinação essas bandas desaparecem o que prova a eliminação da matéria orgânica. Nos espectros dos catalisadores calcinados pode-se identificar uma série de bandas de absorção que correspondem à presença de sílica que recobre as AuNPs. Sendo assim pode-se associar cada banda de absorção ao grupo químico correspondente: 458 cm^{-1} corresponde a banda de deformação do grupo O-Si-O (δ), 805 cm^{-1} corresponde a banda de deformação do grupo Si-O (δ), 1100 cm^{-1} corresponde a banda de estiramento assimétrico do grupo de Si-O-Si (ν^a).

5.2.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).

As Figuras 15 e 16 apresentam os espectros na região do UV-Vis dos catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO respectivamente, obtidos a partir da análise de soluções aquosas coloidais concentradas de cada um dos catalisadores.

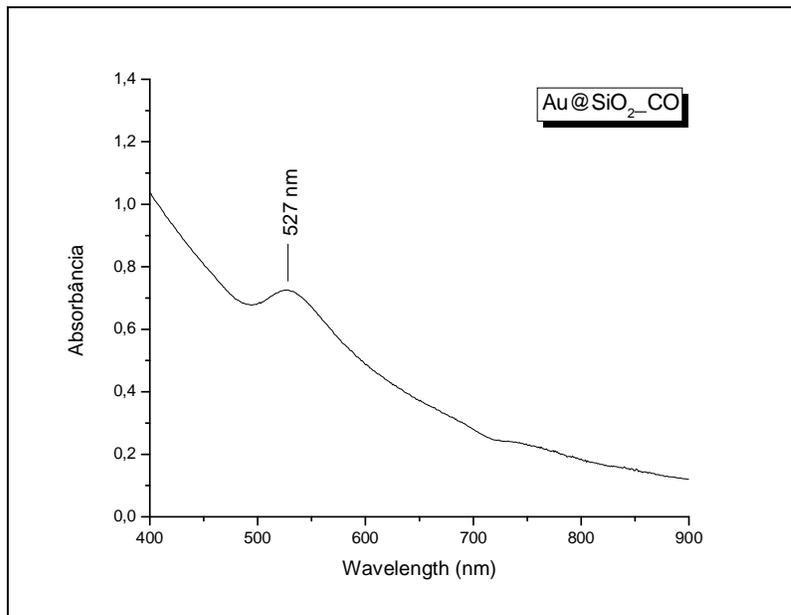
Estes espectros exibem uma banda de absorção localizada em torno de 530 nm (533 e 527 nm para Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO, respectivamente), que corresponde à ressonância plásmon de superfície presentes em AuNPs esféricas com diâmetros de 10 a 30 nm (MELO, 2012).

Figura 15 – Espectro UV-Vis do catalisador Au@SiO₂_CV calcinado.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 16 – Espectro UV-Vis do catalisador Au@SiO₂_CO calcinado.



Fonte: Autor, 2013.

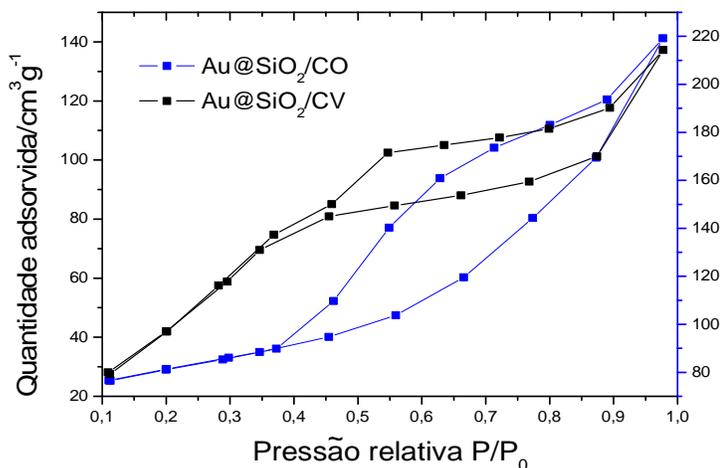
A ausência de outras bandas nos espectros UV-Vis indica que as AuNPs possuem forma esférica.

5.2.3 Análise Textural.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os catalisadores estão apresentadas na Figura 17. A superfície específica BET (S_{BET}), o volume total de poros (V_p) em função do volume total de nitrogênio adsorvido num ponto próximo à pressão de saturação, o tamanho médio de poros (D_p) e a distribuição de poros (PSD) foram determinados pela equação de Kelvin e o modelo de Harkins & Jura para poros cilíndricos.

$$D_p = \frac{4V_p}{S_{BET}}$$

Figura 17 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores $Au@SiO_2_CO$ e $Au@SiO_2_CV$.



Fonte: Autor, 2013.

As isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores $Au@SiO_2_CO$ e $Au@SiO_2_CV$ exibiram histereses típicas para sólidos mesoporosos (isotermas do tipo IV/V), de acordo com a classificação geral da IUPAC (LEOFANTI, 1998).

O $Au@SiO_2_CV$ apresentou uma maior área superficial que o $Au@SiO_2_CO$, isto como consequência do tratamento alcalino realizado ao $Au@SiO_2$ para a formação dos canais de verme.

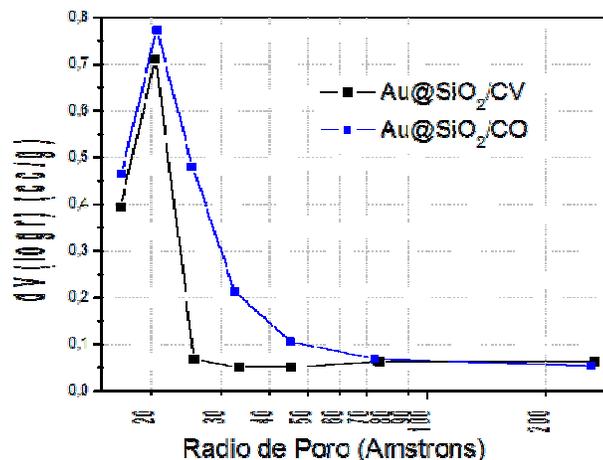
Tabela 4 – Parâmetros estruturais dos catalisadores Au@SiO₂_CO e Au@SiO₂_CV determinados por BET.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
Au@SiO ₂ _CV	386,7	0,17	2,05
Au@SiO ₂ _CO	102,1	0,25	2,06

Fonte: Autor, 2013.

A Figura 18 apresenta a curva de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO respectivamente, onde é possível observar que o Au@SiO₂_CV apresenta uma distribuição mais estreita que a observada para o Au@SiO₂_CO. Isto sugere que os poros presentes em Au@SiO₂_CV são de tamanho mais uniformes e regular que os poros existentes no sistema Au@SiO₂_CO.

Figura 18 – Distribuição de tamanho de poro para os sistemas Au@SiO₂_CO e Au@SiO₂_CV.



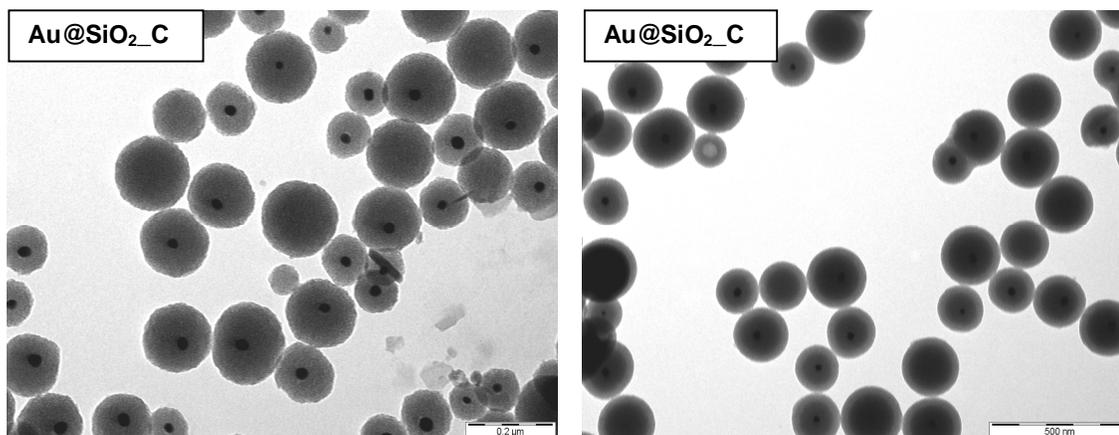
Fonte: Autor, 2013.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET).

Na Figura 19 são apresentadas as imagens dos catalisadores obtidas por MET. Nelas é possível verificar que em ambos os catalisadores a AuNP está localizada no centro da nanoesfera. Também é possível afirmar que as nanopartículas do Au@SiO₂_CO são maiores que as Au@SiO₂_CV. Além disso é observado que as partículas Au@SiO₂_CO apresentam uma menor transparência que as Au@SiO₂_CV, sendo assim podemos concluir que a partícula Au@SiO₂_CO é mais densa, possui mais sílica, que a Au@SiO₂_CV.

Outro fato muito importante observado é a ausência da AuNP no centro de algumas nanopartículas em ambos os catalisadores. Isso torna impossível afirmar, por estequiometria, com precisão a massa de AuNP em uma massa de catalisador.

Figura 19 – Imagens MET dos catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO. Observar que as escalas são diferentes.



Fonte: Autor, 2013.

Nestas análises de MET foram comparadas as dimensões das AuNPs e das esferas de sílica. Para a análise do catalisador Au@SiO₂_CV foram consideradas 30 partículas, e 26 partículas para o catalisador Au@SiO₂_CO. O diâmetro médio das AuNPs no catalisador Au@SiO₂_CV foi de 25 nm, similar ao do catalisador Au@SiO₂_CO que foi de 26 nm. Estes resultados são condizentes com os obtidos por UV-Vis onde foi visto que as nanopartículas de ouro teriam tamanho entre 10 e 30 nm.

Porém, quando se compara os diâmetros médios das esferas de sílica são observadas as diferenças maiores: para o Au@SiO₂_CV o diâmetro médio as esferas de sílica é de 131 nm enquanto o Au@SiO₂_CO apresenta 188 nm. Estas diferenças se justificam pelo fato que o Au@SiO₂_CO passa por mais uma etapa de encapsulamento da nanopartícula com TEOS, que é o precursor de sílica, dando origem a uma partícula maior. Os resultados são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5 – Análises das imagens de MET dos sistema Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO.

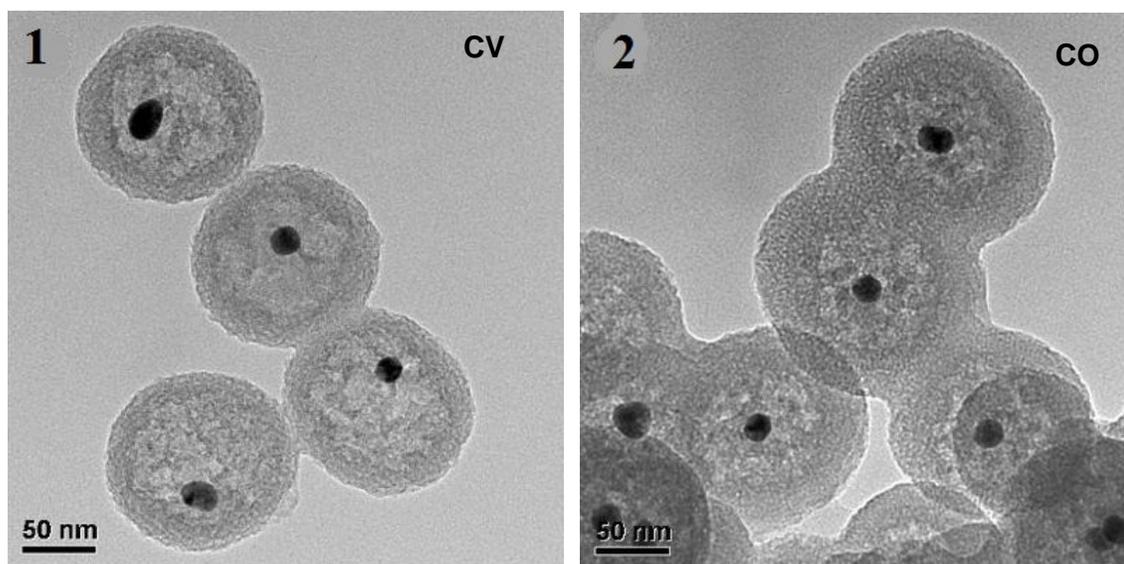
Sistema	N° partículas	Diâmetro da nanopartícula de Au (nm)	Diâmetro da nanoesfera de SiO ₂ (nm)
---------	---------------	--------------------------------------	---

	medidas	Diâmetro médio	Diâmetro maior	Diâmetro menor	Diâmetro médio	Diâmetro o maior	Diâmetro menor
Au@SiO₂_CV	30	25,0	36,0	15,0	131,0	186,0	81,0
Au@SiO₂_CO	26	26,2	31,9	19,5	188,1	224,9	130,1

Fonte: Autor, 2013.

Os canais dos catalisadores sintetizados por nós não conseguiram ser visualizados por MET, pois o porta amostra não suportava o aumento da potência do laser e rasgava. Sendo assim nos amparamos no fato que o material foi sintetizado de forma idêntica a referência original para afirmar que os canais possuem a forma observada e descrita por Fang *et al.* A Figura 20 mostra as imagens de MET obtidas por Fang *et al.* E nelas podem ser observadas as possíveis formas de nossos catalisadores.

Figura 20 – Canais observados por MET dos catalisadores sintetizados por Fang.



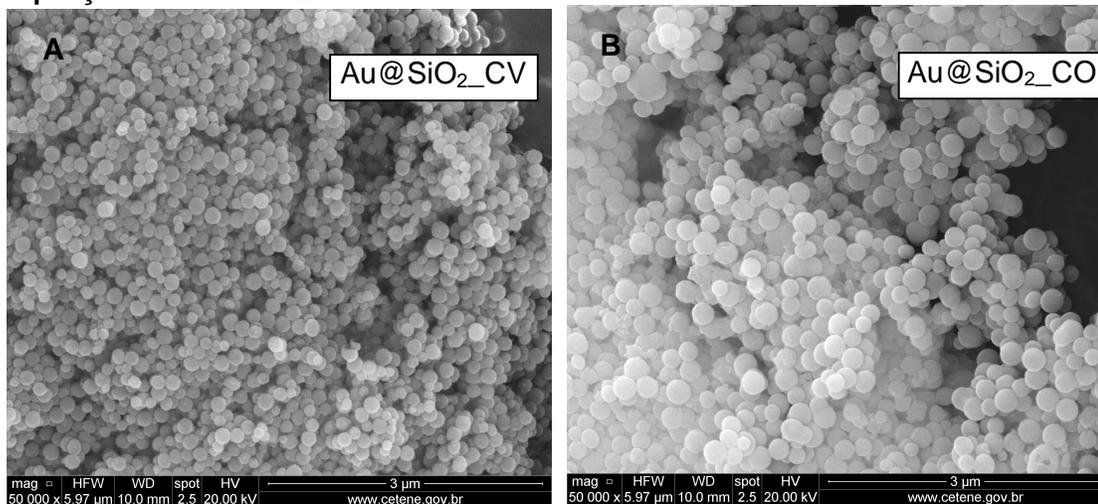
Fonte: Autor, 2013.

Pela observação destas imagens Fang *et al* definem a formação dos canais de verme, Figura 20 – 1, e os canais orientados Figura 20 – 2. Pela análise destas imagens podemos observar que o material Au@SiO₂_CV (imagem 1) apresenta uma total desorganização dos poros diferente do material Au@SiO₂_CO (imagem 2) que mostra tendência organizacional dos poros que fica mais evidente na parte mais externa das partículas.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).

Para as análises de MEV as amostras foram preparadas espalhando-se uma fina camada de pó do catalisador sobre uma fita adesiva condutora de carbono e as imagens obtidas são mostradas na Figura 21.

Figura 21 – Imagem MEV dos catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO com ampliação de 50.000 vezes.



Fonte: Autor, 2013.

As imagens apresentadas na Figura 21 revelam que ambas as amostras são constituídas por nanoesferas lisas. Na Figura 21 B pode-se notar que as esferas do Au@SiO₂_CO são maiores que as observadas na Figura 21 A para o catalisador Au@SiO₂_CV. Tal observação sugere que o Au@SiO₂_CO possui uma camada de sílica mais espessa, pois os dois foram sintetizados a partir das mesmas AuNPs o que anula a hipótese dessas possuírem tamanhos muito distintos .

A (Figura 22 A) apresenta outra imagem de MEV obtida para o catalisador Au@SiO₂_CV, esta foi utilizada para a elaboração de um histograma (Figura 22 B) para a identificação das variações de diâmetro e o diâmetro médio das partículas do catalisador.

Figura 22 – Histograma gerado pela medição de 100 partículas através da imagem de MEV do catalisador Au@SiO₂_CV.

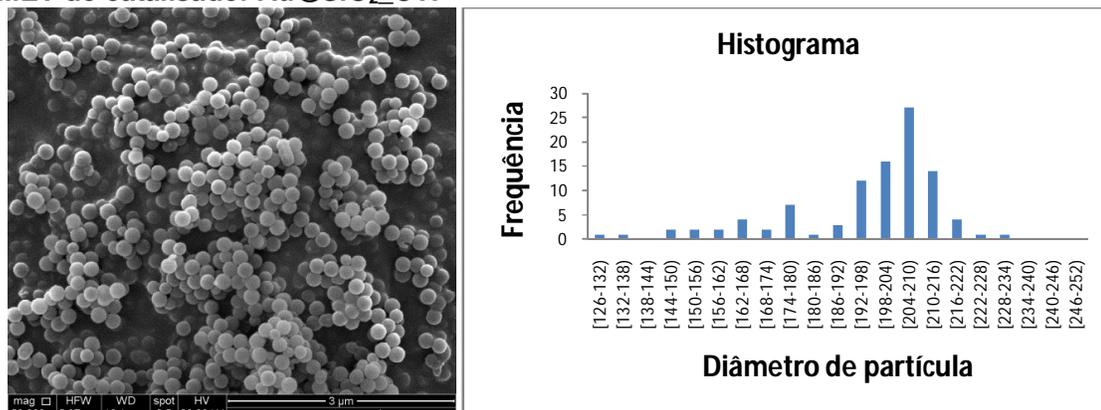


Imagem de MEV.

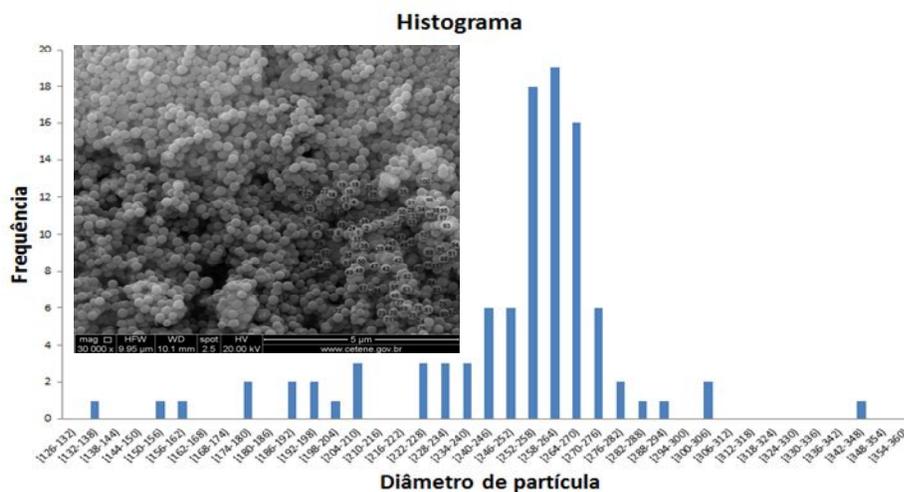
B) Histograma referente à imagem de MEV.

Fonte: Autor, 2013.

A parti do histograma foi possível verificar que existe uma enorme variação no tamanho das partículas. Ele nos mostra que apesar da maioria das partículas estarem com diâmetro entre 192 e 216 nm é vista a presença de partículas com diâmetro de 126 nm a 234 nm (uma variação de quase 2 vezes). O diâmetro médio de partícula calculado foi de 196 nm.

Na Figura 23 é apresentado um histograma e a imagem correspondente ao mesmo a fim de se realizar as medições da variação do tamanho e do tamanho médio de partículas do catalisador Au@SiO₂_CO.

Figura 23 – Histograma gerado pela medição de 100 partículas através da imagem de MEV do catalisador Au@SiO₂_CO.

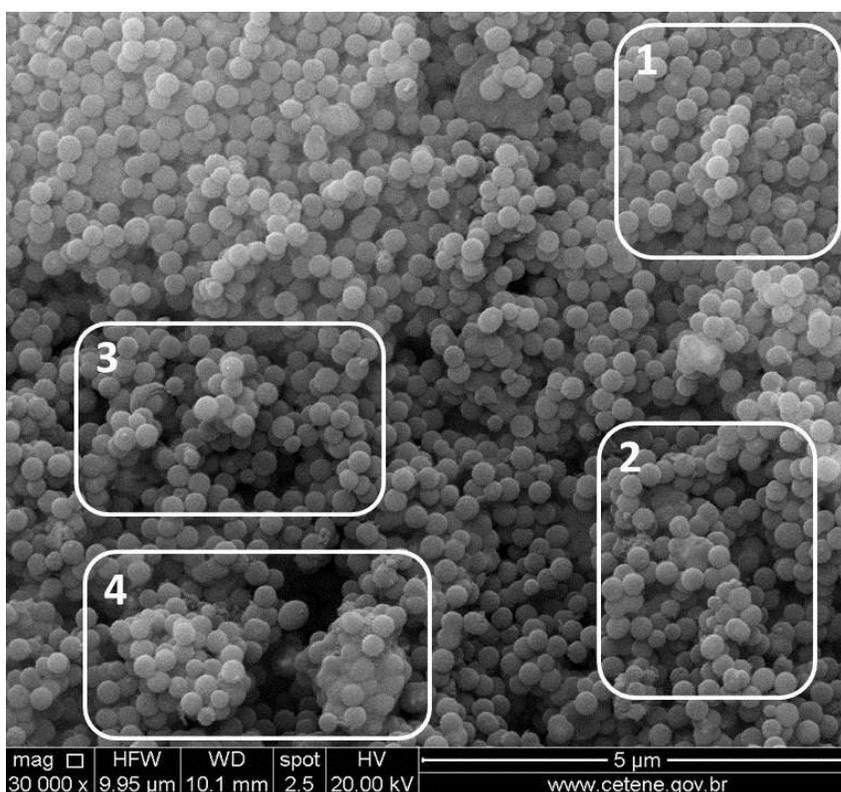


Fonte: Autor, 2013.

Na análise do catalisador Au@SiO₂_CO é possível ver que apesar da maioria das partículas estarem com diâmetro entre 240 e 276 nm existe uma diferença muito grande entre a menor (132 nm) e a maior (348 nm) partícula medida (uma variação de quase 3X). O diâmetro médio de partícula calculado foi de 249 nm.

Como pode ser observado na Figura 23, a área escolhida para fazer a medição parece ser uniforme e mesmo assim apresentou esta enorme diferença com relação aos diâmetros. Pode-se assim inferir que em áreas, como as marcadas na Figura 24, esta diferença seja mais pronunciada.

Figura 24 – Imagem de MEV do catalisador Au@SiO₂_CO.



Fonte: Autor, 2013.

Na imagem de MEV (Figura 24) pode-se observar que na região 1 as partículas apresentam dimensões aparentemente regulares, porém com um olhar mais atento percebesse algumas irregularidades de diâmetro. Já nas regiões 2 e 3 observa-se a presença de algumas aglomerações de partículas e na região 4 observa-se a presença de grandes aglomerações. Isto mostra que dependendo da área que o material for coletado a morfologia do material pode ser bem diferente.

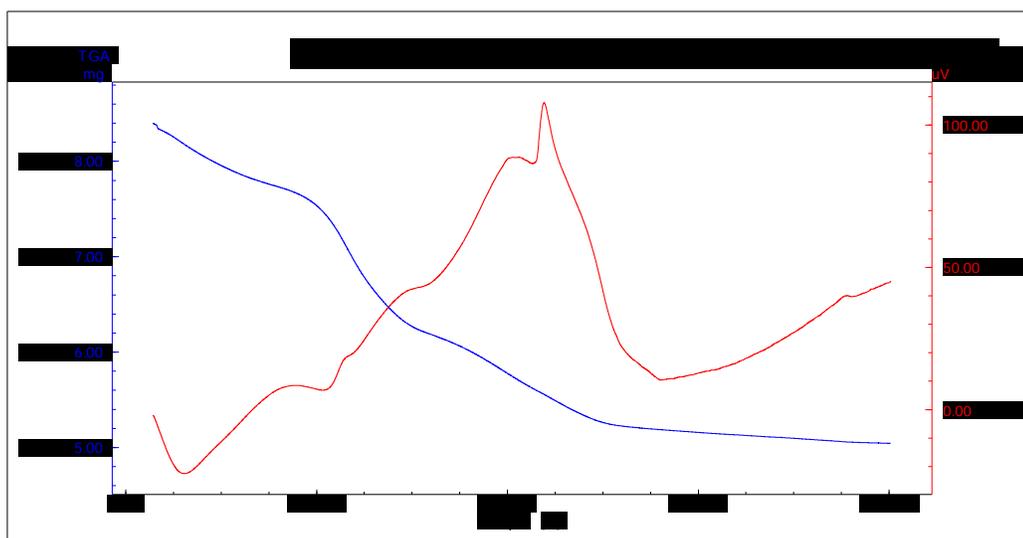
A partir destas análises descritas acima podemos concluir que, para uma mesma massa de catalisador, medida em regiões diferentes, a proporção sílica:ouro pode não ser a mesma. Esta afirmação é feita levando em consideração que cada partícula de catalisador possui uma AuNP em seu interior e estas possuem tamanho bem regular. A isso é adicionado o fato observado nas análises MET que uma parte das NP de catalisador não possuem AuNP, que agrava de forma considerável este problema. E que este efeito é menor no catalisador Au@SiO₂_CV, pois o mesmo apresenta uma variação de diâmetro geral menor.

É observado uma diferença no tamanho de partícula medida por MET (131,1 - 188,1 nm) e por MEV (196,1 - 249,6 nm) para os catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO respectivamente, esse erro é mais uma evidência que a área onde foi realizada a coleta do material é de grande importância para a proporção sílica:ouro, mas devemos considerar que o diâmetro médio mais próximo do real é o obtido por MEV já que o mesmo levou em consideração um número maior de partículas.

5.2.6 Termogravimetria (TGA).

Os sistemas nanoestruturados foram submetidos à análise de TGA, antes de serem calcinados. Os termogramas obtidos mostram algumas perdas de massa e estas podem ser atribuídas à matéria orgânica presente nos poros da sílica originária do processo de síntese. Esta técnica é indicada para comprovar que o processo de calcinação usado nos catalisadores foi efetivo e eliminou toda matéria orgânica contida no mesmo, já que a temperatura empregada neste processo foi de 500 °C.

Figura 25 – Termograma do catalisador Au@SiO₂_CO antes de ser calcinado.



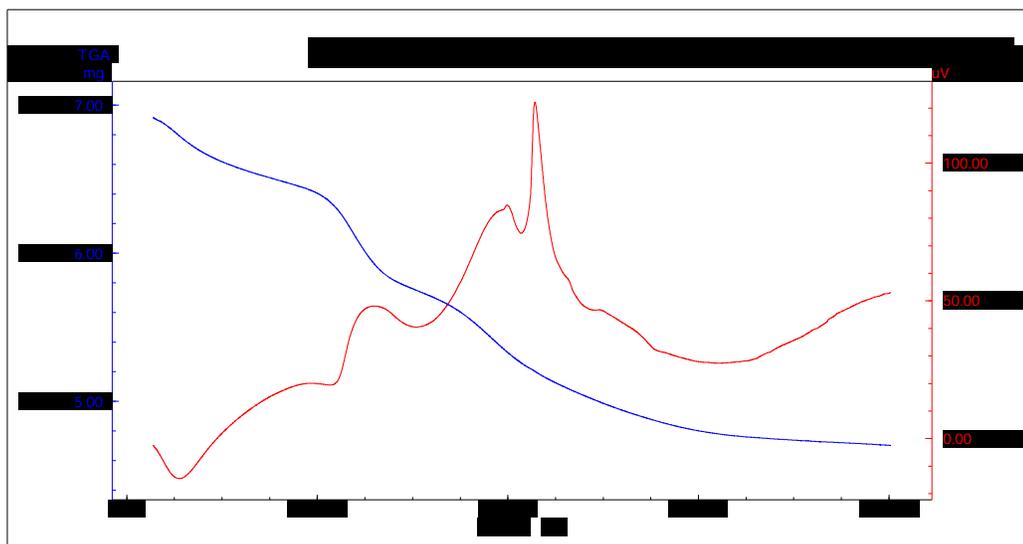
Fonte: Autor, 2013.

O termograma do catalisador Au@SiO₂_CO, representado na Figura 25, mostra as temperaturas que ocorrem perda de massa, isto pode ser relacionado com o que está sendo eliminado do material. A primeira perda de massa ocorre em aproximadamente 100 °C, esta primeira queda na massa corresponde à desidratação do material. A segunda perda de massa ocorre em aproximadamente 250 °C, e pode ser relacionada à decomposição e eliminação do CTAB (Flash Point 244 °C) no interior dos poros da sílica. Entre 300 e 400 °C é observado outra perda de massa correspondente ao citrato de sódio que está sendo decomposto. Ainda pode-se observar que acima de 500 °C não há mais perda de massa o que indica que toda matéria orgânica foi eliminada dos poros do catalisador.

A curva de DTA aponta um fenômeno entre 600 e 800 °C, o qual pode indicar uma mudança da fase cristalina na camada de sílica do catalisador, já que esta alteração na curva de DTA não está acompanhada de perda de massa na curva de TGA. Esta mudança na fase cristalina da sílica já foi observada e descrita anteriormente por Wu *et al.* (WU, 2010). A análise de TGA mostrou uma perda de massa de 38% para o catalisador Au@SiO₂_CO.

A Figura 26 apresenta o termograma obtido para o catalisador Au@SiO₂_CV.

Figura 26 – Termograma do catalisador Au@SiO₂_CV antes de ser calcinado.



Fonte: Autor, 2013.

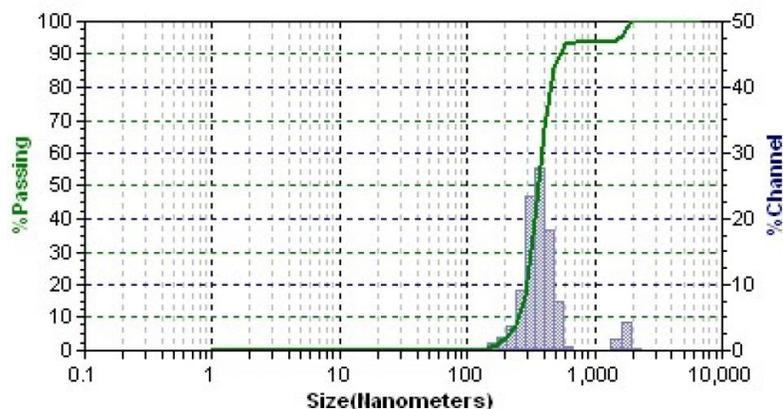
Ao analisar este termograma verifica-se que ele apresenta o mesmo perfil térmico obtido para o catalisador Au@SiO₂_CO e deste modo pode-se aplicar a mesma discussão apresentada ao catalisador anterior. A análise de TGA indicou uma perda de massa para este material de 31%.

Como o esperado o catalisador Au@SiO₂_CO apresentou uma perda de massa maior que o catalisador Au@SiO₂_CV, este fato é atribuído a maior volume dos poros do Au@SiO₂_CO, observados nas análises de BET, que podem abrigar maior quantidade de matéria orgânica durante a síntese.

5.2.7 Determinação do Tamanho de Partícula (Zetatrac).

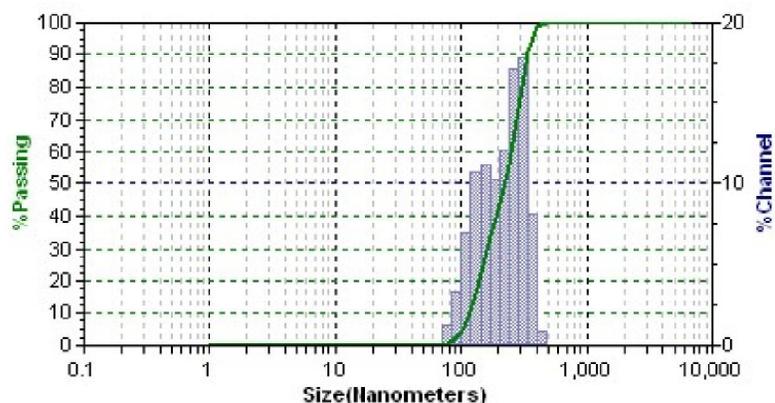
As Figuras 27 e 28 apresentam os histogramas de tamanho de partículas dos catalisadores. A distribuição do tamanho de partícula foi estreita, indicando que as dimensões (diâmetros) das nanoesferas apresentam pouca dispersão. Na Figura 5.16 nota-se uma pequena região afastada, esta representa aglomerados de partículas.

Figura 27 – Histograma de distribuição de tamanho do catalisador Au@SiO₂_CO



Fonte: Autor, 2013.

Figura 28 – Histograma de distribuição de tamanho do catalisador Au@SiO₂_CV



Fonte: Autor, 2013.

As medidas do potencial zeta fornecem uma série de informações associadas às características das nanoesferas Au@SiO₂ e na tabela 5.3 são apresentados os resultados destas caracterizações.

A partir desses resultados é possível inferir que o catalisador Au@SiO₂_CO apresentou diâmetros de partícula maiores que o catalisador Au@SiO₂_CV, considerando os diâmetros de partícula calculados a partir de diversos critérios (volumétrico, numérico e pelas áreas). Tais observações confirmam o que foi observado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

Tabela 6 – Resultados para os catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO obtidos pelo microtec.

Material	Diâmetro de Partícula Volumétrico (M _V) (nm)	Diâmetro de Partícula Numérico (M _N) (nm)	Diâmetro de Partícula das Áreas (M _A) (nm)	Área Superficial Calculada (m ² /cm ³)
Au@SiO₂_CV	225,7	136,7	191,4	31,34
Au@SiO₂_CO	448,0	274,5	356,0	16,86

Fonte: Autor, 2013.

Os dados destas análises não são totalmente verídicos, pois para serem confiáveis é necessário que o material analisado forme uma solução seja estável, o que não aconteceu, nossas amostras precipitavam facilmente. Os dados apresentados aqui são os melhores resultados de um conjunto de análises. Sendo assim devemos apenas observar tendências de valores.

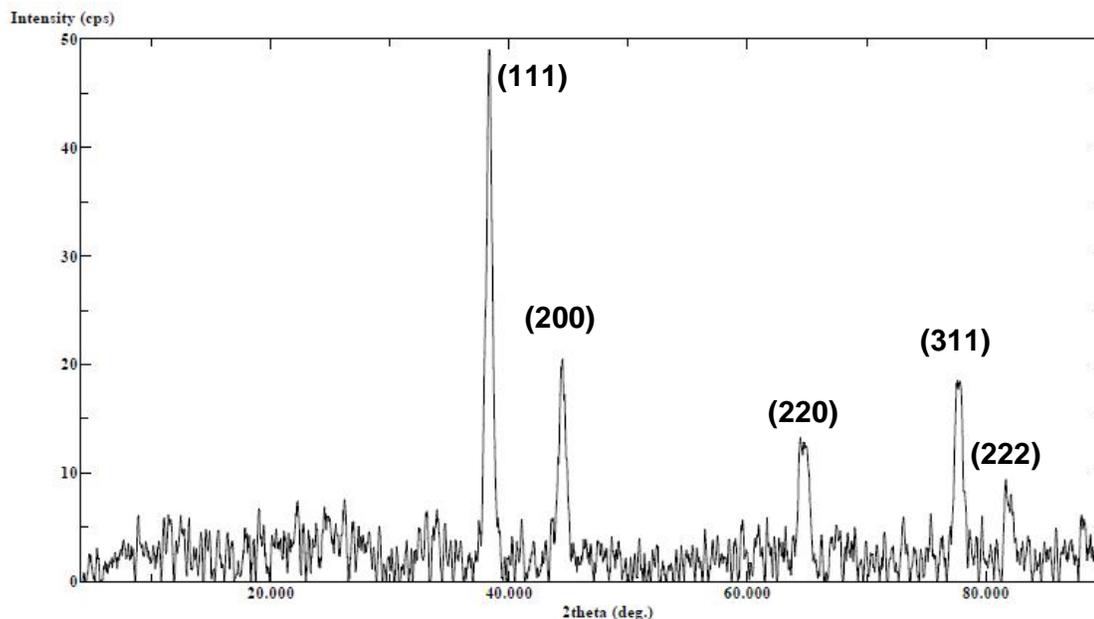
Neles é possível verificar que o catalisador Au@SiO₂_CO tem diâmetro de partícula maior (como foi concluído nas análises de MET e MEV), área superficial e diâmetro de poro menor que o Au@SiO₂_CV. A área superficial quase duas vezes maior do Au@SiO₂_CV é explicada devido ao tratamento alcalino realizado durante a síntese, o qual dissolveu parcialmente a camada de sílica permitindo a formação de uma maior quantidade de canais internos aleatórios, por consequência tornando sua área superficial maior.

5.2.8 Difração de raios-X.

Para estas análises os catalisadores Au@SiO₂_CV e Au@SiO₂_CO foram finamente macerados e peneirados. O padrão de difração dos mesmos é apresentado nas Figuras 29 e 30.

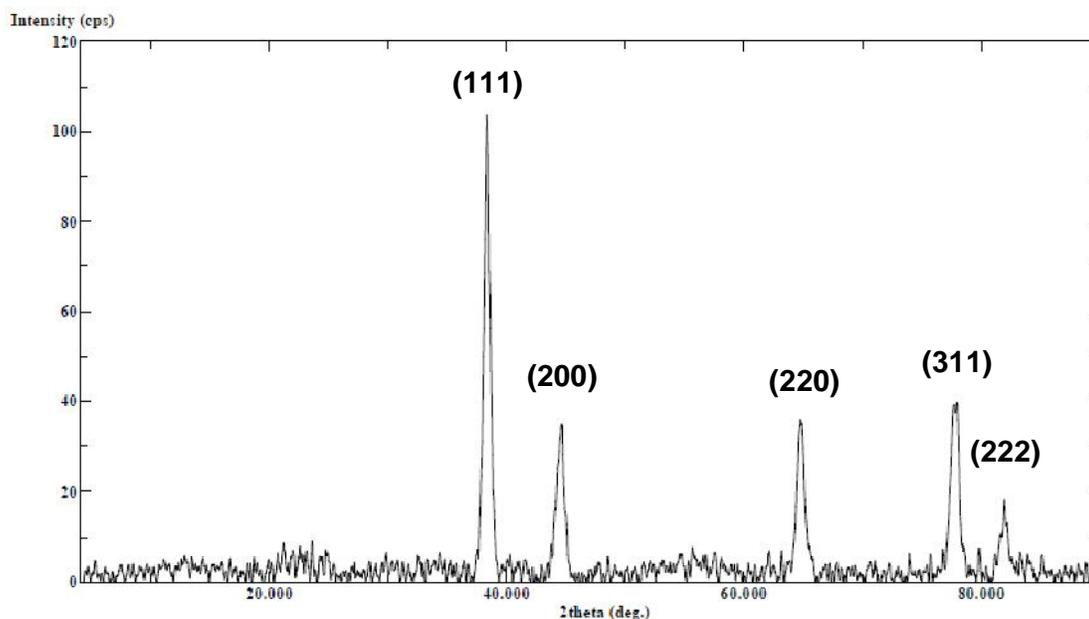
O difratograma do catalisador Au@SiO₂_CO (Figura 29) apresentou cinco picos estreitos com intensidades relativas menores que os cinco picos mostrados no difratograma do catalisador Au@SiO₂_CV (Figura 30) e isso sugere que o catalisador Au@SiO₂_CO possui menos quantidade de ouro na mesma massa de amostra que o Au@SiO₂_CV, isto é confirmado nas análises anteriores de MET.

Figura 29 – Difratometria de raios-X do catalisador Au@SiO₂_CO.



Fonte: Autor, 2013.

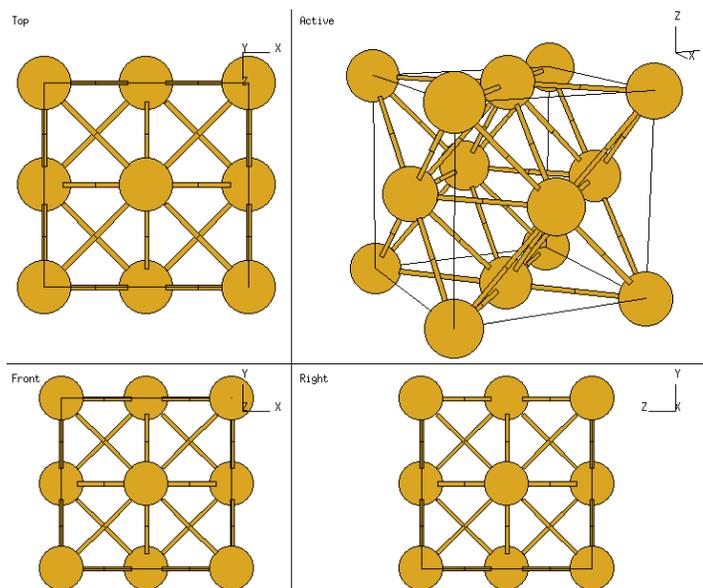
Figura 30 – Difratometria de raios-X do catalisador Au@SiO₂_CV.



Fonte: Autor, 2013.

Ambos os catalisadores exibem cinco picos finos de difração característicos de nanocristais com um arranjo cúbico de face centrada, Figura 31 (WANG, 2007).

Figura 31 – Diversas vistas da estrutura cúbica de face centrada (CFC).



Fonte: Autor, 2013.

A partir dos resultados obtidos das difrações de raios-X e utilizando a equação de Debye-Scherrer (equação 1) (ZHANG, 2010) foi estimado o tamanho médio das AuNPs.

Equação 5.2

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

Fonte: Autor, 2013.

Na equação 5.2, B é a longitude ou diâmetro dos nanocristais expressada em Angstroms (Å), L é a amplitude completa da meia altura do pico mais intenso e característico da fase cristalina do material ou FWHM medida para cada pico no difratograma e expressada em radianos (rad), λ é o comprimento de onda do difratômetro, radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 2θ é o ângulo medido para o pico analisado, a constante K usada foi de 0,90 a qual é adequada para análises de nanocristais esféricos.

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os resultados das análises dos difratogramas dos catalisadores. São mostrados os parâmetros cristalográficos

medidos para cada plano observado no difratograma, os ângulos de difração e a amplitude são levados a unidades de radianos para poderem ser usados na equação de Debye-Scherrer.

Tabela 7 – Análises por DRX do catalisador Au@SiO₂_CV.

Parâmetro	Planos cristalográficos				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
I/I₀	100	34	34	39	18
2θ (°)	38,35	44,65	64,85	78,00	81,95
θ (°)	19,17	22,32	32,42	39,00	40,97
θ (rad)	0,33458	0,38956	0,56584	0,68068	0,71506
L (°)	0,235	0,471	0,588	0,294	0,176
L (rad)	0,00410	0,00822	0,01026	0,00513	0,00307
B (Å)	358,3	182,5	160,2	348,1	598,6

Fonte: Autor, 2013.

Foi estimada a média dentre os valores dos diâmetros calculados a partir de cada pico do difratograma, assim para os nanocristais do catalisador Au@SiO₂_CV foi obtido um diâmetro médio de 22 nm e os nanocristais do catalisador Au@SiO₂_CO apresentarem um diâmetro médio de 25 nm. Estes diâmetros das AuNPs estão próximos dos medidos via MET que foram 25 e 26 nm, respectivamente.

Tabela 8 – Análises por DRX do catalisador Au@SiO₂_CO.

Parâmetro	Planos cristalográficos				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
I/I₀	100	42	25	18	9
2θ (°)	38,35	44,50	64,35	77,95	81,70
θ (°)	19,17	22,25	32,17	38,97	40,85
θ (rad)	0,33458	0,38833	0,56147	0,68015	0,71297
L (°)	0,294	0,472	0,529	0,294	0,235
L (rad)	0,00513	0,00206	0,00410	0,00513	0,00410
B (Å)	286,4	727,8	399,8	347,9	447,4

Fonte: Autor, 2013.

5.2.9 Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP–OES.

As análises de ICP–OES foram utilizadas para determinar a quantidade de Au em massa existente nos catalisadores. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para AuSiO₂_CV e AuSiO₂_CO.

Tabela 9 – Resultados de ICP.

Catalizador	Elemento	Resultado 1 (%)	Resultado 2 (%)	Média
Au@SiO₂_CV	Au	6,34	6,73	6,54
Au@SiO₂_CO	Au	2,77	2,85	2,81

Fonte: Autor, 2013.

As análises de ICP confirmaram que o catalisador AuSiO₂_CV possui maior quantidade de ouro que o AuSiO₂_CO. Isto é representado pela percentagem em massa, onde AuSiO₂_CV possui 6,54% de ouro enquanto AuSiO₂_CO possui apenas 2,81%. Confirmando os resultados mostrados nas imagens de MET e nos difratogramas de raios-X.

5.3 Testes Catalíticos de Oxidação de Glicerol Empregando os Catalisadores Au@SiO₂_CO e Au@SiO₂_CV.

Os catalisadores Au@SiO₂_CO e Au@SiO₂_CV foram testados em diversas condições reacionais, com o objetivo de avaliar seu comportamento em reações de oxidação do glicerol.

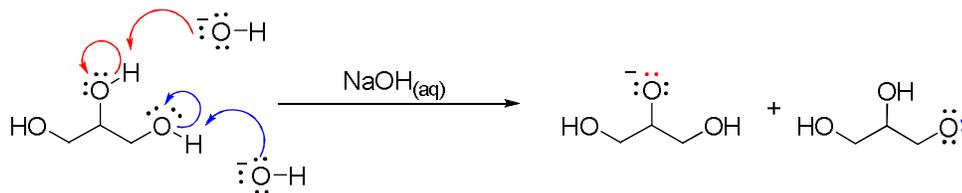
5.3.1 Testes com o catalisador Au@SiO₂_CO.

Inicialmente, com base em relatos da literatura (VILLA, 2009 ; VILLA, 2007), foi pensado nas condições em que o catalisador poderia ser ativo na reação de oxidação do glicerol. Foi visto que para o catalisador ser ativo era preciso trabalhar com soluções aquosas diluídas de glicerol. Em seguida foram definidas as variações das condições reacionais a serem testadas. Proporção base:glicerol de 1:1 a 4:1, temperatura de 60 a 80 °C e pressão de oxigênio de 4 a 6 bar.

Para os primeiros testes catalíticos, variação de temperatura, não existiam informações sobre o comportamento do catalisador, mas era sabido que o uso da base era importante para se obter boas conversões. Sendo assim foi definido o uso da maior proporção base:glicerol (4:1) e a pressão de oxigênio mais branda a ser testada (4 bar). Para os ensaios foi empregado 7 mg de catalisador (0,001 mmol de Au), 10 mL de solução aquosa de glicerol com concentração de 35.000 ppm e adição de 626 mg de NaOH (solução a 140.000 ppm), o que representa quatro vezes a concentração do glicerol, em 6 horas de reação.

A escolha da basicidade do meio reacional como a máxima a ser testada se deu devido ao fato que a base é responsável por uma desprotonação inicial do glicerol, que facilita a reação de oxidação, segundo reação da Figura 5 (BESSON, 2000).

Figura 5 – Reação de desprotonação inicial do glicerol.

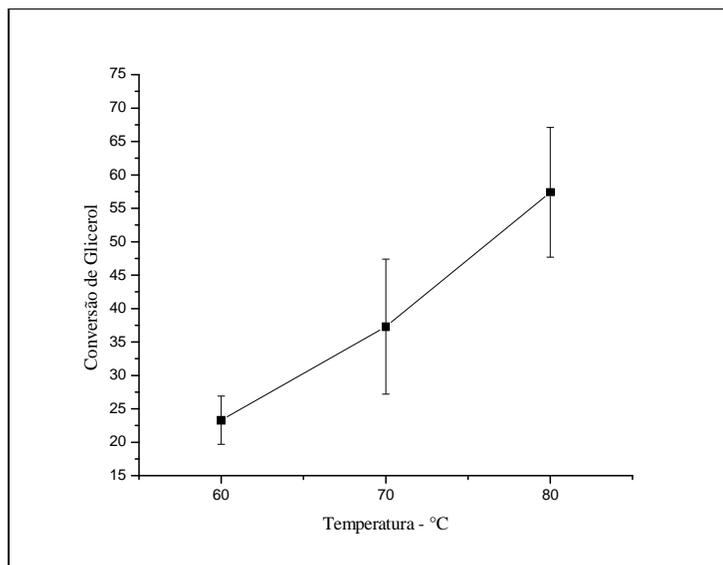


Fonte: Adaptado de Besson, 2000.

Porém a concentração de base no meio reacional pode ser um problema para o sistema catalítico, pois o mesmo usa sílica como suporte que é corroída em pH alcalino.

A Figura 32 mostra os resultados obtidos pelos testes de variação de temperatura relacionando-se diretamente com a conversão de glicerol. As barras de erro do gráfico se referem a erros experimentais.

Figura 32 – Variação da conversão de acordo com a temperatura.



Fonte: Autor, 2013.

No gráfico observa-se um aumento claro na conversão do glicerol com o aumento da temperatura, onde os melhores resultados de conversão foram obtidos a 80 °C, demonstrando claramente um efeito positivo da temperatura sobre a atividade catalítica.

Porém, este experimento mostrou que o sistema é muito sensível ao pH, pois ao fim de todos os testes o catalisador desapareceu totalmente do meio. Depois que a mistura reacional foi resfriada e deixada em repouso pôde ser observado um sólido fino e escuro sobrenadante na solução, Figura 33.

Figura 33 – Catalisador após reação.



Fonte: Autor, 2013.

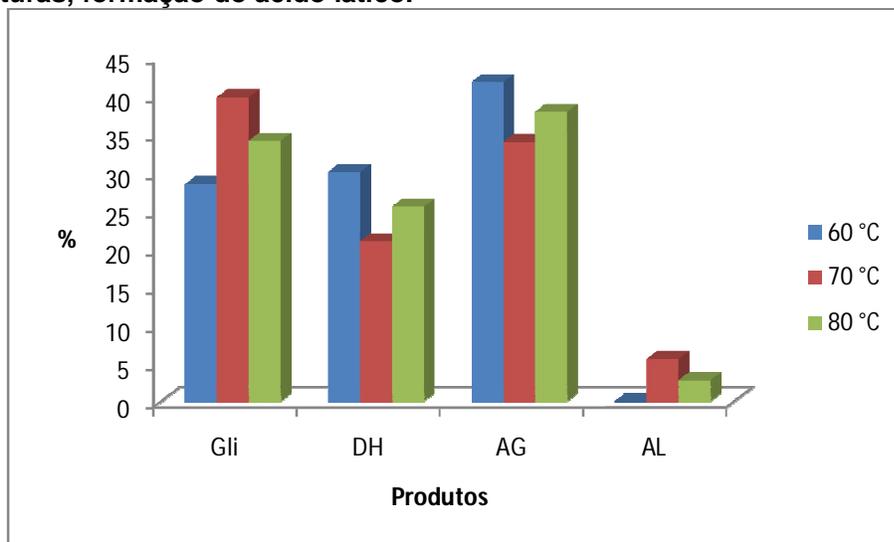
Como pode ser visto na Figura 33 após a reação o catalisador perde todas as suas características iniciais, conseqüentemente perde sua capacidade catalítica. Não é possível observar nenhum traço das AuNP.

No gráfico fica claro que nas mesmas condições reacionais o catalisador apresentou uma considerável variação nas conversões, esta pode ser explicada devido a fatores citados anteriormente como a impossibilidade de garantir que a mesma massa de catalisador medida varias vezes possua a mesma massa de AuNPs. Este efeito é causado pela grande variação de diâmetro das esferas de sílica que envolvem as AuNPs fazendo com que a proporção sílica:ouro nunca seja a mesma além disso existe o fato de algumas partículas do catalisador não possuírem ouro.

Quando se analisa a variação de seletividade durante o processo, em função da temperatura (Figura 34), observa-se que a 60 °C A 70°C e 80°C, há a formação de gliceraldeído, dihidroxiacetona, ácido gálico e a presença de ácido lático. Como esperado, nas três temperaturas têm-se a formação de uma maior quantidade de

gliceraldeído e dihidroxicetona (considerando o somatório dos percentuais), em comparação aos demais produtos, seguida de ácido glicérico. A formação desses produtos é prevista pelas vias reacionais apresentadas na Figura 6, página 28 (KETCHIE, 2007).

Figura 34 – Seletividades para a reação de oxidação do glicerol a diferentes temperaturas, formação do ácido láctico.

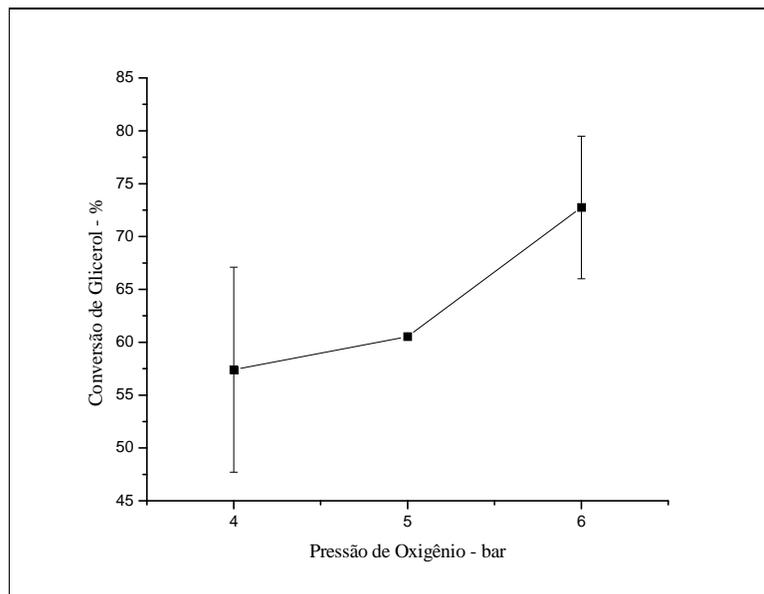


Fonte: Autor, 2013.

A variedade de produtos formados pode ser explicada pela natureza do glicerol, um tri álcool no qual as hidroxilas são muito semelhantes e como do catalisador é ativo tanto em hidroxilas primárias quanto nas secundárias ele pode oxidar o glicerol de formas distintas e ainda reoxidar os produtos de oxidação iniciais. A análise da seletividade mostra que não há uma tendência para um dos compostos com a alteração das condições reacionais.

Visto que a temperatura mais apropriada para a atividade deste catalisador é 80 °C, esta foi adotada para os testes seguintes e decidiu-se fazer variações na pressão em busca da otimização das conversões e seletividades. Foram então feitos testes variando a pressão entre 4 e 6 bar. Os resultados destes testes são apresentados na Figura 35 onde é possível avaliar os efeitos do aumento da pressão na conversão reacional.

Figura 35 – Variação da conversão em relação à pressão de oxigênio.

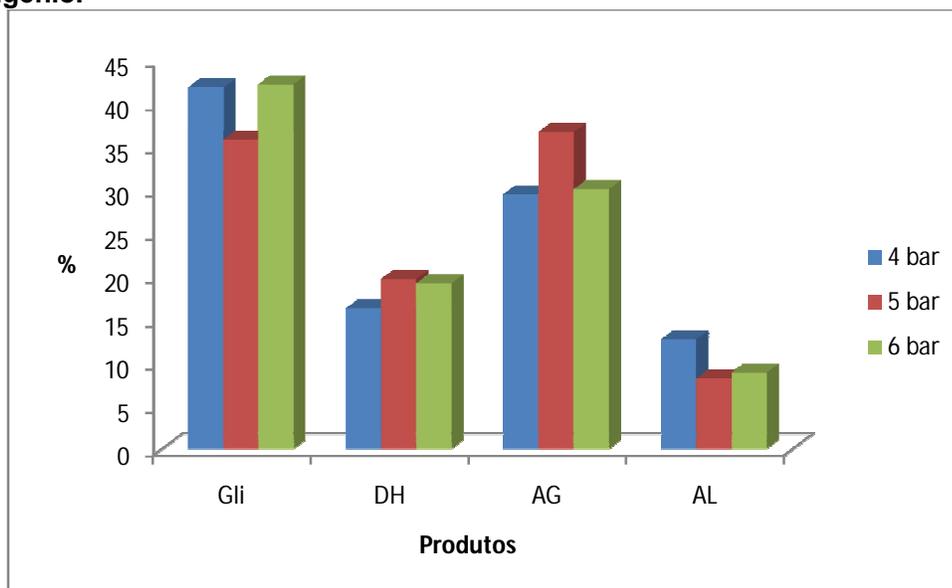


Fonte: Autor, 2013.

Observa-se que o aumento da pressão influenciou positivamente na atividade do catalisador e isto fica claro quando se compara as conversões máximas atingidas nas condições limite que foi de aproximadamente 67% a 4 bar e 79% a 6 bar. As grandes variações na conversão de glicerol em uma mesma condição continuam a ser observadas. A partir desses resultados, foi definido que a pressão de trabalho seria de 6 bar.

Em termos de seletividade, Figura 36, novamente não se pode estabelecer uma tendência clara da influência da pressão na faixa estudada e observa-se a formação dos quatro produtos, já detectados anteriormente a 70 e 80 °C, com uma maior quantidade de gliceraldeído e dihidroxicetona. Nessas condições a interconversão gliceraldeído ↔ dihidroxicetona foi menos acentuada.

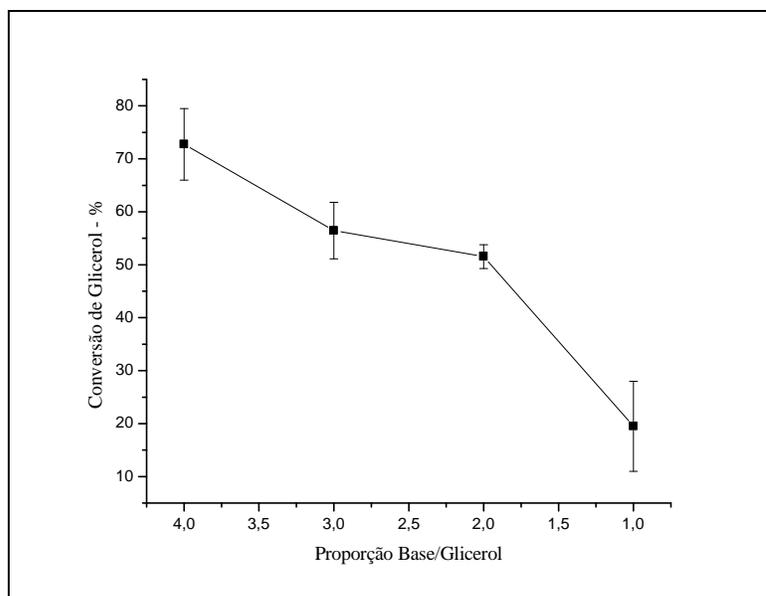
Figura 36: Seletividades para a reação de oxidação do glicerol a diferentes pressões de oxigênio.



Fonte: Autor, 2013.

Definidos a temperatura e a pressão de trabalho foi testada a influência da diminuição da proporção base:glicerol no meio reacional. A figura 37 apresenta os resultados obtidos dos testes de diminuição da concentração de base os relacionando diretamente com a conversão de glicerol.

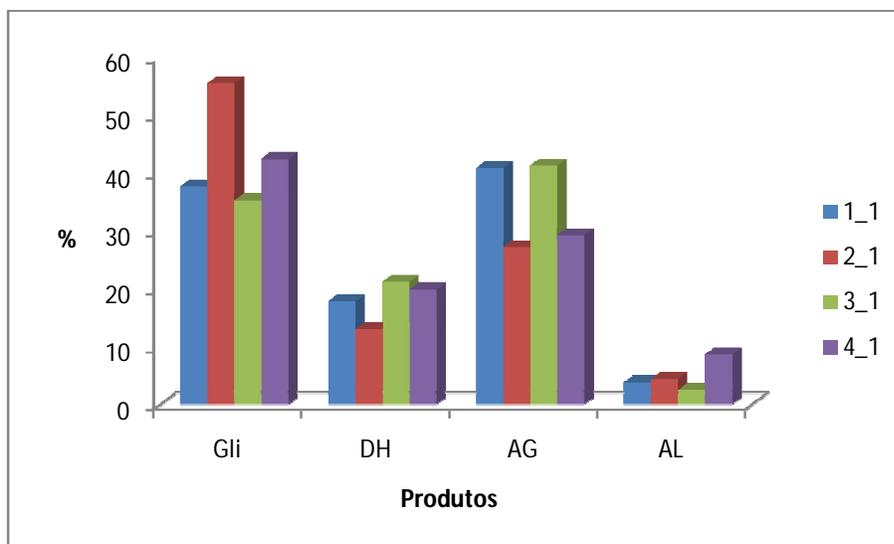
Figura 37 – Variação da conversão em relação à quantidade de base.



Fonte: Autor, 2013.

No gráfico fica nítido que a diminuição da concentração de base no meio reacional diminui a conversão do glicerol, confirmando que a presença da base é fundamental para um bom funcionamento do sistema. A Figura 38 mostra o comportamento da seletividade nos testes de concentração de base.

Figura 38 – Seletividades para a reação de oxidação do glicerol a diferentes quantidades de base presentes na reação.



Fonte: Autor, 2013.

No que tange à seletividade, as mesmas observações anteriores são válidas. Observa-se, em todas as condições, a seguinte ordem de seletividade: gliceraldeído ~ ácido glicérico > dihidroxiacetona >> ácido láctico, porém sempre com pequenas variações na proporção de cada produto.

Com estes resultados obtidos conclui-se que o catalisador Au@SiO₂_CO tem como condição ótima de trabalho uma temperatura de 80 °C, pressão de oxigênio de 6 bar e em uma proporção de base:glicerol de 4:1. Também é possível estabelecer uma seletividade para quatro produtos reacionais gliceraldeído, ácido glicérico, dihidroxiacetona e ácido láctico. Por fim é notado que o catalisador apresentou uma variação nas conversões devido a não repetitividade na quantidade de ouro no meio reacional.

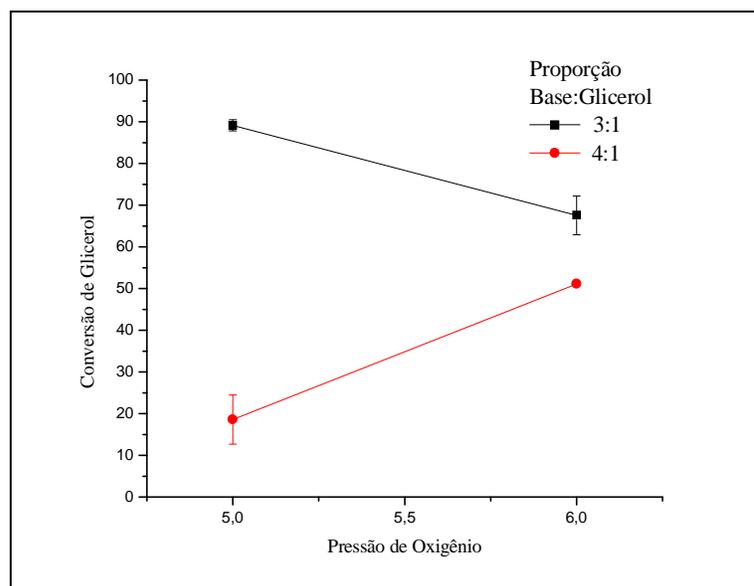
5.3.2 Testes com o catalisador Au@SiO₂_CV.

Como o catalisador Au@SiO₂_CV possui características semelhantes e é composto dos mesmos materiais do Au@SiO₂_CO (sílica e ouro) supõe-se que eles apresentarem uma faixa de trabalho muito semelhante. Sendo assim o plano de trabalho para o Au@SiO₂_CV foi montado levando em consideração os resultados obtidos para o Au@SiO₂_CO. Logo foi estabelecido a temperatura de trabalho de 80°C e seriam feitas variações de pressão de oxigênio de 5 a 6 bar, e na proporção de NaOH:Glicerol em 2:1 a 4:1 em 6 horas de reação.

Para que os resultados dos testes entre os dois catalisadores pudessem ser comparados foi tomado o cuidado de se calcular a porcentagem de ouro do catalisador, a fim de se ter a mesma quantidade de AuNPs no meio reacional das reações feitas anteriormente. Esse cuidado se fez necessário porquê este catalisador possui menos sílica que o anterior, fazendo com que a mesma massa dele contenha mais ouro.

A primeira variável testada no sistema foi a pressão de oxigênio. Os testes mostraram que quando a pressão de oxigênio foi aumentada de 5 para 6 bar houve um decréscimo importante na atividade do catalisador na proporção base:glicerol de 3:1 e uma melhora na proporção de 4:1 (Figura 39).

Figura 39 – Comportamento dos catalisadores com a variação da pressão.

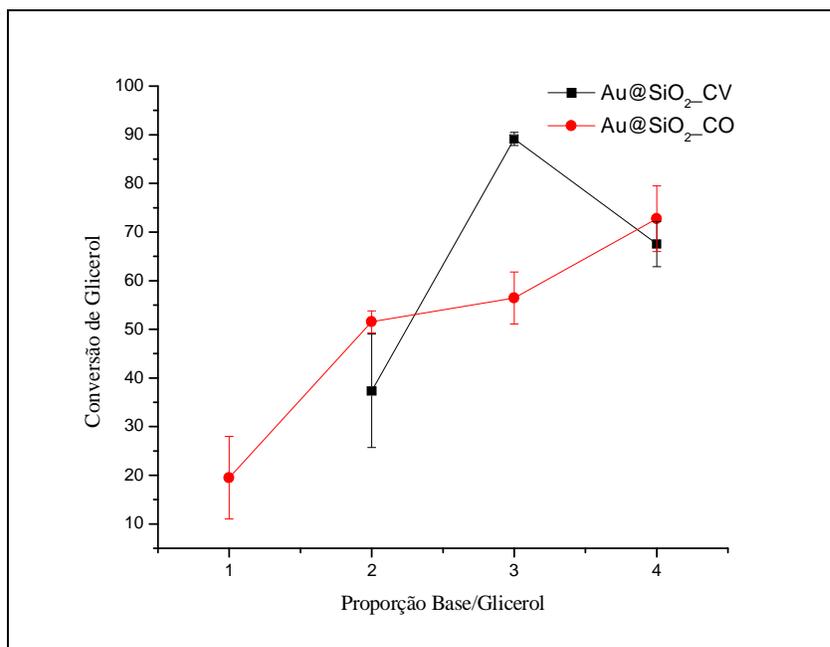


Fonte: Autor, 2013.

Esse resultado indica que um aumento da pressão de oxigênio demanda um aumento da concentração de base no meio para que o catalisador atue de forma eficaz. Se tratando de um projeto que almeja uma escala industrial esse aumento na concentração de base resulta em um aumento de custo com os reatores devido a maior pressão que deverá ser utilizada e a necessidade de uma maior quantidade de base, o que incrementa os custos de síntese e os riscos de manipulação da solução reacional. Além disso, é visto que a melhora na conversão apresentada com o aumento da concentração de base ficou muito abaixo das conversões alcançadas a pressão de 5 bar. Definiu-se então que a pressão de trabalho para este catalisador seria 5 bar ao contrário do anterior que apresentou pressão de trabalho de 6 bar.

Vendo que a pressão no meio reacional está intimamente ligada quantidade de base, foi resolvido analisar o comportamento do catalisador com a variação da quantidade de base. Na Figura 40 é mostrado um gráfico que compara o comportamento de ambos os catalisadores com a variação da concentração de base no meio reacional. Atento ao fato que as pressões utilizadas foram as pressões de trabalho estabelecidas para cada catalisador, 6 bar para Au@SiO₂_CO e 5 bar Au@SiO₂_CV. Ambos os testes foram feitos a 80 °C.

Figura 40 – Comportamento dos catalisadores com a variação da proporção base:glicerol.



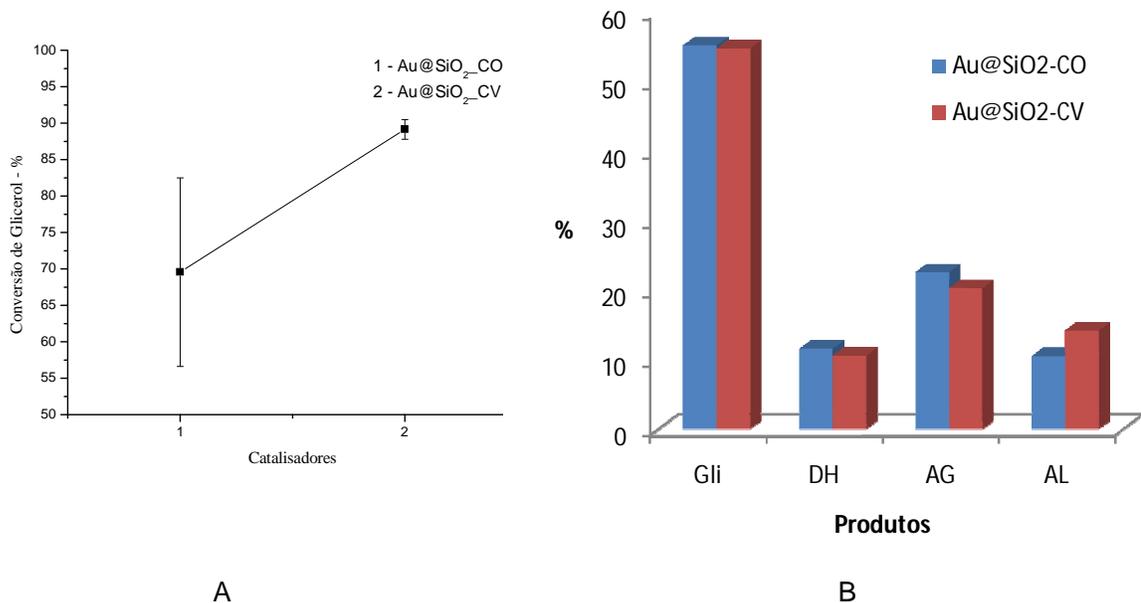
Fonte: Autor, 2013.

No gráfico é possível observar um comportamento diferenciado entre os catalisadores com relação à concentração de base presente no meio, onde o catalisador Au@SiO₂_CV não mostrou o comportamento linear do Au@SiO₂_CO. Este pode ser explicado devido a menor quantidade de sílica que constitui o Au@SiO₂_CV. Como a sílica é atacada e destruída pelo NaOH, usado como base nas reações, a menor quantidade de sílica faz com que as AuNPs fiquem desprovidas da camada protetora mais rapidamente com uma maior quantidade de base, expondo as AuNPs. Uma vez expostas as mesmas tendem a perder sua capacidade catalítica, pois o Au sai de sua estrutura em forma de NPs e atua em escala normal. Assim foi definido que a proporção base:glicerol ótima para o catalisador Au@SiO₂_CV é de 3:1.

Quando comparadas as atividades dos catalisadores vemos que o catalisador Au@SiO₂_CV se mostrou mais ativo que o Au@SiO₂_CO, isso pode ser visualizado na Figura 41 A. Para estes testes todas as reações foram realizadas a 80 °C, 5 bar de oxigênio, proporção base:glicerol de 3:1 e 6 horas de duração. Nestas condições é observado um claro aumento de conversão, pois empregando-se o catalisador Au@SiO₂_CO foi obtida conversão máxima de 82,5 % e com o Au@SiO₂_CV de

90,5 %. Através da observação da barra de erro é possível concluir que o catalisador Au@SiO₂_CV é muito mais reprodutivo que o Au@SiO₂_CO. Em termos de seletividade (Figura 41B) não se observam diferenças significativas entre os dois sistemas catalíticos.

Figura 41 – A) Atividade dos catalisadores; B) Seletividade.

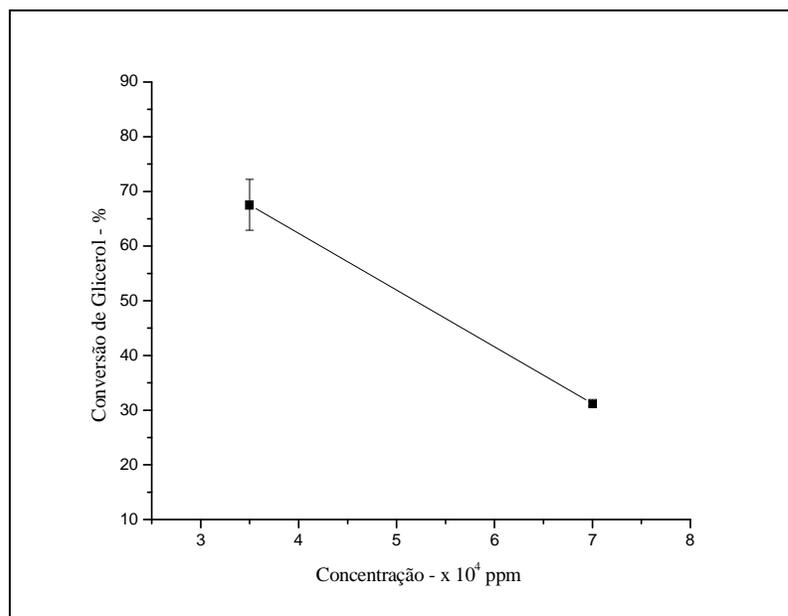


Fonte: Autor, 2013.

A melhor atividade e repetitividade do Au@SiO₂_CV pode ser explicado devido à sua maior proporção de ouro. Como pode ser visto nas imagens de MEV, figura 41, as partículas do Au@SiO₂_CV são bem menores que as do Au@SiO₂_CO. Como os dois foram sintetizados a partir das mesmas AuNPs pode-se afirmar que a maior diferença está no tamanho da esfera de sílica que envolve a AuNP. Este fato fica evidente nas imagens de MET, pois é possível notar uma maior transparência nas esferas do Au@SiO₂_CV, isso evidencia uma menor espessura de sílica. Esta menor camada facilita o acesso das matérias-primas (glicerol e oxigênio) ao centro metálico (sítio catalítico) da partícula, sendo assim o processo se torna mais efetivo.

Obtidos estes resultados decidiu-se testar o efeito da concentração do glicerol, para isso dobrou-se a concentração (de 35.000 para 70.000 ppm). Os resultados deste teste estão apresentados no gráfico da Figura 42.

Figura 42 – Variação de concentração de glicerol na solução.



Fonte: Autor, 2013.

Com o aumento na concentração de glicerol no meio reacional observa-se uma drástica diminuição da conversão, este comportamento pode ser atribuído à grande viscosidade do glicerol que, quando presente em maior concentração, ocasiona problemas de transferência de massa, seja pela dificuldade em penetrar nos poros do catalisador para alcançar o sítio ativo ou pela necessidade de maior agitação do meio reacional.

Sendo assim vimos que o sistema catalítico baseado no Au@SiO₂_CV é mais ativo na reação de oxidação do glicerol que o Au@SiO₂_CO.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. CONCLUSÕES.

De modo geral pode-se concluir que este trabalho alcançou todos os objetivos previstos no projeto, onde foram desenvolvidos e testados catalisadores a base de nanopartículas esféricas de ouro revestidos por sílica mesoporosa, ativos na oxidação do glicerol.

Após esta sequência de testes a faixa de trabalho dos catalisadores foi definida. Ela se dá quando o mesmo está trabalhando a uma pressão de 5 bar de oxigênio, na proporção base glicerol de 3:1, a uma temperatura de 80 °C e em uma diluição de 35.000 ppm de glicerol em água.

O catalisador foi devidamente caracterizado, assim foi visto que realmente obtivemos dois catalisadores distintos. Os mesmos apresentam áreas superficiais, tamanho de poro, quantidade de ouro, condições de reação, atividades e seletividades diferentes.

Os testes reacionais de oxidação do glicerol em fase aquosa revelaram que o catalisador Au@SiO₂_CV é mais ativo, apresenta uma condição ótima de operação mais branda, e possui uma melhor repetitividade que o Au@SiO₂_CO. Estes dados foram obtidos por análises de CLAE.

Os sistemas, além de apresentarem atividade promissora, também mostraram seletividade, principalmente, à gliceraldeído.

6.2. PERSPECTIVAS.

Como continuidade deste trabalho iremos aperfeiçoar o processo para que o mesmo seja mais ativo, seletivo e rápido. E pretende-se trocar o revestimento de sílica mesoporosa por carbono, pois assim o catalisador resistiria ao pH alcalino do meio reacional.

REFERÊNCIAS

1. ZHOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 527-549, 2008.
2. KING, A. G.; WRIGHT, M. W. Rudolph Diesel Meets the Soybean: "Greasing" the Wheels of Chemical Education. **Journal of Chemical Education**, v. 84, p. 202, 2007.
3. NYAMANHINDI, R. **SADC HOJE**. Vol 11. No.1. 2008.
4. BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; ALMAZROAI, L. S. Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source. **Journal Catalysis Letters**, v. 128, p. 253-255, 2008.
5. MOTA, C. J. A. Gliceroquímica: a petroquímica renovável. **Tchê Química**, v. 3, p. 26-31, 2006.
6. MOTA, C. J. A. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. v 32, p. 639-648, 2009.
7. CHERYL, K. Rofer-DePoorter. A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Reviews**. v. 81, p. 447-474, 1981.
8. LICHT, F. O. *2008 World Fuel Ethanol Production, Renewable Fuels Association*, 2009.
9. HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4044-4098, 2006.
10. YAO, C. et al. The Effects of MTBE/Ethanol Additives on Toxic Species Concentration in Gasoline Flame. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 3543-3548, 2009.
11. SEZER, İ.; BILGIN, A. Effects of Methyl tert-Butyl Ether Addition to Base Gasoline on the Performance and CO Emissions of a Spark Ignition Engine. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1341-1348, 2008.
12. YAHYAOU, M. et al. Ethyl Tertiary Butyl Ether Ignition and Combustion Using a Shock Tube and Spherical Bomb. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 3701-3708, 2008.
13. LEBEDEVAS, S. et al. Usage of Fuel Mixtures Containing Ethanol and Rapeseed Oil Methyl Esters in a Diesel Engine. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 217-223, 2009.
14. ELLIOTT, D. C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1792-1815, 2007.

15. MURATA, K. et al. Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt–Re/H-ZSM-5 Catalyst. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2404-2409, 2010.
16. LI, L. et al. Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1305-1315, 2010.
17. HIMMEL, M. E. et al. Advanced Bioethanol Production Technologies: A Perspective. **Fuels and Chemicals from Biomass**, v 1, p. 2-45, 1997.
18. *Fuel for friendship, The Economist*, March 3-9th, p. 44. **2007**.
19. EGGLESTON, G. Future Sustainability of the Sugar and Sugar–Ethanol Industries. January 1. p. 1-19, 2010.
20. LAPUERTA, M. et al. Biodiesel from Low-Grade Animal Fats: Diesel Engine Performance and Emissions. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 121-129, 2009.
21. MELERO, J. A. et al. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 707-717, 2010.
22. KUBIČKA, D.; ČERNÝ, R. Upgrading of Fischer–Tropsch Waxes by Fluid Catalytic Cracking. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 8849-8857, 2012.
23. MA, F.; HANNA, A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
24. KARGBO, D. M. Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. **Energy & Fuels**, v. 24 (5), p. 2791-2794, 2010.
25. JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 6162-6172, 2009.
26. RIDLEY, C. E. et al. Biofuels: Network Analysis of the Literature Reveals Key Environmental and Economic Unknowns. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 1309-1315, 2012.
27. BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
28. CENTI, G.; VAN SANTEN, R. A. Catalysis for Renewables-From Feedstock to Energy Production. **Wiley-VCH, Weinheim**. 210, 2007.
29. JAKKULA, J. et al. EP Patent 1,396,531, assigned to Fortum OYJ, 2004.
30. PAGLIARO, M. et al. From glycerol to value-added products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 4434-4440, **2007**.

31. ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. **Chemical Reviews**, v. 108 (12), p. 5253-5277, 2008.
32. FISCHER, H. O. L.; BAER, E. Preparation and Properties of Optically Active Derivatives of Glycerol. **Chemical Reviews**, v. 29 (2), p. 287-316, 1941.
33. MALLAT, T.; BAIKER A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104 (6), p. 3037-3058, 2004.
34. HASAN, M. et al. Oxidation of primary alcohols to aldehydes with oxygen catalysed by tetra-*n* propylammonium perruthenate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 180, p.77-84, 2002.
35. HEKMAT, D.; BAUER, R.; NEFF, V. Optimization of the microbial synthesis of dihydroxyacetone in a semi-continuous repeated-fedbatch process by in situ immobilization of *Gluconobacter oxydans*. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 71–76, 2007.
36. CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, p. 696-697, 2002.
37. HU, W. et al. Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst: Optimization of Catalyst and Reaction Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 10876–10882, 2010.
38. SHELDON, R. A.; ARENDS, I.; HANEFELD, U. **Green chemistry and catalysis**, WILEY-VCH. p. 18-22, 2007.
39. KATRYNIOK, B. et. al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1960-1979, 2011.
40. KIMURA, H. et al. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 96, p. 217-228, 1993.
41. GARCIA, R.; BESSON, M. GALLZOT, P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p. 165-176, 1995.
42. PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 224. p. 397-403, 2004.
43. GLASPELL, G.; FUOCO, L.; EL-SHALL, M. S. Microwave Synthesis of Supported Au and Pd Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry B.**, v. 109 (37), p. 17350-17355, 2005.

44. RODRÍGUEZ, J. A. et al. Role of Au–C Interactions on the Catalytic Activity of Au Nanoparticles Supported on TiC (001) toward Molecular Oxygen Dissociation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132 (9), p. 3177-3186, 2010.
45. DIMITRATOS, N. et al. Oxidation of glycerol using gold–palladium alloy-supported nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 4952–4961, 2009.
46. KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts. **Journal of catalysis**, v. 250, p. 264–273. 2007.
47. MEENAKSHISUNDARAM, S. et al. **Faraday Discuss**, v. 145, p. 341–356, 2010.
48. KETCHIE, W.C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R.J. Promotional Effect of Hydroxyl on the Aqueous Phase Oxidation of Carbon Monoxide and Glycerol over Supported Au Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 44, p. 307-317, 2007.
49. FANG, X. et al. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. **Nanoscale**, v. 3, p. 1632-1639. 2011.
50. STEFÁNSSON, A.; GUNNARSSON, I.; GIROUD, N. New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free™ Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, p. 69-74. 2007.
51. MERMET, J. M. *"Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?"*. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, p. 11–16, 2005. doi:10.1039/b416511j.
52. ZHEN, M.; SHENG, D. Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Materials Perspective; **Nano Research**, v. 4, p. 3–32, 2011.
53. LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998.
54. ZHANG, K. et al. Temperature-Induced Interfacial Change in Au@SiO₂ Core-Shell Nanoparticles Detected by Extended X-ray Absorption Fine Structure. **Physical Chemistry C**, v. 114, p. 41–49, 2010.
55. WANG, C. H. et al. Structural properties of 'naked' gold nanoparticles formed by synchrotron X-ray irradiation. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 14, p. 477-481, 2007.
56. VILLA, A. et al. Gold Sols as Catalysts for Glycerol Oxidation: The Role of Stabilizer. **CHEMCATCHEM**, 2009.
57. VILLA, A.; CAMPIONE, C.; PRATI, L.; Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol. **Catalysis Letters**, v. 115, p. 133–136, 2007.

58. BESSON, M.; GALLEZOT, P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 57 p. 127-141, 2000.

59. MELO Jr. M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, p. 1872-1878, 2012.