

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



FÁBIO VIEIRA JUNGES

**OXIDAÇÃO DO GLICEROL SOBRE CATALISADORES DE NANOTUBOS DE
CARBONO DECORADOS COM OURO E PLATINA**

Maceió

2014

FÁBIO VIEIRA JUNGES

**OXIDAÇÃO DO GLICEROL SOBRE CATALISADORES DE NANOTUBOS DE
CARBONO DECORADOS COM OURO**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química inorgânica e catálise.

Orientadora: Prof^a Dr^a Rusiene Monteiro de Almeida

Maceió

2014

Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Roselito de Oliveira Santos

J95o Junges, Fábio Vieira.
Oxidação do glicerol sobre catalisadores de nanotubos de carbono decorados com ouro e platina /Fábio Vieira Junges. – Maceió, 2014.
55 f. : il.

Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

bibliografia : f. 51-55.

1. Oxidação do glicerol. 2. Catalisadores heterogêneos. 3. Nanotubos de carbono. I. Título.

CDU: 615.1



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



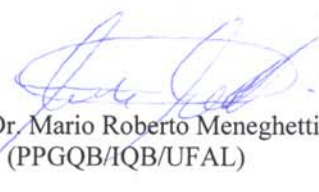
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1144
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de **FÁBIO VIEIRA JUNGES**, intitulada: **“Oxidação do Glicerol Sobre Catalisadores de Nanotubos de Carbono Decorados com Ouro”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 02 de dezembro de 2014, às 14h, na Sala de Multi Meios do Bloco 13 da Universidade Federal de Alagoas.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a. Dr.^a. Rusiene Monteiro de Almeida
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca
(PPGFSC/IF/UFAL)

AGRADECIMENTOS

Concluir esta dissertação é o sinal de mais uma etapa de minha vida que passa, por isso me saltam a mente aqueles tantos, sem os quais não haveria chegado até aqui:

Primeiramente o meu bom **Deus**, “pois nele vivemos, nos movemos e existimos,” (At 17,28) e “até aqui o Senhor me ajudou” (1 Sm 7, 12).

Aos meus primeiros educadores e provedores, **meus pais**.

Minha **família**, escola onde aprendi a ser um ser humano antes de tudo na vida.

Aos **amigos**, de estudos ou não, que ao longo desses anos formaram os degraus da escada que subi para ver além de mim mesmo e assim ir além de meus limites.

Ao **instituto de química e biotecnologia**, especialmente ao grupo de pesquisa **GCaR**, lá encontrei portas e corações abertos e na pesquisa desenvolvi um amor cada vez maior pela ciência.

Em especial, á **professora Rusiene** que desde a graduação me adotou como orientando e teve muita paciência comigo, dando todo o apoio para a conquista de agora que não é só minha e nunca será.

Ainda agradeço à **Daisy** que colaborou para esta dissertação, apesar de minhas tentativas sucessivas de matá-la, diariamente, hehe. Á **Camila** que na graduação trabalhou na parte analítica da pesquisa. À **Monique** que me abriu as portas do GCaR, nos idos do ano de 2008.

RESUMO

O glicerol, um poliálcool, que por meio da sua oxidação ser transformado em produtos com enormes aplicabilidades químicas, como no setor alimentício, farmacêutico, polímeros, entre outros. Atualmente é produzido em larga escala como coproduto na transesterificação de triglicerídeos em óleos vegetais e gorduras animais para a produção de biodiesel. Nesse trabalho realizou-se a oxidação seletiva do glicerol em fase líquida sobre catalisadores heterogêneos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) e ouro, Au, e/ou platina, Pt, sintetizados através da redução dos seus íons por citrato sódico na presença dos NTCs. Obteve-se os catalisadores Au_{0,5}, 3,0, 7,4; Pt_{4,0} e PtAu_{4,7} /MWNT (1:1), em massa, que foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG), espectroscopia RAMAN, difração de raios X de material em pó (XRPD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Após os testes catalíticos a atividade catalítica e seletividade foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi alcançada atividade catalítica, em conversão de glicerol, de 33-97%, sendo o catalisador bimetalico foi mais ativo que os monometálicos. Os catalisadores contendo apenas Au são seletivos ao gliceraldeído, em maior temperatura e pH, e são reutilizáveis, enquanto que os contendo Pt, também são seletivos à formação de ácidos orgânicos (acético, fórmico, glicólico, láctico e tartrônico).

Palavras-Chave: Oxidação do glicerol. Catalisadores heterogêneos. Nanopartículas suportadas. Ouro. Platina. Nanotubos de carbon.

ABSTRACT

Glycerol is a polyalcohol that via its oxidation can be transformed in products with a large range of chemical applications, in many sectors like foods, pharmacy, polymers, among others. Nowadays is produced in large scale as a coproduct in the transesterification of triglycerides in vegetable oils and animal fat to produce biodiesel. In this work was realized the liquid phase selective oxidation of glycerol over heterogeneous catalysts made of multiwalled carbon nanotubes (MWNT) and gold, Au, and/or platinum, Pt, synthesized through the reduction of its ions by the sodium citrate in the presence of the MWNTs. It were obtained the catalysts Au_{0,5}, Au_{3,0}, Au_{7,4}; Pt_{4,0} and PtAu_{4,7} /MWNT (1:1), in mass, characterized by thermogravimetric analysis (TGA), RAMAN spectroscopy, X-ray diffraction powder method (XRPD), and transmission electron microscopy (MET). After the catalytic tests the catalytic activity and selectivity were determined by high precision liquid chromatography. It was achieved a catalytic activity, in glycerol conversion, of 33-97%, being the bimetallic catalyst more active than the monometallic. The catalysts containing only Au are selective to glyceraldehyde, at higher temperature and pH, and are reusable, while the one which contains Pt also are selective to form organic acids (acetic, formic, glycolic, lactic and tartaric).

Keywords: Glycerol oxidation. Heterogeneous catalysts. Supported nanoparticles. Gold. Platinum. Carbon nanotubes.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação de Scherrer.....	37
-------------------------------------	----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da molécula de 1,2,3-propanotriol (glicerol).....	13
Figura 2. Produção de biodiesel pela via da transesterificação de óleos vegetais.....	14
Figura 3. Síntese do glicerol a partir da epícloridina.....	14
Figura 4. Mercado do glicerol (volumes e usos industriais).....	15
Figura 5. Rota e produtos da oxidação do glicerol.....	16
Figura 6. Preços dos produtos típicos da oxidação do glicerol na fase líquida.....	16
Figura 7. Conversão de glicerol com o catalisador Au/ C _{ativado} em diferentes quantidades. Condições de reação: solução de glicerol 0.3M, glicerol/Au = 0-3500, PO ₂ = 5 bar, 60 °C, 1000 rpm e NaOH/glicerol = 2.....	18
Figura 8. Influência da razão molar NaOH/glicerol na conversão do glicerol sobre o catalisador Au/MWNT. Condições reacionais: 60 °C, pO ₂ = 3 bar, 150 mL de glicerol 0.3M, massa de catalisador = 700 mg.....	20
Figura 9. Estruturas ordenadas do carbono.....	21
Figura 10. Nanotubos de carbono sintetizados por Iijima.....	21
Figura 11. Estrutura de um (a) Nanotubo de Parede simples SWNT e de um (b) Nanotubo de paredes múltiplas MWNT.....	22
Figura 12. Esquema básico de um reator de descarga por arco para produção de nanotubos.....	23
Figura 13. Esquema ilustrativo de reator de vaporização por laser.....	24
Figura 14. Reator de leito fixo para as reações de CVD e mecanismos de crescimento dos MWNT em CVD.....	25
Figura 15. Esquema de ancoragem de nanopartículas de ouro a NTCs funcionalizadas com (a) ácido cítrico (CA) e (b) PEI.....	26
Figura 16. Esquema da síntese dos compósitos MWNT/Au. (1) Nanotubos de carbono são misturados com citrato de sódio (SC) usando ultrasonificação; (2) H ₂ AuCl ₄ é adicionado ao sistema causando redução dos íons Au ³⁺ para Au ⁰ ; (3) os átomos de ouro reduzidos nos nanotubos agem como sementes para automontagem com outros átomos de ouro e (4) nanopartículas são depositadas nos nanotubos de carbono.....	27
Figura 17. Síntese dos catalisadores M _x /MWNT.....	29

Figura 18. Termograma (a) e derivadas da curva de perda de massa (b) do MWNT e dos catalisadores Au _{7,4} , 3,0 e 0,5, Pt _{4,0} e PtAu _{4,7} /MWNT (1:1)	34
Figura 19. Espectro RAMAN do MWNT e dos catalisadores.....	36
Figura 20. Padrão de difração de raios-X do MWNT, Au _{7,4} / MWNT, Pt _{4,0} /MWNT, e PtAu _{4,7} / MWNT.....	38
Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição de tamanho das NPs dos catalisadores Au _{7,4} /MWNT (a), Au _{3,0} /MWNT (b), Au _{0,5} /MWNT (c), Pt _{4,0} /MWNT (d) e PtAu _{4,7} /MWNT 1:1 (e).....	39
Figura 22. Imagem de MET (a) e histograma de distribuição de tamanho das NPs de Pt (a1) e Au (a2) do catalisador PtAu _{4,7} /MWNT.....	40
Figura 23. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre o catalisador Au _{7,4} /MWNT em diferentes razões NaOH:glicerol a 60 °C por 1 hora.....	42
Figura 24. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre o Au _{7,4} /MWNT em diferentes razões NaOH:glicerol a 80 °C por 1 hora.....	42
Figura 25. Rota da reação de oxidação do glicerol.....	43
Figura 26. Termograma (a) e curvas DTA (b) do catalisador Au _{7,4} / MWNT antes de cada uso.....	44
Figura 27. Espectro RAMAN do MWNT e do catalisador Au _{7,4} /MWNT antes e após cada reuso.....	45
Figura 28. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre Au _{0,5} , 3,0 e 7,4% /MWNT na razão molar NaOH:glicerol 2:1 a 80 °C por 1h.....	46
Figura 29. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre Au _{7,4} , Pt _{4,0} e PtAu _{4,7} /MWNT (1:1) na razão NaOH:glicerol 2:1, 60 °C/1h.....	48
Figura 30. Caminho reacional proposto para a conversão do glicerol no ácido láctico e demais coprodutos.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação ID/IG do MWNT e catalisadores calculados a partir dos espectros Raman.....	35
Tabela 2. Tamanho das NPs do catalisador por Scherrer.....	37
Tabela 3. Conversão do glicerol nas reações de oxidação sobre o catalisador Au _{7,4} /MWNT a 60 e 80°C por 1 hora e em diferentes proporções NaOH:Gli.....	41
Tabela 4. Conversão glicerol no reuso do catalisador Au _{7,4} /MWNT na reação de oxidação do glicerol a 80°C/1h com razão molar NaOH:Gli = 2:1.....	44
Tabela 5. Relações I _D /I _G dos catalisadores antes e após os usos.....	45
Tabela 6. Conversão do glicerol nas reações de oxidação sobre o catalisador Au _{7,4} , 3,0 e 0,5 /MWNT e 80 °C por 1 hora na proporção NaOH:Gli de 2:1.....	46
Tabela 7. Conversão do glicerol nas reações de oxidação sobre os catalisadores Au _{7,4} , Pt _{4,0} e PtAu _{4,7} /MWNT (1:1) e 60 °C por 1 hora na razão NaOH:Glicerol 2:1.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NP	Nanopartícula
MWNT	<i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
ATG	Análise termogravimétrica
XRPD	Difração de raios X método do pó
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NTC	Nanotubos de Carbono
SWNT	<i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
CVD	Decomposição química de vapor
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Glicerol.....	13
1.2	A reação de oxidação do glicerol.....	15
1.2.1	Oxidação do glicerol sobre catalisadores de metais de transição...	17
1.2.1.1	Efeito do metal e do suporte.....	18
1.2.1.2	Efeito da pressão de O ₂ e da temperatura.....	19
1.2.1.3	Efeito da razão NaOH/glicerol.....	29
1.3	Nanotubos de carbono – NTC.....	20
1.3.1	Síntese de NTC.....	22
1.3.1.1	Descarga de arco elétrico.....	22
1.3.1.2	Vaporização por laser.....	23
1.3.1.3	Decomposição química de vapor – CVD.....	24
1.4	NTC decorados com nanopartículas metálicas.....	25
1.4.1	Funcionalização covalente de NTC.....	25
1.4.2	Funcionalização não-covalente de NTC.....	26
2	OBJETIVOS.....	28
3	METODOLOGIA.....	29
3.1	Reagentes.....	29
3.2	Síntese dos catalisadores.....	29
3.3	Caracterização do catalisador.....	31
3.3.1	Análise termogravimétrica – ATG.....	31
3.3.2	Espectroscopia RAMAN.....	31
3.3.3	Difração de raios X – DRX.....	31
3.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão – MET.....	31
3.4	Reação de oxidação do glicerol.....	31
3.4.1	Análise dos produtos da oxidação do glicerol.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	Caracterização do catalisador.....	33
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	33
4.1.2	RAMAN.....	34
4.1.3	Difração de Raios X.....	35
4.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	38

4.2	Reação de oxidação.....	41
4.2.1.1	Sobre os catalisadores de ouro	41
4.2.1.2	Reuso dos catalisadores de ouro.....	43
4.2.1.3	Catalisadores com diferentes razões Au/MWNT.....	45
4.2.2	Testes catalíticos de oxidação do glicerol sobre os catalisadores de platina e bimetálico platina-ouro (1:1).....	47
4.2.3	Efeito do MWNT e do catalisador.....	49
5	CONCLUSÃO.....	50
	REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

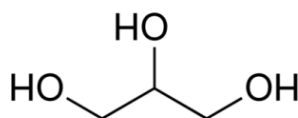
No Brasil a entrada do biodiesel na sua matriz energética, está reformulando toda a economia baseada no glicerol, pois a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras, apresenta como co-produto o glicerol, numa proporção em cerca de 10% do total de produtos formados. Assim, o crescimento mundial da produção de biodiesel tem gerado um excedente do glicerol. O Brasil está com uso de B-6 (mistura obrigatória de 6% do biodiesel no óleo diesel) e no final do ano B-7, passa a uma produção anual de cerca de 4,2 bilhões de litros de biodiesel, que conseqüentemente, levará a produção de cerca de 420 mil toneladas de glicerol [1]. Sabe-se que os mercados que fazem uso do glicerol têm um limite para absorção da oferta crescente deste insumo. Logo, pesquisas que envolvam o desenvolvimento de novas aplicações do glicerol têm papel importante no setor econômico e ambiental, pois tal co-produto não pode ser descartado na natureza.

É neste contexto que esta dissertação, foi concebida propondo a síntese de catalisadores nanoestruturados e a utilização destes na reação de oxidação do glicerol.

1.1 Glicerol

O glicerol é um triálcool com três carbonos cujo nome sistemático (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol (Figura 1), podendo ser obtido por fontes naturais e petroquímicas. O nome glicerol deriva da palavra grega *gyikys*, doce. À temperatura ambiente, o glicerol, apresenta-se como um líquido viscoso de sabor adocicado, solúvel em água e álcool em todas as suas proporções, tem baixa toxicidade, é inodoro e incolor. Este álcool é uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas pelo homem. Usualmente é conhecido como glicerina, nome associado aos produtos comerciais purificados com pelo menos 95% de glicerol [2-4].

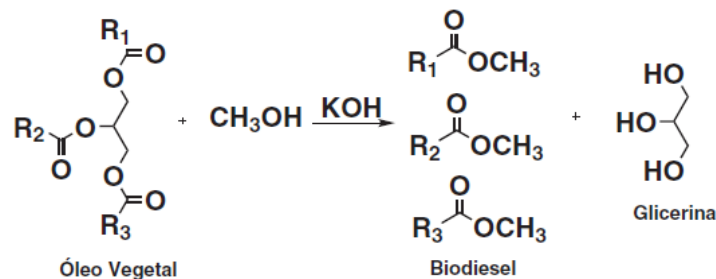
Figura 1. Estrutura da molécula de 1,2,3-propanotriol (glicerol)



Fonte: autor, 2013.

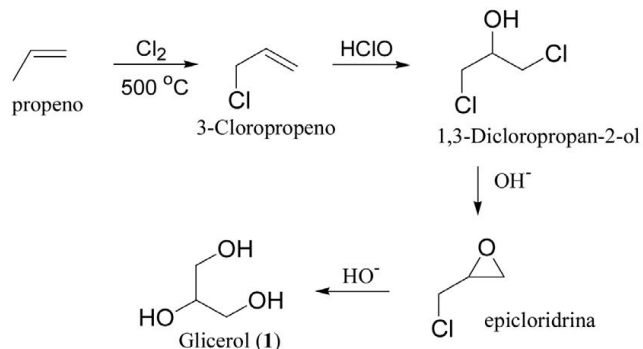
Atualmente, a maior parte da produção do glicerol vem do transesterificação de triglicerídeos, o que o torna o mais importante coproduto da indústria oleoquímica (Figura 2). Na obtenção do biodiesel por transesterificação de óleos vegetais com alcoóis (metanol e etanol), usando catálise básica, para cada 90 m³ de biodiesel produzido são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerol. Isso ocorre, pois os óleos vegetais e gorduras animais são triésteres derivados da glicerina e sob a ação de um catalisador básico, na presença de metanol ou etanol, sofrem transesterificação, formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que constituem o biodiesel em sua essência, liberando uma molécula de glicerol [2]. O glicerol também é produzido comercialmente a partir da epícloridina (Figura 3) que provém do propileno (derivado de combustíveis fósseis), desde os anos 40, mas com o aumento da oferta de glicerol, oriundo da produção de biodiesel esta rota está caindo em desuso e algumas plantas já foram desativadas, enquanto outras que utilizam o glicerol estão sendo abertas [4],

Figura 2. Produção de biodiesel pela via da transesterificação de óleos vegetais.



Fonte: Mota, et al., 2009.

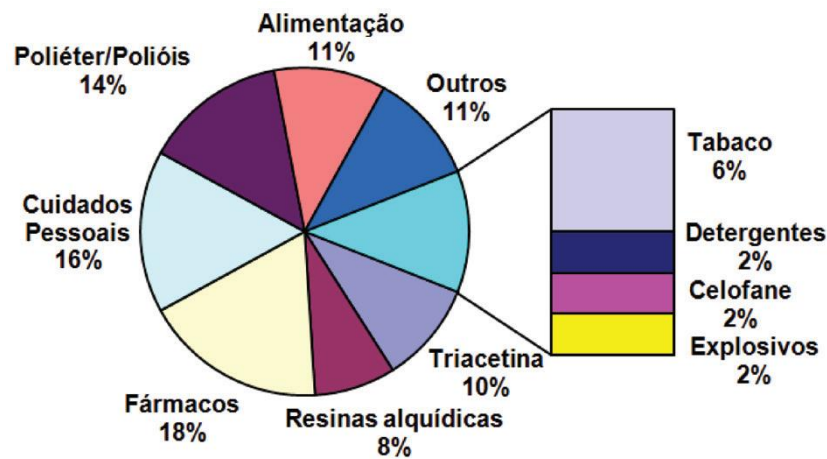
Figura 3. Síntese do glicerol a partir da epícloridina.



Fonte: Beatriz, et al., 2011.

O uso industrial do glicerol (Figura 4) tradicionalmente se resume à sua aplicação direta, sem modificações, ou à simples modificações da molécula, pois a produção de compostos químicos mais complexos, a partir dele era muito cara. No entanto, com a maior oferta e o menor custo do glicerol, novos mercados para ele e seus derivados estão sendo abertos. Assim, por meio da catálise, busca-se, hoje, por meio de reações de oxidação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, transesterificação, eterificação, carboxilação, oligo e polimerização, por exemplo, sintetizar uma série de compostos químicos finos, antes provenientes somente do petróleo [5].

Figura 4. Mercado do glicerol (volumes e usos industriais).

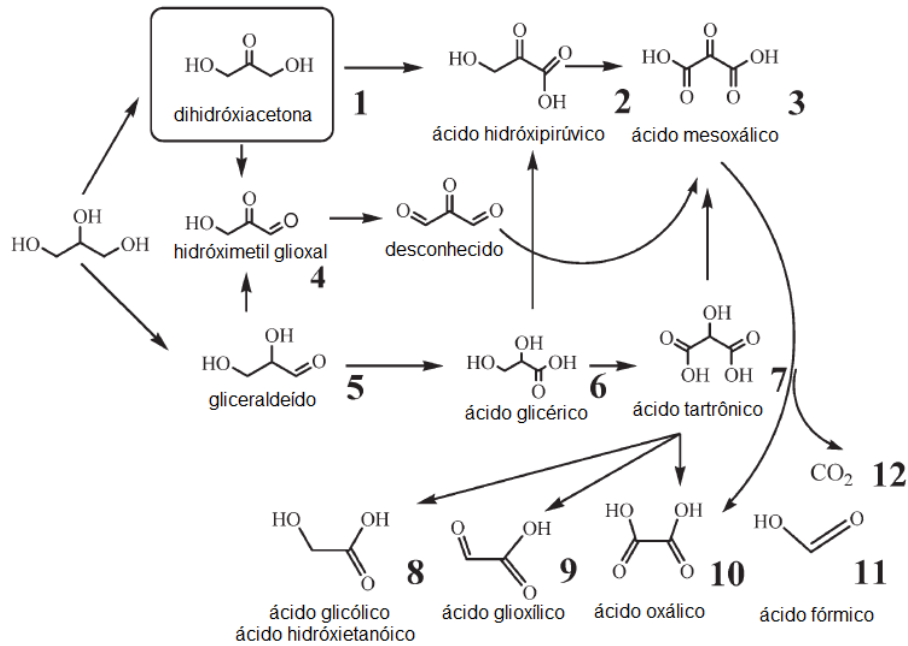


Fonte: Beatriz, A.et al., 2011.

1.2 A reação de oxidação do glicerol

A reação de oxidação do glicerol pode formar vários derivados oxigenados de alto valor (Figura 5). Sendo uma reação com um complexo caminho reacional com diferentes produtos, como mostrado na figura 5 [5].

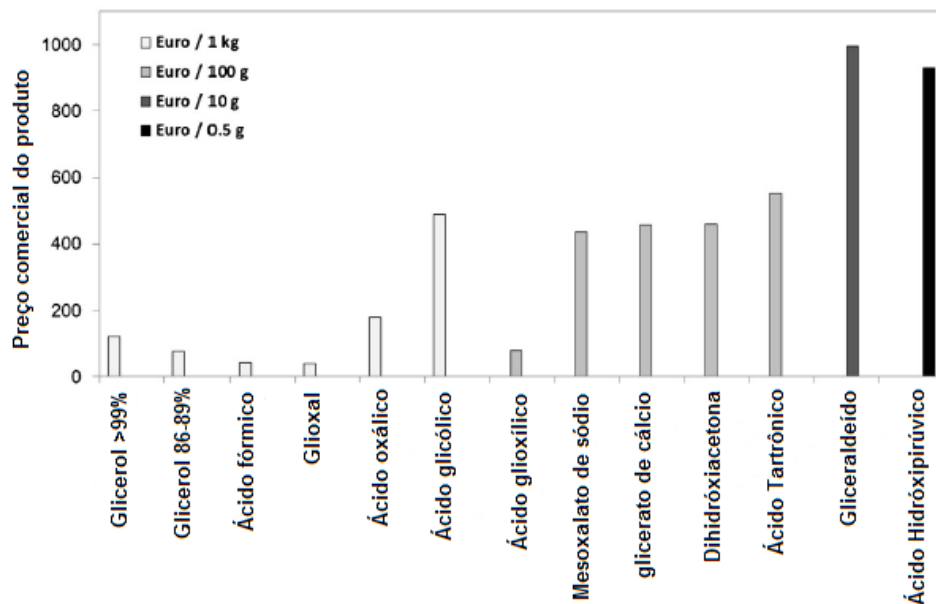
Figura 5. Rota e produtos da oxidação do glicerol



Fonte: Zhou et al, 2007.

Alguns destes produtos são de maior valor agregado, e são intermediários importantes na síntese em química fina, porém são obtidos ainda mediante a aplicação de processos químicos ou enzimáticos caros [4] (Figura 6).

Figura 6. Preços dos produtos típicos da oxidação do glicerol na fase líquida.



Fonte: Skrzyńska, 2014.

Dentre os produtos da oxidação do glicerol com importância industrial, podemos destacar os seguintes:

- Ácido glicérico: Composto útil como medicamento devido ao seu papel como metabólito da glicólise no corpo humano e também é usado como matéria-prima para a síntese de isômeros óticos a partir de aminoácidos como a L-serina [6].
- Dihidroxiacetona: é um monossacarídeo pertencente ao grupo das cetonas com aplicação na indústria de cosméticos (bronzamento artificial), farmacêutica e alimentícia, além de ser um intermediário importante em síntese orgânica, sendo que atualmente sua produção comercial se limita a oxidação biológica do glicerol [8].
- Ácido glicólico: é o menor dos α -hidróxiácidos, sendo usado em produtos de limpeza de escala doméstica a industrial, cosméticos para limpeza de pele e fabricação de suturas de polímeros que são reabsorvidos pelo organismo. [9]
- Ácido oxálico: é um ácido orgânico saturado de cadeia normal relativamente forte. Comercialmente é vendido em sua forma desidratada, na forma de cristais incolores. Na indústria farmacêutica ele é utilizado como agente purificador, agente branqueador na indústria têxtil e branqueador de madeiras. Pode ser aplicado como agente de remoção de contaminação de metais, como ferro; ou íons cálcio e magnésio no tratamento de águas [10].
- Gliceraldeído: é um monossacarídeo, que no organismo é formado da degradação de hexoses no tecido muscular e os outros monossacarídeos maiores (tipo aldose); é derivado do gliceraldeído por alongamento da cadeia. [11]
- Ácido tartônico: como outros α -hidróxiácidos, tem sido aplicado há mais de 40 anos na dermatologia principalmente como agente de descamação (*peeling*) e emoliente de pele [12].

1.2.1 Oxidação do glicerol sobre catalisadores de metais de transição

A oxidação do glicerol, como álcoois em geral, tradicionalmente é realizada através de oxidantes inorgânicos em quantidade normalmente estequiométrica, compostos de Cr (VI), por exemplo, o clorocromato de piridínio (PCC) e o ácido crômico. No entanto, esses reagentes não são mais aceitáveis, de acordo com o ponto de vista da química verde, pois geram resíduos de metais pesados [13]. Esse problema acarretou no desenvolvimento de novos processos de oxidação catalíticos, em geral, mais limpos, usando partículas de metais de transição, como o ouro, paládio ou platina [14] e como oxidantes O_2 [15] ou H_2O_2 [16].

Apesar da quantidade de possíveis produtos da reação de oxidação do glicerol, a seletividade da reação, tem dependência das condições reacionais

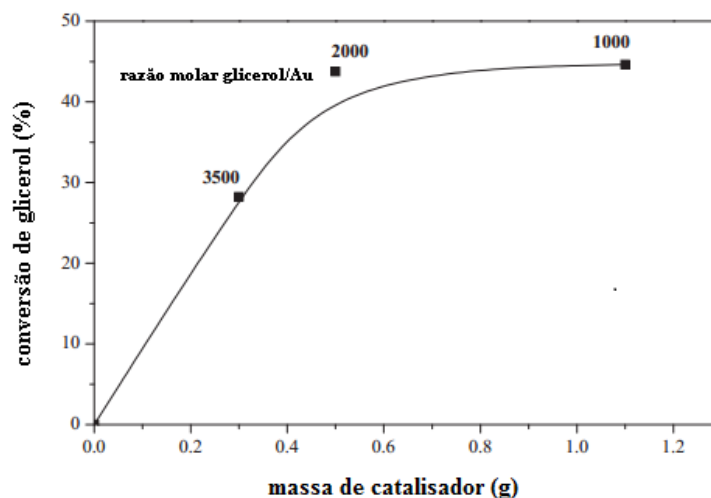
(metais do catalisador, suportes catalíticos, pH, temperatura, razão metal/glicerol, pressão de O₂). Assim, o caminho da reação pode ser controlado tanto para o grupo alcoólico secundário ou primário [15,17-23].

1.2.1.1 Efeitos do metal e do suporte

Dentre os metais utilizados na catálise da oxidação do glicerol pode-se destacar o ouro, pois apresenta vantagens por não ser suscetível ao envenenamento por oxigênio, como a platina e o paládio, e também por não gerar muitos óxidos de carbono, ou seja, ser mais seletivo [24-25]. Outra característica de catalisadores de ouro é que o tamanho das partículas está associado à seletividade reacional. Foi relatado que nanopartículas de ouro acima de ~20 nm apresentam seletividade para o ácido glicérico durante a oxidação do glicerol [26].

Gil [27], estudou a influência da quantidade de catalisador, Au/C_{ativado}, a razão molar glicerol/Au, observando um aumento linear da conversão do glicerol até a adição de 0,5 g de catalisador (razão molar glicerol/Au = 2000), indicando que a adição do catalisador até próximo a esse valor proveu sítios adicionais para a conversão do glicerol. A adição de mais catalisador não alterou a conversão. A distribuição dos produtos foi fortemente afetada pela razão molar glicerol/Au, sendo observado um decréscimo na seletividade ao ácido glicérico quando a razão molar decresceu de 3500 para 1000 (Figura 7).

Figura 7. Conversão de glicerol com o catalisador Au/ C_{ativado} em diferentes quantidades. Condições de reação: solução de glicerol 0.3 M, glicerol/Au = 0-3500, PO₂ = 5 bar, 60°, 1000 rpm e NaOH/glicerol = 2.



Fonte: Gil et al., 2011.

A presença de um segundo metal também afeta a atividade catalítica do ouro. Dimitratos [14, 25], em estudos com catalisadores bimetálicos de ouro, paládio e/ou platina relatou aumento da atividade catalítica quando utilizaram catalisadores bimetálicos (Au/Pd e Au/Pt) em comparação aos catalisadores monometálicos.

Diferentes materiais têm sido usados para dispersar/ancorar/suportar nanopartículas de ouro, em diversos óxidos metálicos [25, 23, 28-29] e na maioria dos estudos carbono [30] (carvão ativado, grafite, grafeno e nanotubos de carbono), devido às suas propriedades físicas e químicas únicas (resistência a meios ácidos e básicos, superfície química modificável), que são a chave de sua performance catalítica [30]. Rodrigues e colaboradores [31], num estudo com catalisadores de ouro suportados em MWNTs, com diferentes níveis de grupos oxigenados na superfície, concluiu que em altos níveis esses grupos são desfavoráveis à atividade catalítica, porém se forem de caráter ácido favorecem a formação de produtos de sobreoxidações do glicerol como o ácido glicólico. Esse resultado demonstrou como as propriedades químicas superficiais dos suportes de carbono tem papel ativo na atividade e seletividade dos catalisadores.

1.2.1.2 Efeitos da pressão de O₂ e temperatura

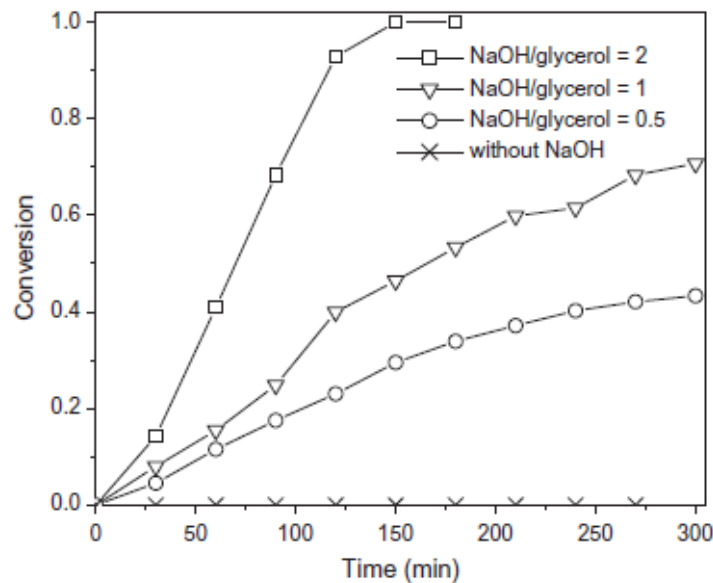
Gil e col. [27] reportaram a oxidação do glicerol sobre catalisadores de ouro suportados em diferentes tipos de carbono, variando a pressão de O₂, e observaram que o aumento da concentração de O₂ não influenciou na taxa de reação, sendo praticamente de ordem zero em relação à reação. Por outro lado, a temperatura tem um efeito maior sobre a taxa de reação. A seletividade sendo direcionada ao ácido glicérico e oxálico quando da utilização de pressões e temperaturas mais elevadas.

1.2.1.3 Efeitos da razão NaOH/glicerol

De acordo com os estudos de Rodrigues e colaboradores [32], a reação de oxidação do glicerol com catalisadores de ouro é de primeira ordem em relação à concentração de hidróxido, (Figura 8), sugerindo sua participação direta no mecanismo da reação [32]. Maiores concentrações de base (NaOH) levam a maiores taxas na reação de oxidação, ao passo que na ausência de base não é observada atividade dos catalisadores de ouro devido aos íons hidróxido ativarem as ligações C-H e O-H do glicerol. Carretin e colaboradores alcançaram, com catalisadores de Au/C 1% (m/m), seletividades de 100% ao ácido glicérico,

mostrando que com altas concentrações de NaOH, seletividades excepcionalmente altas ao ácido glicérico podem ser observadas. [20, 33]

Figura 8. Influência da razão molar NaOH/glicerol na conversão do glicerol sobre o catalisador Au/MWNT. Condições reacionais: 60 °, $pO_2 = 3$ bar, 150 mL de glicerol 0.3 M, massa de catalisador = 700 mg.

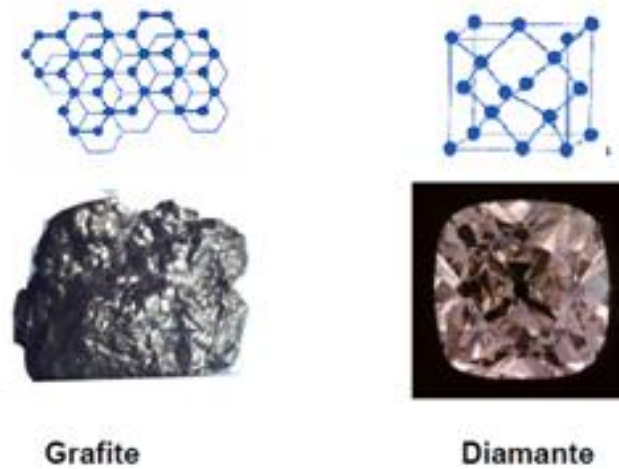


Fonte: Rodrigues et al. 2012

1.3 Nanotubos de carbono - NTC

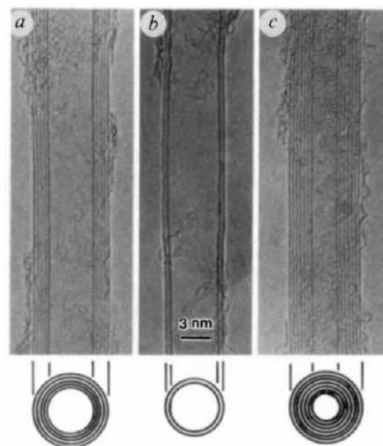
Antes da descoberta do fulereno por Kroto e Smalley, em 1985, e dos nanotubos de carbono por Iijima, em 1991, as únicas estruturas ordenadas do carbono conhecidas pelo homem eram o diamante e o grafite (Figura 9). Ao investigar em experimentos de descarga em arco a formação de espécies de carbono do espaço interestelar, Kroto e Smalley obtiveram esferas estáveis de 44 a 90 átomos de carbono cuja estrutura é semelhante a uma bola de futebol, um icosaedro truncado, e receberam esse nome em homenagem às estruturas semelhantes de arquiteto americano Buckminster Fuller [34]. Seis anos depois, Sumio Iijima, executando experimentos de descarga em arco, semelhantes aos de Kroto e Smalley, sintetizaram fibras de carbono (Figura 10) que consistiam de folhas de grafeno enroladas concêntricamente, que são os nanotubos de carbono [35].

Figura 9. Estruturas ordenadas do carbono



Fonte: autor, 2014

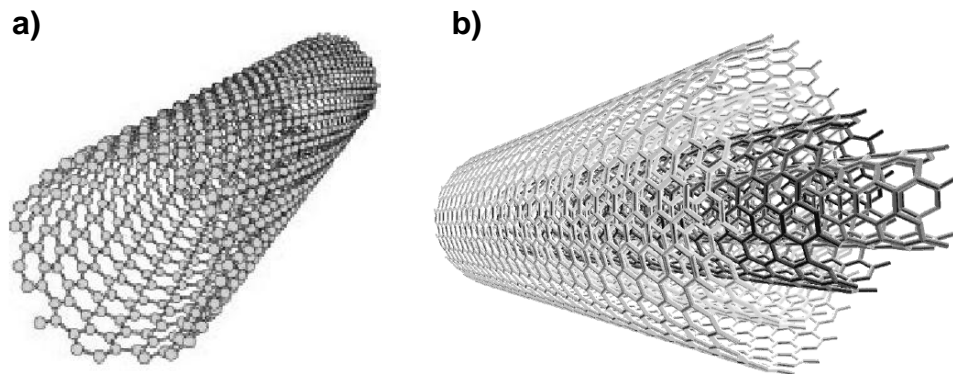
Figura 10. Nanotubos de carbono sintetizados por Iijima.



Fonte: Iijima, 1991

Embora não se formem dessa maneira, para melhor visualização, se diz que os nanotubos são gerados quando uma ou mais folhas de grafeno, redes hexagonais de carbono sp^2 , são enroladas. Dependendo do número de folhas, ou seja, camadas concêntricas de carbono os nanotubos são classificados em paredes simples “single wall carbon nanotube”, (SWNT) ou paredes múltiplas “multi-wall carbon nanotube” (MWNT) (Figura 11) [36].

Figura 11. Estrutura de um (a) Nanotubo de Parede simples SWNT e de um (b) Nanotubo de paredes múltiplas MWNT.



Fonte: Almeida, 2007

As propriedades físicas e químicas incomuns dos NTCs explicam o grande interesse da nanotecnologia por esse alótropo do carbono. Suas ligações sp^2 são mais fortes que as ligações sp^3 presentes no diamante, substância mais dura da natureza, conferindo-lhe alta flexibilidade, não quebrando quando dobrados e submetidos a altas pressões, sendo aplicados já como reforços em polímeros, por exemplo. Os nanotubos são quase um material unidimensional com elevadíssima razão de área por massa de material, tornando o ideal em aplicações como a catálise como suporte para a dispersão de partículas de catalisador sobre ele. Além do mais, essas propriedades explicam a sua estabilidade térmica no vácuo de até 2800 °C, e condutividade térmica com valores superiores a $3000 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ à temperatura ambiente [37].

1.3.1 Síntese de NTC

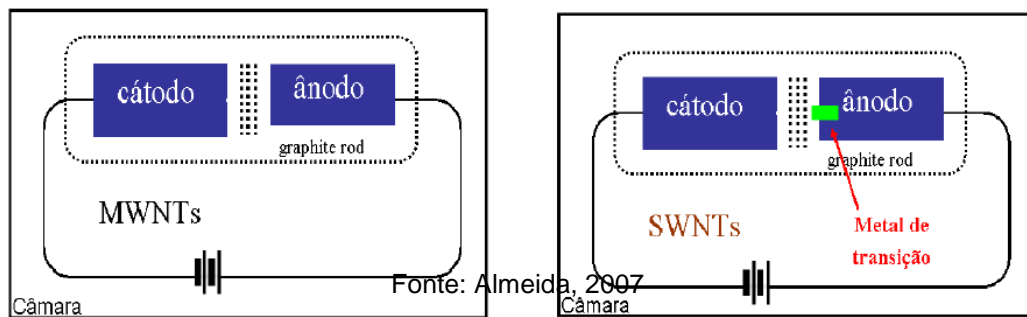
Os Nanotubos de carbono, primeiramente produzidos pelo método de descarga por arco, hoje possuem diversas técnicas de produção, maioria envolvendo processos em fase gasosa, que geram nanotubos de parede simples e múltiplas com diferentes propriedades.

1.3.1.1 Descarga de arco elétrico

Na descarga de arco elétrico, numa câmara com pressão reduzida através da regulagem do fluxo de um gás (Ar, He, H_2 etc.) e de uma bomba de vácuo, a aplicação de uma diferença de potencial gera uma corrente entre dois eletrodos de grafite fazendo que parte do anodo seja vaporizado e depositado no cátodo (Figura

12). Esse depósito contém MWNT, fulerenos e partículas de grafite amorfas se o ânodo e o cátodo forem de carbono puro, e também SWNT se o eletrodo for recheado de partículas de metais de transição que atuam como catalisadores. Por meio desta técnica já se produz SWNT com boa produtividade e qualidade usando uma mistura Ni-Y. Essa técnica é muito cara em relação às demais por demandar eletrodos de grafite de alta pureza, pós metálicos e os gases da atmosfera ultra puros, afora a necessidade de purificação dos produtos [38].

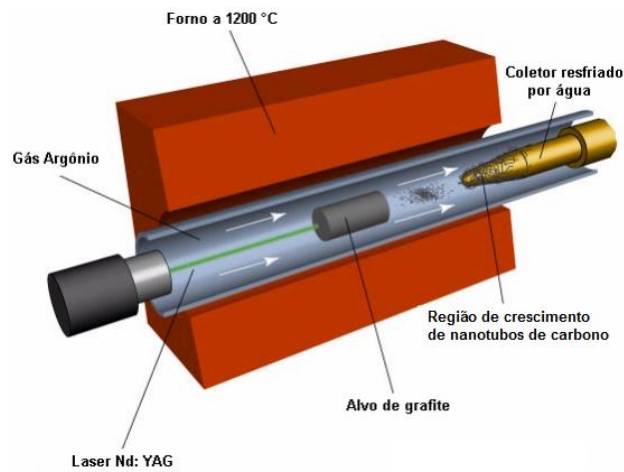
Figura 12. Esquema básico de um reator de descarga por arco para produção de nanotubos.



1.3.1.2 Vaporização por laser

Na vaporização por laser, o laser atinge um alvo de grafite puro, ou contendo partículas de catalisadores metálicos, vaporizando-o numa temperatura por volta de 1200°C, em atmosfera inerte, gerando espécies de carbono que o fluxo de gás carrega e deposita num coletor cônico de cobre resfriado com água (Figura 13). Se o alvo for do primeiro tipo têm-se MWNT, porém se for do segundo tipo, com partículas metálicas, teremos também SWNT com rendimentos de até 80%. Infelizmente essa técnica é cara, devido às altas potências de laser requeridas e dependência de um alvo de grafite de alta pureza bem como pelo fato de que sua produção diária não é tão grande como em outras técnicas [39].

Figura 13. Esquema ilustrativo de reator de vaporização por laser

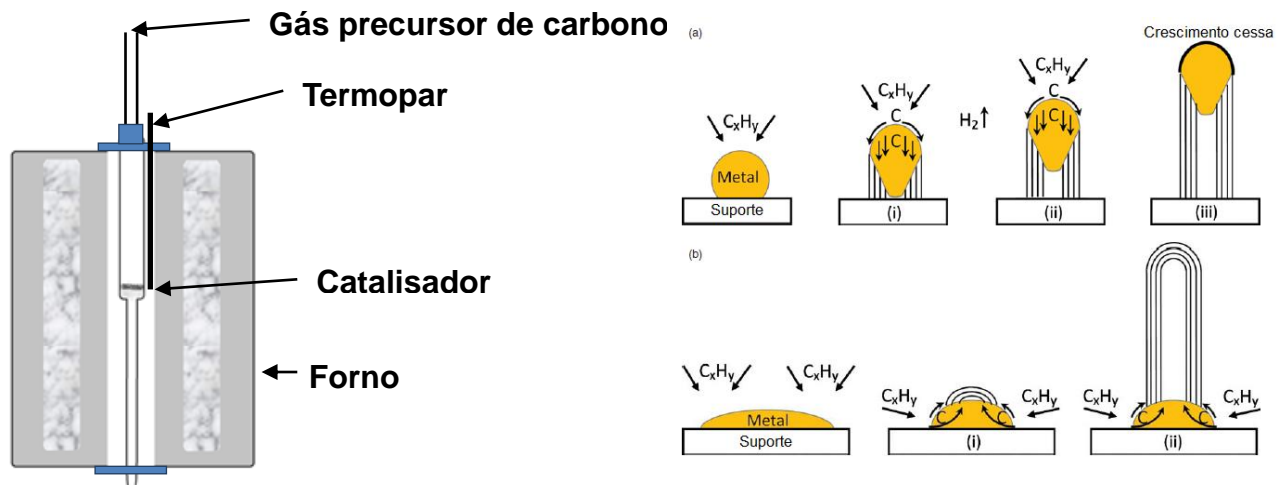


Fonte: autor, 2013

1.3.1.3 Decomposição química de vapor (CVD)

Dos métodos de produção de NTC a decomposição química de vapor (CVD) é de longe a que apresenta menor custo, produzindo tanto MWNT e SWNT com alta eficiência e qualidade, e a mais usada em plantas para produção de NTC em larga escala. Nela há a decomposição de uma fonte de carbono gasosa (CH_4 , C_2H_6 , CO etc.), ou volátil sobre partículas de catalisadores metálicos, em temperaturas de até 1000 °C, que servem como sítios de nucleação para o crescimento de nanotubos (Figura 14). Dependendo das condições reacionais (temperatura do reator, tempo, tipo de catalisador metálico e de fonte de carbono, fluxo de alimentação de carbono) obtém-se nanotubos com diferentes propriedades físicas e químicas. O menor custo do CVD se dá pelo baixo custo das fontes de carbono utilizadas e uso de energia durante o processo, pois temperaturas menores que na ablação a laser e descarga de arco são requeridas [38, 41].

Figura 14. Reator de leito fixo para as reações de CVD e mecanismos de crescimento dos MWNT em CVD



Fonte: Tenório, 2013

1.4 Nanotubos de carbono (NTC) decorados com nanopartículas de ouro

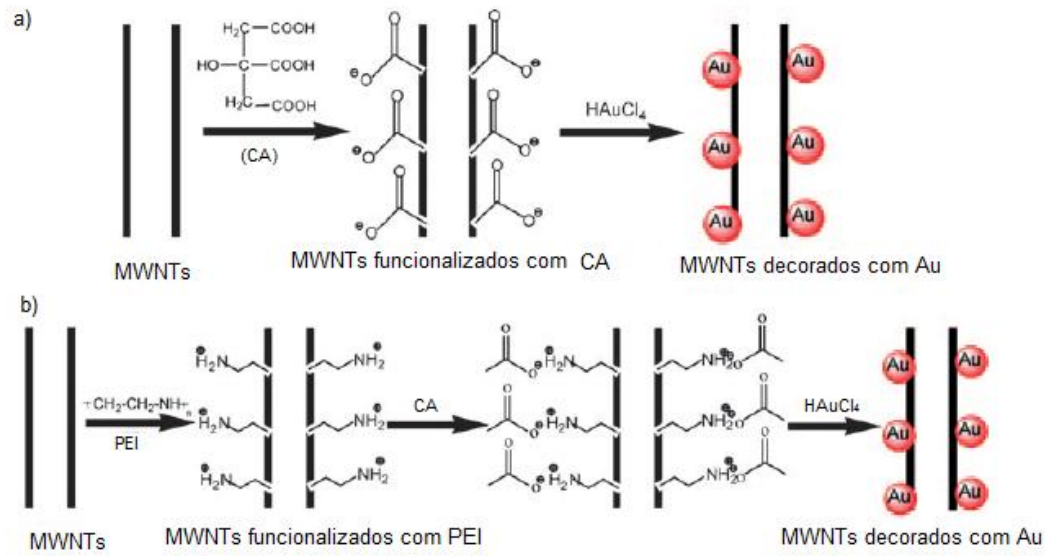
Os processos para obtenção de NTC decorados com nanopartículas metálicas podem ser divididos em dois grandes grupos, dependendo do modo da interação entre as nanopartículas e os NTC: covalentes e não-covalentes. Na abordagem covalente as nanopartículas metálicas pré-formadas são conectadas aos NTC funcionalizados com grupos covalentemente ligados a eles. Método não-covalente aplica a deposição direta das nanopartículas sem funcionalização na superfície do NTC, o que não proporciona fortes alterações nas propriedades intrínsecas eletrônicas e estruturais dos NTC [43].

1.4.1 Funcionalização covalente de NTCs

A cobertura da superfície e posição preferencial das funcionalizações nos NTC é controlada pela natureza das moléculas inseridas, fator esse que é governado pelas condições das reações químicas e tratamentos dos NTC. O método proporciona robustas ligações covalentes formadas entre as nanopartículas e os NTCs. A formação das ligações covalentes leva ao rompimento do esqueleto grafítico e a fortes mudanças nas propriedades eletrônicas dos NTCs. Essas modificações permitem alterações das propriedades elétricas e químicas da superfície dos NTCs [44-49]. Um exemplo de aplicação dessa rota de funcionalização é a modificação da superfície de NTCs com poli (etilenimina) (PEI)

catiônico e ácido cítrico (CA) aniônico que atuarão como agentes dispersantes das nanopartículas de Au, sendo elas formadas *in situ* na presença dos grupos funcionais introduzidos (Figura 15) [50].

Figura 15. Esquema de ancoragem de nanopartículas de ouro a NTCs funcionalizadas com (a) ácido cítrico (CA) e (b) PEI.



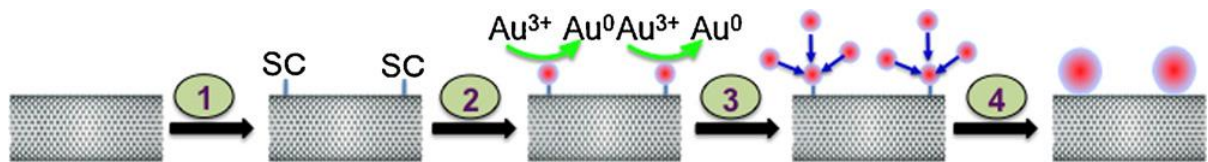
Fonte: Singh et al. 2010.

1.4.2 Funcionalização não-covalente de NTC

A funcionalização não-covalente preserva as propriedades eletrônicas e estruturais dos NTC. Essa abordagem sintética gera compósitos com maior densidade de nanopartículas ligadas em toda a superfície dos NTC, uma vez que em muitas abordagens covalentes os grupos funcionais são inseridos onde estão os átomos mais reativos, localizados apenas nos defeitos laterais e nas extremidades. De modo geral, a agregação das nanopartículas à parede dos NTC é devido à interações eletrostáticas, empilhamento π - π , quando há ligantes aromáticos polinucleares, interações hidrofóbicas e forças de van der Waals. [46-47]. Como, por exemplo, a simples deposição direta de nanopartículas nos NTC sem recobrimento, via adição de carga elétrica nos nanotubos usando íons de metais alcalinos [48], formação *in situ* das partículas pela ação de agentes redutores [46], deposição de vapor químico [49] e redução eletroquímica [30].

Nesta dissertação foi aplicado o método não covalente de Zhang e colaboradores [51], onde primeiro forma-se uma casca com o agente redutor citrato de sódio ao redor dos MWNTs fazendo deles um substrato ideal para a deposição direta do ouro (Figura 16).

Figura 16. Esquema da síntese dos compostos MWNT/Au. (1) Nanotubos de carbono são misturados com citrato de sódio (SC) usando ultrasonificação; (2) HAuCl_4 é adicionado ao sistema causando redução dos íons Au^{3+} para Au^0 ; (3) os átomos de ouro reduzidos nos nanotubos agem como sementes para automontagem com outros átomos de ouro e (4) nanopartículas são depositadas nos nanotubos de carbono.



Fonte: Zhang R. et al., 2009.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Realizar a síntese e caracterização de catalisadores compostos de nanopartículas de ouro e platina ancoradas em nanotubos de carbono e testes catalíticos frente à reação de oxidação do glicerol.

Objetivos específicos:

- Síntese dos catalisadores de nanopartículas de ouro e platina ancoradas em nanotubos de carbono pela redução dos íons de ouro e platina na presença dos NTCs cobertos com citrato de sódio.
- Caracterização físico-química dos catalisadores:
 - i. Termogravimetria;
 - ii. Espectroscopia RAMAN;
 - iii. Difração de raios-X método do pó (XRPD);
 - iv. Microscopia eletrônica de Transmissão;
- Testes de atividade e seletividade catalítica dos catalisadores frente à reação de oxidação do glicerol em diferentes temperaturas, tempos reacionais e proporções molares dos reagentes.

3. METODOLOGIA

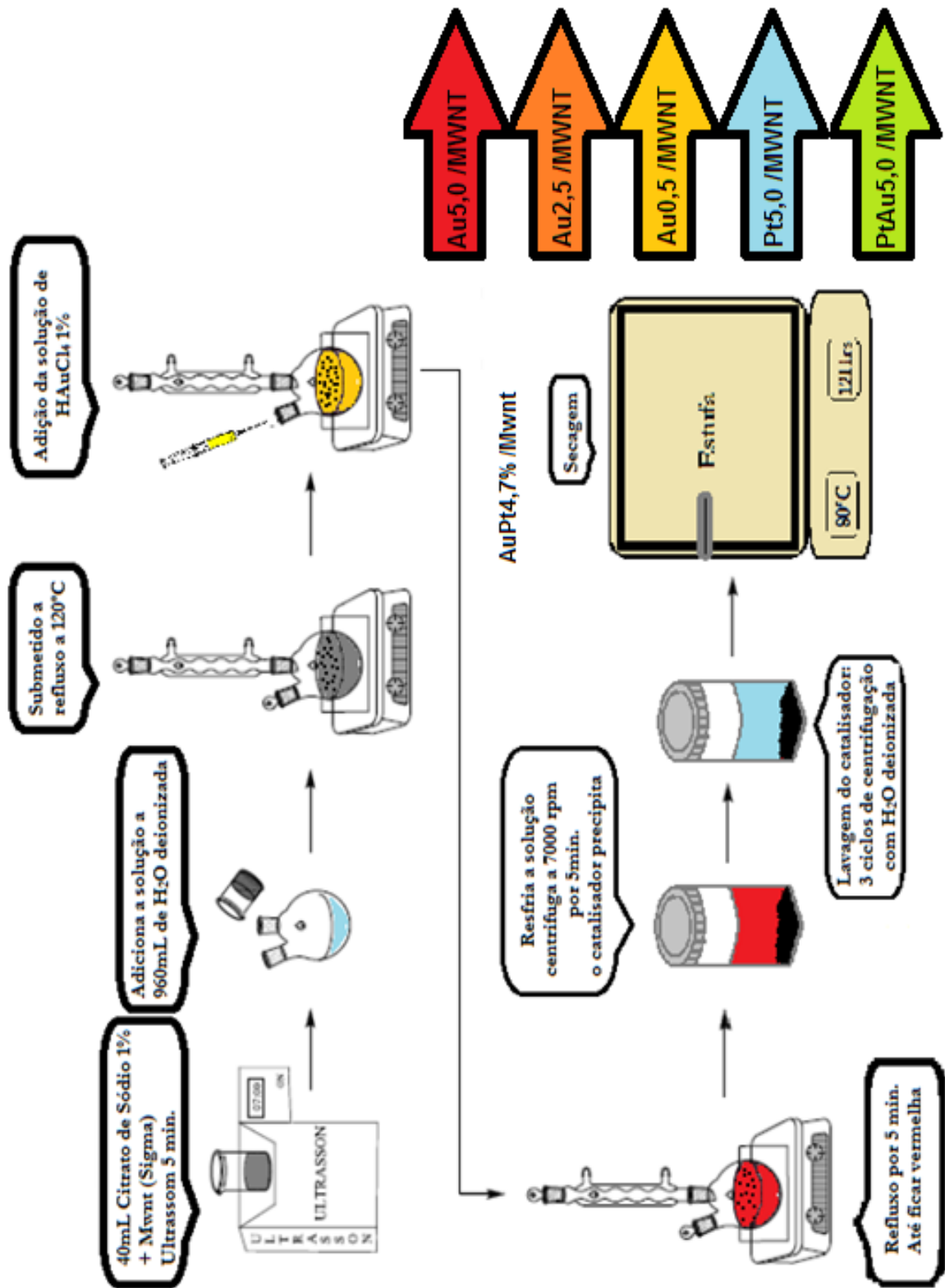
3.1 Reagentes

- MWNT, L 6-9nm x 5 μ m, (>95% carbono), Aldrich;
- Citrato trissódico 2-hidrato, C₆H₉O₉Na₃ (P.A), Merck;
- Ácido tetracloroáurico, HAuCl₄ (99,999%), Aldrich;
- Ácido cloroplatínico, H₂PtCl₆ (99,995%), Aldrich;
- Glicerol, C₃H₈O₃ (\geq 99%), Aldrich;
- Hidróxido de sódio, NaOH (P.A.), Vetec.
- Ácido fosfórico, H₃PO₄ (P.A.), Vetec.

3.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados utilizando o método descrito por Renyum Zhang com alterações [51-53], a síntese é *in situ*, as nanopartículas são formadas no próprio MWNT, e utiliza citrato como agente redutor do ouro e da platina (Figura 17). O material é preparado a partir de uma solução de citrato de sódio com os MWNT é mantida sob ultrassom por 5 min. e colocada em ebulição com refluxo seguido da adição de uma solução de HAuCl₄ 1% e/ou de H₂PtCl₆ (1%), com base na proporção teórica de 5,0, 2,5 e 0,5% de Metal em MWNT (percentagem massa). Para o catalisador bimetálico PtAu foram adicionados com a razão Au:Pt 1:1 (m/m) totalizando 5% em massa do catalisador. O sistema foi mantido em refluxo até a alteração da cor da solução transparente para avermelhada (~5 min). Após o resfriamento, a mistura foi então centrifugada, e o catalisador recém preparado, foi separado do sobrenadante. Após a separação, lavou-se o catalisador três vezes com água deionizada e submetido a secagem a 80 °C/12h. Os catalisadores foram denominados Mx/MWNT, onde M é igual ao Pt e/ou Au, x percentagem em massa (obtida experimentalmente por termogravimetria) e MWNTs.

Figura 17. Síntese dos catalisadores Mx /MWNT.



Fonte: autor, 2014

3.3 Caracterização dos catalisadores

3.3.1 Análise Termogravimétrica – ATG

Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG) no equipamento da Shimadzu DTG 60. A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo 20 mL /min de N₂.

3.3.2 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi realizada num microscópio Invia da Renishaw, com o laser de He-Ne, 633nm, potência de 5%.

3.3.3 Difração de raios X – DRX

As análises de difração de raios X foram realizadas num difratômetro XRD 6100 da Shimadzu, com fonte Cu K α (1,54 Å), com ângulo de varredura 2 θ de 20 a 90°.

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

As imagens de MET foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão da FEI, Teknai20, aceleração de 220 kV, nas instalações do CETENE em Recife-PE.

3.4 Reação de Oxidação do Glicerol

As reações de oxidação do glicerol foram realizadas a 60 e 80° num reator autoclave (100 mL), contendo 10 mL de solução de glicerol 0,39 M, com razão molar NaOH:glicerol = 1:1, 2:1 e 3:1, 10 mg de catalisador, com alimentação contínua de O₂ (99,99%) a 5 bar e com agitação magnética. Após a reação, a mistura reacional foi centrifugada e o sobrenadante foi separado do catalisador, para análise por CLAE para determinação da atividade e seletividade do catalisador.

Nos testes de reuso do catalisador, após cada reação o catalisador foi separado dos produtos por centrifugação, seguido do mesmo processo de lavagem e secagem descrito anteriormente e então submetido a caracterizações de TG e Espectroscopia Raman.

Investigou-se a atividade catalítica do suporte e do catalisador separadamente. Foram feitos testes de oxidação do glicerol sobre nanopartículas de ouro (AuNPs) em solução, e sobre os MWNT, nas condições reacionais de 80°C, 1 hora, razão molar NaOH:Glicerol 1:1.

3.4.1 Análise dos produtos da reação de oxidação do glicerol

Os produtos reacionais foram analisados por CLAE usando uma coluna MetaCarb H Plus 300x7,8 mm, com solução de H₃PO₄ (0,01%) como eluente e um detector de índice de refração. A identificação dos possíveis produtos, Ácido Oxálico, Ácido Mesoxálico, Ácido Tartônico, Gliceraldeído, Ácido Glicólico, Ácido Acético, Ácido Lático e Dihidroxiacetona, foi feita por comparação com os tempos de retenção dos seus respectivos padrões [53].

4. Resultados e discussão

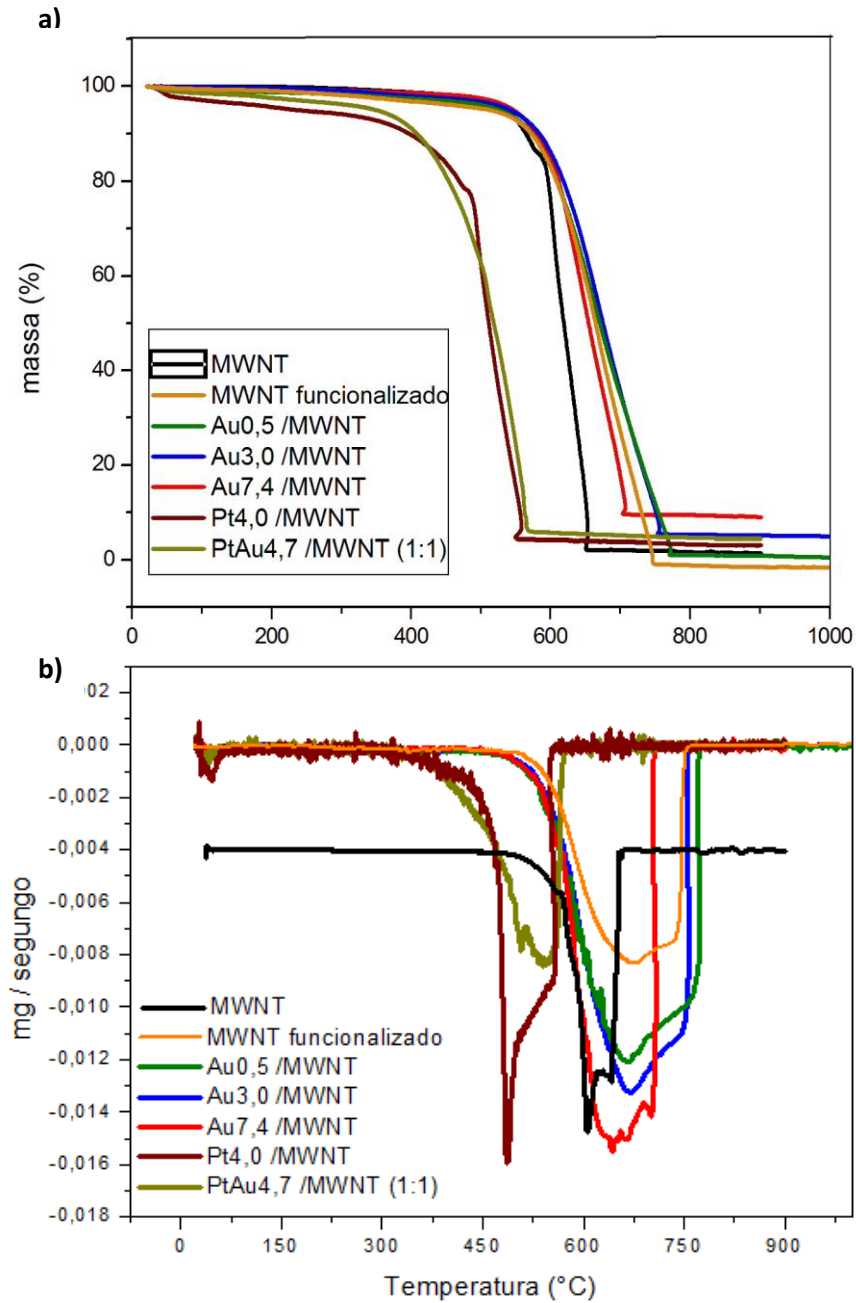
4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Através das análises térmicas dos MWNTs é possível obter informações sobre a estabilidade térmica, a qual pode ser afetada pela presença de defeitos, impurezas e/ou dopantes, provenientes da síntese e modificação estrutural [36]. Foi observado em todas as amostras um único evento de perda de massa (Figura 18a), característico dos MWNT. As porcentagens de metal existentes nos catalisadores foram estimadas através da massa residual das análises térmicas, uma vez que os pontos de ebulição dos metais são acima da faixa de temperatura analisada no TG [54]. Assim obteve-se catalisadores Au_{7,4} /MWNT, Au_{3,0} /MWNT, Au_{0,5} /MWNT, Pt_{4,0} /MWNT e PtAu_{4,7} /MWNT (1:1), respectivamente. A discrepância entre os valores teóricos e as massas encontradas por TGA podem ser atribuídas à perda de MWNT durante a síntese do catalisador. O MWNT comercial (utilizado neste trabalho) apresenta pureza de >95%, sendo esta impureza relacionada ao cobalto proveniente da obtenção dos MWNTs.

Observou-se que a funcionalização dos MWNTs com a ancoragem das NPs de Au e/ou de Pt modificou a estabilidade térmica, com base nas derivadas da curva de perda de massa (Figura 18b). Observou-se que a funcionalização dos MWNTs com citrato proporcionou aumento da estabilidade térmica em cerca de 100 °C. Os catalisadores contendo apenas Au apresentaram temperaturas de perda de massa diferentes dos catalisadores contendo Pt. Os catalisadores de Au apresentaram temperatura de perda de massa similar a do MWNTs funcionalizado, enquanto que os catalisadores com Pt apresentaram temperatura de perda de massa menor que o MWNTs. Com base nestes dados acredita-se que nem todo o Au ancorado interaja tão fortemente com os MWNTs como o Pt, uma vez que partículas metálicas ancoradas nos MWNTs proporcionam desestabilização na rede gráfica, o que proporcionaria menores temperaturas de perda de massa referente ao MWNTs [36].

Figura 18. Termogramas (a) e derivadas da curva de perda (b) de massa do MWNT e dos catalisadores Au7.4, 3.0 e 0.5, Pt4.0 e PtAu4,7 /MWNT (1:1).



Fonte: autor, 2014

4.1.2 RAMAN

Todas as formas alotrópicas cristalinas de carbono apresentam sinais em espectros Raman [55]. Nas análises de MWNT são observados os seguintes sinais de espalhamento de luz: banda D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$), relativa a defeitos nas paredes nos MWNT; banda G ($1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$), relativa à estrutura cristalina hexagonal da

parede dos MWNT; banda D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$); modo G' ($2450\text{-}2650 \text{ cm}^{-1}$) e uma combinação dos modos D e G ($2775\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$) [54]. Através da razão entre as intensidades das bandas D e G é possível medir o grau de grafitação/pureza dos MWNT, quanto mais intensa for a banda G em relação a banda D, mais “perfeitos” são os nanotubos [56].

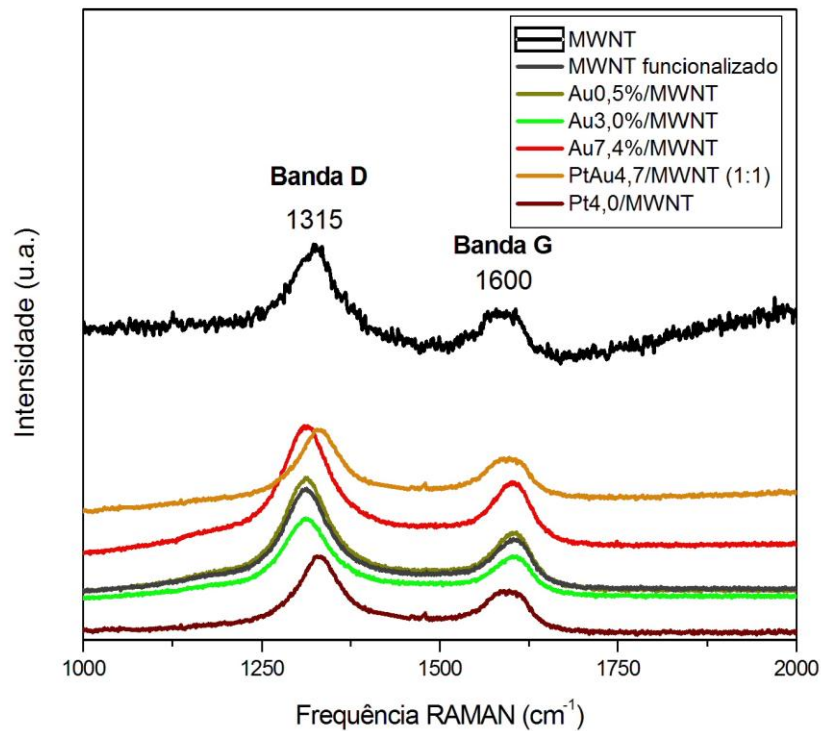
Nos espectros Raman dos catalisadores (Figura 19) observou-se que o processo de ancoragem das nanopartículas de Au e Pt a estrutura dos MWNT proporcionou alterações nos valores das relações entre as bandas D e G. (Tabela 1). Desde que a banda D corresponda às estruturas desordenadas em MWNT, o aumento da intensidade relativa pode refletir o crescimento na densidade de defeitos nos MWNT e à deposição das NPs na sua lateral, pois as NPs metálicas tendem a coordenar nos sítios defeituosos das paredes do MWNT. Os valores da razão I_D/I_G após a modificação dos MWNTs aumentaram. Vê-se que na funcionalização com citrato há o maior valor, pois cresce o número de imperfeições, porém com a adição de Pt e Au tornou a diminuir, pois as NPs ajuda a estabilizar eletronicamente os MWNTs.

Tabela 1. Relação I_D/I_G do MWNT e catalisadores calculados a partir dos espectros Raman.

Catalisador	I_D/I_G
MWNT func.	1,96
Pt4,0/MWNT	1,76
PtAu4,7/MWNT (1:1)	1,76
Au0,5/MWNT	1,54
Au3,0/MWNT	1,40
Au7,4/MWNT	1,36
MWNT	1,19

Fonte: autor, 2014

Figura 19. Espectro RAMAN do MWNT e dos catalisadores.



Fonte: autor, 2014

4.1.3 Difração de Raios X

Através de DRX (figura 20) foi possível determinar, em todos os catalisadores, a presença das nanopartículas de Au (picos de difração indicados pelo tracejado <--->) [57] e/ou de Pt (indicado pelo pontilhado <...>) [58], bem como, a cristalinidade das estruturas gráficas que formam os NTC (indicado pela linha sólida <->). As nanopartículas de Au apresentaram picos em $2\theta = 38,2^\circ$, $44,3^\circ$, $64,5^\circ$ e 81° associados com os planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc). As nanopartículas de Pt apresentaram picos em $2\theta = 39^\circ$ e 46° associados com os planos (111) e (200), característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina. No catalisador bimetalico os picos de difração da platina e do ouro ficaram sobrepostos, dado a proximidade de ângulo (2θ) de difração, porém o pico alargado na posição em que ambos aparecem indica a presença de ambos. Pela equação de scherrer [59] (Equação 1), usando as informações estruturais presentes no difratograma podemos estimar o tamanho das nanopartículas do catalisador (Tabela 2).

Equação 1. Equação de Scherrer.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

D - diâmetro médio das partículas

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ - ângulo de difração

β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração

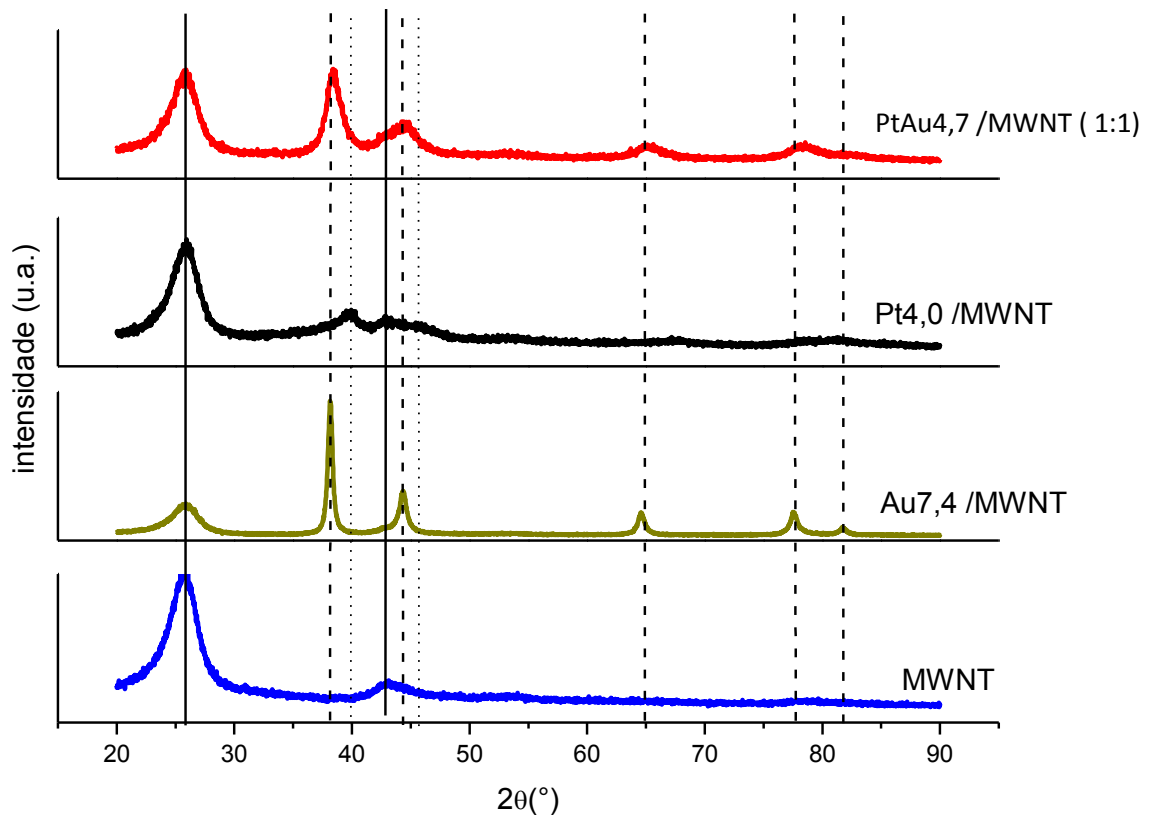
Fonte: Rodriguez J. A, 2005.

Tabela 2. Tamanho das NPs do catalisador por Scherrer

Catalisadores	Diâmetro médio (nm)
Au7,4/MWNT	17,4
Au3,0/MWNT	17,4
Au0,5/MWNT	17,4
Pt4,0/MWNT	1,7
PtAu4,7/MWNT (1:1)	4,8

Fonte: Autor, 2014

Figura 20. Padrão de difração de raios-X do MWNT, Au_{7,4} / MWNT, Pt_{4,0} / MWNT, e PtAu_{4,7} / MWNT (1:1).

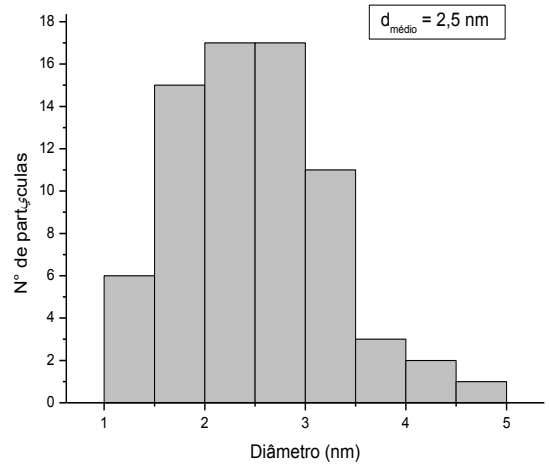
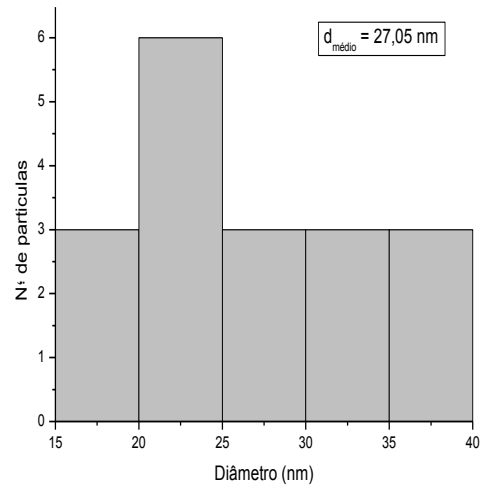
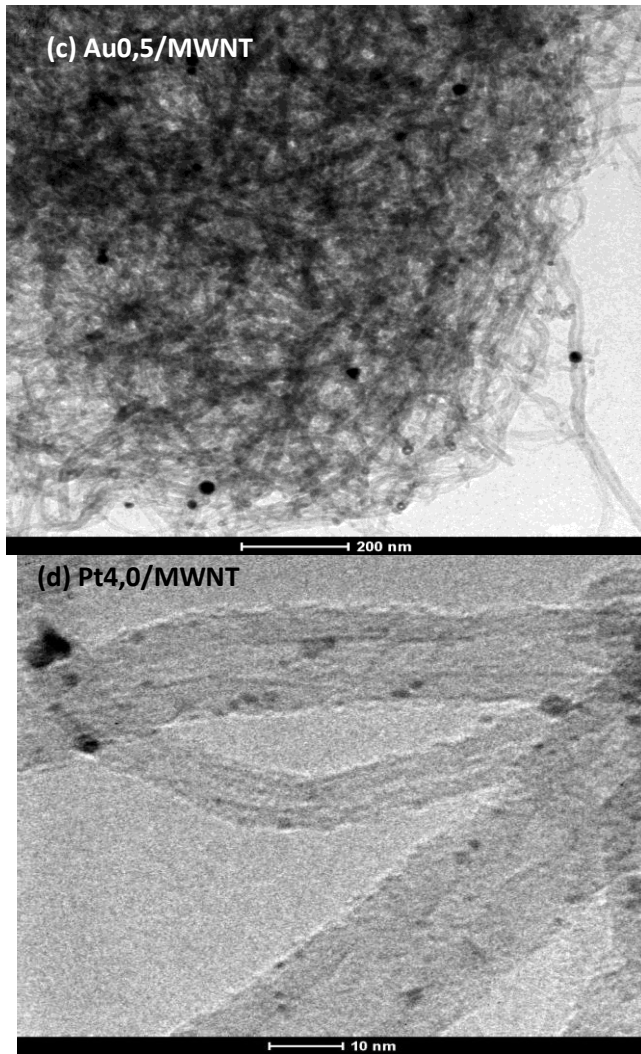


Fonte: autor, 2014.

4.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão

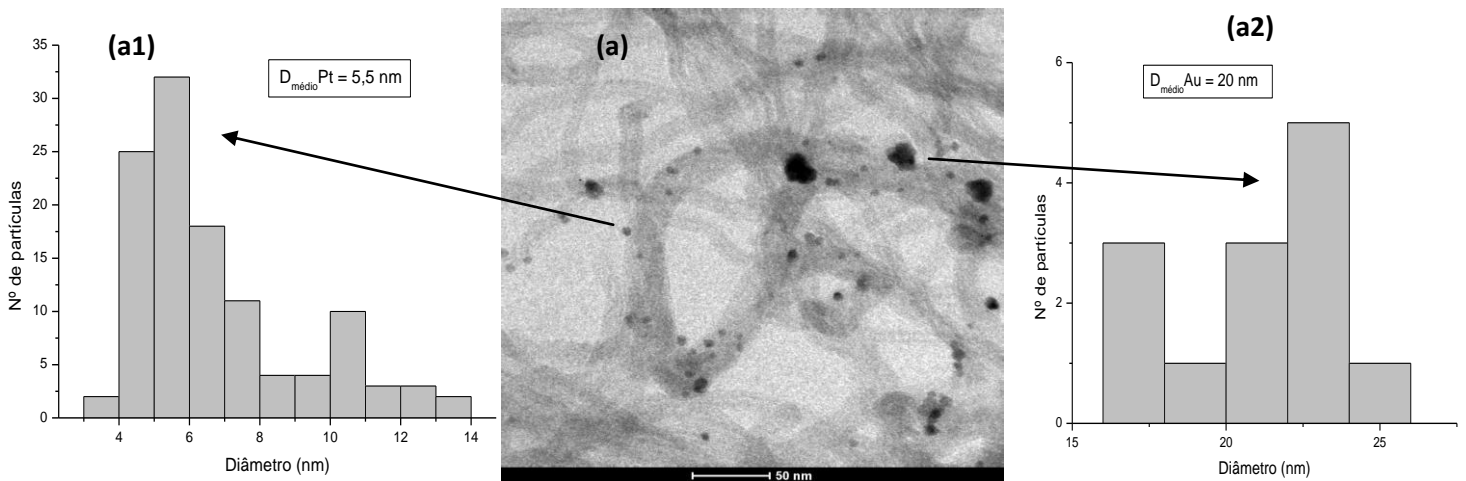
Na Figura 21 encontram-se as imagens de MET dos catalisadores Au_{7,4} / MWNT (a), Au_{3,0} / MWNT (b), Au_{0,5} / MWNT (c), Pt_{4,0} / MWNT (d) e 22, PtAu_{4,7} / MWNT (a). Observou-se que o método de síntese dos catalisadores [48], proporcionou materiais com diferentes tamanhos de partículas metálicas. Os catalisadores contendo nanopartículas de Au, as partículas metálicas apresentaram diâmetro médio de 31 ± 4 nm, os contendo Pt com $\sim 2,5$ nm e os catalisadores PtAu, partículas de Pt na faixa de tamanho de $\sim 5,5$ nm e Au de ~ 20 nm, resultados próximos aos diâmetros médios das NPs calculados a partir dos dados de DRX.

O menor tamanho e a maior dispersão das NPs de Pt nos MWNTs evidencia que elas estão melhor ancoradas nos sítios defeituosos na lateral deles, que agem como sítios de nucleação, o que é corroborado com os dados de TGA e a relação I_D/I_G obtida por RAMAN. As NPs de Au que formaram agregados maiores e não se



Fonte: autor, 2014

Figura 22. Imagem de MET (a) e histograma de distribuição de tamanho das NPs de Pt (a1) e Au (a2) do catalisador PtAu_{4,7} /MWNT.



Fonte: autor, 2014

4.2 Reação de oxidação do glicerol

4.2.1.1 Sobre os catalisadores de ouro

Os testes catalíticos de oxidação do glicerol sobre o catalisador Au_{7,4}/MWNT foram conduzidos a 60 e 80 °C, variando a razão molar NaOH:glicerol em 1:1, 2:1 e 3:1 (Tabela 3). Observou-se que a atividade catalítica aumentou com o aumento da razão molar NaOH/glicerol, de acordo com a literatura científica [20, 27-28, 32-33], pois elevadas concentrações de base acarretaram em maiores conversões de glicerol, onde, a primeira etapa do mecanismo da reação envolve a desidrogenação da hidroxila primária da molécula de glicerol, adsorvida no catalisador, pelo grupo hidroxila da base, também adsorvido no catalisador, seguido pela formação dos intermediários de oxidação [32]. Além disso, o aumento da temperatura reacional, de 60 para 80 °C afetou positivamente a conversão, como previsto também pela literatura científica.

Tabela 3. Conversão do glicerol nas reações de oxidação sobre o catalisador Au_{7,4}/MWNT a 60 e 80 °C por 1 hora com diferentes proporções molares de NaOH:Gli.

Temperatura Reacional (°C)	Conversão (%)		
	Proporção NaOH:Glicerol		
	1:1	2:1	3:1
60 °C	33	45	67
80 °C	45	92	97

Fonte: autor, 2013

Na Fig 22 e 23 estão os dados da seletividade do catalisador Au_{7,4}/MWNT nas reações conduzidas a a 60 e 80 °C, variando a razão molar NaOH:glicerol em 1:1, 2:1 e 3:1. Foram observados os produtos: gliceraldeído, dihidroxiacetona, e os ácidos oxálico, glicólico, mesoxálico e tartônico, provenientes da oxidação do glicerol. Destaca-se o teste catalítico conduzido a 80 °C com razão molar 2:1 NaOH:Glicerol , pois apresenta cerca de 90% de conversão do glicerol e 67,7% de seletividade em gliceraldeído (figura 23). Também, observou-se que maior temperatura e a maior proporção de base acarreta em maior formação de produtos

provenientes de oxidações sucessivas da dihidroxiacetona e do gliceraldeído; ácido oxálico, ácido mesoxálico, ácido tartônico e ácido glicólico (Figura 24), sendo notável a tendência de maior formação de produtos C2 (ácido glicólico e oxálico), sugerindo nessas condições também a maior ocorrência de produtos derivados de clivagem C-C na molécula de glicerol.

Figura 23. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre o catalisador Au7,4 /MWNT em diferentes razões NaOH:glicerol a 60 °C por 1 hora.

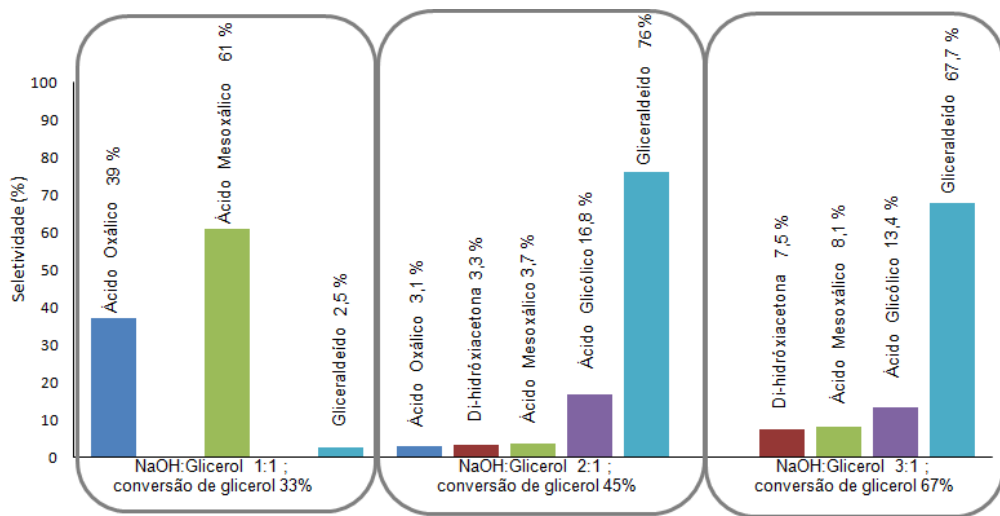
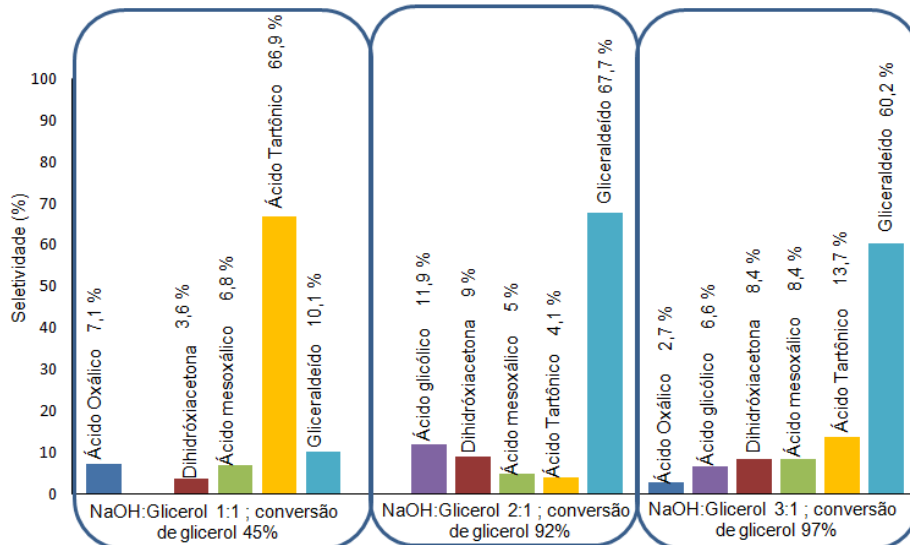


Figura 24. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre o Au7,4 /MWNT em diferentes razões NaOH:glicerol a 80 °C por 1 hora.

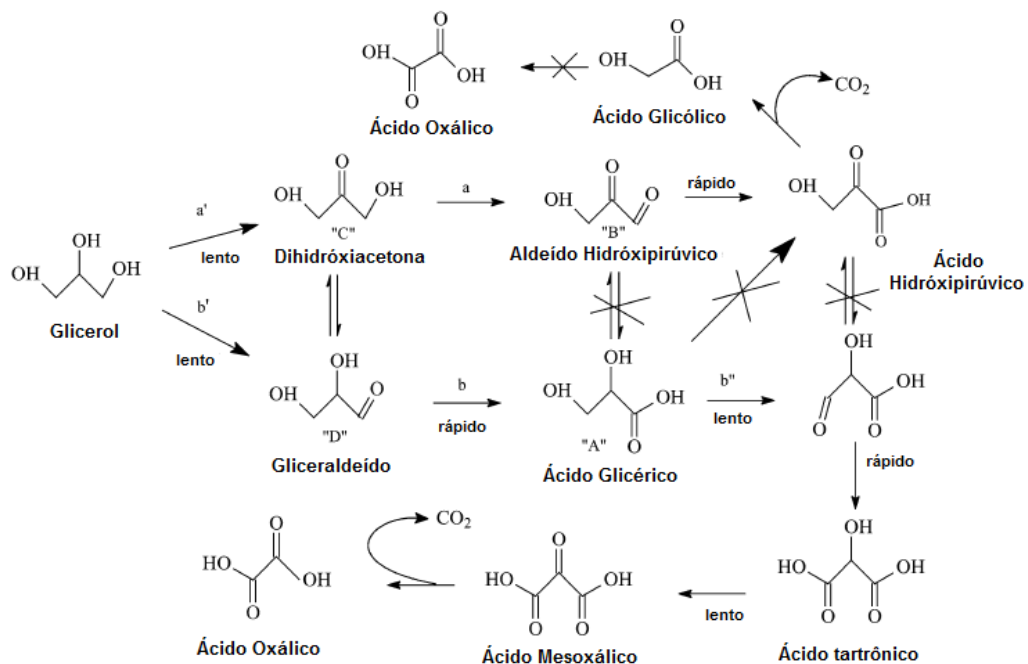


Fonte: autor, 2013

De acordo com a rota proposta no estudo de Porta e Pratti [24] para a oxidação do glicerol (figura 25), observa-se que o aparecimento dos ácidos

tartrônico, mesoxálico e oxálico corroboram com o fato de que a oxidação do gliceraldeído é favorecida pela base. Diferentemente de outros estudos [20, 24-27, 33] o catalisador de ouro neste estudo não foi mais seletivo ao ácido glicérico, fato que decorre de sua natureza mais seletiva ao gliceraldeído e de que o aumento da temperatura reacional promove a transformação do ácido glicérico em tartrônico, além disso supõe-se um efeito dos MWNTs sobre o Au, pois possuem propriedades eletrônicas e físicoquímicas distintas dos demais suportes carbonáceos.

Figura 25. Rota da reação de oxidação do glicerol.



Fonte: Porta et al. 2004, trad.

4.2.1.2 Reuso dos catalisadores de ouro

A fim de avaliar a eficiência catalítica do catalisador Au_{7,4}/MWNT foram realizados testes de reuso para a reação conduzida a 80°C com razão molar NaOH:Glicerol de 2:1. Estas condições reacionais foram escolhidas por apresentarem maior rendimento em conversão de glicerol e seletividade ao gliceraldeído.

Os dados de conversão do glicerol encontram-se na Tabela 4. Observou-se que no 1º reuso do catalisador uma perda da atividade catalítica de ~15%, seguida de ~20% para o 2º reuso. Isso pode ser explicado por mudanças da morfologia do catalisador e lixiviação do metal, como foi confirmado por TGA e RAMAN.

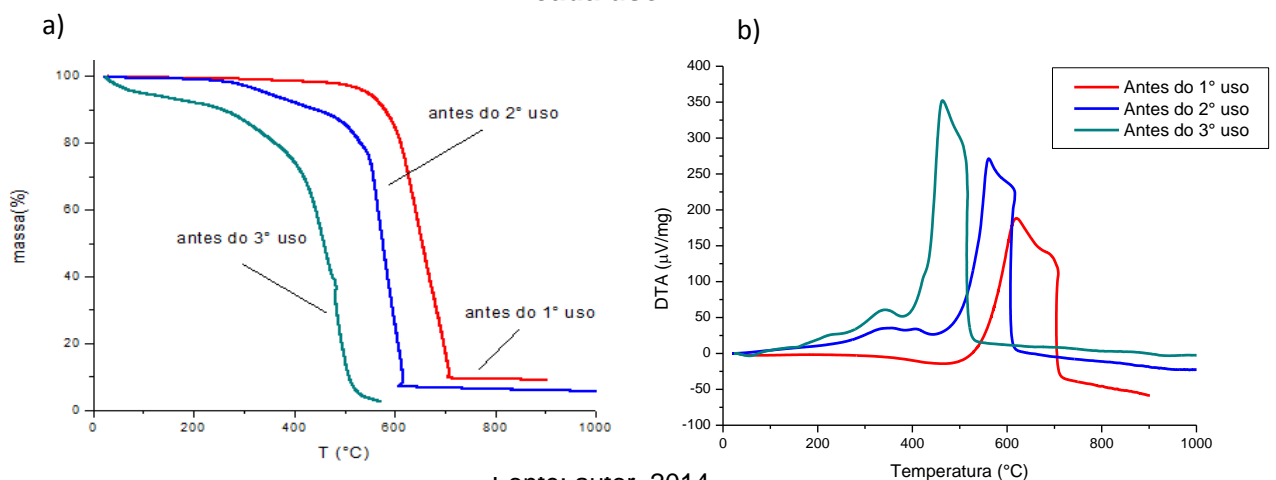
Tabela 4. Conversão glicerol no reuso do catalisador Au7,4 /MWNT na reação de oxidação do glicerol a 80°C/1h com razão molar NaOH:Gli = 2:1

Uso	Conversão (%)
1°	92
2°	76,9
3°	56,1

Fonte: Autor, 2014.

O catalisador Au7,4 /MWNT 1°, 2° e 3° uso apresentaram 7,4, 4,6 e 1% de Au (Figura 26(a)), respectivamente, tal perda pode ser associada a lixiviação do Au. Além do dado da massa residual após a decomposição térmica do catalisador, pelo formato da curva do TG e a temperatura em que a perda de massa cessa, é visível que após cada uso o catalisador perde sua estabilidade térmica e passa a apresentar eventos menores de perda de massa, de 150-400 °C, não presentes nos MWNTs e catalisador recém preparado. A curva de DTA (Figura 26(b)) demonstra que esses eventos podem ser associados à oxidação de impurezas de carbono aderidas à superfície das NPs e não eliminadas no tratamento pós reação e/ou à degradação da capa de carbono, formada pela migração da carbono dos MWNTs para as NPs de Au no meio reacional [61].

Figura 26. Termograma (a) e curvas DTA (b) do catalisador Au7,4 / MWNT antes de cada uso.



Fonte: autor, 2014

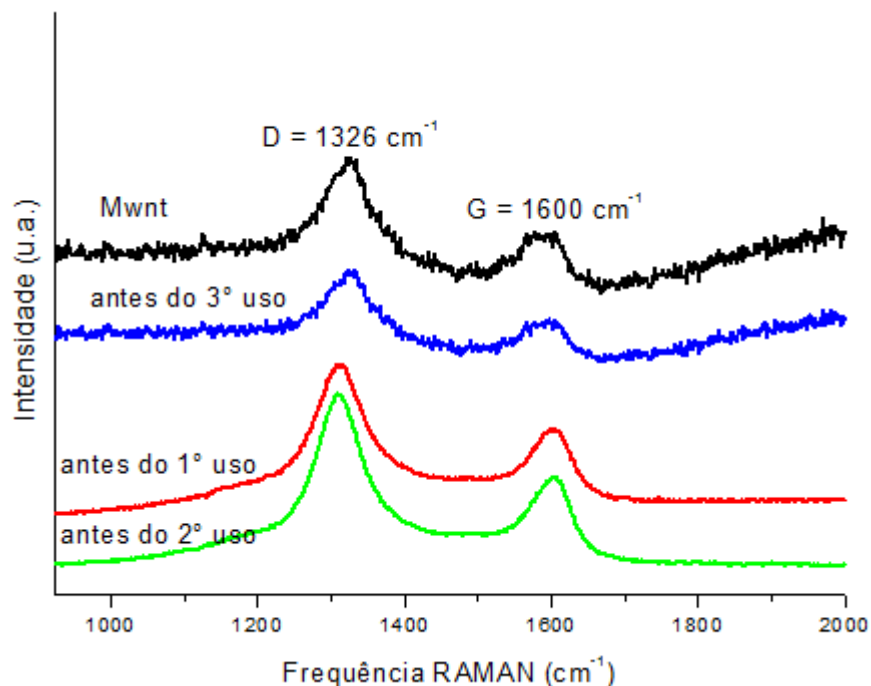
Os espectros Raman do material (Figura 27) após os reusos, observou-se um aumento do valor relação I_D/I_G (Tabela 5), corroborando com os termogramas, pois maior intensidade da banda D pode estar associada a uma presença maior de defeitos nos MWNTs o que compromete sua estabilidade térmica. Além do mais essa nova morfologia, com mais defeitos na rede gráfica e menos metal também pode ser responsável pelas diferentes seletividades encontradas após os reusos.

Tabela 5. Relações I_D/I_G do catalisador antes e após os reusos.

1° uso	1,36
2° uso	1,86
3° uso	1,87

Fonte: autor, 2014

Figura 27. Espectro RAMAN do MWNT e do catalisador Au7,4 /MWNT antes e após cada reuso.



Fonte: autor, 2014

4.2.1.3 Catalisadores com diferentes razões Au/MWNT

Nos testes catalíticos analisados observou-se que o catalisador Au7,4 /MWNT atingiu ~100% de conversão de glicerol. Assim, resolveu-se testar catalisadores com

menores teores de Au: 3 e 0.5 %. Os testes catalíticos foram conduzidos a 80 °C/1 h, com razão molar de NaOH:Glicerol de 2:1 (Tabela 6). Através dos dados de conversão observou-se que mesmo o catalisador com 14 vezes menos Au teve uma atividade apenas 36% menor. Possivelmente porque há uma maior proporção OH⁻/Au no meio [26, 32].

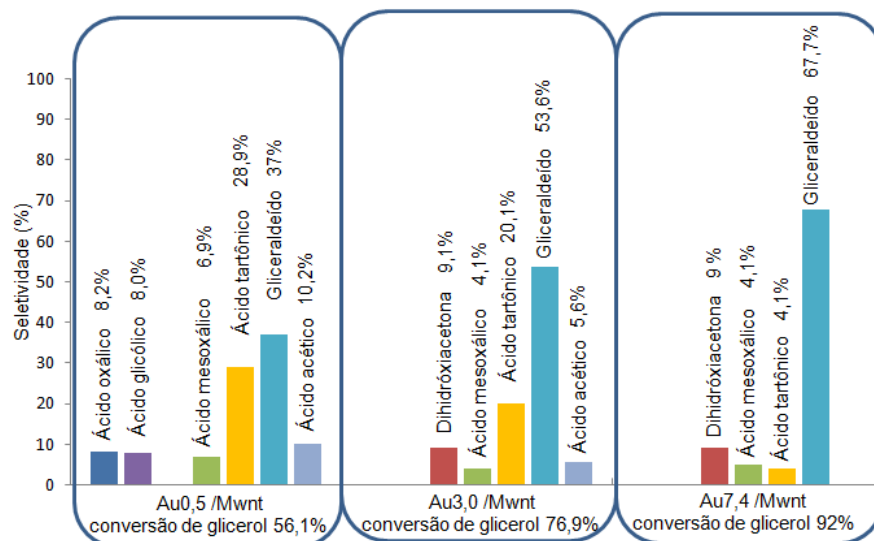
Tabela 6. Conversão do glicerol nas reações de oxidação sobre o catalisador Au7,4, 3,0 e 0,5 /MWNT e 80 °C por 1 hora na proporção NaOH:Gli 2:1.

NaOH:glicerol (mol:mol)	Catalisador		
	Au0,5 / MWNT	Au3,0 /MWNT	Au7,4 /MWNT
	conversão (%)		
2:1	56,1%	76,9%	92%

Fonte: autor 2013.

Quanto aos dados de seletividade, Fig 28, observou-se que os catalisadores com maior concentração de Au foram mais seletivos a gliceraldeído. Na razão molar 2:1 de NaOH/Glicerol (figura 28) observou-se conversões do glicerol de 90% e seletividades na faixa de 70% ao gliceraldeído. Em ambas as condições reacionais os catalisadores Au3,0 e 0,5/MWNT foram seletivos à ácidos orgânicos (oxálico, mesoxálico, acético, glicólico e tartônico).

Figura 28. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre Au0,5, 3,0 e 7,4 /MWNT na razão molar NaOH:glicerol 2:1 a 80 °C por 1h.



Fonte: autor 2013.

4.2.2 Testes catalíticos de oxidação do glicerol sobre os catalisadores de platina e bimetálico platina-ouro (1:1)

Para os catalisadores a base de Pt: monometálicos e bimetálicos platina-ouro: Pt_{4,0}/MWNT e PtAu_{4,7}/MWNT (1:1) foram utilizadas as condições reacionais de 60 °C/ 1h com razão molar de NaOH:glicerol de 2:1, pois nesse primeiro momento queria se comparar os catalisadores numa condição intermediária.

As reações de oxidação do glicerol sobre os catalisadores: Pt_{4,0} /MWNT, Au_{7,4} / MWNT e PtAu_{4,7} /MWNT (1:1), feitos com a mesma proporção teórica de metal (5%) apresentaram conversões de glicerol de 45 , 75 e 96% respectivamente (Tabela 7). Observou-se que nessa condição o catalisador monometálico contendo Au foi mais ativo que o de Pt, e o bimetálico AuPt foi o mais ativo de todos, de acordo com o que foi encontrado anteriormente em estudos de Bianchi e colaboradores [14] devido a um efeito sinérgico do Pt e do Au. Além disso a maior atividade também pode ser associada ao menor tamanho das NPs e sua melhor distribuição nos MWNTs.

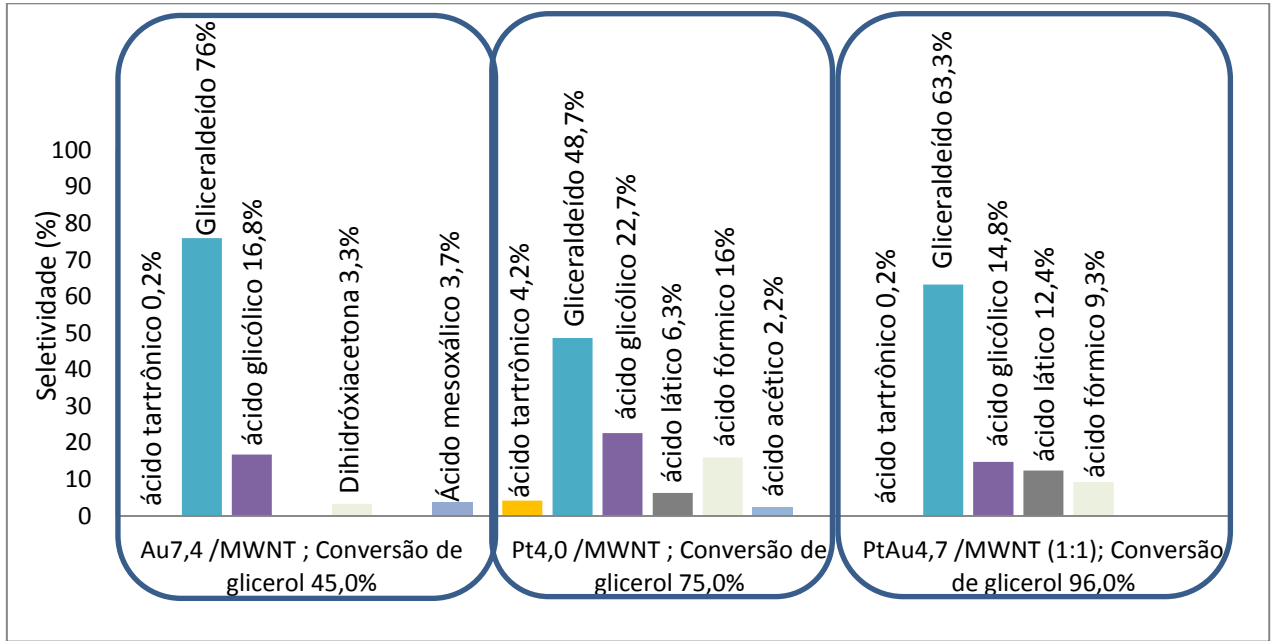
Tabela 7. Conversão do glicerol nas reações de oxidação sobre os catalisadores Au_{7,4}, Pt_{4,0} e PtAu_{4,7} /MWNT (1:1) e 60 °C por 1 hora na razão NaOH:Glicerol 2:1.

Catalisador	Conversão
Au _{7,4} /MWNT	75
Pt _{4,0} /MWNT	45
PtAu _{4,7} /MWNT	96

Diferentemente dos catalisadores de Au os catalisadores contendo Pt tiveram seletividade também à formação de ácidos orgânicos (ácido láctico, ácido glicólico e fórmico) (Figura 29). O novo produto formado, ácido láctico, não presente nas reações com os catalisadores de Au, sugere que os catalisadores de platina seguem um caminho reacional diferente dos de ouro (Figura 30), como relatado por Purushothaman e colaboradores [56]. Em estudos prévios já se previa a produção de ácido láctico, glicólico e fórmico através de catalisadores bimetálicos Au-Pt

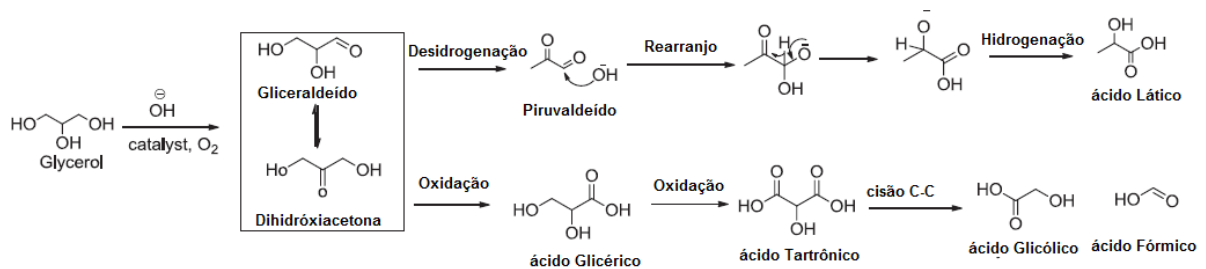
suportados em óxidos metálicos, CeO_2 e TiO_2 [62], em maiores temperaturas (90-100 °C) e maiores razões de base (NaOH :glicerol 4:1), no entanto o catalisador estudado nesta dissertação já demonstrou esse comportamento, diferente de demais catalisadores de Au e/ou Pt em MWNT [31-32], em condições mais brandas.

Figura 29. Seletividade dos produtos reacionais da oxidação do glicerol sobre Au7,4, Pt4,0 e PtAu4,7 /MWNT (1:1) na razão NaOH:glicerol 2:1, 60 °C/1h.



Fonte: autor, 2014

Figura 30. Caminho reacional proposto para a conversão do glicerol no ácido láctico e demais co-produtos.



Fonte: Purushothaman, 2014

4.2 Efeito do MWNT e do catalisador

A fim de verificar a influência do MWNT na reação de oxidação do glicerol, fez-se testes com nanopartículas de Au e o MWNT, separadamente. E observou-se que Au e MWNT separados não apresentaram atividade catalítica. Mostrando que a atividade catalítica, de fato, é devido a um efeito sinérgico do metal, Au e do MWNT. Além do mais, na ausência do MWNT há a rápida agregação do catalisador, indicado pela mudança da coloração da solução de nanopartículas de Au de vermelha para roxa escura, indicando ainda a atuação deles na estabilização das NPs.

5 CONCLUSÃO

Foram sintetizados catalisadores mono e bimetálicos de ouro e platina em MWNT ativos e seletivos na reação de oxidação do glicerol em fase líquida. Conversões elevadas do glicerol foram conduzidas. Foram gerados compostos, a partir da oxidação do glicerol, de maior valor agregado que o glicerol, gliceraldeído e ácidos orgânicos, mostrando a importância e praticidade dessa reação para a economia do glicerol, cada vez em maior excesso no mercado e com o preço em queda enquanto o de seus produtos é elevado. Os catalisadores mais ativos nesse estudo também foram mais seletivos ao gliceraldeído, mas também foram encontrados catalisadores seletivos a ácidos orgânicos, tais como o lático, tartônico, glicólico e mesoxálico. Os estudos dessa dissertação mostram o quanto são promissores ainda os catalisadores heterogêneos de ouro e platina ancorados em MWNTs.

REFERÊNCIAS

- [1] <http://www.onacional.com.br/geral/brasil/50104/b6+passa+a+vigorar+a+partir+de+julho> > acessado em 08/07/2014.
- [2] ARRUDA, P. V., Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica, *Rev. Analytica*, Nº26, 2006.
- [3] MOTA C. J. A., SILVA C. X. A., GONÇALVES V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, *Química Nova*, vol. 32 (2009), p. 639-648.
- [4] BEATRIZ A., ARAÚJO Y. J. K., DE LIMA D. P., Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas, *Química Nova*, Vol. 34 (2011), p. 306-319.
- [5] Zhou et al., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37 (2008), p. 527–549.
- [6] DEMIREL-GÜLEN S., LUCAS M., CLAUS P., Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts, *Catalysis Today*, vol. 102 (2005), p. 166-172.
- [7] Skrzyńska et al., Crude glycerol as a raw material for the liquid phase oxidation reaction, *Applied Catalysis A: General* 482 (2014) 245–257.
- [8] SANTANA K. M., ELIZABETH F. S. Foto-oxidação do glicerol catalisada por sais metálicos; Anais do XV Encontro de Iniciação Científica da PUC-Campinas. 2010. Campinas – SP. Disponível em: http://www.puc-campinas.edu.br/pesquisa/ic/pic2010/resumos/2010924_10548_502012254_resliz.pdf Acesso em: 16 jun. 2012.
- [9] < http://www2.dupont.com/Glycolic_Acid/en_US/uses_apps/apps.html >, acessado em 29/06/2012.
- [10] FOCOR, Ficha técnica do ácido acético oxálico - Produtos Químicos, S.A.
- [11] < http://www.unirio.br/laqam/organica/aula_9.pdf >, acessado em 29/09/2013.
- [12] NARDIN P., GUTERRES S. S., α -hidroxiácidos aplicações cosméticas e dermatológicas, *Caderno de Farmácia*, v. 15, nº 1, p. 7-14, 1999.
- [13] SHELDON R. A., ARENDS I., HANEFELD U. Green chemistry and catalysis. Alemanha. 2007, WILEY-VCH, 433 p. Bibliografia p. 18.
- [14] BIANCHI C. L., CANTON P., DIMITRATOS N., PORTA F., PRATI L., Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals, *Catalysis Today*, vol. 102–103, p. 203–212, 2005.
- [15] GARCIA R., BESSON M., GALLETOT P., Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals, *Applied Catalysis A: General*, vol. 127 (1995) p. 165-176.
- [16] Shul'pin G. B. et al. Oxidation of Reactive Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Manganese Complexes, *Catal Lett* (2010) 138:193–204.

- [17] KIMURA H., TSUTO K., WAKISAKA T., KAZUMI Y., INAYA Y., Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst, *Applied Catalysis A: general*, vol. 96 (1993), p. 217-228.
- [18] ABBADI A., BEKKUM H.V., Selective chemo-catalytic routes for the preparation of β -hydroxypruvic acid, *Applied Catalysis A: general*, 148 (1996), p. 113-122.
- [19] CARRETTIN S., MCMORN P., JOHNSTON P., GRIFFIN K., HUTCHINGS G. J., Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide, *Chemical Communications*, p. 696-69, 2002.
- [20] CARRETTIN S., MCMORN P., JOHNSTON P., GRIFFIN K., KIELY C. J., HUTCHINGS G. J., Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5 (2003), p. 1329-1336.
- [21] FORDHAM P., GARCIA R., BESSON M., GALLEZOT P., Selective catalytic oxidation with air of glycerol and oxygenated derivatives on platinum metals, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101 (1996), p.161-170.
- [22] NIE R., LIANG D., SHEN L., GAO J., CHEN P., HOU Z, Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 127, p. 212– 220, 2012
- [23] DIMITRATOS N., LOPEZ-SANCHEZ J. .A., LENNON D., PORTA F., PRATI L., VILLA A., Effect of particle size on monometallic and bimetallic (Au,Pd)/C on the liquid phase oxidation of glycerol, *Catalysis Letters*, vol.108 (2006), p. 147.
- [24] PORTA F., PRATI L., Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 397-403
- [25] DIMITRATOS N., LOPEZ-SANCHEZ J. A., ANTHONYKUTTY J. M.,BRETT G., CARLEY A. F., TIRUVALAM R. C., HERZING A. A., KIELY C. J., KNIGHT D. W., HUTCHINGS G. J., Oxidation of glycerol using gold–palladium alloy-supported nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol.11 (2009), p. 4952–4961.
- [26] KETCHIE W. C.,MURAYAMA M.,DAVIS R. J., Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts, *Journal of catalysis*, vol. 250, p. 264–273, 2007.
- [27] GIL S., MARCHENA M., SÁNCHEZ-SILVA L, ROMERO A., SÁNCHEZ P., VALVERDE J. L., Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials, *Chemical Engineering Journal*, vol. 178 (2011), p. 423–435.
- [28] ENACHE D.I., EDWARDS J.K., LANDON P., SOLSONA-ESPRIU B., CARLEY A.F., HERZING, M. WATANABE A.A., KIELY C.J., KNIGHT D.W., HUTCHINGS G.J., Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts, *Science*, vol. 311 (2006), p. 362-365.
- [29] ABAD A., CONCEPCIÓN P., CORMA A., GARCÍA H., A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, vol. 44 (2005),p. 4066 – 4069.

- [30] Yu X. et al., Reduced graphene oxide supported Au nanoparticles as an efficient catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Applied Surface Science* 280 (2013) 450–455.
- [31] Rodrigues E. G. et al., Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Gold Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes with Different Surface Chemistries, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 15884–15894
- [32] RODRIGUES E. G., CARABINEIRO S. A. C., DELGADO J. J., CHEN X., PEREIRA M. F. R., ÓRFÃO J. J. M., Gold supported on carbon nanotubes for the selective oxidation of glycerol, *Journal of Catalysis*, vol. 285 (2012), p. 83–91.
- [33] CARRETTIN S., MCMORN P., JOHNSTON P., GRIFFIN K., KIELY C. J., ATTARD G. A. HUTCHINGS G. J., Oxidation of glycerol using supported gold catalysts, *Topics in Catalysis*, Vol. 27 (2004), p. 131-136.
- [34] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., *Nature*, 318 (14), 162-163, 1985.
- [35] IJIMA, S.; *Nature*, vol. 354, p. 56-58. 1991.
- [36] EUDES LOURENÇON. Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação. Belo Horizonte, 2012. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais.
- [37] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. *Carbon Nanotubes*, New York: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [38] RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA. Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de Ni e Co. Florianópolis, fevereiro de 2007. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Santa Catarina.
- [39] M. TERRONES, *ANU. Ver. Mater. Res* 33, 419 (2003).
- [41] GOMMES, C., et al.; Influence of the operating conditions on the production rate of multi-walled carbon nanotubes in a CVD reactor, *Carbon* 42 (2004) 1473–1482.
- [42] NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO. Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química do metano sobre catalisadores de ferro, níquel e cobalto sintetizados via complexação metal-biopolímero. Maceió, 2012. Dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal de Alagoas.
- [43] DAI, H., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties*, *Accounts of Chemical Research*, v. 35, p. 1035-1044, 2002.
- [44] OTUBO L., *Química de nanoestruturas: Funcionalização de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono*. Campinas, fevereiro 2009, tese (doutorado em química), Universidade Estadual de Campinas.
- [45] FEITOSA J. P. M., *Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono*, Fortaleza, agosto de 2009, dissertação (mestrado em química), Universidade Federal do Ceará.

- [46] PENG X., CHEN J., MISEWICH J. A., WONG S. S., Carbon nanotube–nanocrystal heterostructures, *Chemical Society Reviews*, vol. 38 (2009), p. 1076–1098.
- [47] KAROUSIS N., TAGMATARCHIS N., Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Chemical Reviews*, vol. 110 (2010), p.5366–5397
- [48] LORENÇON E. Estudos de nanotubos de carbono e de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação. Belo Horizonte, 2012, tese (doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais.
- [49] SINGH R., PREMKUMAR T., SHIN J., GECKELER K. E., Carbon Nanotube and Gold-Based Materials: A Symbiosis, *Chem. Eur. J.*, vol. 16 (2010), p. 1728 – 1743.
- [50] WILDGOOSE G. G., BANKS C. E., COMPTON R. G., Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes: Methods and Applications, *Small*, vol. 2 (2), p. 182 – 193, 2006.
- [51] Zhang, R., et. al.; Simple and efficient gold nanoparticles deposition on carbon nanotubes with controllable particle sizes; *Materials Science and Engineering B* 158 (2009) 48–52.
- [52] ZHANG R., WANG X., One Step Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotube/Gold Nanocomposites for Enhancing Electrochemical Response, *Chem. Mater.*, vol. 19, 976-978, 2007
- [53] DA SILVA C. L. F., Desenvolvimento de uma metodologia analítica utilizando CLAE para a determinação dos produtos da oxidação do glicerol, monografia (trabalho de conclusão de curso- química bacharelado), instituto de química e biotecnologia, Universidade federal de Alagoas.
- [54] <http://www.tabelaperiodica.org/> acessado em 10/10/2014
- [55] LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., TRAVA-AIROLDI, V. J., CORAT, E. J. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman”, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2005, v. 24, pp. 98-103.
- [56] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, R. SAITO, A. JORIO. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* 409 (2005) 47–99.
- [57] Shi Y., et al., Easy decoration of carbon nanotubes with well dispersed gold nanoparticles and the use of the material as an electrocatalyst, *Carbon* 47 (2009), p. 1146 –1151.
- [58] Nie R., et al, Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) p. 212– 220.
- [59] Rodriguez J. A., Raios X: Difração e espectroscopia. São Carlos, EdUFSCar, 2005, 51 p.
- [60] Lorençon E., et al., Thermal behavior of carbon nanotubes decorated with gold nanoparticles *J Therm Anal Calorim* (2011) 105:953–959.

[61] Tello A., et al., The synthesis of hybrid nanostructures of gold nanoparticles and carbon nanotubes and their transformation to solid carbon nanorods, *Carbon*, 2008, 46, 884-889.

[62] Purushothaman et al., An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147 (2014), p. 92– 100.