

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Catalisadores suportados em nanotubos de carbono para a oxidação seletiva de glicerol

Tese de Mestrado

de

Lucília Graciosa de Sousa Ribeiro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada no

Laboratório de Catálise de Materiais

Orientador: Prof. Doutor José Joaquim de Melo Órfão

Coorientador: Prof. Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira

LCM - Laboratório de Catálise e Materiais

Laboratório Associado LSRE/LCM

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

Portugal



Julho de 2012

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Professor Doutor José Órfão e Professor Doutor Fernando Pereira, pela oportunidade, interesse e competência com que orientaram o meu trabalho. As notas dominantes da sua orientação foram a utilidade das suas recomendações e a cordialidade com que sempre me receberam. Estou grata por ambas e também pela liberdade de ação que me permitiram, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal.

À Mestre Elodie Rodrigues pela enorme ajuda, apoio prestado, partilha do conhecimento, tempo disponibilizado, paciência e pelas valiosas contribuições para o trabalho.

À Doutora Salomé Soares pela ajuda, apoio prestado, boa disposição, rigor científico, tempo disponibilizado, paciência e ótima companhia.

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo um especial agradecimento pela simpatia e pelo acolhimento no Laboratório de Catálise e Materiais.

Ao Sr. Serafim Pereira agradeço a realização das análises de absorção atómica e ao Departamento de Engenharia Química a disponibilização do respetivo equipamento.

Agradeço ainda o financiamento concedido pela Fundação para a Ciência e Tecnologia no âmbito do projeto PTDC/EQU-ERQ/101456/2008 “Oxidação seletiva de substratos orgânicos renováveis” e pela Reitoria da Universidade do Porto e o Banco Santander Totta através do projeto PP_IJUP2011/75 “Catalisadores nanoestruturados para a oxidação seletiva do glicerol”.

À Alexandra, Carla, Juliana, Maria José, João, Miguel, André, Raquel, Luísa, Sérgio, Victor, Tiago, Ricardo, Rita e Cláudia por me receberem com tanta simpatia e boa disposição e pela ajuda, paciência e companhia.

A todos os meus amigos um especial agradecimento por todos os extraordinários momentos.

Sou muito grata a todos os meus familiares pelo incentivo recebido ao longo destes anos.

Resumo

Durante os últimos anos, o mercado de biodiesel tem vindo a aumentar. O consumo de glicerol, que é um subproduto do processo de fabrico do biodiesel, é um requisito necessário para a viabilidade comercial da produção de biodiesel. Assim sendo, a conversão de glicerol em produtos químicos de valor acrescentado é uma área de investigação que tem recebido uma enorme atenção. A oxidação catalítica em fase líquida é um processo promissor na conversão de glicerol em compostos de interesse, desde que o catalisador utilizado seja suficientemente ativo e seletivo para a formação de produtos como o ácido glicérico e/ou a dihidroxiacetona, potencialmente utilizados como intermediários nas indústrias de química fina, particularmente na indústria farmacêutica.

Neste trabalho estudou-se a oxidação catalítica de glicerol utilizando catalisadores metálicos suportados em nanotubos de carbono Nanocyl-3100 e preparados pelo método de impregnação incipiente. Foram preparados catalisadores de paládio, platina e platina-cobre, que foram testados na reação sob diferentes condições operatórias (temperatura de reação, temperatura de tratamento térmico e redução, pressão de O₂, razão molar NaOH/glicerol, pH e teor metálico).

A distribuição de produtos depende fortemente da basicidade do meio reacional. Os catalisadores preparados de paládio e de platina mostraram-se bastante seletivos em ácido glicérico, nos ensaios realizados em condições básicas. Com estes catalisadores obtiveram-se conversões próximas de 90% após 5 h de reação e uma seletividade em ácido glicérico próxima dos 60-70%.

Os catalisadores de platina-cobre e de platina foram testados em meio ácido e nestas condições mostraram ser geralmente bastante seletivos em gliceraldeído, promovendo também a formação de dihidroxiacetona. Com estes catalisadores obtiveram-se conversões de 30-60% após 30 h de reação e seletividades em ácido glicérico, dihidroxiacetona e gliceraldeído de 30-50, 10-20 e 30-50%, respetivamente.

Foi possível conseguir melhores eficiências aumentando o conteúdo de platina de 1 para 5%. O desempenho dos catalisadores de Pt com 1% ou 2% de metal em condições ácidas foi bastante melhorado com a adição de Cu.

Palavras Chave: glicerol, oxidação, catálise, nanotubos de carbono

Abstract

During the last years, the market of biodiesel has continuously increased. Consumption of glycerol, which is a by-product of the biodiesel production process, is a necessary requisite for the commercial viability of biodiesel production. Therefore, the conversion of glycerol into high-value chemicals is a research area that has received tremendous attention. Liquid phase catalytic oxidation is a promising route to convert glycerol into useful compounds, provided that the catalyst used is sufficiently active and selective for the formation of chemicals such as glyceric acid and/or dihydroxyacetone, potentially useful as chemical intermediates in the fine chemicals industry, particularly in pharmaceuticals.

In this work, glycerol catalytic oxidation was studied using metal catalysts supported on carbon nanotubes Nanocyl-3100, prepared by the incipient wetness impregnation method. Palladium, platinum and platinum-copper catalysts were prepared and tested in the reaction under different conditions (reaction temperature, thermal treatment and reduction temperature, O₂ pressure, NaOH/glycerol molar ration, pH and metal loading).

It was found that the distribution of products depends strongly on the basicity of the reaction medium. The palladium or platinum catalysts prepared are very selective to glyceric acid, in tests carried out under basic conditions. With these catalysts, approximately 90% glycerol conversion was attained after 5 hours of reaction, with selectivities to glyceric acid near 60-70%.

Platinum-copper and platinum catalysts were tested in acid medium; under these conditions, they were generally highly selective to glyceraldehyde, also promoting dihydroxyacetone formation. Conversions of 30-60% were obtained after 30 h of reaction with selectivities to glyceric acid, dihydroxyacetone and glyceraldehyde of 30-50, 10-20 and 30-50%, respectively.

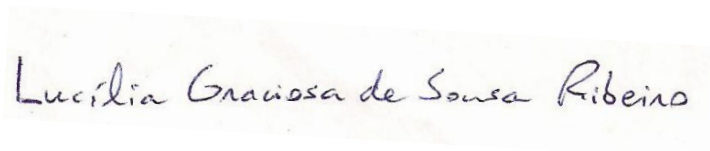
Best efficiencies were achieved by increasing the loading of platinum from 1 to 5%. The performance of 1% or 2% Pt catalysts under acid conditions was greatly improved by the addition of Cu.

Keywords: glycerol, oxidation, catalysis, carbon nanotubes

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 9 de julho de 2012

A photograph of a handwritten signature in blue ink on a light-colored, slightly textured piece of paper. The signature is written in a cursive script and reads "Lucília Graciosa de Sousa Ribeiro".

(Lucília Graciosa de Sousa Ribeiro)

Índice

Índice.....	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas.....	v
Notação e Glossário	vii
Lista de Variáveis	vii
Letras gregas.....	viii
Índices	viii
Lista de Siglas.....	viii
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	1
1.3 Organização da Tese	2
2 Contexto e Estado da Arte	3
2.1 Glicerol.....	3
2.1.1 Produção industrial	3
2.1.2 Aplicações do glicerol	6
2.2 Nanotubos de carbono	7
2.2.1 Propriedades.....	8
2.2.2 Caracterização.....	10
2.2.3 Aplicações	10
2.3 Oxidação catalítica do glicerol	11
2.3.1 Produtos de oxidação.....	11
2.3.2 Catalisadores.....	12
3 Métodos Experimentais	14
3.1 Preparação dos catalisadores	14
3.1.1 Impregnação da fase metálica.....	14
3.1.2 Tratamento térmico e redução.....	15

3.2	Caracterização do suporte e dos catalisadores.....	15
3.2.1	Caracterização textural - Adsorção de N ₂ a -196 °C	15
3.2.2	Quimissorção de H ₂	15
3.2.3	Redução a temperatura programada (TPR).....	16
3.3	Testes catalíticos.....	16
3.3.1	Sistema reacional	17
3.3.2	Sistema de análise	18
4	Resultados e Discussão.....	19
4.1	Caracterização do suporte e dos catalisadores.....	19
4.1.1	Adsorção de N ₂ a -196 °C.....	19
4.1.2	Quimissorção de hidrogénio	20
4.1.3	Redução a temperatura programada (TPR).....	21
4.2	Oxidação do glicerol.....	22
4.2.1	Catalisadores de paládio.....	22
4.2.2	Catalisadores de platina	28
4.2.3	Catalisadores bimetálicos Pt-Cu.....	37
5	Conclusões	42
6	Avaliação do trabalho realizado.....	44
6.1	Objetivos Realizados	44
6.2	Trabalho Futuro	44
	Referências	45
Anexo A	Esquema da instalação experimental	48
Anexo B	Tempos de retenção e curvas de calibração.....	49
Anexo C	Informações complementares sobre as técnicas de caracterização e exemplos de cálculo.....	52
C.1	Método BET.....	52
C.2	Dispersão metálica.....	55
C.3	<i>Turnover Frequency</i> (TOF).....	57
Anexo D	Características dos reagentes sólidos e líquidos	59

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Estrutura química e tridimensional da molécula de glicerol.</i>	3
<i>Figura 2 - Reação de saponificação.</i>	4
<i>Figura 3 - Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais.</i>	4
<i>Figura 4 - Produção mundial de biodiesel e estimativas [6, 7].</i>	5
<i>Figura 5 - Percentagem de matérias-primas utilizadas para a produção de biocombustíveis [6, 8].</i>	5
<i>Figura 6 - Alguns exemplos de aplicações do glicerol [3].</i>	6
<i>Figura 7 - Representação de nanotubos de carbono de A) parede simples e B) parede múltipla, mostrando as dimensões típicas de comprimento, largura e distância de separação entre as camadas de grafite nos MWNTs [11].</i>	7
<i>Figura 8 - Representação esquemática da quiralidade dos nanotubos [13].</i>	8
<i>Figura 9 - Representações esquemáticas dos diferentes tipos de defeitos em materiais do tipo grafeno: a) defeitos estruturais, b) defeitos topológicos, c) doping, d) defeitos da hibridização sp^3 e e) defeitos de dobra induzida [15].</i>	9
<i>Figura 10 - Produtos de oxidação do glicerol [22, 23].</i>	11
<i>Figura 11 - Resposta típica de um ensaio de quimissorção de H_2 pelo método dos “pulsos”.</i>	16
<i>Figura 12 - Instalação experimental utilizada nos ensaios da oxidação do glicerol.</i>	17
<i>Figura 13 - Isotérmicas de adsorção no suporte e no catalisador preparado com 1% de paládio e tratado termicamente e reduzido a 250°C.</i>	19
<i>Figura 14 - Perfis de TPR para os catalisadores de Pd, Pt, Cu e Pt-Cu.</i>	21
<i>Figura 15 - Ensaio cíclico nas condições base, para o catalisador de Pd.</i>	22
<i>Figura 16 - Influência da quantidade de catalisador, para o catalisador de Pd.</i>	23
<i>Figura 17 - Influência da temperatura de reação, para o catalisador de Pd.</i>	24
<i>Figura 18 - Influência da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pd.</i>	25
<i>Figura 19 - Influência da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pd.</i>	26
<i>Figura 20 - Influência da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pd.</i>	27
<i>Figura 21 - Ensaio cíclico nas condições base, para o catalisador de Pt.</i>	29
<i>Figura 22 - Influência da temperatura de reação, para o catalisador de Pt.</i>	30
<i>Figura 23 - Influência da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pt.</i>	31
<i>Figura 24 - Influência da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pt.</i>	32
<i>Figura 25 - Influência da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pt.</i>	33

<i>Figura 26 - Influência do pH.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 27 - Influência do teor metálico.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 28 - Desempenho dos catalisadores bimetálicos.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 29 - Influência do pH na eficiência dos catalisadores de Pt e Pt-Cu.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 30 - Influência do tipo de catalisador.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 31 - Esquema da instalação experimental. 1 - Fonte oxidante (O₂); 2 - Gás inerte (N₂); 3 - Controlador de temperatura; 4 - Manómetro; 5 - Linha de escape; 6 - Válvula de amostragem; 7 - Termopar; 8 - Barra de agitação magnética; 9 - Filtro de recolha de amostras; 10 - Reator.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 32 - Curva de calibração do glicerol (Detetor IR).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 33 - Curvas de calibração do gliceraldeído, dihidroxiacetona e dos ácidos glicólico e fórmico (Detetor IR).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 34 - Curvas de calibração do gliceraldeído e ácido glicérico (Detetor UV).</i>	<i>51</i>
<i>Figura 35 - Curvas de calibração da dihidroxiacetona e dos ácidos glicólico e fórmico (Detetor UV). ..</i>	<i>51</i>
<i>Figura 36 - Curvas de calibração dos ácidos oxálico e tartrónico (Detetor UV).</i>	<i>51</i>
<i>Figura 37 - Representação da equação B.E.T.</i>	<i>55</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Precursores e solventes utilizados na preparação dos catalisadores.</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2 - Caracterização textural do suporte e dos catalisadores, pelos métodos B.E.T. e t.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 3 - Valores de dispersão e diâmetro das partículas dos catalisadores obtidos por quimissorção de H₂.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 4 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios cíclicos, para o catalisador de Pd.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 5 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de reação, para o catalisador de Pd.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 6 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pd.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 7 - Comparação entre as atividades (TOF) e a distribuição de produtos ao fim de 2 h de reação obtidas nos ensaios da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pd.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 8 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pd.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 9 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios cíclicos, para o catalisador de Pt.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 10 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de reação, para o catalisador de Pt.</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 11 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pt.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 12 - Comparação entre as atividades (TOF) e a distribuição de produtos ao fim de 2 h de reação obtidas nos ensaios da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pt.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 13 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pt.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 14 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios do pH.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 15 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios do teor metálico em platina.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 16 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios com catalisadores Pt-Cu.</i>	<i>38</i>

<i>Tabela 17 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios realizados a diferentes pH.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 18 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 20% obtidas nos ensaios com catalisadores Pt e Cu.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 19 - Tempos de retenção dos diversos compostos.</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 20 - Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N₂ a -196 °C na amostra de CNT original.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 21 - Número de átomos na superfície, por unidade de área.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 22 - Resultados das áreas obtidas para o ensaio de quimissorção.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 23 - Características dos reagentes sólidos e líquidos usados.</i>	<i>59</i>

Notação e Glossário

Lista de Variáveis

A	Área (m^2)
A_M	Área correspondente à quantidade de H_2 injetada (u.a.)
a_m	Área ocupada por cada molécula de adsorvido (nm^2)
C	Concentração (M)
c	Constante da equação BET relacionada com os calores de adsorção e de condensação do vapor
C_0	Concentração inicial de glicerol (M)
C_j	Concentração do composto j (M)
D_M	Dispersão metálica
d_p	Diâmetro médio das partículas de metal (nm)
E_1	Calor de adsorção na primeira camada ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_L	Calor de condensação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M	Massa molar do metal ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
m	Massa de catalisador (g)
n	Número de átomos metálicos por molécula adsorvida
N_A	Número de Avogadro (mol^{-1})
n_a	Quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)
n^a_m	Quantidade adsorvida correspondente à formação da monocamada ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)
n_B	Quantidade de H_2 injetada ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)
n_i	Número de partículas com diâmetro d_i
n_s	Número de átomos na superfície por unidade de área (m^{-2})
P	Pressão (Pa)
P_0	Pressão de saturação (Pa)
R	Constante dos gases ideais ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
S_{BET}	Área específica calculada pelo método B.E.T. ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)

S_j	Seletividade no composto j
S_M	Área específica do metal ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)
T	Temperatura (K)
V^a	Volume de gás adsorvido no equilíbrio por unidade de massa ($\text{cm}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{g}^{-1}$)
V^a_m	Volume de gás adsorvido numa monocamada ($\text{cm}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{g}^{-1}$)
V^g_M	Volume molar de gás ($\text{cm}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_l	Volume do <i>loop</i> de H_2 (μL)
X	Conversão de glicerol
y	Fração mássica do metal no catalisador

Letras gregas

α	Declive da equação de B.E.T. ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{PTN}}$)
β	Ordenada na origem da equação de B.E.T. ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{PTN}}$)
ρ	Massa volúmica do metal ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
ν	Fator estequiométrico

Índices

i	Número da injeção
j	Composto ou espécie

Lista de Siglas

AFM	Microscopia de força atómica
B.E.T.	Brunauer - Emmett - Teller
CVD	Deposição química de vapor
DHA	Dihidroxiacetona
EDX	Espectroscopia de dispersão de energias de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GRAS	<i>Generally Recognized as Safe</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IR	Índice de refração
MWNT	Nanotubos de parede múltipla
CNT	Nanotubos de carbono
PET	Polietileno tereftalato
PTT	Polipropileno tereftalato
SEM	Espectroscopia eletrônica de varrimento
STM	Espectroscopia de varrimento em túnel
SWNT	Nanotubos de parede única
TEM	Espectroscopia eletrônica de transmissão
TOF	<i>Turnover Frequency</i> ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{metal}} \cdot \text{h}^{-1}$)
TPD	Dessorção a temperatura programada
TPR	Redução a temperatura programada
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoeletrões de raios-X
XRD	Difração de raios-X

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O trabalho desenvolvido enquadra-se num projeto de investigação de carácter pluridisciplinar cujo financiamento é garantido pelas verbas do protocolo Universidade do Porto/Banco Santander Totta, com o tema “Catalisadores nanoestruturados para a oxidação seletiva do glicerol”. O projeto tem a coordenação do LCM - Laboratório de Catálise e Materiais, Laboratório Associado LSRE/LCM, e tem como parceiro o REQUIMTE - Laboratório Associado para a Química Verde.

Este trabalho tem como objetivo a preparação, caracterização e avaliação na oxidação de glicerol de catalisadores monometálicos de platina e paládio suportados em nanotubos de carbono pela técnica de impregnação incipiente. Também se pretende investigar a possível melhoria da eficiência do processo com a adição de cobre, incluindo no estudo catalisadores bimetálicos baseados em platina.

1.2 Contributos do Trabalho

Sendo a oxidação seletiva do glicerol um dos processos mais interessantes para a sua valorização, produzindo-se compostos de elevado valor acrescentado, como o ácido glicérico e a dihidroxiacetona, pretende-se contribuir para o desenvolvimento de catalisadores suficientemente ativos e seletivos para a reação.

Até ao momento, os catalisadores mais estudados para este fim têm sido os catalisadores mono ou bimetálicos de platina ou ouro suportados em carvão ativado. No entanto, os catalisadores de platina revelam uma forte tendência a desativar por sobreoxidação da superfície, enquanto os catalisadores de ouro, apesar de resistentes à desativação, só são suficientemente ativos em meios fortemente básicos ($\text{pH} > 12$). Desta forma, surge a necessidade de investigar outros materiais de carbono como suporte das fases ativas.

Neste trabalho pretende-se utilizar nanotubos de carbono como suporte e avaliar catalisadores mono e bimetálicos em diversas condições reacionais.

É importante referir que a utilização de materiais de carbono nanoestruturados como suporte das fases metálicas no contexto da reação de oxidação do glicerol é um tema atual e de grande interesse, pois tem sido demonstrado que o suporte desempenha um papel importante na eficiência dos catalisadores.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 2 apresenta-se o Contexto e Estado da Arte, no qual foi efetuada uma compilação dos aspetos mais importantes relativos às propriedades e caracterização dos nanotubos de carbono, onde são suportados os catalisadores metálicos e bimetálicos utilizados neste trabalho, e dos catalisadores selecionados. Também foi discutida a importância do desenvolvimento destes materiais para a tecnologia de oxidação do glicerol, onde se referem alguns estudos científicos efetuados nesse sentido.

No capítulo 3 referem-se os procedimentos e as condições experimentais seguidos na preparação dos catalisadores e na execução dos testes catalíticos. Encontram-se ainda descritas as técnicas de caracterização utilizadas e os sistemas de reação e de análise.

Os resultados, quer do estudo da atividade e seletividade dos catalisadores quer da sua caracterização, apresentam-se no capítulo 4, assim como a respetiva discussão.

No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões do trabalho, enquadrando-se os resultados obtidos com os objetivos enunciados.

No capítulo 6 efetuou-se uma avaliação do trabalho realizado, apresentando-se as limitações encontradas e propondo-se algumas ideias para o desenvolvimento do trabalho.

Por último, apresentam-se em anexo várias informações complementares úteis: o esquema da instalação experimental, as curvas de calibração correspondentes ao método de análise utilizado, um complemento da discussão das técnicas de caracterização e as características dos reagentes sólidos e líquidos utilizados durante o trabalho.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Glicerol

O glicerol é uma pequena molécula orgânica que tem um papel bastante importante na indústria química. O nome deriva da palavra grega *glykos*, que significa doce, uma vez que o glicerol tem um sabor adocicado.

O glicerol foi descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, foi batizado por “doce princípio das gorduras” [1]. No entanto, só em 1855 é que Würtz propôs a fórmula correta do glicerol, cuja estrutura é constituída por três átomos de carbono e três grupos hidroxilo e é apresentada na Figura 1.

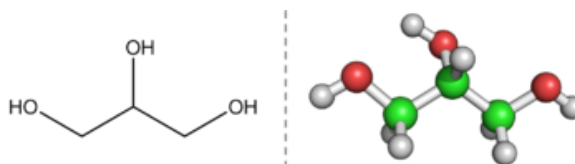


Figura 1 - Estrutura química e tridimensional da molécula de glicerol.

O termo glicerol aplica-se ao composto puro propano-1,2,3-triol, enquanto o termo glicerina se aplica a compostos comerciais que normalmente contêm quantidades iguais ou superiores a 95% de glicerol [1, 2].

Entre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor e viscoso, solúvel em água e álcool em qualquer proporção e insolúvel em hidrocarbonetos [3].

Desde 1959, o glicerol é reconhecido como uma substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos, e também considerado como substância GRAS (*Generally Recognized As Safe*) pela *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos [3].

2.1.1 Produção industrial

O glicerol é produzido por via química ou fermentativa. Até 1949 predominou a síntese microbiana, data a partir da qual avançou a síntese química, como subproduto da produção do propileno. Entretanto, mais recentemente, as fermentações voltaram a ganhar relevância devido ao declínio na produção de propileno.

O glicerol pode ser produzido tanto por via fermentativa como química, a partir de matérias-primas petroquímicas, ou pode ser recuperado como um subproduto do fabrico industrial de

sabão quando da saponificação dos óleos (Figura 2). Também pode ser obtido como um subproduto da produção de biodiesel por transesterificação, como se verá na reação seguinte.

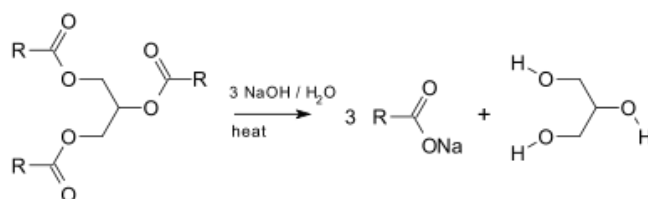


Figura 2 - Reação de saponificação.

Tradicionalmente, o glicerol é produzido pela hidrólise de gorduras em sabão e outros materiais, contribuindo significativamente para o presente volume de produção de glicerol de cerca de 600 mil toneladas/ano. Atualmente, cerca de 25% da produção mundial de glicerol ocorre por oxidação do propileno a glicerol. No entanto, esta via perdeu alguma importância desde os anos 1970 devido a preocupações ambientais [4]. Além disso, como o custo de propileno aumentou e a sua disponibilidade diminuiu, especialmente nos países em desenvolvimento, a produção de glicerol por fermentação tornou-se mais atraente como uma via alternativa.

Em 2000, a produção de glicerol atingiu as 800 mil toneladas e a sua produção na indústria do biodiesel correspondia a 10% do total [4].

2.1.1.1 Glicerol: Subproduto do biodiesel

O biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável. A sua principal rota de obtenção é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (Figura 3) [1, 5].

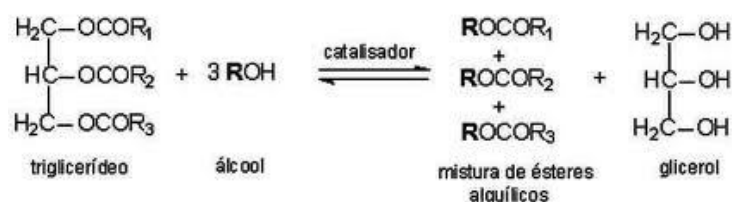


Figura 3 - Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais.

O glicerol é um subproduto do processo de transesterificação. Por cada 10 toneladas de biodiesel produzido forma-se cerca de 1 tonelada de glicerol [5]. Originalmente, havia um mercado valioso para o glicerol, que ajudou a economia do processo como um todo. No

entanto, com o aumento da produção global de biodiesel, o preço de mercado para o glicerol bruto caiu.

Na Figura 4 apresenta-se a produção mundial de biodiesel e as suas estimativas futuras [6, 7].

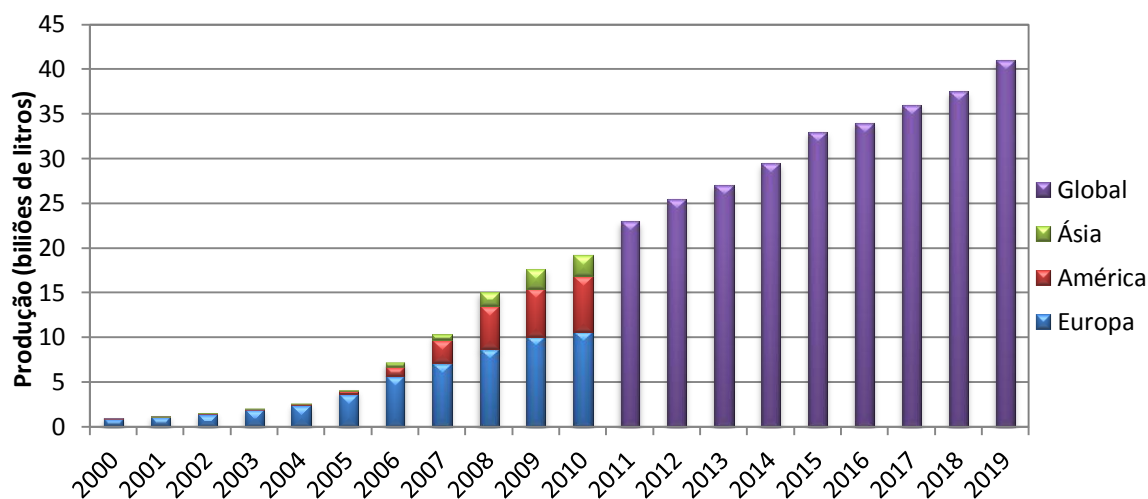


Figura 4 - Produção mundial de biodiesel e estimativas [6, 7].

O uso para a produção de biocombustíveis representa uma importante parcela na produção mundial de açúcares, cereais e óleos vegetais (Figura 5). Em 2019, cerca de 16% da produção mundial de óleos vegetais será utilizada para produzir biodiesel em comparação com os 9% de base [6, 8].

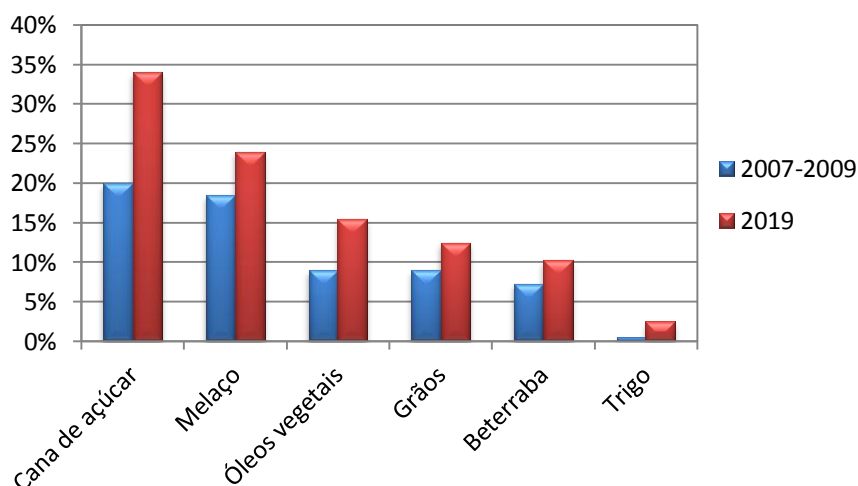


Figura 5 - Percentagem de matérias-primas utilizadas para a produção de biocombustíveis [6, 8].

Com o aumento da produção de biodiesel, começa-se a revelar uma saturação do mercado do glicerol. Desta forma, é importante encontrar formas de valorizar este composto. O glicerol refinado (acima de 98% de pureza) pode ser utilizado diretamente ou convertido noutros produtos. De seguida apresentam-se algumas das principais aplicações do glicerol.

2.1.2 Aplicações do glicerol

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como a não toxicidade e a ausência de cor e odor, o glicerol é uma substância com uma grande variedade de aplicações, conforme ilustrado na Figura 6. Por exemplo, algumas das suas aplicações mais diretas na indústria são as seguintes [3]:

- Na indústria alimentar é usado de forma a ajudar a preservar os alimentos ou como adoçante;
- Na indústria farmacêutica, devido à sua viscosidade, é usado no fabrico de pomadas, elixires e xaropes. É também utilizado em cosméticos, como cremes e loções, como agente hidratante e suavizante;
- É utilizado como agente anticongelante para, por exemplo, automóveis;
- É empregue como lubrificante ou na produção de resinas e para aumentar a flexibilidade das fibras têxteis;
- É um dos reagentes na produção de nitroglicerina, composto também com várias aplicações na indústria de explosivos;
- Tem uma grande importância no processamento de tabaco, a fim de tornar as fibras mais resistentes e evitar quebras.

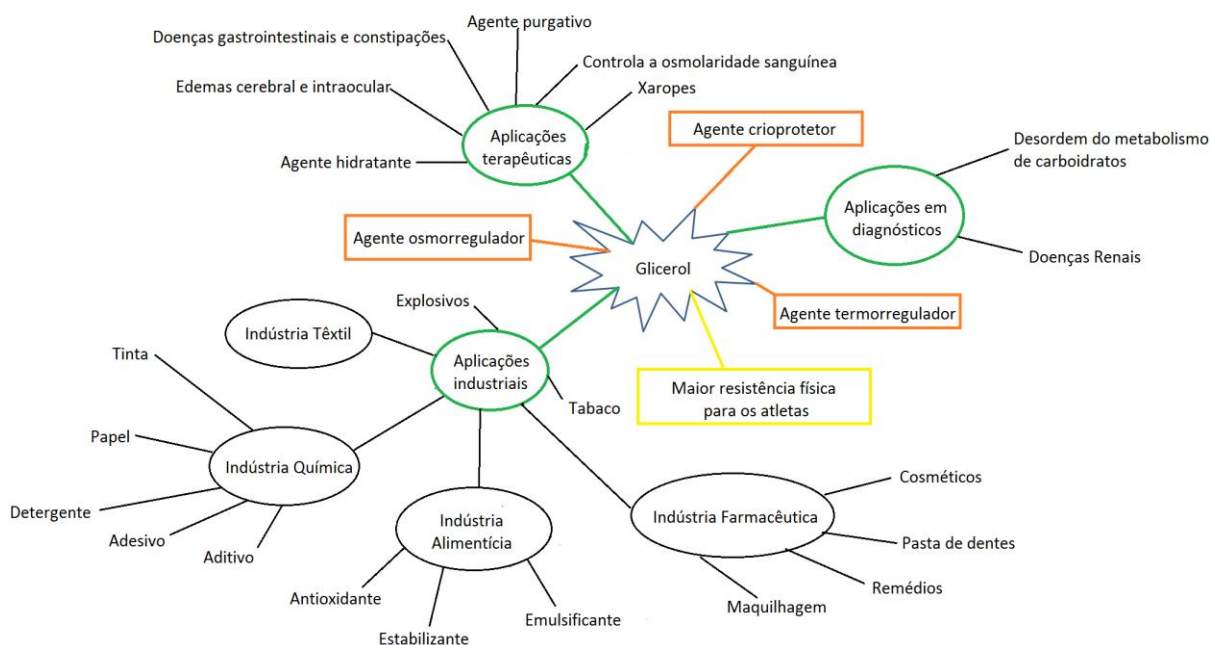


Figura 6 - Alguns exemplos de aplicações do glicerol [3].

Outro mercado muito importante, e exclusivo, que provavelmente se vai desenvolver com uma maior oferta de glicerol, é a aplicação deste para a síntese de moléculas de alto valor acrescentado. Estas novas aplicações incluem [3]:

- Poliglicerina: podem-se preparar poliglicerinas lineares a partir de glicerina e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalisador (patente US-6.620.904). As poliglicerinas lineares são mais biodegradáveis e solúveis do que as cíclicas;
- Propano-1,3-diol: produto com potencial para substituir o etilenoglicol, visto que se poderá substituir o polietileno tereftalato (PET) pelo polipropileno tereftalato (PTT), tendo este novo polímero maior elasticidade. Pode ser preparado a partir da glicerina bruta direta do processo de produção de biodiesel, diluída em meio aquoso (patente US 5,254,467).

2.2 Nanotubos de carbono

O carbono é um elemento especial sobretudo relativamente às ligações químicas que é capaz de estabelecer. Quando os átomos de carbono se ligam entre si podem ser gerados compostos com estruturas e propriedades distintas, como a grafite e o diamante. O carbono pode ainda formar estruturas fechadas, contendo dezenas de átomos, como os nanotubos de carbono.

Foi em 1991 que Sumio Iijima apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, à qual chamou de nanotubos de carbono (CNT), devido à sua morfologia tubular com dimensões nanométricas [9]. Devido às suas nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem dos nanómetros e comprimentos da ordem dos micrómetros, os nanotubos de carbono possuem elevadas razões comprimento/diâmetro. Os CNT apresentam propriedades especiais devido à combinação da sua dimensão, estrutura e topologia. Eles possuem propriedades elétricas e mecânicas que os tornam o material mais promissor atualmente estudado, com aplicações em virtualmente todas as áreas, desde a nanotecnologia até estruturas tão fortes que já fazem os mais visionários sonharem com um elevador que coloque astronautas em órbita sem a necessidade de foguetões [10].

Na Figura 7 apresentam-se representações esquemáticas de nanotubos de carbono.

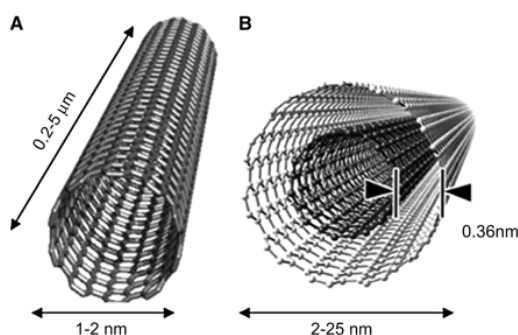


Figura 7 - Representação de nanotubos de carbono de A) parede simples e B) parede múltipla, mostrando as dimensões típicas de comprimento, largura e distância de separação entre as camadas de grafite nos MWNTs [11].

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas categorias [11, 12]:

- a) Nanotubos de parede única ou simples (SWNT - *Single-wall nanotubes*): constituídos apenas por uma camada cilíndrica de grafite;
- b) Nanotubos de paredes múltiplas (MWNT - *Multiwalls nanotubes*): constituídos por vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm uns dos outros.

2.2.1 Propriedades

Os nanotubos são criados pelo enrolamento de uma rede hexagonal de carbono (grafeno). Rolar a malha em ângulos diferentes cria uma torção ou espiral na estrutura molecular do nanotubo, embora a forma geral continue a ser cilíndrica. Esta torção é chamada de quiralidade.

Com base no ângulo de enrolamento, são possíveis três tipos de nanotubos (Figura 8): *armchair*, zigzag ou quiral. Um enrolamento de 30° ou 0° (verde para azul ou verde para vermelho na Figura 8, respetivamente) origina as estruturas *armchair* ou zigzag, respetivamente. Qualquer ângulo intermédio produz um nanotubo quiral. Os nomes *armchair* e zigzag referem-se ao padrão de ligações de carbono em torno da circunferência do tubo [13].

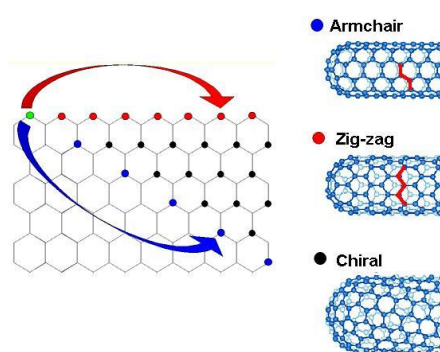


Figura 8 - Representação esquemática da quiralidade dos nanotubos [13].

As propriedades elétricas dos nanotubos são determinadas pela quiralidade e diâmetro. A estrutura *armchair* tem características condutoras, enquanto as estruturas zigzag e quiral são semicondutoras [13].

Relativamente às propriedades estruturais dos CNT, o seu comprimento é bastante variável. Os SWNTs possuem diâmetros uniformes entre 1 e 2 nm, enquanto os MWNTs possuem diâmetros que podem variar entre 2 e 25 nm (Figura 7) [11].

Os SWNTs podem ser produzidos de diversas formas. Atualmente o método de síntese mais comum é baseado em ablação a laser ou deposição química de vapor, em particular a decomposição de CO. No entanto, apesar de se produzir SWNT de elevada qualidade, alguns

defeitos estão sempre presentes e podem afetar as propriedades físicas e químicas dos nanotubos [14].

Os MWNTs relativamente livres de defeitos podem ser produzidos pelo método de descarga de arco. No entanto, o mecanismo de produção mais comum para os MWNTs é, sem dúvida, a deposição química de vapor (CVD). Os nanotubos produzidos a partir deste método têm, geralmente, uma elevada quantidade de defeitos, o que significa que a sua estrutura está relativamente longe da rede hexagonal enrolada ideal [14]. Contudo, os MWNTs produzidos por CVD são importantes porque podem ser produzidos em grandes quantidades com custos reduzidos.

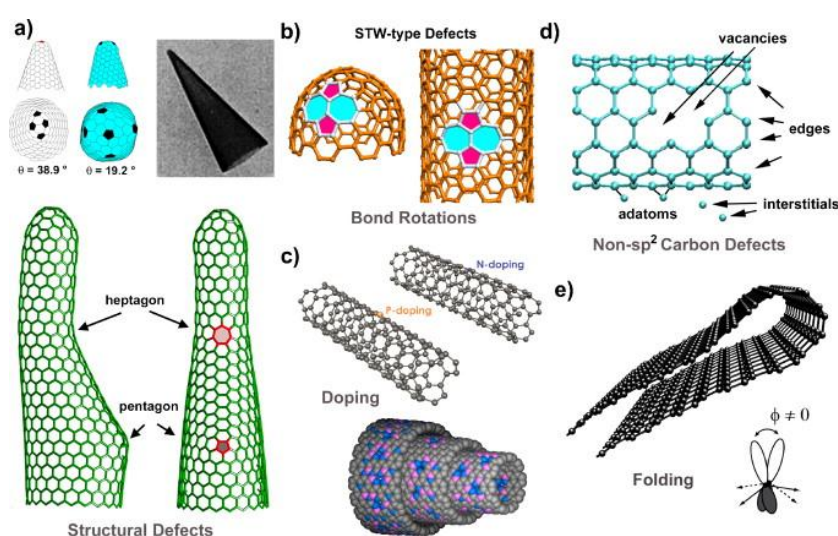


Figura 9 - Representações esquemáticas dos diferentes tipos de defeitos em materiais do tipo grafeno: a) defeitos estruturais, b) defeitos topológicos, c) doping, d) defeitos da hibridização sp^3 e e) defeitos de dobra induzida [15].

Na Figura 9 é possível observar os defeitos mais comuns dos materiais de grafeno. Os defeitos estruturais induzem alterações estruturais significativas causadas pela inclusão de anéis com cinco ou sete átomos na rede de carbono, em vez de anéis de seis átomos, o que força a uma curvatura no tubo [15]. Pelo contrário, os defeitos topológicos não resultam em grandes alterações estruturais. Em condições oxidativas, podem-se introduzir grupos carboxílicos (-COOH) nos defeitos existentes nas paredes e também nas extremidades abertas. Os defeitos de dobra induzida provocam uma deformação significativa na folha de grafeno, com alteração das orbitais π [15].

Ao contrário dos MWNTs, os átomos dos SWNTs formam uma única estrutura covalentemente ligada, adquirindo propriedades elétricas e óticas distintas quando comparadas com os

MWNTs. Relativamente às propriedades mecânicas, os nanotubos possuem uma elevada dureza e estabilidade contra a deformação devido às fortes ligações C-C. Comportam também uma elevada condutividade térmica, estabilidade térmica e química, possuem a capacidade de adsorver moléculas de gás e apresentam um enorme potencial para promover a funcionalização química [16].

2.2.2 Caracterização

Apenas algumas técnicas são capazes de caracterizar morfológica e estruturalmente os nanotubos de carbono a nível individual como a espectroscopia de varrimento em túnel (STM) e as microscopias eletrónicas de transmissão (TEM) e de varrimento (SEM) [17]. Outras técnicas que podem ser utilizadas para caracterizar os nanotubos de carbono a nível morfológico e estrutural são a microscopia de força atómica (AFM), a espectroscopia luminescente e a adsorção de N₂ a -196 °C.

A espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS) é útil para determinar a estrutura química dos nanotubos enquanto as difrações de neutrões e de raios-X (XRD), a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de Raman são principalmente técnicas de caracterização global [17]. Para caracterizar a química superficial dos nanotubos podem ainda ser utilizadas outras técnicas como a dessorção a temperatura programada (TPD) [18] e métodos de titulação [19].

2.2.3 Aplicações

Esta família de alótropos do carbono possui propriedades interessantes como alta resistência mecânica, além de apresentar uma estrutura eletrónica única, apontando para inúmeras e diversas aplicações, tais como, dispositivos de transferência de calor, armazenamento quer de energia quer de hidrogénio, revestimentos, peneiros moleculares, têxteis funcionais e inteligentes, dispositivos eletrónicos, nanorrobótica, entre muitos outros [15, 20].

Existem três importantes campos de pesquisa com nanotubos de carbono: o estudo químico das estruturas nanométricas, as suas aplicações biomédicas e o seu emprego na área de eletrónica. No que diz respeito ao primeiro campo, os estudos voltam-se para a produção de materiais constituídos de plástico, resina ou cerâmica associados a nanotubos de carbono.

No âmbito das aplicações biomédicas, o emprego de nanotubos de carbono permite estudar processos que ocorrem no interior de células, a partir da injeção de material no citoplasma. Nessa área, pretende-se viabilizar a liberação controlada de fármacos por meio dessas estruturas. Os CNT são ideais para desenvolver diferentes tipos de elétrodos e sensores

biológicos à nanoescala. Um exemplo é o biossensor que mede os níveis de glicose, explorando a propriedade de luminescência dos CNT [19].

A terceira grande promessa da tecnologia dos nanotubos de carbono, talvez a mais conhecida, está no campo da física. Essa é a área em que os estudos estão menos avançados, mas na qual as aplicações são as mais promissoras. Como a sua densidade é baixa relativamente aos metais em geral, os CNT têm um grande potencial para aplicações aeroespaciais [10].

Os nanotubos de carbono são suportes de catalisadores extremamente atrativos em comparação com os carvões ativados, pelas suas propriedades de adsorção, resistência mecânica e estabilidade térmica.

2.3 Oxidação catalítica do glicerol

2.3.1 Produtos de oxidação

O glicerol tem atraído considerável atenção devido à sua disponibilidade, à sua origem em fontes biossustentáveis e à sua elevada funcionalização. Dado o elevado ponto de ebulição (290 °C à pressão atmosférica) do glicerol, a sua oxidação seletiva com ar/oxigénio é sempre efetuada em fase líquida utilizando água como solvente [21]. A reação pode dar origem a diversos compostos (Figura 10). Alguns deles podem converter-se noutros, existindo várias vias para obter o mesmo produto [22, 23].

A oxidação catalítica do grupo hidroxilo primário (terminal) do glicerol forma o ácido glicérico e o ácido tartrónico. A oxidação do grupo hidroxilo secundário (central) forma a dihidroxiacetona e a oxidação de ambos os grupos hidroxilo produz ácido hidroxipirúvico e ácido mesoxálico. Produtos como o ácido oxálico, o ácido glicólico e o ácido fórmico são obtidos pela quebra da ligação C-C.

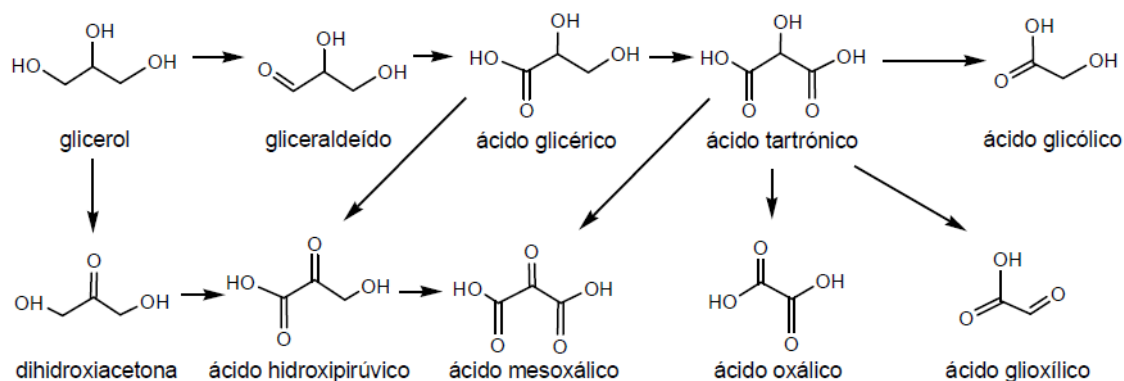


Figura 10 - Produtos de oxidação do glicerol [22, 23].

A di-1,3-hidroxiacetona (DHA) é utilizada em bronzadores artificiais e também na produção de polímeros. O método mais tradicional de produção envolve a fermentação do glicerol com *Gluconobacter oxydans*. O gliceraldeído é um intermediário no metabolismo de hidratos de carbono. Este pode ser produzido pela oxidação do glicerol com catalisadores de platina, que são mais seletivos para a oxidação do grupo hidroxilo primário.

A reação pode assim ser orientada segundo uma direção preferencial dependendo tanto das condições operatórias (pH, temperatura, pressão de oxigénio, razão entre o glicerol e o NaOH) como do metal nobre utilizado (paládio, platina, ouro).

2.3.2 Catalisadores

Atualmente há uma crescente necessidade de desenvolver catalisadores que sejam não só ativos como também bastante seletivos para os produtos desejados. Vários estudos foram efetuados para a oxidação catalítica aeróbica de glicerol na presença de catalisadores metálicos de platina, paládio e ouro, maioritariamente suportados em carvão ativado.

O principal produto de oxidação em meio básico para os catalisadores de platina é o ácido glicérico (seletividade de 55% a 90% de conversão) [24]. Mas, dependendo da técnica utilizada, os catalisadores de paládio e ouro em condições básicas são mais seletivos para o ácido glicérico do que os de platina [25]. Os catalisadores de paládio sob condições alcalinas mostraram ser altamente seletivos em ácido glicérico (70% a 90% de conversão), tendo seletividades inferiores a 10% para os restantes produtos de reação, principalmente, ácido tartrónico e ácido oxálico [24]. No entanto, estes catalisadores sofrem envenenamento por oxigénio tanto mais intenso quanto maior for a pressão parcial de oxigénio. Esta é a principal razão pela qual, quando se utiliza este tipo de catalisador, se deve utilizar uma pressão parcial de oxigénio reduzida, para limitar a dissolução de oxigénio na fase aquosa, atrasando assim a desativação [21].

Os catalisadores de ouro parecem ser mais resistentes ao envenenamento por oxigénio, permitindo usar uma maior pressão parcial de oxigénio. Segundo Bianchi et al., estes catalisadores têm demonstrado ser altamente seletivos para o ácido glicérico [25]. Contudo, a sua atividade é ligeiramente inferior à observada nos catalisadores de paládio. Num reator fechado a 60 °C e a 3-6 atm de oxigénio, a seletividade em ácido glicérico aparenta depender da conversão de glicerol, decrescendo de 100% a uma conversão de 50% para 86% a uma conversão de 72% [21].

Segundo Bianchi et al., ao atingir uma conversão intermédia (50%) para os catalisadores de ouro e paládio obtém-se maioritariamente o ácido glicérico, seguido dos ácidos glicólico e tartrónico [25]. Porém, para os catalisadores de platina a formação dos ácidos glicérico e

glicólico encontra-se ao mesmo nível. Para uma conversão elevada (90%) observa-se uma tendência diferente. Para os catalisadores de ouro e de paládio observou-se uma diminuição da seletividade de ácido glicérico de 12 e 44%, respetivamente, seguido de um aumento para o dobro da seletividade do ácido tartrónico [25].

Kimura et al. iniciaram os estudos da conversão catalítica de glicerol em 1993 [26]. Eles descobriram que o ácido glicérico é o produto principal em soluções básicas com um catalisador Bi-Pt e que em soluções sem adição de base formava-se dihidroxiacetona. Garcia et al. investigaram a oxidação de glicerol numa gama de pH entre 2 e 11, com diferentes catalisadores [24]. A seletividade de ácido glicérico atingia 70% a um pH=11 em Pd/C e 55% a pH=7 com Pt/C.

Mais recentemente, Bianchi et al. mostraram que os catalisadores bimetálicos apresentavam uma maior atividade na oxidação de glicerol e uma maior resistência à desativação em comparação com os correspondentes catalisadores monometálicos [25]. O catalisador resultante da combinação da platina com o ouro é o que apresenta maior atividade quando comparado com os demais sistemas catalíticos [27]. Mesmo o catalisador bimetálico Au-Pd apresenta uma atividade superior em relação aos catalisadores monometálicos correspondentes [25, 28].

Apesar de este aspeto ter sido ainda pouco estudado, já se verificou que a atividade catalítica não é unicamente dependente do metal empregue, do tamanho das partículas e das condições de operação; a reação de oxidação do glicerol também é sensível à estrutura do suporte [25]. Por isso, atendendo a que a informação sobre o desempenho de catalisadores suportados em nanotubos de carbono na oxidação de glicerol é escassa, procedeu-se à investigação cujos resultados se apresentam neste trabalho.

3 Métodos Experimentais

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Impregnação da fase metálica

Foram preparados catalisadores mono- e bimetálicos, utilizando como suporte nanotubos de carbono Nanocyl-3100. Para a preparação dos mesmos, utilizou-se o método de impregnação incipiente.

3.1.1.1 Impregnação incipiente

A impregnação incipiente permite distribuir o precursor metálico de uma forma uniforme sobre o suporte. Neste trabalho utilizou-se o procedimento que a seguir se descreve para a preparação dos catalisadores por este método.

Pesaram-se 2 g de nanotubos de carbono e introduziram-se num matraz, que foi colocado durante 30 min num banho ultrassónico. Entretanto, preparou-se a solução de precursor de forma a obter a quantidade pretendida de metal no catalisador. Esta solução foi adicionada ao suporte, gota-a-gota, com a ajuda de uma bomba peristáltica ($50 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$), de forma a todo o suporte ser molhado. Ainda no banho ultrassónico deu-se a fase de maturação e secagem durante 90 min, findos os quais o catalisador foi recolhido, colocado a secar numa estufa durante 24 h a 110°C e armazenado num exsiccador para uso posterior.

Apresentam-se na Tabela 1 os precursores metálicos utilizados neste trabalho e os respetivos solventes.

Tabela 1 - Precursores e solventes utilizados na preparação dos catalisadores.

<i>Fase Ativa</i>	<i>Precursor</i>	<i>Solvente</i>
Pd	PdCl_2	Solução aquosa de HCl
Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2O

No caso de catalisadores de platina, o precursor mais utilizado é o ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). Com este composto obtém-se normalmente uma melhor dispersão metálica que, por exemplo, com complexos amino platínicos [29].

3.1.2 Tratamento térmico e redução

Após a impregnação, efetuou-se um tratamento térmico em atmosfera de azoto ($50 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). De seguida, alterou-se a corrente gasosa inerte para uma corrente de H_2 ($50 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), para ativar o catalisador através da redução do metal. Ambas as etapas de tratamento térmico e redução tiveram uma duração de 3 h. A temperatura de realização do tratamento foi de 250°C para os catalisadores de paládio e 350°C para os catalisadores de platina e de platina-cobre. Foram adicionalmente efetuados ensaios para ambos os metais (Pt e Pd) para temperaturas de 500 e 700°C , para o posterior estudo do efeito da temperatura do tratamento térmico e de redução. Por último, foi efetuado um ensaio com um catalisador bimetalico Pt-Cu tratado termicamente a 200°C e reduzido a 100°C .

3.2 Caracterização do suporte e dos catalisadores

As amostras de nanotubos de carbono e dos catalisadores preparados foram caracterizadas segundo algumas técnicas selecionadas, que se encontram enumeradas e descritas a seguir, começando com a caracterização textural.

3.2.1 Caracterização textural – Adsorção de N_2 a -196°C

Com o objetivo de caracterizar texturalmente os materiais utilizados, analisaram-se as suas isotérmicas de adsorção de N_2 a -196°C . Os ensaios foram realizados no equipamento Quantachrome NOVA 4200e, com uma aquisição de dados efetuada pelo *software* instalado no sistema, o NOVAwin. Pela análise das isotérmicas de adsorção foi calculada a área específica dos materiais por aplicação do método B.E.T., o volume de microporos e a área de mesoporos pelo método t e a distribuição dos tamanhos de poros pelo método BJH.

Para uma célula de vidro previamente pesada, colocou-se cerca de 100 mg de amostra. Inseriram-se 4 células, com diferentes amostras, na câmara de desgaseificação durante 3 horas. As amostras foram aquecidas até 350°C para acelerar a desgaseificação. Determinou-se a massa de amostra desgaseificada e a célula foi posteriormente colocada num banho criogénico de N_2 líquido. As isotérmicas foram obtidas pelo método estático, no qual sucessivas quantidades de N_2 são adsorvidas na amostra, determinando-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão.

3.2.2 Quimissorção de H_2

A técnica mais utilizada para determinar a área metálica e a dispersão de um metal num suporte é a quimissorção. A determinação da quantidade de gás quimissorvido pode ser feita por diferentes métodos: gravimétrico, volumétrico e cromatográfico [30].

Neste trabalho, os ensaios de quimissorção foram realizados na instalação experimental dedicada aos ensaios de TPD e TPR (equipamento AMI-200 da Altamira Instruments) pelo método dos “pulsos” e assumindo uma razão estequiométrica molécula de H_2 /átomo metálico=2. Pulsos de 58 μL (de um *loop* calibrado) foram injetados sucessivamente no gás de arraste (25 $Ncm^3 \cdot min^{-1}$ de Ar), que passa pelo leito de catalisador (150 mg), até a saturação da superfície do metal. A quantidade de gás adsorvida é calculada pela integração da área dos picos correspondente a cada injeção, procedendo-se posteriormente ao cálculo da dispersão metálica. Na Figura 11 apresenta-se uma resposta típica do detetor para várias injeções. A amostra encontra-se saturada quando a área do pico não varia mais de injeção para injeção. A dispersão metálica e o diâmetro das partículas foram calculados pelo *software* do equipamento.

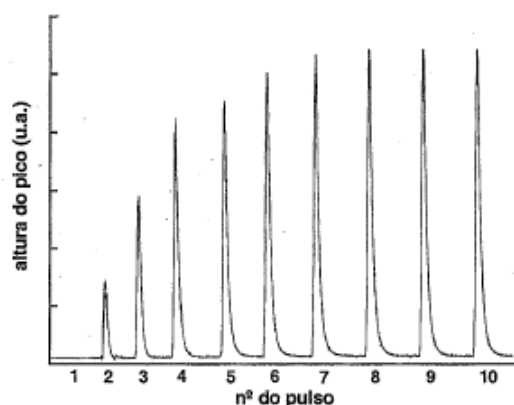


Figura 11 - Resposta típica de um ensaio de quimissorção de H_2 pelo método dos “pulsos”.

3.2.3 Redução a temperatura programada (TPR)

A redução a temperatura programada permite encontrar a temperatura de redução mais adequada para cada metal. Os perfis TPR foram obtidos com o equipamento AMI-200 (Altamira Instruments). Cerca de 150 mg de catalisador foram introduzidos num reator de quartzo em forma de U, que foi introduzido num forno e submetido a um aquecimento de 5 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ até 700 $^{\circ}C$ em 5% (v/v) de H_2 diluído em Ar (caudal total = 30 $Ncm^3 \cdot min^{-1}$). Utilizou-se um detetor de condutividade térmica para monitorizar a variação da composição do efluente do reator. Os picos de consumo de H_2 indicam diretamente a gama de temperaturas em que a redução ocorre.

3.3 Testes catalíticos

No geral, existem várias reações termodinamicamente possíveis a partir dos mesmos reagentes (isto é, para as quais $\Delta G < 0$). Surge então a necessidade de, além da atividade, ter

em conta a seletividade em alguns produtos de oxidação (ácido glicérico, gliceraldeído, dihidroxiacetona, ácido tartrónico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido glicólico), sendo os de principal interesse o ácido glicérico e a dihidroxiacetona. A seletividade é uma propriedade do catalisador, que consiste em favorecer uma entre várias reações possíveis. A seletividade no composto j no tempo t (S_j) é definida pela Equação 1:

$$S_j = \frac{C_j}{\nu C_0 X} \times 100 \quad (1)$$

em que C_j é a concentração do composto j no instante t , X a conversão de glicerol no instante t , C_0 a concentração inicial de glicerol e ν corresponde às moles de j produzidas por cada mole de glicerol consumida.

3.3.1 Sistema reacional

As reações foram levadas num reator de aço inoxidável, com um volume de aproximadamente 350 mL. Na Figura 12 apresenta-se uma imagem da instalação utilizada e no Anexo A um esquema detalhado da mesma. O reator é equipado com um termopar, um manómetro, agitação, uma válvula de amostragem com filtro e uma válvula de segurança.

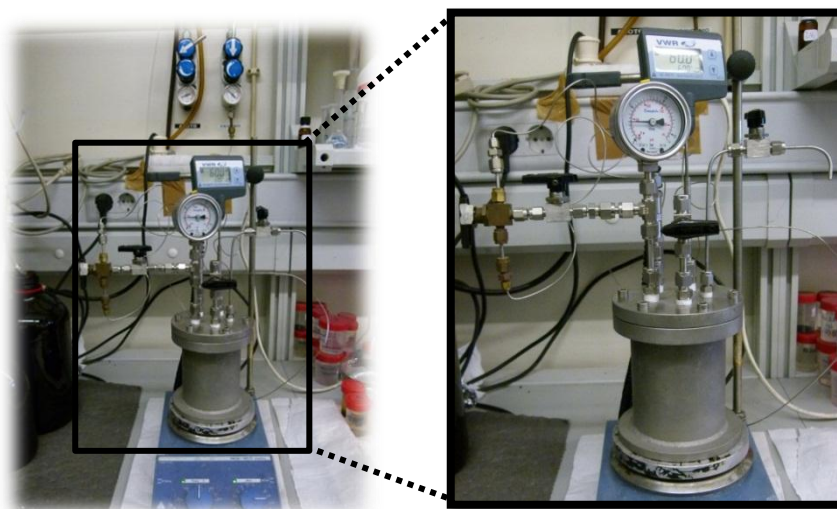


Figura 12 - Instalação experimental utilizada nos ensaios da oxidação do glicerol.

Num ensaio típico foram introduzidos no reator 150 mL de glicerol (0,3 M), 45 mL de NaOH (2 M) e 700 mg de catalisador. A razão NaOH/glicerol = 2 mol/mol permitiu manter um pH de cerca de 13. No caso dos ensaios realizados em meio ácido, o NaOH foi substituído por água ultrapura, por forma a manter o volume reacional, e juntou-se HCl até se atingir o pH pretendido. Realizou-se a purga do reator fazendo borbulhar azoto, com o objetivo de remover o oxigénio dissolvido na solução, após a qual se procedeu ao aquecimento sob agitação constante (1000 rpm) até à temperatura de operação (60 °C). Quando foi atingida

esta temperatura, alimentou-se oxigénio ao reator até se conseguir uma pressão de 3 bar. Deu-se início à reação depois do reator ser purgado 4 vezes com oxigénio, para garantir a remoção total do N₂. Foram-se recolhendo amostras de 600 µL para análise em tempos determinados ao longo da reação. A reação prosseguiu por um período de tempo variável (entre 6 e 28 h).

3.3.2 Sistema de análise

As amostras recolhidas foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) num cromatógrafo Elite LaChrom HITACHI, com detetores de ultravioleta (UV) e de índice de refração (IR). O detetor IR é necessário uma vez que o detetor UV é pouco sensível ao glicerol. O comprimento de onda selecionado foi de 210 nm. A coluna de separação utilizada foi uma coluna de exclusão iónica (Alltech OA-1000 Organic Acids) de 300 mm de comprimento e 6,5 mm de diâmetro interno. Como eluente utilizou-se uma solução de H₂SO₄ (0,005 M; 0,5 mL·min⁻¹) e um volume de injeção de 23 µL, admitindo um tempo de análise de 20 minutos por amostra.

No Anexo B podem ser consultadas as curvas de calibração dos diversos compostos, que foram construídas a partir de soluções padrão, observando-se uma resposta linear dos detetores à quantidade injetada. Os produtos de oxidação catalítica do glicerol que foram quantificados são: ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido glicólico, gliceraldeído e dihidroxiacetona.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do suporte e dos catalisadores

4.1.1 Adsorção de N₂ a -196 °C

Para caracterizar texturalmente os materiais utilizados neste trabalho realizaram-se ensaios de adsorção e dessorção de N₂, cujas isotérmicas se apresentam na Figura 13.

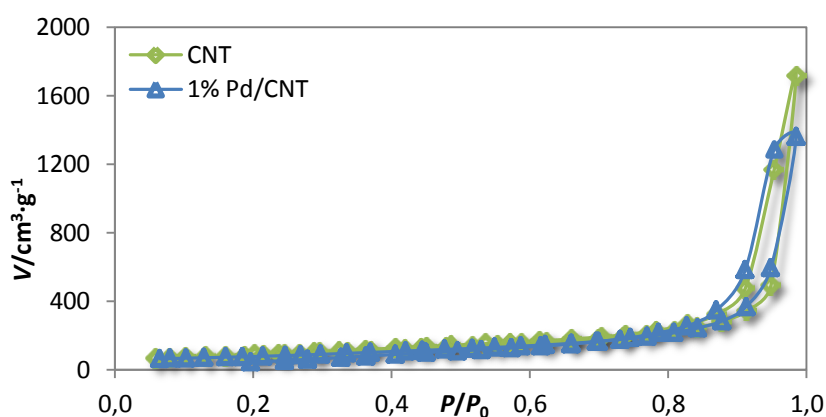


Figura 13 - Isotérmicas de adsorção no suporte e no catalisador preparado com 1% de paládio e tratado termicamente e reduzido a 250°C.

Pela análise das isotérmicas, podemos verificar que não existem microporos. A porosidade encontrada nos CNT corresponde a mesoporos, que resultam dos espaços livres nos aglomerados de nanotubos de carbono. Isto deve-se ao facto dos CNT não serem utilizados individualmente, mas sim como agregados levando à formação de poros.

Através dos dados adquiridos pelo *software* determinaram-se as áreas específicas (S_{BET}) pela aplicação do método B.E.T. (Tabela 2). Pelo método *t* foi possível obter a área de mesoporos (S_{meso}) e o volume dos microporos (V_{micro}), confirmando-se que estes materiais não são microporosos. Pelo método BJH obteve-se a distribuição de tamanhos de poros, apresentando-se na Tabela 2 o diâmetro correspondente à moda da distribuição (d_{BJH}) e o volume de poros (V_{BJH}).

Tabela 2 - Caracterização textural do suporte e dos catalisadores, pelos métodos B.E.T. e *t*.

Suporte	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S_{meso} (m ² ·g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm ³ ·g ⁻¹)
CNT	298	298	0	32	2,7
1% Pd/CNT T.T=R=250 °C	272	272	0	32	2,2

Relativamente ao suporte original, a impregnação com o metal praticamente não alterou a respetiva textura. No entanto, nota-se uma ligeira diminuição da área específica e do volume de mesoporos com a introdução da fase metálica. Os valores obtidos estão de acordo com os obtidos por Rodrigues et al. [31]. Salienta-se que no Anexo C.1 são feitas algumas considerações sobre o método BET, acompanhadas de um exemplo de cálculo.

4.1.2 Quimissorção de hidrogénio

A dispersão metálica define-se como a razão entre o número de átomos de metal expostos à superfície e o número total de átomos de metal existentes no catalisador. Para se aproveitar ao máximo a capacidade do metal era ideal que a dispersão fosse de 100% (cristalites metálicas monoatómicas). No entanto, durante o processo de preparação dos materiais, estes estão sujeitos a fenómenos de sinterização, que originam a aglomeração dos átomos de metal, aumentando o tamanho das cristalites e diminuindo a dispersão [30].

Tal como foi supracitado, a dispersão foi avaliada por quimissorção seletiva de hidrogénio (método de pulsos). Para adsorver uma molécula de H_2 são necessários dois átomos metálicos, porque o hidrogénio adsorve dissociativamente nas partículas metálicas do catalisador.

Tabela 3 - Valores de dispersão e diâmetro das partículas dos catalisadores obtidos por quimissorção de H_2 .

<i>Catalisadores</i>	<i>$T_{t.term+red}$ (°C)</i>	<i>Dispersão (%)</i>	<i>Diâmetro das partículas (nm)</i>
1% Pd/CNT	250	36	3
	500	-	-
	700	12	9
1% Pt/CNT	350	34	3
	700	12	10
2% Pt/CNT	350	15	8
5% Pt/CNT	350	12	10

Na Tabela 3 apresentam-se os valores determinados por quimissorção para a dispersão metálica e tamanho médio das partículas metálicas. A determinação da dispersão metálica pelo método de adsorção pode ser influenciada por diversas situações, das quais se podem destacar o facto de a adsorção poder não ser quantitativa, a variação da estequiometria de

adsorção com o tamanho de partícula e a possibilidade das partículas metálicas não estarem completamente reduzidas [32].

Os catalisadores de paládio e de platina que foram tratados termicamente e reduzidos a uma temperatura de 700 °C apresentam um diâmetro de partícula maior do que o catalisador do mesmo metal tratado termicamente e reduzido a uma temperatura inferior, o que pode ser explicado pela ocorrência de fenômenos de sinterização a temperaturas mais elevadas.

Verificou-se que o aumento no teor metálico é acompanhado por uma diminuição da dispersão metálica e aumento do tamanho de partícula. As dispersões metálicas obtidas são bastante consistentes e encontram-se de acordo com as apresentadas na literatura [33, 34].

No Anexo C.2 podem ser consultadas mais algumas considerações sobre a técnica, assim como um exemplo de cálculo.

4.1.3 Redução a temperatura programada (TPR)

A Figura 14 mostra que as gamas de redução dos catalisadores monometálicos Pd e Cu suportados em nanotubos de carbono rondam os 150 e 250 °C, respectivamente. Do perfil obtido, não é possível distinguir a decomposição (observada por alguns autores) do β -hidreto de Pd, que originaria um pico à volta dos 60 °C [35]. Isto pode indicar que o paládio está bem disperso no suporte. Os perfis de TPR do catalisador monometálico 1%Pt e dos bimetálicos 1%Pt-0,65%Cu e 2%Pt-0,65%Cu apresentam picos largos de redução na zona dos 125-250 °C.

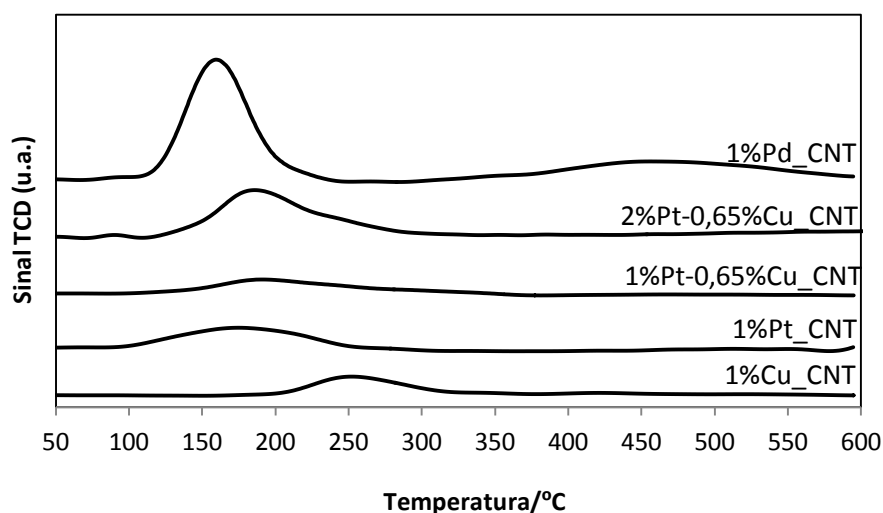


Figura 14 - Perfis de TPR para os catalisadores de Pd, Pt, Cu e Pt-Cu.

O CuO puro reduz a temperaturas de cerca de 180 °C; logo, quando suportado, deve sofrer redução a temperaturas mais elevadas, dependendo do tamanho de partícula e da interação com o suporte [35]. Para ambos os catalisadores bimetálicos, a redução ocorre perto dos 200

°C, o que pode ser atribuído à redução dos óxidos de cobre promovida pela presença de Pt. Para os catalisadores bimetálicos, a temperatura de redução, que se situa entre a dos monometálicos de Pt e Cu, sugere uma proximidade entre as partículas de cobre e platina.

4.2 Oxidação do glicerol

Tal como já foi referido, o ensaio base foi realizado a uma temperatura de reação de 60 °C, pressão de oxigénio de 3 bar, 150 mL de glicerol 0,3 M, razão inicial NaOH/glicerol = 2 mol/mol e com 700 mg catalisador tratado termicamente a 250 °C no caso do paládio ou a 350 °C para a platina, com 1% de metal. A partir deste ensaio foram realizados todos os outros, com o objetivo de analisar a influência de cada um dos diversos parâmetros (temperatura de reação, temperatura de tratamento térmico e redução, massa de catalisador, pressão de O₂, razão molar NaOH/glicerol, pH e teor metálico). Também foram realizados ensaios cíclicos.

4.2.1 Catalisadores de paládio

4.2.1.1 Ensaio cíclicos

Para testar a desativação do catalisador foram realizados 4 ensaios sucessivos nas condições base. Ao fim de cada ensaio o catalisador foi recuperado por filtração. Devido a algumas perdas durante a filtração, uma pequena quantidade de catalisador fresco (< 5% do peso total) foi adicionado ao meio reacional. A solução reacional correspondente ao final de cada ensaio, obtida após filtração, foi analisada num espectrómetro de absorção atómica para testar a lixiviação de paládio para a solução. Foi detetado algum paládio, o que significa que algumas das partículas do metal não interagem fortemente com o suporte.

Pela análise da Figura 15, conclui-se que o catalisador é bastante estável. As conversões obtidas para os 4 ensaios ao fim de 7 horas variaram entre 90 e 93%.

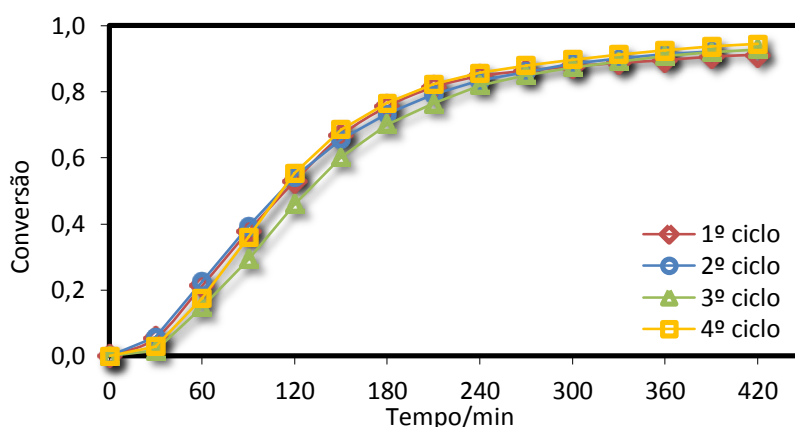


Figura 15 - Ensaio cíclicos nas condições base, para o catalisador de Pd.

Pela Tabela 4 pode-se verificar que existe alguma lixiviação do paládio para a solução. A lixiviação obtida para o primeiro ensaio corresponde a cerca de 5% do metal inicialmente presente, enquanto nos ensaios seguintes essa percentagem foi inferior (na ordem dos 2%).

Tabela 4 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios cíclicos, para o catalisador de Pd.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
1º ciclo	5,4	526	0,65	0,13	0,13	0,05	0,04
2º ciclo	2,0	534	0,71	0,13	0,10	0,03	0,03
3º ciclo	1,9	431	0,73	0,15	0,09	0,02	0,01
4º ciclo	2,2	490	0,73	0,15	0,08	0,02	0,02

Não se observam grandes alterações quer a nível da atividade do catalisador (TOF = mol de glicerol convertido/(mol de átomos expostos de metal) por hora) quer a nível de seletividade (Tabela 4), verificando-se apenas um ligeiro aumento da seletividade em ácido glicérico, à custa da diminuição das seletividades nos ácidos tartrónico e fórmico. Este aumento da seletividade em ácido glicérico é mais acentuado do primeiro para o segundo ciclo. No Anexo C.3 foram feitas algumas considerações adicionais sobre as atividades (TOF), apresentando-se ainda um exemplo de cálculo.

4.2.1.2 Efeito da quantidade de catalisador

Como seria de esperar, a eficiência do processo aumenta com a quantidade de catalisador (Figura 16), não se verificando uma alteração significativa na seletividade dos compostos.

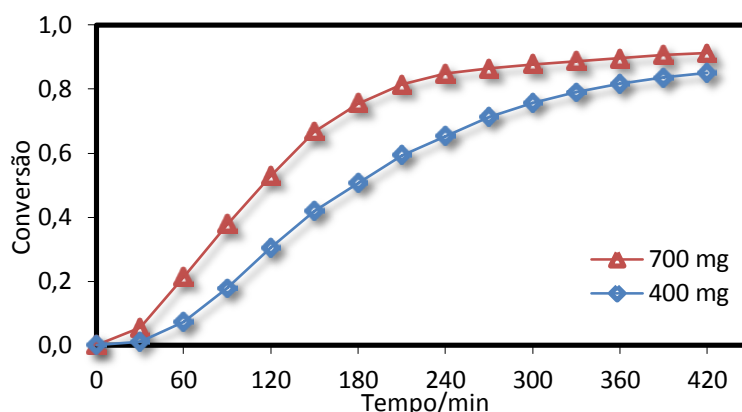


Figura 16 - Influência da quantidade de catalisador, para o catalisador de Pd.

4.2.1.3 Efeito da temperatura de reação

A influência da temperatura de reação foi testada para 4 temperaturas diferentes.

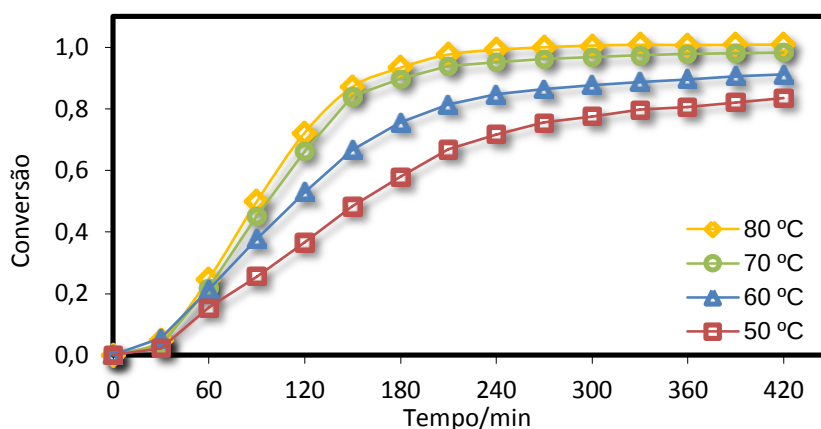


Figura 17 - Influência da temperatura de reação, para o catalisador de Pd.

Pela Figura 17 verifica-se que há um aumento da conversão com o aumento da temperatura. A desativação do catalisador por sobreoxidação do metal às temperaturas de 50 e 60 °C, às quais existe mais O₂ dissolvido não permitiu atingir a conversão de 100% no tempo de duração do ensaio.

Visto que quanto menor é a temperatura de reação maior é a quantidade de oxigênio dissolvida, a análise da Tabela 5 sugere que a dissolução de O₂ tem uma influência direta na lixiviação do metal, pois a lixiviação aumenta com a diminuição da temperatura e, por conseguinte, com o aumento do O₂ dissolvido.

Tabela 5 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de reação, para o catalisador de Pd.

T (°C)	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
50	9,9	333	0,68	0,11	0,11	0,06	0,04
60	5,4	526	0,65	0,13	0,13	0,05	0,04
70	3,2	587	0,59	0,19	0,15	0,05	0,02
80	1,4	644	0,52	0,25	0,15	0,06	0,02

Como era de esperar, observa-se um aumento da atividade inicial do catalisador com o aumento da temperatura. Pelo contrário, o aumento de temperatura aparenta ser bastante desfavorável para a seletividade do produto de interesse, o ácido glicérico, à custa da formação de ácido glicólico (Tabela 5). Estes resultados são consistentes com os obtidos por Rodrigues et al. [36] na oxidação de glicerol catalisada por Au suportado em carvão ativado.

4.2.1.4 Efeito da temperatura de tratamento térmico e redução

As conversões obtidas para os diferentes ensaios ao fim de 7 horas variaram entre 91-96%.

Os ensaios realizados com o material tratado termicamente e reduzido a temperaturas superiores aparentam ter um tempo de ativação inicial inferior, relativamente aos ensaios efetuados com o catalisador tratado termicamente e reduzido a 250 °C (Figura 18).

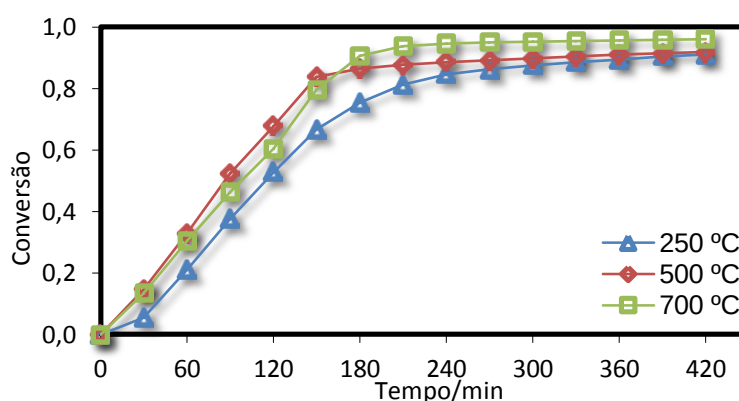


Figura 18 - Influência da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pd.

Na Tabela 6 pode-se verificar que a lixiviação do paládio para a solução diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico e redução, possivelmente devido ao aumento da interação metal-suporte.

Tabela 6 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pd.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
250 °C	5,4	526	0,65	0,13	0,13	0,05	0,04
500 °C	1,3	-	0,70	0,12	0,12	0,04	0,02
700 °C	0,8	1718	0,62	0,17	0,11	0,08	0,02

Não se encontrou nenhuma tendência bem marcada entre as seletividades dos produtos de oxidação e a temperatura de tratamento térmico e redução (Tabela 6), podendo eventualmente justificar-se as diferenças de seletividades entre os diferentes ensaios com o erro experimental. A atividade catalítica sofre um aumento significativo com o aumento da temperatura de tratamento térmico e redução, principalmente em resultado do menor tempo de ativação já referido.

4.2.1.5 Efeito da razão molar NaOH/glicerol

A influência da razão entre as concentrações iniciais de NaOH e glicerol foi examinada fazendo variar a razão entre 4 e 0,5. Na Figura 19 observa-se uma diminuição significativa da conversão de glicerol atingida com a diminuição da razão NaOH/glicerol (desde 98% para uma razão de 4 até 29% para uma razão de 0,5).

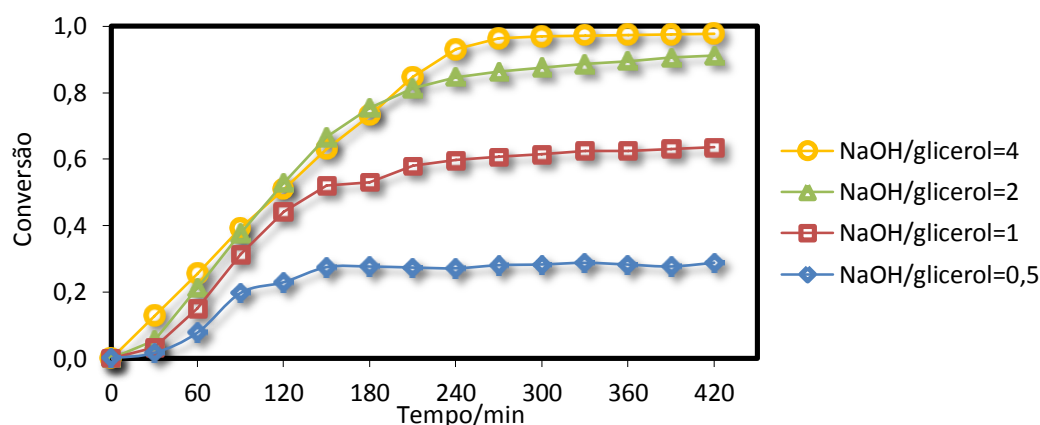


Figura 19 - Influência da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pd.

Verificou-se um aumento da percentagem de lixiviação do metal com o aumento da razão entre o NaOH e o glicerol de 2 para 4.

Tabela 7 - Comparação entre as atividades (TOF) e a distribuição de produtos ao fim de 2 h de reação obtidas nos ensaios da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pd.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
NaOH/glicerol=4	11,6	475	0,64	0,15	0,15	0,04	0,02
NaOH/glicerol=2	5,4	526	0,65	0,13	0,13	0,05	0,04
NaOH/glicerol=1	8,2	388	0,66	0,13	0,12	0,05	0,04
NaOH/glicerol=0,5	8,8	209	0,66	0,16	0,11	0,04	0,03

Na Tabela 7 verifica-se que as seletividades não dependem significativamente da razão NaOH/glicerol. A atividade catalítica é mais elevada quando se utiliza uma razão molar de NaOH e glicerol de 2, diminuindo significativamente para valores inferiores, em particular para NaOH/glicerol=0,5.

O catalisador de paládio mostrou-se inativo na oxidação de glicerol na ausência de base adicionada.

4.2.1.6 Efeito da pressão de oxigénio

Ao contrário dos restantes, estes ensaios, onde se pretendeu testar o efeito da pressão de oxigénio na reação, foram realizados com uma massa de catalisador de 400 mg. Foram efetuados 4 ensaios a diferentes pressões de oxigénio, entre 6 e 0,5 bar.

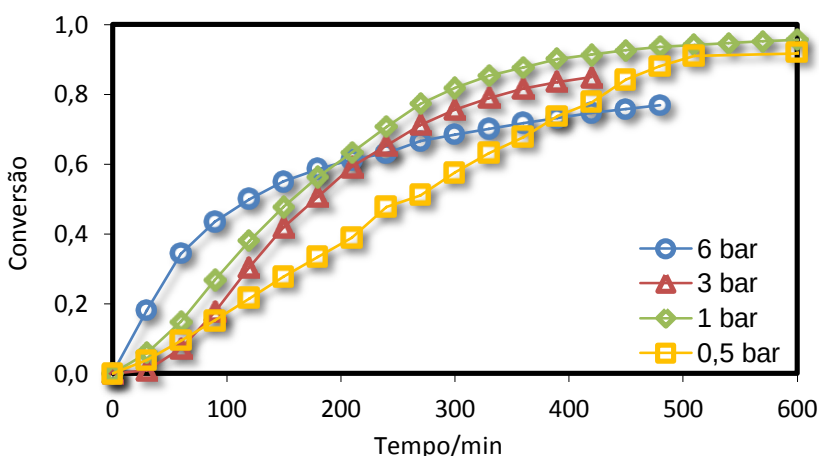


Figura 20 - Influência da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pd.

No ensaio realizado a uma pressão de oxigénio de 0,5 bar, observa-se uma menor velocidade inicial mas o catalisador permanece ativo mais tempo (Figura 20). No ensaio realizado a 6 bar, o que se observa é precisamente o efeito inverso. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Rodrigues et al. [34] em catalisadores de Rh suportados em carvão ativado, e explicam-se pela maior facilidade de desativação por sobreoxidação do metal às pressões de O_2 mais elevadas.

Os resultados apresentados na Tabela 8 parecem confirmar a influência da presença de O_2 dissolvido na lixiviação, como já se tinha visto nos ensaios em que se variou a temperatura. De facto, verifica-se que a lixiviação do paládio para a solução aumenta com o aumento da pressão de oxigénio (desde cerca de 1% a 0,5 bar até 10% a 6 bar). Este efeito da pressão parcial de oxigénio na lixiviação está de acordo com os resultados obtidos por Jun et al. para o estanho [37].

Tabela 8 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da pressão de oxigênio, para o catalisador de Pd.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
6 bar	10,0	459	0,70	0,08	0,13	0,04	0,05
3 bar	7,3	272	0,64	0,12	0,14	0,06	0,04
1 bar	6,9	311	0,63	0,13	0,15	0,06	0,03
0,5 bar	1,3	203	0,60	0,17	0,16	0,05	0,02

A seletividade em ácido glicérico diminui apreciavelmente com a diminuição da pressão de oxigênio, à custa principalmente do aumento da seletividade em ácido glicólico. A atividade catalítica inicial é mais elevada quando se utiliza uma pressão de 6 bar, diminuindo significativamente para pressões mais baixas, sendo mínima a 0,5 bar. Contudo, tal como já se referiu, pode ser mais vantajoso levar a efeito a pressões de O₂ baixas, na medida em que as conversões atingidas são superiores, porque a desativação é muito menos significativa bem como a lixiviação do metal. A menor seletividade em ácido glicérico é também um fator importante a considerar na otimização das condições operatórias.

4.2.2 Catalisadores de platina

4.2.2.1 Ensaios cíclicos

A desativação do catalisador foi testada realizando 4 ensaios sucessivos nas condições base, ao fim dos quais o catalisador foi recuperado. Devido a algumas perdas durante a filtração, uma pequena quantidade de catalisador fresco (< 5% do peso total) foi adicionado ao meio reacional. A mistura reacional de cada ensaio, obtida no final da filtração, foi analisada num espectrómetro de absorção atómica para testar a lixiviação de platina para a solução. Foi detetada alguma platina, o que significa que algumas das partículas de platina não interagem fortemente com o suporte.

Pela análise da Figura 21, verifica-se que o catalisador é bastante estável. As conversões obtidas para os 4 ensaios cíclicos ao fim de 7 horas variaram entre 87 e 89%. No 1º ciclo nota-se que houve um período após a primeira hora de reação durante o qual esta foi mais lenta do que nos restantes ensaios, embora se tenha conseguido obter a mesma conversão final.

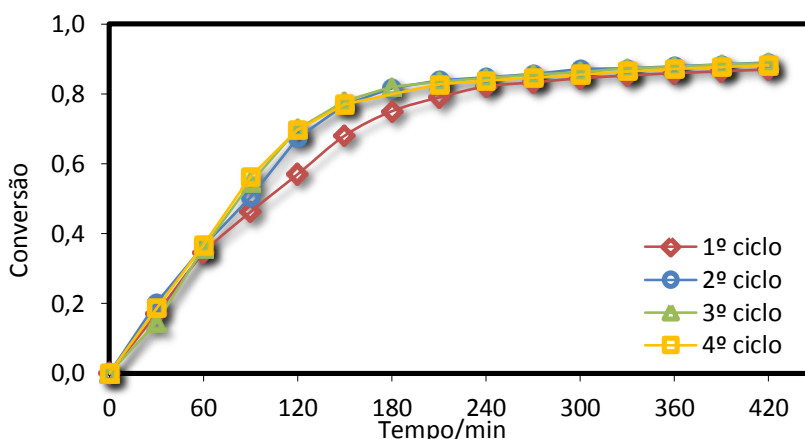


Figura 21 - Ensaios cíclicos nas condições base, para o catalisador de Pt.

Pela Tabela 9 pode-se verificar que existe lixiviação da platina para a solução. A lixiviação obtida para o primeiro ensaio corresponde a cerca de 8% do metal inicialmente presente, enquanto nos ensaios seguintes essa percentagem foi inferior (na ordem dos 6%).

Também se pode verificar que além da conversão de glicerol, a distribuição dos produtos de oxidação se mantém praticamente inalterada ao longo dos diferentes ciclos.

Tabela 9 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios cíclicos, para o catalisador de Pt.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
1º ciclo	7,8	1033	0,61	0,19	0,07	0,12	0,01
2º ciclo	6,5	1214	0,56	0,24	0,05	0,14	0,01
3º ciclo	6,3	1163	0,57	0,25	0,05	0,12	0,01
4º ciclo	5,5	1151	0,59	0,24	0,05	0,11	0,01

O catalisador de platina parece favorecer a formação de ácido fórmico relativamente ao ácido tartrónico, ao contrário do que acontecia com o catalisador de paládio. A seletividade em ácido glicérico diminui cerca de 10% relativamente à apresentada com o catalisador de paládio enquanto que há um aumento da seletividade em ácido glicólico de 6-10%. Desta forma, pode-se concluir que o catalisador de paládio em meio fortemente alcalino é mais seletivo para o ácido glicérico que o catalisador de platina.

4.2.2.2 Efeito da temperatura de reação

A influência da temperatura de reação foi avaliada para 3 temperaturas diferentes entre 60 e 80 °C.

Tal como se verificou com o catalisador de paládio, há um aumento da velocidade com o aumento da temperatura (Figura 22). Mais uma vez, a desativação do catalisador por sobreoxidação do metal à temperatura de 60 °C não permitiu atingir a conversão de 100%. Resultados idênticos foram obtidos por Rodrigues et al. [34].

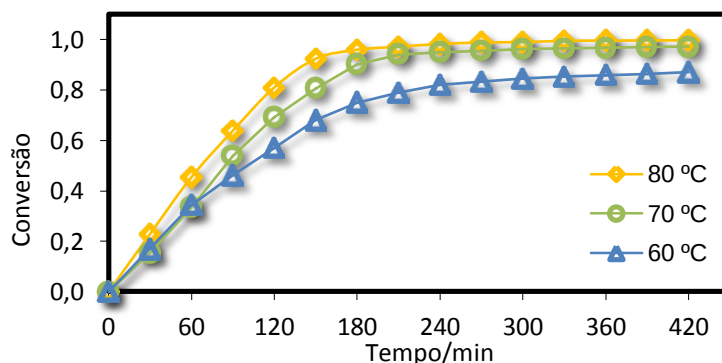


Figura 22 - Influência da temperatura de reação, para o catalisador de Pt.

Novamente, como se viu com o paládio, torna-se a verificar que a dissolução de O₂ parece ter uma influência direta na lixiviação do metal, uma vez que a lixiviação aumenta com a diminuição da temperatura e, por conseguinte, com o aumento do O₂ dissolvido (Tabela 10), embora o efeito seja aqui muito menos significativo.

Tabela 10 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de reação, para o catalisador de Pt.

T (°C)	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
60	7,8	1033	0,61	0,19	0,07	0,12	0,01
70	7,6	1210	0,54	0,29	0,04	0,12	0,01
80	7,4	1360	0,48	0,36	0,03	0,12	0,01

Apesar de se observar um aumento da conversão (e de atividade) com a temperatura, esta é bastante desfavorável para a seletividade do produto de interesse, o ácido glicérico, uma vez que a formação de ácido glicólico é favorecida a temperaturas elevadas (Tabela 10).

4.2.2.3 Efeito da temperatura de tratamento térmico e redução

Foi ainda realizado um ensaio com catalisador tratado termicamente e reduzido a 700 °C (Figura 23).

A lixiviação de platina para a solução permanece praticamente inalterada (Tabela 11). A eficiência catalítica sofre um aumento moderado com o aumento da temperatura do tratamento térmico e de redução.

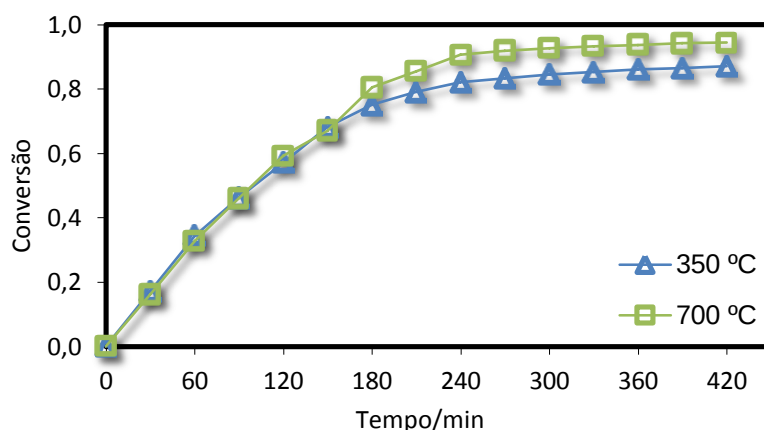


Figura 23 - Influência da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pt.

À semelhança do que se verificou com o catalisador de paládio, as seletividades dos produtos de oxidação praticamente não sofrem alteração com a variação da temperatura de tratamento térmico e redução (Tabela 11). A pequena diferença de seletividade nos ensaios pode-se dever a um favorecimento de produção de ácido glicérico à custa do ácido glicólico na presença do catalisador preparado à temperatura de tratamento térmico e redução mais baixa ou a erros experimentais. Nota-se que, embora as curvas de conversão sejam bastante semelhantes, como a dispersão de platina é menor no catalisador preparado a 700 °C (ver Tabela 3), a atividade intrínseca deste catalisador é quase três vezes superior.

Tabela 11 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da temperatura de tratamento térmico e redução, para o catalisador de Pt.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
350 °C	7,8	1033	0,61	0,19	0,07	0,12	0,01
700 °C	7,7	3007	0,57	0,22	0,06	0,14	0,01

4.2.2.4 Efeito da razão molar NaOH/glicerol

Na Figura 24 observa-se uma diminuição importante (de 98 para 61%) da conversão de glicerol conseguida com a diminuição da razão entre as concentrações iniciais de NaOH e glicerol de 4 para 1.

Verifica-se que a velocidade inicial da reação aumenta com a diminuição da razão NaOH/glicerol, mas o catalisador desativa mais rapidamente. Consequentemente, a atividade (TOF) calculada ao fim de 2 horas de reação passa por um máximo para NaOH/glicerol=2 (Tabela 12), como se verificou com o catalisador de paládio.

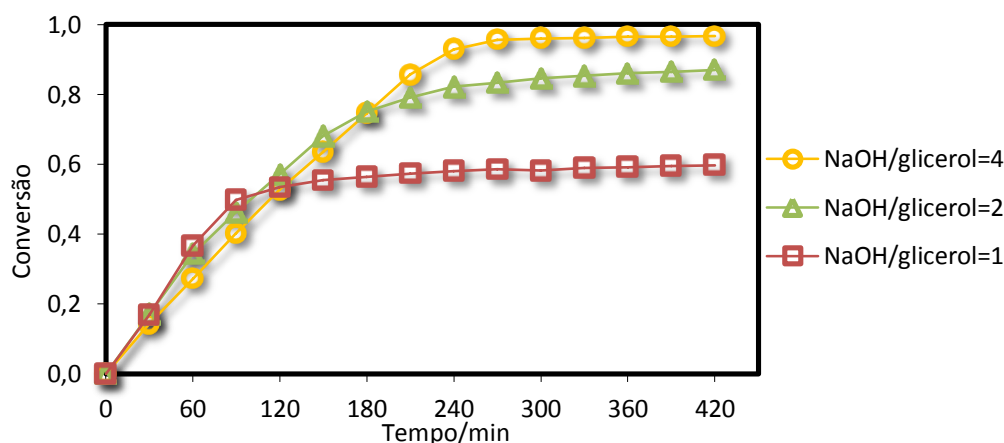


Figura 24 - Influência da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pt.

Mais uma vez, no que se refere à lixiviação, os resultados estão de acordo com os obtidos com o catalisador de paládio, tendo-se verificado um aumento da percentagem de lixiviação de platina com o aumento da razão entre o NaOH e o glicerol de 2 para 4.

Tabela 12 - Comparação entre as atividades (TOF) e a distribuição de produtos ao fim de 2 h de reação obtidas nos ensaios da razão de NaOH/glicerol, para o catalisador de Pt.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
NaOH/glicerol=4	9,6	627	0,52	0,31	0,03	0,13	0,01
NaOH/glicerol=2	7,8	1033	0,61	0,19	0,07	0,12	0,01
NaOH/glicerol=1	8,9	942	0,59	0,21	0,07	0,11	0,02

Por outro lado, os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que com NaOH/glicerol=4 há uma diminuição importante de ácidos glicérico e tartrónico e um aumento do ácido glicólico (favorecimento de C₂ em detrimento de C₃ - cf. Figura 10).

4.2.2.5 Efeito da pressão de oxigénio

Ao contrário dos restantes, estes ensaios, onde se testou o efeito da pressão de oxigénio na reação, foram realizados com uma massa de catalisador de 400 mg. Foram efetuados 4 ensaios a diferentes pressões de oxigénio, entre 6 e 0,5 bar.

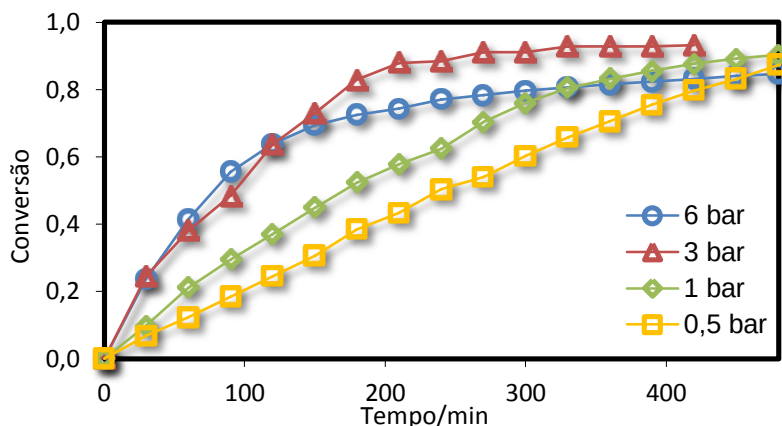


Figura 25 - Influência da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pt.

No teste realizado a uma pressão de oxigénio baixa (0,5 bar), observa-se uma menor velocidade mas ela permanece aproximadamente constante praticamente durante toda a experiência, contrariamente ao verificado no ensaio efetuado à pressão de 6 bar (Figura 25). Estes resultados são idênticos aos obtidos com o catalisador de paládio.

A pressão de oxigénio de 3 bar parece ser a que combina melhor a elevada atividade inicial com a razoável resistência à desativação por sobreoxidação do metal.

Tabela 13 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 50% obtidas nos ensaios da pressão de oxigénio, para o catalisador de Pt.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF (h ⁻¹)	Seletividade				
			Glicérico	Glicólico	Tartrónico	Fórmico	Oxálico
6 bar	15,4	1104	0,68	0,15	0,07	0,09	0,01
3 bar	13,1	1135	0,61	0,19	0,07	0,12	0,01
1 bar	12,8	619	0,58	0,24	0,04	0,13	0,01
0,5 bar	11,0	410	0,46	0,35	0,03	0,15	0,01

Os resultados apresentados na Tabela 13 confirmam novamente o efeito da presença de O₂ dissolvido na lixiviação, como já se tinha visto nos ensaios em que se variou a temperatura e

nos ensaios com o catalisador de paládio, embora aqui esse efeito não seja tão evidente. Desta forma, verifica-se que a lixiviação da platina para a solução aumenta com o aumento da pressão de oxigênio (desde cerca de 11% a 0,5 bar até cerca de 15% a 6 bar).

A seletividade em ácido glicérico diminui apreciavelmente com a diminuição da pressão de oxigênio, à custa do aumento das seletividades em ácido glicólico e em ácido fórmico (Tabela 13). Nos ensaios realizados com o catalisador de paládio não se verificou um aumento da seletividade em ácido fórmico com a diminuição da pressão de oxigênio mas sim da seletividade em ácido tartrônico. Por outro lado, o aumento da produção relativa de ácido glicólico e a diminuição de seletividade em ácido glicérico, que são comuns aos dois catalisadores, são muito mais significativos no caso do catalisador de platina.

4.2.2.6 Efeito do pH

Contrariamente aos catalisadores de paládio, com o catalisador de platina é possível realizar a reação de oxidação do glicerol em meios neutros e ácidos, embora a reação seja muito mais lenta que em meio alcalino. Como se mostra na Figura 26, após as primeiras 5 h de reação, as velocidades de reação ficam praticamente idênticas, independentemente do pH inicial. Apesar destes serem bastante diferentes (pH=4 e 7), os medidos no final dos ensaios são semelhantes (pH≈3).

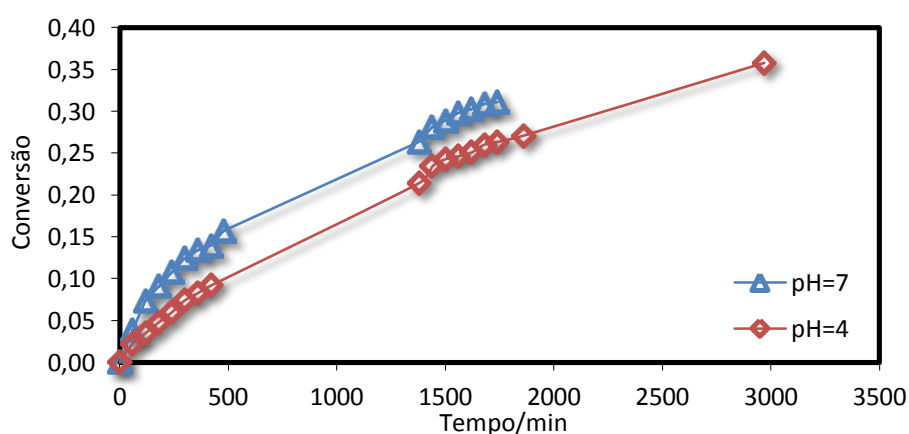


Figura 26 - Influência do pH.

Na Figura 26 pode-se observar que ao fim de 50 horas de reação só foi possível atingir uma conversão de glicerol de cerca de 35%, quando em meio fortemente alcalino foi possível atingir facilmente conversões próximas de 90% em apenas 5 horas (ver Figura 21).

Pelos resultados da Tabela 14 conclui-se que a lixiviação de platina é idêntica nos dois ensaios e bastante inferior à obtida em meio fortemente alcalino (cf. Tabela 12).

Durante a oxidação de glicerol nestas condições, os três produtos principais quantificados são o ácido glicérico, o gliceraldeído e a dihidroxiacetona, mas além destes os ácidos glicólico e tartrónico também são obtidos em quantidades pouco significativas (seletividades de 2%). Entre todos estes produtos de oxidação os de maior interesse são o ácido glicérico e a dihidroxiacetona (DHA).

Tabela 14 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e a distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios do pH.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF _{2h} (h ⁻¹)	TOF _{25h} (h ⁻¹)	Seletividade				
				Glicérico	Glicólico	Tartrónico	DHA	Gliceraldeído
pH=7	5,9	136	41	0,32	0,02	0,02	0,16	0,48
pH=4	5,9	55	27	0,32	0,02	0,02	0,18	0,46

Sem adição de base há a produção de dihidroxiacetona e gliceraldeído em vez dos ácidos fórmico e oxálico (Tabela 14). Além disso, verifica-se que o catalisador é mais seletivo em gliceraldeído do que em ácido glicérico, cuja seletividade desceu para cerca de metade comparativamente com a obtida em meio fortemente alcalino. Liang et al. defendem que o papel do O₂ durante a oxidação do glicerol é indireto, ou seja, que não envolve a incorporação nos produtos ácidos mas regenera os iões hidróxido em soluções básicas [38]. Estas espécies de oxigénio em soluções básicas aceleram a formação de H₂O₂, que por sua vez facilita a formação de produtos resultantes da quebra da ligação C-C (tais como, ácido glicólico, ácido oxálico). Os valores elevados das seletividades em gliceraldeído e em dihidroxiacetona quando se fez a reação em meio neutro ou ácido podem ser atribuídos ao facto de ambos os compostos serem produtos iniciais na oxidação do glicerol (ver Figura 10).

A atividade do catalisador nestes ensaios é muito inferior à observada nos ensaios realizados em condições fortemente básicas. Os TOF calculados são inferiores aos apresentados por Liang et al. [39], mas estes autores fizeram o cálculo para apenas 20 min de reação.

4.2.2.7 Efeito do teor metálico

Após os resultados obtidos para os ensaios realizados a diferentes pH, decidiu-se optar por estudar a influência do teor de metal a um pH de 4, uma vez que dessa forma as condições iniciais se aproximavam mais das finais (já se referiu que o pH tende para um valor próximo de 3 independentemente do pH inicial entre 4 e 7).

Como era de esperar, verificou-se que era possível obter melhores desempenhos aumentando o conteúdo de metal (Figura 27). Assim, a conversão ao fim de 30 horas aumentou desde 27%, usando um catalisador com 1% de platina, para 67% com um catalisador com um teor metálico de 5%. No entanto, as atividades calculadas não variam muito, como se vê pelos valores de TOF apresentados na Tabela 15.

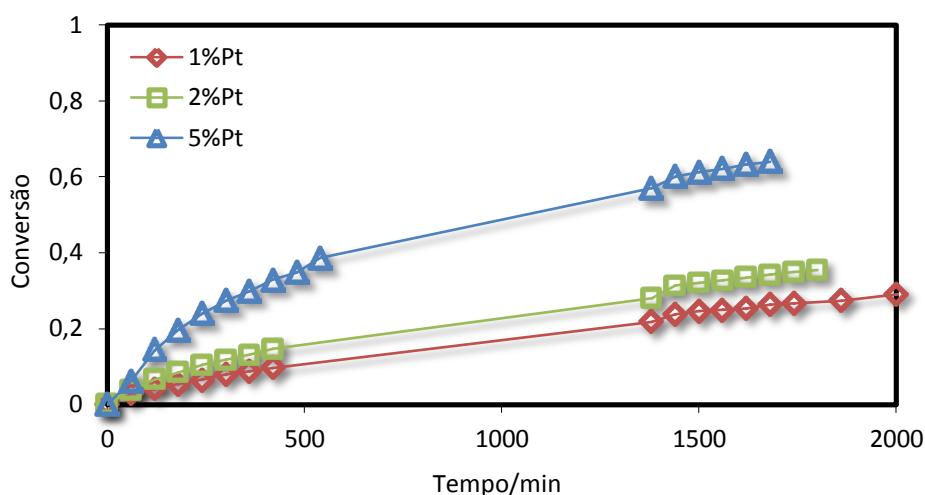


Figura 27 - Influência do teor metálico.

Na Tabela 15 podemos também verificar uma diminuição da lixiviação de platina com o aumento do teor metálico.

Tabela 15 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios do teor metálico em platina.

Ensaio	Lixiviação (%)	TOF _{2h} (h ⁻¹)	TOF _{25h} (h ⁻¹)	Seletividade				
				Glicérico	Glicólico	Tartrónico	DHA	Gliceraldeído
1%	5,9	55	27	0,32	0,02	0,02	0,18	0,46
2%	3,1	144	56	0,35	0,00	0,02	0,13	0,50
5%	1,2	109	37	0,48	0,01	0,02	0,10	0,39

Os resultados apresentados na Tabela 15 indicam que o aumento do teor metálico favorece a formação de ácido glicérico, principalmente à custa da diminuição da seletividade em dihidroxiacetona. Estes resultados são consistentes com os obtidos por Liang et al. [40]. Não há formação dos ácidos oxálico e fórmico e os ácidos glicólico e tartrónico são obtidos em quantidades muito pouco significativas (seletividades iguais ou inferiores a 2%).

4.2.3 Catalisadores bimetálicos Pt-Cu

O catalisador monometálico de cobre mostrou ser inativo na oxidação de glicerol em meio ácido. Desta forma, os testes com os catalisadores de Pt-Cu foram efetuados nas mesmas condições ácidas (pH=4), considerando para efeitos comparativos os resultados obtidos com os catalisadores de Pt com diferentes teores metálicos. Assim, definiu-se um teor metálico em cobre de 0,65% e fez-se variar apenas o de platina entre 1 e 5%. Também foi realizado um ensaio em que se variou o teor em cobre (2%Pt-1,5%Cu). As correspondentes razões molares entre os dois metais podem ser visualizadas na Tabela 16.

A conversão ao fim de 30 horas aumentou desde 41%, usando o catalisador 1%Pt-0,65%Cu, para 56% com o catalisador 2%Pt-0,65%Cu, e passou para 54% com o catalisador 5%Pt-0,65%Cu (Figura 28). Nos dois primeiros casos, isto corresponde a um aumento da conversão de cerca de 20% relativamente ao catalisador monometálico respectivo e no último a um decréscimo de 13%.

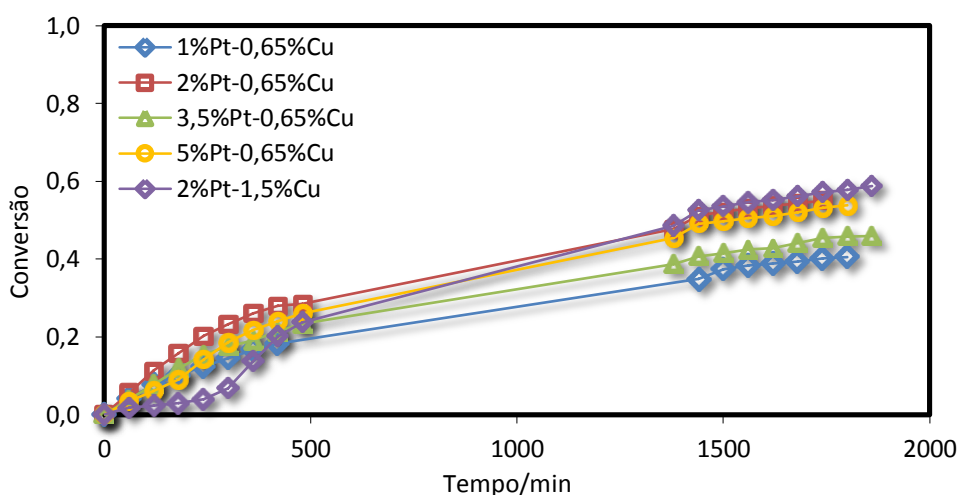


Figura 28 - Desempenho dos catalisadores bimetálicos.

O desempenho do catalisador monometálico de Pt/CNT para a oxidação de glicerol em condições ácidas foi bastante melhorado com a presença de Cu, no caso dos catalisadores com um teor metálico de Pt de 1 e 2% (Figura 28). Para o catalisador bimetálico com um teor de Pt de 5% verificou-se o oposto, tendo-se alcançado uma melhor eficiência com o catalisador monometálico 5%Pt.

As baixas quantidades de H_2 adsorvido sugerem o recobrimento da platina pelo cobre.

Os valores apresentados na Tabela 16 sugerem mais uma vez a diminuição da lixiviação da platina com o aumento do respetivo teor (desde 1%Pt-0,65%Cu até 5%Pt-0,65%Cu a lixiviação diminuiu cerca de 5%). Quando se aumentou apenas o teor de cobre, a lixiviação de Pt não

sofreu qualquer alteração, embora a percentagem de cobre lixiviado tenha diminuído. Os valores de lixiviação de Pt nos catalisadores bimetálicos não diferem muito dos valores obtidos com os catalisadores monometálicos com um teor equivalente de metal.

Tabela 16 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios com catalisadores Pt-Cu.

Ensaio	Pt/Cu (at.)	Lixiviação Pt - Cu (%)	Seletividade			
			Glicérico	Tartrónico	DHA	Gliceraldeído
1%Pt-0,65%Cu	0,50	6,3 - 15,4	0,35	0,02	0,12	0,51
2%Pt-0,65%Cu	1,00	2,7 - 14,7	0,47	0,02	0,10	0,41
3,5%Pt-0,65%Cu	1,76	1,6 - 13,7	0,36	0,02	0,11	0,51
5%Pt-0,65%Cu	2,51	1,1 - 12,5	0,50	0,01	0,13	0,36
2%Pt-1,5%Cu	0,43	2,7 - 10,9	0,52	0,02	0,13	0,33

Tal como aconteceu com os catalisadores monometálicos de platina (1%Pt, 2%Pt e 5%Pt) em condições ácidas, com os catalisadores bimetálicos também o gliceraldeído e o ácido glicérico surgiram como produtos principais. Os resultados apresentados na Tabela 16 parecem indicar que o aumento do teor metálico de Pt favorece a formação de ácido glicérico, à custa da diminuição da seletividade em gliceraldeído. Não há formação de ácido glicólico e o ácido tartrónico é obtido em quantidades muito pouco significativas (seletividades iguais ou inferiores a 2%). Adicionalmente, a seletividade em ácido glicérico nos catalisadores bimetálicos foi ligeiramente superior à dos monometálicos correspondentes. Estes resultados, consistentes com os obtidos por Liang et al. [40], indicam que o catalisador bimetálico Pt-Cu é mais eficiente na oxidação seletiva de glicerol, em meio livre de base.

É interessante verificar que as seletividades obtidas no ensaio realizado com o catalisador 1%Pt-0,65%Cu são muito semelhantes às obtidas com o catalisador monometálico 2%Pt (cf. Tabela 15). O mesmo se verifica com os catalisadores 5%Pt e 2%Pt-0,65%Cu.

4.2.3.1 Efeito do pH

A reação em meio ácido revelou-se muito mais lenta que em meio alcalino, quer para o catalisador monometálico, quer para o bimetálico. Na Figura 29 pode-se observar que ao fim de 30 horas de reação, em meio ácido, ainda só foi possível atingir conversões de glicerol de 27 e 40%, para os catalisadores mono e bimetálicos, respetivamente, quando em meio básico se atingem facilmente conversões próximas de 90% em apenas 5 horas.

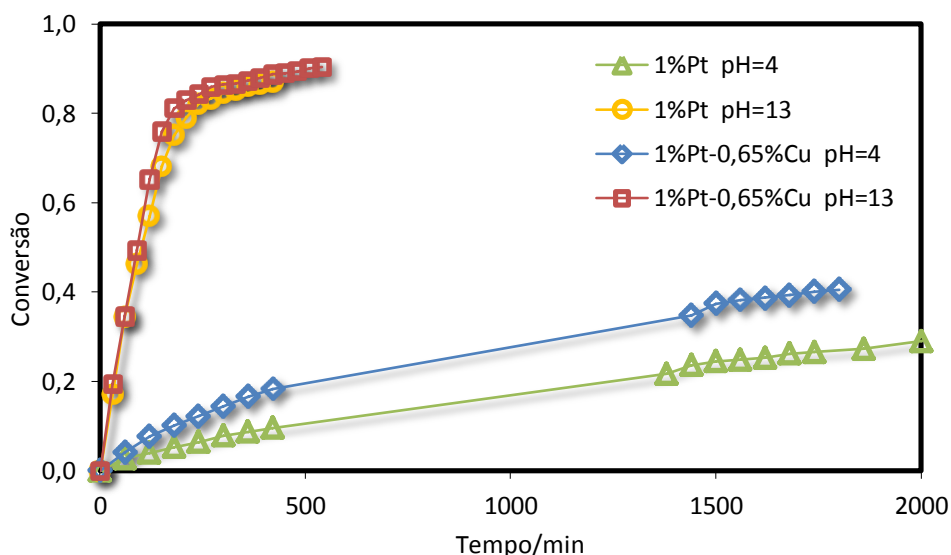


Figura 29 - Influência do pH na eficiência dos catalisadores de Pt e Pt-Cu.

Os valores apresentados na Tabela 17 confirmam que a lixiviação de platina é superior em meio fortemente alcalino do que em meio ácido, tendo-se verificado o contrário para o cobre. Os catalisadores bimetalíticos apresentam uma lixiviação de Pt ligeiramente superior ao monometálico correspondente, nas mesmas condições reacionais, embora as diferenças não sejam muito significativas.

Tabela 17 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 30% obtidas nos ensaios realizados a diferentes pH.

Ensaio	Lixiviação Pt - Cu (%)	Seletividade						
		Glicérico	Glicólico	Tartrónico	DHA	Fórmico	Gliceraldeído	Oxálico
1%Pt pH=4	5,9 - n.a.	0,32	0,02	0,02	0,16	0,00	0,48	0,00
1%Pt pH=13	7,8 - n.a.	0,61	0,19	0,07	0,00	0,12	0,00	0,01
1%Pt-0,65%Cu pH=4	6,3 - 15,4	0,35	0,00	0,02	0,12	0,00	0,51	0,00
1%Pt-0,65%Cu pH=13	9,1 - 9,3	0,70	0,13	0,08	0,00	0,07	0,00	0,02

Em meio ácido há a produção de dihidroxiacetona e gliceraldeído em vez dos ácidos fórmico e oxálico (Tabela 17). Além disso, verifica-se que o catalisador é mais seletivo em gliceraldeído do que em ácido glicérico.

4.2.3.2 Ensaios adicionais

Uma vez que o cobre é inativo na reação de oxidação do glicerol, foram ainda realizados ensaios adicionais onde se pretendeu avaliar o efeito deste metal na reação quando na presença do catalisador monometálico 2%Pt, usando as mesmas proporções que no catalisador bimetalico 2%Pt-0,65%Cu. Para este efeito, realizou-se um ensaio em que se colocou o catalisador 2%Pt juntamente com o catalisador monometálico 0,65%Cu e outro em que se colocou o catalisador monometálico 2%Pt juntamente com a quantidade equivalente de Cu diretamente em solução.

Por último, avaliou-se o efeito da temperatura de tratamento térmico e redução no catalisador bimetalico 2%Pt-0,65%Cu.

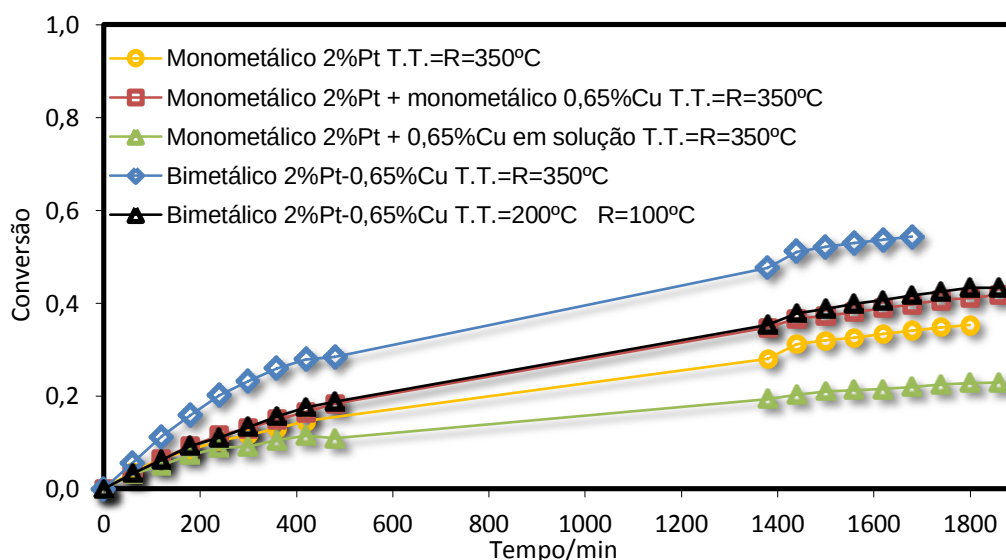


Figura 30 - Influência do tipo de catalisador.

Analisando a Figura 30 é possível verificar que ao juntar os catalisadores monometálicos 2%Pt e 0,65%Cu obteve-se uma eficiência ligeiramente superior comparativamente com o catalisador monometálico 2%Pt, mas, no entanto, menor que o bimetalico 2%Pt-0,65%Cu. Isto sugere que pode haver algum tipo de interação entre os dois catalisadores monometálicos ou que a pequena diferença resulta de erros experimentais.

No caso em que se adicionou Cu em solução ao catalisador monometálico 2%Pt, observou-se um desempenho inferior ao catalisador monometálico de Pt, sugerindo que o Cu em solução pode de alguma forma bloquear os centros ativos na platina durante a reação. De facto, a quantidade de cobre em solução medida após o ensaio foi de apenas 21,4% do valor inicial, indicando que grande parte do cobre foi adsorvida no catalisador durante a reação.

A diminuição das temperaturas de tratamento térmico e de redução do material é acompanhada de uma diminuição da velocidade inicial e da conversão de glicerol. A eficiência catalítica diminui drasticamente com a diminuição das temperaturas de tratamento térmico e de redução, pelo menos na gama estudada.

Nos ensaios realizados com igual teor de platina verificou-se que a lixiviação desta praticamente não sofreu qualquer alteração (Tabela 18).

Tabela 18 - Comparação entre as atividades (TOF) ao fim de 2 e 25 h de reação e distribuição de produtos para uma conversão de 20% obtidas nos ensaios com catalisadores Pt e Cu.

Ensaio	Lixiviação Pt - Cu (%)	TOF _{2h} (h ⁻¹)	TOF _{25h} (h ⁻¹)	Seletividade			
				Glicérico	Tartrónico	DHA	Gliceraldeído
2%Pt	3,1 - n.a.	144	56	0,37	0,02	0,14	0,47
2%Pt + 0,65%Cu	2,7 - 15,8	81	38	0,46	0,02	0,13	0,39
2%Pt + Cu em solução	2,7 - n.a.	64	21	0,35	0,03	0,16	0,46
2%Pt-0,65%Cu	2,7 - 14,7	-	-	0,57	0,02	0,10	0,38
2%Pt-0,65%Cu T.T=200°C R=100°C	2,8 - 12,3	-	-	0,38	0,02	0,14	0,46

No ensaio realizado com os catalisadores monometálicos 2%Pt e 0,65%Cu obtiveram-se seletividades em ácido glicérico, dihidroxiacetona e gliceraldeído intermédias em relação ao catalisador monometálico 2%Pt e ao bimetálico 2%Pt-0,65%Cu (Tabela 18). Quando se adicionou Cu em solução, as seletividades obtidas não foram significativamente diferentes das conseguidas com o catalisador de platina. A diminuição das temperaturas de tratamento térmico e redução do catalisador bimetálico foi acompanhada da diminuição da seletividade em ácido glicérico e de um aumento das seletividades em dihidroxiacetona e gliceraldeído.

5 Conclusões

No desenvolvimento deste trabalho, foram preparados catalisadores mono- e bimetálicos (Pd, Pt e Pt-Cu) suportados em nanotubos de carbono pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação do glicerol.

Os nanotubos de carbono são um material não microporoso, com uma área específica de cerca de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Verificou-se que a impregnação com a fase metálica praticamente não alterou a textura do suporte.

Por quimissorção de H_2 , verificou-se que o aumento no teor metálico é acompanhado por uma diminuição da dispersão metálica e aumento do tamanho das partículas. Os catalisadores de paládio e de platina que foram tratados termicamente e reduzidos a uma temperatura de 700°C apresentam um diâmetro médio de partícula maior do que os catalisadores do mesmo metal tratados termicamente e reduzidos a uma temperatura inferior, o que pode ser explicado pela ocorrência de fenómenos de sinterização, que é favorecida a temperaturas mais elevadas.

Concluiu-se que os catalisadores de paládio e platina suportados em nanotubos de carbono são muito eficientes para a oxidação de glicerol e que a distribuição de produtos depende fortemente da basicidade do meio reacional.

Os catalisadores preparados (paládio e platina) mostraram-se bastante seletivos em ácido glicérico, nos ensaios realizados em condições básicas. Com estes catalisadores obtiveram-se conversões próximas de 90% após 5 h de reação e uma seletividade em ácido glicérico próxima dos 60-70%.

Em meio fortemente alcalino, para ambos os catalisadores de Pd e Pt, verificou-se um aumento da conversão com a temperatura. A desativação dos catalisadores por sobreoxidação dos metais às temperaturas de 50 e 60°C não permitiu que se atingissem conversões de 100%. Contudo, o aumento da temperatura mostrou-se desfavorável para a seletividade do produto de interesse, o ácido glicérico.

Relativamente à influência da pressão de O_2 , para pressões mais baixas observou-se uma menor velocidade inicial mas o catalisador permaneceu ativo mais tempo. A seletividade em ácido glicérico diminuiu apreciavelmente com a diminuição da pressão de O_2 .

Os resultados obtidos para ambos os catalisadores, Pd e Pt, sugerem que a dissolução de O_2 tem uma influência direta na lixiviação do metal, pois a lixiviação aumenta com a diminuição da temperatura e com o aumento da pressão de oxigénio e, por conseguinte, com o aumento do O_2 dissolvido.

Os catalisadores de platina e platina-cobre foram testados em meio ácido, tendo-se revelado geralmente mais seletivos em gliceraldeído do que em ácido glicérico. Com estes catalisadores obtiveram-se conversões de 30-60% após 30 h de reação e seletividades em ácido glicérico, dihidroxiacetona e gliceraldeído de 30-50, 10-20 e 30-50%, respetivamente.

Aumentando o teor metálico de platina (de 1%Pt para 5%Pt) observou-se um aumento da eficiência. O desempenho para a oxidação de glicerol em condições ácidas dos catalisadores de Pt com 1% ou 2% de metal foi bastante melhorado com a adição de Cu.

No ensaio realizado com os catalisadores monometálicos 2%Pt e 0,65%Cu obteve-se uma eficiência intermédia entre as obtidas com o catalisador monometálico 2%Pt e o bimetálico 2%Pt-0,65%Cu. Isto sugere que deve ocorrer algum tipo de interação entre os dois catalisadores monometálicos. No caso em que se adicionou Cu em solução ao catalisador monometálico 2%Pt, este já teve uma eficiência inferior ao catalisador monometálico de Pt, indicando que o Cu em solução pode de alguma forma bloquear a platina.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Este trabalho teve como objetivo a preparação, caracterização e avaliação de catalisadores monometálicos de platina, paládio e ródio suportados em nanotubos de carbono pela técnica de impregnação incipiente. Catalisadores bimetálicos baseados nestes metais, a partir da adição de um outro metal como o cobre com vista a melhorar a eficiência, também foram incluídos no estudo.

Dos objetivos identificados anteriormente, todos, exceto a preparação e avaliação de catalisadores de ródio, foram alcançados com sucesso, tendo-se obtido resultados consistentes com o que está descrito na literatura.

No que se refere ao objetivo de melhorar a eficiência com a adição de cobre, pode-se considerar que este foi alcançado com bastante sucesso.

6.2 Trabalho Futuro

Inicialmente pretendia-se preparar e testar catalisadores monometálicos de Rh e catalisadores bimetálicos de Pd-Cu e Rh-Cu suportados em nanotubos de carbono. No entanto, este estudo não foi possível devido à falta de tempo. Por isso, propõe-se como trabalho futuro o estudo destes catalisadores na reação de oxidação do glicerol.

Considerando os bons resultados mencionados na literatura com catalisadores bimetálicos Pt-Bi suportados em carvão ativado quando a reação é conduzida sem adição de base, é importante avaliar este tipo de catalisadores quando suportados em nanotubos de carbono. Será interessante preparar e testar catalisadores de ouro suportados em CNT. No caso deste metal, uma boa dispersão é essencial para conseguir catalisadores ativos na oxidação de glicerol. Assim, é particularmente útil desenvolver novos métodos de preparação, que podem passar pela introdução na superfície dos nanotubos de carbono de grupos funcionais capazes de ancorar nanopartículas de ouro.

Além do metal usado, o suporte do catalisador também tem influência no processo. Tendo em conta que a sua influência foi pouco estudada, será igualmente interessante preparar e testar catalisadores suportados noutros tipos de suportes de carbono (xerogéis de carbono).

Referências

1. Mota, C.J., Silva, C.X., Gonçalves, V.L., *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel*. Quim. Nova, 2009. **32**: 639-648.
2. Morrison, L.R., *Glycerol*, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, N.Y. Wiley, Editor 1994. p. 921-932.
3. Arruda, P.V., Rodrigues, R.C., Felipe, M.G., *Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica*. Revista Analytica, 2007. **26**.
4. Wang, Z., Zhuge, J., Fang, H., Prior, B.A., *Glycerol production by microbial fermentation: A review*. Biotechnology Advances, 2001. **19**(3).
5. Sobczak, I., Jagodzinska, K., Ziolek, M., *Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides—A comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts*. Catalysis Today, 2010. **158**(1-2): 121-129.
6. *Agricultural Outlook*. [Acesso: 2 de março de 2012]; http://www.oecd.org/document/9/0,3746,en_36774715_36775671_45438665_1_1_1_1,00.html.
7. *U.S. Energy Information Administration*. [Acesso: 2 de março de 2012]; <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=81&aid=1&cid=r1,r2,r3,r6,r7,&syid=2000&eyid=2010&unit=TBDP>.
8. Masiero, G., Lopes, H. *Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia*. 2008.
9. Iijima, S., *Helical microtubes of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**: 56-58.
10. Edwards, B.C. *The space elevator development program*.
11. *JNM - The Journal of Nuclear Medicine*. [Acesso: 10 de fevereiro de 2012]; <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html>.
12. Rao, C.N.R., Satishkumar, B.C., Govindaraj, A., Nath, M., *Nanotubes*. Chemphyschem., 2001. **2**: 78-105.
13. *Nanopedia*. [Acesso: 27 de fevereiro de 2012]; <http://nanopedia.case.edu/NWPage.php?page=nanotube.chirality>.
14. Coleman, J.N., Khan, U., Blau, W.J., Gun'ko, Y.K., *Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. Carbon, 2006. **44**: 1624-1652.
15. Terrones, M., Botello-Méndez, A.R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y.I., Rodríguez-Macías, F.J., Elías, A.L., Muñoz-Sandoval, E., Cano-Márquez, A.G., Charlier, J.-C., Terrones, H., *Graphene and graphide nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications*. Nano Today, 2010. **5**: 351-372.
16. Grobert, N., *Carbon nanotubes - becoming clean*. Materials Today, 2007. **10**: 28-35.
17. Belin, T., Epron, F., *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **119**(2): 105-118.
18. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**: 1379-1389.
19. Yun, Y., Dong, Z., Shanov, V., Heineman, W.R., Halsall, H.B., Bhattacharya, A., Conforti, L., Narayan, R.K., Ball, W.S., Schulz, M.J., *Nanotube electrodes and biosensors*. Nano Today, 2007. **2**: 30-37.

20. Wu, B., Kuang, Y., Zhang, X., Chen, J., *Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications*. Nano Today, 2011. **6**(1): 75-90.
21. Porta, F., Prati, L., *Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity*. Journal of Catalysis, 2004. **224**(2): 397-403.
22. Davis, R. *Davis Lab Website*. [Acesso: 16 de maio de 2012]; <http://faculty.virginia.edu/davislab/carbohydrates2.htm>.
23. Rodrigues, E.G. *Valorização do Glicerol por Oxidação Catalítica*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
24. Garcia, R., Besson, M., Gallezot, P., *Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals*. Applied Catalysis A: General, 1995. **127**(1-2): 165-176.
25. 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, 2005. **102-103**(0): 203-212.
26. Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., Inaya, Y., *Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst*. Applied Catalysis A: General, 1993. **96**(2): 217-228.
27. Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., Claus, P., *Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): 637-643.
28. Besson, M., Gallezot, P., *Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts*. Catalysis Today, 2000. **57**(1-2): 127-141.
29. Van Dam, H.E., Van Bekkum, H., *Preparation of platinum on activated carbon*. Journal of Catalysis, 1991. **131**(2): 335-349.
30. Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*, 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
31. Rodrigues, E.G., Pereira, M.F.R., Delgado, J.J., Chen, X., Órfão, J.J.M., *Enhancement of the selectivity to dihydroxyacetone in glycerol oxidation using gold nanoparticles supported on carbon nanotubes*. Catalysis Communications, 2011. **16**: 64-69.
32. Guarino, A.C. *Decomposição do metano em catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅*. Dissertação de Mestrado. 2005.
33. Aramendia, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Moreno, A., *Comparative measurements of the dispersion of Pd catalyst on SiO₂-AlPO₄ support using TEM and H₂ chemisorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **106**: 161-165.
34. Rodrigues, E.G., Carabineiro, S.A.C., Chen, X., Delgado, J.J., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., *Selective Oxidation of Glycerol Catalysed by Rh/Activated Carbon: Importance of Support Surface Chemistry*. Catal Lett, 2011. **141**: 420-431.
35. Soares, O.S.G.P. *Nitrate removal by catalytic reduction with hydrogen*. Tese de Doutorado. Engenharia Química, Universidade do Porto, 2010.
36. Rodrigues, E.G., Pereira, M.F.R., Chen, X., Delgado, J.J., Órfão, J.J.M., *Influence of activated carbon surface chemistry on the activity of Au/AC catalysts in glycerol oxidation*. Journal of Catalysis, 2011. **281**: 119-127.
37. Jun, W.S., Yun, P.S., Lee, E.C., *Leaching behavior of tin from Sn-Fe alloys in sodium hydroxide solutions*. Hydrometallurgy, 2004. **73**(1-2): 71-80.

38. Liang, D., Gao, J., Sun, H., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X., *Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): 423-432.
39. Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X., *Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts*. Catalysis Communications, 2009. **10**(12): 1586-1590.
40. Liang, D., Gao, J., Wang, J., Chen, P., Wei, Y., Hou, Z., *Bimetallic Pt-Cu catalysts for glycerol oxidation with oxygen in a base-free aqueous solution*. Catalysis Communications, 2011. **12**: 1059-1062.

Anexo A Esquema da instalação experimental

Na Figura 31 apresenta-se o esquema do sistema reacional que foi utilizado ao longo do estudo catalítico da oxidação do glicerol.

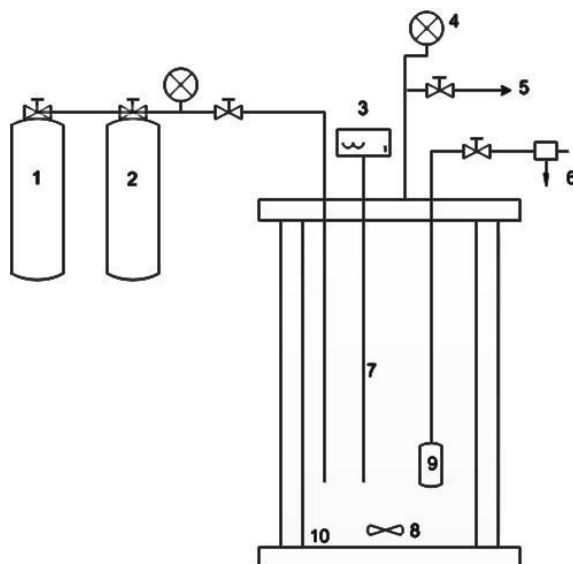


Figura 31 - Esquema da instalação experimental. 1 - Fonte oxidante (O_2); 2 - Gás inerte (N_2); 3 - Controlador de temperatura; 4 - Manômetro; 5 - Linha de escape; 6 - Válvula de amostragem; 7 - Termopar; 8 - Barra de agitação magnética; 9 - Filtro de recolha de amostras; 10 - Reator.

Anexo B Tempos de retenção e curvas de calibração

Na Tabela 19 apresentam-se os tempos de retenção dos diversos compostos, para os detetores UV e IR.

Tabela 19 - Tempos de retenção dos diversos compostos.

Composto	Tempo de retenção (min)	
	<i>Detetor UV</i>	<i>Detetor IR</i>
Glicerol	-	14,1
Ácido oxálico	6,1	-
Ácido tartrónico	7,9	8,6
Ácido glicérico	11,2	11,9
Ácido glicólico	12,5	13,1
Ácido fórmico	13,4	14,1
Dihidroxiacetona	13,5	14,1
Gliceraldeído	12,5	13,2

A partir de padrões de diferentes concentrações, construíram-se as curvas de calibração dos diversos compostos. Nas Figuras 32 e 33, apresentam-se as curvas de calibração referentes ao detetor IR, uma vez que o glicerol não é detetável pelo UV.

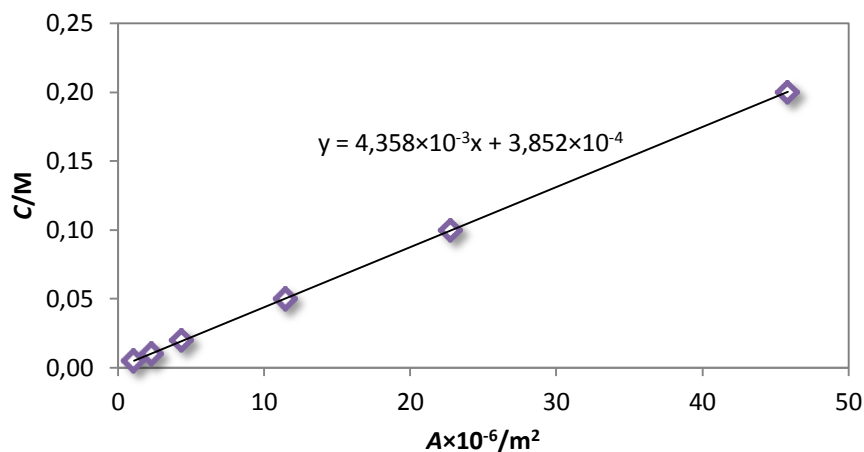


Figura 32 - Curva de calibração do glicerol (Detetor IR).

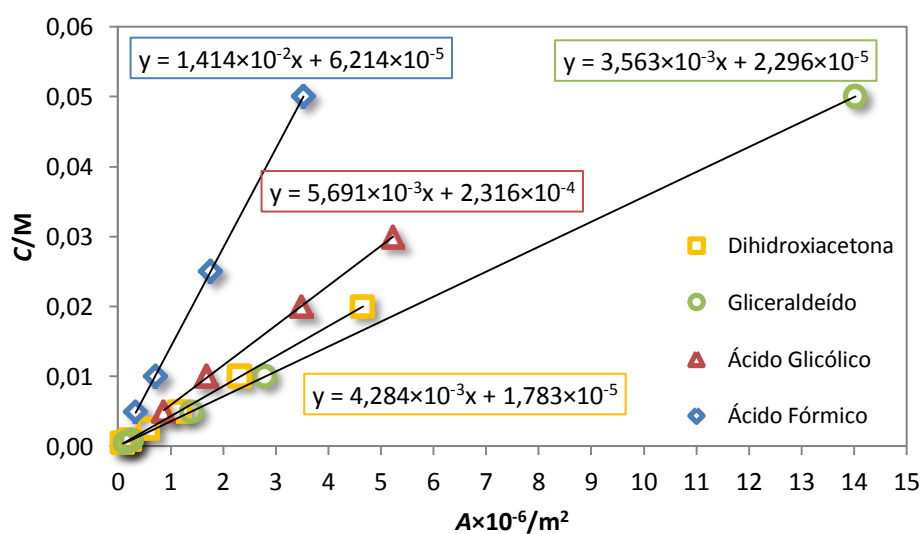


Figura 33 - Curvas de calibração do gliceraldeído, dihidroxiacetona e dos ácidos glicólico e fórmico (Detetor IR).

Nas Figuras 34, 35 e 36 apresentam-se respostas do detector UV.

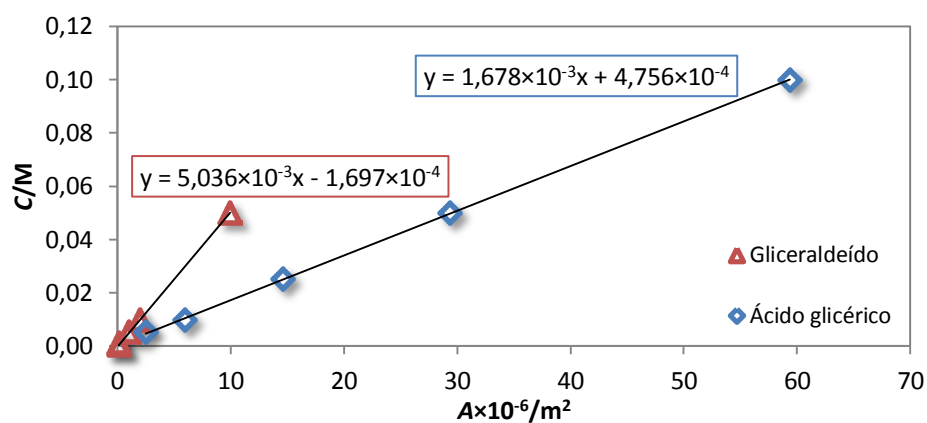


Figura 34 - Curvas de calibração do gliceraldeído e ácido glicérico (Detetor UV).

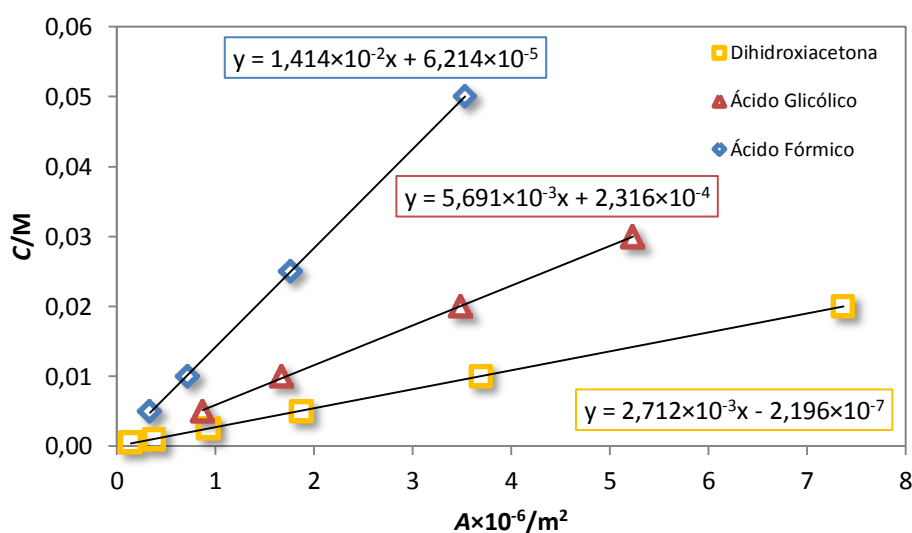


Figura 35 - Curvas de calibração da dihidroxiacetona e dos ácidos glicólico e fórmico (Detetor UV).

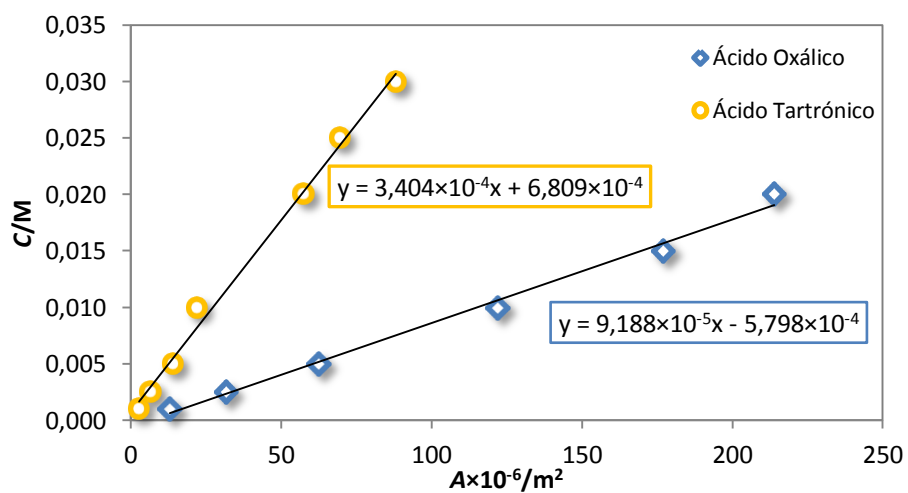


Figura 36 - Curvas de calibração dos ácidos oxálico e tartrônico (Detetor UV).

Anexo C Informações complementares sobre as técnicas de caracterização e exemplos de cálculo

C.1 Método BET

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria para o fenómeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir, mas incluindo a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. A dedução assenta nas seguintes hipóteses [30 - Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*, 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian]:

1. Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
2. O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor;
3. Quando $P = P_0$ o vapor condensa como um líquido e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Este modelo, que permite a determinação da área superficial específica (área por unidade de massa), resultou na formulação da equação B.E.T (Equação 2):

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{c \frac{P}{P_0}}{\left[1 + (c - 1) \frac{P}{P_0}\right] \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} \quad (2)$$

onde, P é a pressão, P_0 a pressão de saturação e n^a a quantidade de substância adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os parâmetros da equação são a capacidade da monocamada, n_m^a , e c , que é aproximadamente igual a $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$, em que E_1 é o calor de adsorção na primeira camada e E_L é o calor de condensação.

A determinação da área específica pelo método B.E.T. consiste em obter a capacidade da monocamada a partir da isotérmica de adsorção de azoto a -196°C , determinada experimentalmente. Como a Equação 2 não é linear, para a determinação da capacidade da monocamada utiliza-se normalmente a sua forma linear (Equação 3).

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

A equação BET representa uma boa correlação com muitos dados experimentais obtidos para uma gama restrita de pressões relativas, normalmente no intervalo $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,30$. Quando a equação é verificada, a sua representação gráfica, ou seja, $\frac{P}{P_0} / \left[n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \right]$ em função de $\frac{P}{P_0}$, origina uma reta de declive $\alpha = \frac{c-1}{n_m^a c}$ e ordenada na origem $\beta = \frac{1}{n_m^a c}$, o que significa que $n_m^a = \frac{1}{\alpha + \beta}$. Na equação B.E.T. o volume de gás adsorvido numa monocamada relaciona-se com n_m^a por $V_m^a = n_m^a V_M^g$, em que V_M^g representa o volume molar do gás.

Desta forma, a área específica do sólido é dada pela Equação 4:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m = \frac{V_m^a}{V_M^g} N_A a_m \quad (4)$$

em que N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m a área ocupada por cada molécula de adsorvido ($a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ para N_2 a -196°C).

Por forma a exemplificar como se procedeu na determinação da área específica B.E.T. dos materiais caracterizados, apresenta-se o cálculo detalhado referente à amostra de CNT original. Na Tabela 20 são apresentados os valores obtidos da isotérmica de adsorção de N_2 a -196°C .

Tabela 20 - Isotérmica de equilíbrio de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ na amostra de CNT original.

P/P_0	$V^a (\text{cm}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{g}^{-1})$	$\frac{P}{P_0} / \left[V^a \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \right] \times 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{PTN}})$	
0,059	67,92	0,915	Gama de aplicabilidade da equação B.E.T.
0,079	70,47	1,21	
0,102	73,17	1,55	
0,132	76,58	1,98	
0,161	79,99	2,39	
0,187	83,24	2,76	
0,215	86,97	3,14	
0,245	91,19	3,56	
0,267	94,46	3,86	
0,296	98,95	4,24	
0,336	106,03	-	
0,371	112,22	-	
0,419	120,80	-	
0,442	125,01	-	
0,479	131,26	-	
0,517	138,21	-	
0,553	144,95	-	
0,588	151,57	-	
0,624	159,19	-	
0,660	168,06	-	
0,699	178,66	-	
0,735	191,19	-	
0,768	203,57	-	
0,810	224,10	-	
0,842	245,40	-	
0,878	280,42	-	
0,914	344,99	-	
0,949	492,00	-	
0,985	1714,92	-	

Ao representar graficamente $\frac{P}{P_0} / \left[V^a \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \right]$ em função de $\frac{P}{P_0}$ obtém-se uma reta de declive $\alpha = 1,40 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{PTN}}$ e ordenada na origem $\beta = 1,19 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{PTN}}$ (Figura 37), o que significa que $V_m^a = \frac{1}{\alpha + \beta} = 71 \text{ cm}^3_{\text{PTN}} \cdot \text{g}^{-1}$ e $c = 119$.

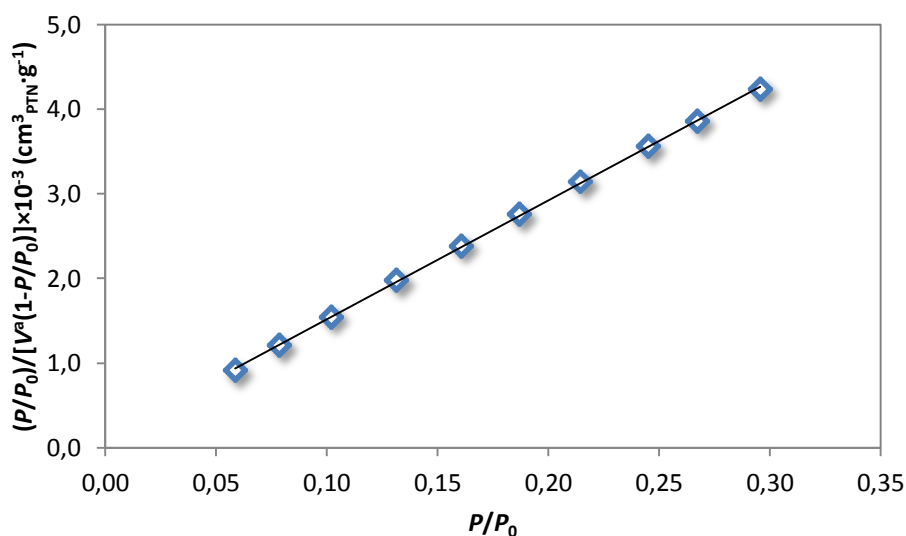


Figura 37 - Representação da equação B.E.T.

Logo a área B.E.T. correspondente a esta amostra é $S_{BET} = \frac{V_m^a}{V_M^s} N_A a_m = \frac{71}{22,4 \times 10^3} \times 6,02 \times 10^{23} \times 0,162 \times 10^{-18} = 298 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

C.2 Dispersão metálica

A quimissorção de hidrogénio é uma técnica utilizada com sucesso em vários trabalhos de caracterização de catalisadores suportados em vários materiais. Normalmente, o hidrogénio adsorve dissociativamente nas partículas metálicas do catalisador, ou seja, são precisos dois átomos metálicos para adsorver uma molécula de H_2 . Sendo assim, conhecendo-se a estequiometria da quimissorção, calcula-se a área específica do metal, S_M , pela Equação 5:

$$S_M = \frac{n_m^a N_A n}{n_s} \quad (5)$$

onde n_m^a é a quantidade adsorvida correspondente à formação da monocamada, N_A é o número de Avogadro, n é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida e n_s é o número de átomos na superfície por unidade de área (Tabela 21) [30 - Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*, 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian].

Tabela 21 - Número de átomos na superfície, por unidade de área.

Metal	$n_s (\times 10^{19} \text{ m}^{-2})$
Pd	1,27
Pt	1,12

Conhecendo a área A_M correspondente à quantidade de H_2 injetada (n_B), pode-se calcular a quantidade adsorvida n_m^a pela Equação 6,

$$n_m^a = n_B \sum_i \left(\frac{A_M - A_i}{A_M} \right) \quad (6)$$

onde i representa o número da injeção.

A dispersão metálica (D_M) define-se como a razão entre o número de átomos de metal expostos à superfície e o número total de átomos de metal existente no catalisador e obtém-se pela Equação 7 [30 - Figueiredo, J.L., Ribeiro, F.R., *Catálise Heterogénea*, 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian],

$$D_M = \frac{S_M n_s M}{N_A y} = \frac{n_m^a n M}{y} \quad (7)$$

em que M é a massa molar do metal e y a fração ponderal do metal no catalisador.

Admitindo que o metal se encontra na forma de cristalites esféricas, o diâmetro médio destas (d_p) por ser calculado pela Equação 8,

$$d_p = \frac{6y}{\rho S_M} \quad (8)$$

em que ρ é a massa volúmica do metal.

Por forma a exemplificar como se procedeu na determinação da área específica do metal e dispersão metálica e tamanho médio das partículas metálicas, apresenta-se o cálculo detalhado referente à amostra de 1%Pd/CNT tratada termicamente e reduzida a 250 °C. Na Tabela 22 estão os valores fornecidos pelo *software* no ensaio de quimissorção de H_2 .

A área A_M foi calculada fazendo a média das áreas obtidas nas últimas 5 injeções e a quantidade de H_2 injetada (n_B) foi obtida como se mostra a seguir, tendo em consideração que o volume do *loop* é 58 μ L.

$$n_B = \frac{V_l}{V_m^g m} = \frac{58 \times 10^{-6}}{24,5 \times 0,150} = 1,58 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

Desta forma, foi possível calcular a quantidade adsorvida correspondente à formação da monocamada, n_m^a .

$$n_m^a = 1,58 \times 10^{-5} \sum_{i=1}^4 \left(\frac{-5293,04 - A_i}{-5293,04} \right) = 1,76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

Tabela 22 - Resultados das áreas obtidas para o ensaio de quimissorção.

<i>I</i>	<i>A_i</i>
1	-1459,72
2	-4211,43
3	-4749,76
4	-4856,04
5	-5051,76
6	-5164,31
7	-5207,44
8	-5361,82
9	-5362,06
10	-5369,55

} $A_M = -5293,04$

De seguida, procedeu-se ao cálculo da área específica do metal e da dispersão metálica.

$$S_M = \frac{n_m^a N_A n}{n_s} = \frac{1,76 \times 10^{-5} \times 6,022 \times 10^{23} \times 2}{1,27 \times 10^{19}} = 1,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

$$D_M = \frac{S_M n_s M}{N_A y} = \frac{1,67 \times 1,27 \times 10^{19} \times 106,42}{6,022 \times 10^{23} \times 0,01} \times 100 = 36,0\%$$

Por último, calculou-se o diâmetro médio.

$$d_p = \frac{6y}{\rho S_M} = \frac{6 \times 0,01}{12,02 \times 1,67 \times 10^{-3}} = 3,0 \text{ nm}$$

C.3 Turnover Frequency (TOF)

A TOF é calculada pela razão entre o número de moles de glicerol convertidas ao fim de um determinado tempo de reação (2 horas no exemplo apresentado a seguir) e o produto deste tempo pela quantidade de centros ativos metálicos (Equação 9).

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol de glicerol convertida ao fim de 2 h}}{\text{tempo de reação (2 h)} \times \text{mol de centros ativos metálicos}} \quad (9)$$

A quantidade de centros ativos é calculada pela Equação 10,

$$\text{quantidade de centros ativos metálicos} = n_m^a \times m \times n \quad (10)$$

em que n_m^a é a quantidade adsorvida obtida por quimissorção (como se mostrou na secção anterior), m é a massa de catalisador utilizada (700 mg) e n é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida ($n = 2$).

Como exemplo, apresenta-se a seguir o cálculo detalhado referente à amostra de 1%Pd/CNT tratada termicamente e reduzida a 250 °C. Como se viu na secção anterior, $n_m^a = 1,76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

$$\text{quantidade de centros ativos metálicos} = 1,76 \times 10^{-5} \times 0,700 \times 2 = 2,46 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Com a quantidade de centros ativos de metal, calculou-se a TOF para um tempo de reação de 2h, para o qual o número de moles convertidas de glicerol é de 0,0259 mol.

$$\text{TOF} = \frac{0,0259}{2 \times 2,46 \times 10^{-5}} = 526 \text{ h}^{-1}$$

Anexo D Características dos reagentes sólidos e líquidos

As características dos reagentes sólidos e líquidos utilizados durante o trabalho encontram-se discriminadas na Tabela 23.

Tabela 23 - Características dos reagentes sólidos e líquidos usados.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Massa volúmica (kg·L⁻¹)</i>	<i>Origem</i>
Ácido clorídrico	HCl	37	1,18	Pronalab
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	96	1,84	Panreac
Gliceraldeído	C ₃ H ₆ O ₃	95	1,45	Sigma
Dihidroxiacetona	C ₃ H ₆ O ₃	98	1,52	Merck
Ácido tartrónico	C ₃ H ₄ O ₅	98	1,84	Alfa Aesar
Ácido glicérico	C ₃ H ₆ O ₄	-	-	Alfa Aesar
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	98	1,22	Fluka
Ácido glicólico	C ₂ H ₄ O ₃	99	1,27	Fluka
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	99	1,90	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	97	2,13	Sigma-Aldrich
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	99,5	1,25	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobre (II) Trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	98	2,05	Sigma-Aldrich
Cloreto de paládio (II)	PdCl ₂	59,5% Pd	4,00	Alfa Aesar
Ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	99,9	4,00	Alfa Aesar