



**CLEITON ANTÔNIO NUNES**

**ABORDAGEM QUIMIOMÉTRICA DA  
OXIDAÇÃO DE GLICEROL SOBRE  
NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS  
EM CARVÃO ATIVADO**

**LAVRAS – MG**

**2011**

**CLEITON ANTÔNIO NUNES**

**ABORDAGEM QUIMIOMÉTRICA DA OXIDAÇÃO DE GLICEROL  
SOBRE NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM CARVÃO  
ATIVADO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS – MG**

**2011**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Nunes, Cleiton Antônio.

Abordagem quimiométrica da oxidação de glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado / Cleiton Antônio Nunes. – Lavras : UFLA, 2011.

103 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Mario César Guerreiro.

Bibliografia.

1. Catalisador. 2. Quimiometria. 3. Nanotecnologia em catálise.  
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 547.7704593

**CLEITON ANTÔNIO NUNES**

**ABORDAGEM QUIMIOMÉTRICA DA OXIDAÇÃO DE GLICEROL  
SOBRE NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM CARVÃO  
ATIVADO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 15 de abril de 2011.

Dr. Teodorico de Castro Ramalho      UFLA

Dr. Jonas Leal Neto                      UFLA

Dr. Marcio Pozzobon Pedroso          UFLA

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS – MG**

**2011**

*Aos meus pais Antônio (in memoriam) e Marlene.*

*À Kenya.*

Dedico

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela oportunidade concedida para realização deste projeto de pesquisa.

À PETROBRAS pela bolsa de desenvolvimento tecnológico e industrial concedida.

Ao professor Mário Guerreiro pela orientação, amizade e confiança. Também tenho imensa gratidão pelas oportunidades concedidas além deste projeto de pesquisa, os quais foram e continuam sendo de grande relevância para meu crescimento profissional.

Ao professor Eduardo Alves, à Cláudia Labory e ao Douglas pelo imprescindível apoio na realização das análises por microscopia eletrônica de transmissão no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFLA.

Ao Ueverson e à Viviane da Nacional de Grafite pelo importante suporte nas análises de adsorção de N<sub>2</sub>.

Ao Joálison pelo apoio técnico no laboratório de química.

Aos professores do Departamento de Química pelos conhecimentos transmitidos.

Às professoras Sabrina e Ana Carla do Departamento de Ciência dos Alimentos pela amizade e pelas oportunidades concedidas em outros projetos de pesquisa.

A todos os professores, que pela nobre ação de compartilhar conhecimento, tanto contribuíram em minha jornada acadêmica.

A todos os colegas da UFLA pela harmoniosa convivência.

“...como cientistas, somos meros montadores  
de palco para os espetáculos da natureza...”

## RESUMO GERAL

Foram estudados os efeitos das condições de síntese de um catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado e das condições reacionais sobre a eficiência da oxidação do glicerol usando  $H_2O_2$ . A reação foi monitorada por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* e os estudos apoiados por métodos quimiométricos. Catalisadores preparados com menor relação poli(vinil álcool)/ouro e menor teor de ouro favoreceram a conversão do glicerol e a seletividade para glicerato e tartronato. O uso de solução de  $HAuCl_4$  mais concentrada no preparo do catalisador resultou em nanopartículas maiores, favorecendo a seletividade para glicolato. A temperatura foi o parâmetro reacional que mais influenciou a oxidação. Maiores conversões e seletividades para glicerato e tartronato foram obtidas em temperatura mais baixas e usando menor relação glicerol/ouro. Uma maior seletividade para glicolato foi conseguida usando maior relação OH/glicerol. A seletividade para gliceraldeído foi maior em condições desfavoráveis à formação dos demais produtos de oxidação. A relação  $H_2O_2$ /glicerol não apresentou influência significativa sobre o desempenho da reação. Em estudo cinético foi constatada a estabilização do processo com quatro horas de reação, sendo obtida conversão de cerca de 70 % e seletividades de cerca de 65 % para glicerato, 15 % para gliceraldeído e 10 % para glicolato e tartronato. Testes em branco indicaram que a presença do catalisador e da base promotora (NaOH) foi indispensável para a ocorrência da oxidação. Durante as reações, não foi observada lixiviação das nanopartículas de ouro, mesmo após cinco reutilizações do catalisador. Entretanto, após duas bateladas de reação, o catalisador perdeu a atividade.

Palavras-chave: Glicerol. Ouro. Catalisador. Oxidação. Quimiometria.

## GENERAL ABSTRACT

The effects of the catalyst synthesis conditions and of the reaction conditions on the efficiency of glycerol oxidation over  $\text{H}_2\text{O}_2$  and gold nanoparticles supported on activated carbon were studied. The reaction was monitored by mass spectrometry with electrospray ionization, and the studies supported by chemometric methods. Catalysts prepared with lower poly(vinyl alcohol)/gold ratio and lower gold content favored the glycerol conversion and selectivity to glycerate and tartronate. The use of more concentrated  $\text{HAuCl}_4$  solution on the catalyst preparing resulted in larger nanoparticles, favoring the selectivity to glycolate. The temperature of the reaction was the parameter that most influenced the oxidation. Major conversions and selectivity to glycerate and tartronate were obtained at lower temperatures and lower glycerol/gold ratio. Increased selectivity to glycolate was obtained using higher OH/glycerol ratio. The selectivity to glyceraldehyde was higher under unfavorable conditions to formation of other oxidation products. The  $\text{H}_2\text{O}_2$ /glycerol ratio presented no significant influence on the reaction performance. In the kinetic study it was found to stabilize the process with four hours of reaction, with 70% conversion and selectivity of 65% for glycerate, 15% for glyceraldehyde and 10% for glycolate and tartronate. Blank experiments indicated that the presence of the catalyst and promoter base (NaOH) was indispensable for the occurrence of the oxidation. During the reaction, there was no lixiviation of gold nanoparticles, even after five reuses of the catalyst. However, after two batches of reaction, the catalyst lost its activity.

Keywords: Glycerol. Gold. Catalyst. Oxidation. Chemometrics.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução geral.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 Nanotecnologia.....	15
2.2 Nanotecnologia em catálise.....	16
2.3 Catalisadores a base de nanopartículas de ouro.....	17
2.3.1 Síntese de catalisadores a base de nanopartículas de ouro.....	20
2.3.1.1 Co-precipitação.....	20
2.3.1.2 Deposição-precipitação.....	21
2.3.1.3 Impregnação.....	21
2.3.1.4 Sol-ouro.....	22
2.3.2 Uso de catalisadores de nanopartículas de ouro na oxidação de glicerol.....	23
2.4 Quimiometria aplicada a estudos de reações catalíticas.....	28
2.4.1 Planejamentos Fatoriais.....	29
2.4.2 Análise de Componentes Principais.....	31
2.4.3 Resolução de sistemas multicomponente.....	34
REFERÊNCIAS.....	38
CAPÍTULO 2: Influência das condições de preparo do catalisador sobre a oxidação do glicerol.....	43
1 INTRODUÇÃO.....	45
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	46
2.1 Síntese do catalisador.....	46
2.1.1 Planejamento experimental para o preparo dos catalisadores.....	46
2.2 Caracterização dos catalisadores.....	47
2.3 Reação de oxidação de glicerol.....	48
2.3.1 Análise por ESI-MS.....	48
2.4 Análise exploratória por PCA.....	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50

4 CONCLUSÃO.....	62
REFERÊNCIAS.....	63
CAPÍTULO 3: Influência das condições reacionais sobre a conversão e a seletividade dos produtos.....	65
1 INTRODUÇÃO.....	67
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	68
2.1.1 Planejamento experimental para as condições da reação.....	68
2.3 Reação de oxidação de glicerol.....	68
2.4 Análise exploratória por PCA.....	69
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4. CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS.....	79
CAPÍTULO 4: Estudo cinético e testes em branco, lixiviação e reuso do catalisador.....	80
1 INTRODUÇÃO.....	82
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	83
2.1 Cinética da oxidação do glicerol.....	83
2.1.1 Análise dos dados espectrais por EFA, PCA e MCR.....	83
2.2 Testes adicionais.....	84
2.2.1 Testes em branco.....	84
2.2.2 Teste de lixiviação.....	84
2.2.3 Teste de reuso do catalisador.....	84
2.2.3.1 Determinação de área superficial específica.....	85
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
3.1 Cinética da oxidação do glicerol.....	86
3.2 Testes em branco, lixiviação e reuso do catalisador.....	93
4 CONCLUSÃO.....	97
REFERÊNCIAS.....	98
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	99
APÊNDICES.....	100

## **CAPÍTULO 1**

### **Introdução geral**

#### **1 INTRODUÇÃO**

A síntese de nanopartículas metálicas é hoje um dos campos da química em grande desenvolvimento. Devido a seus pequenos tamanhos e às grandes áreas superficiais específicas, as nanopartículas exibem propriedades que se diferem significativamente do material na forma macroestruturada (NASIR; NUR, 2008). Um grande número de aplicações importantes das nanopartículas metálicas é reportado na literatura, tais como na eletrônica, no armazenamento de informações em alta densidade e em dispositivos de fotoluminescência e eletroluminescência (SCIRÈ et al., 2009).

Nesta vasta gama de aplicações, o uso de nanopartículas metálicas como catalisadores em reações orgânicas tem atraído grande atenção nos últimos anos. O interesse nos catalisadores de nanopartículas metálicas tem crescido consideravelmente devido a essa classe de catalisadores se apresentar como uma das mais promissoras soluções para tornar as reações mais eficientes sob condições brandas e ambientalmente corretas no contexto de química verde.

Entre os catalisadores a base de nanopartículas, aqueles produzidos a partir de metais nobres suportados representam um grupo de catalisadores heterogêneos de maior importância econômica (SCIRÈ et al., 2009). Uma característica importante que faz com que os metais nobres sejam promissores para a produção de nanopartículas são seus elevados potenciais de redução, o que contribui para uma fácil redução dos íons metálicos durante o preparo das nanopartículas e para a sua estabilidade no meio reacional (KIM, 2009; EVANOFF JR.; CHUMANOV, 2005). O ouro tem sido o principal metal usado no preparo desse tipo de catalisador, apesar de nanopartículas de outros metais

nobres, tais como platina, paládio e prata também apresentarem considerável atividade catalítica (ZHOU et al., 2008).

Entre as reações nas quais os catalisadores a base de nanopartículas de metais nobres têm apresentado atividade, as que envolvem a conversão do glicerol em produtos de alto valor agregado vêm estimulando uma série de pesquisas que exploram os processos envolvidos. Esse interesse é justificado pelo recente avanço das pesquisas e pela crescente produção de biodiesel nos últimos anos. Nesse cenário, passou-se a ter uma maior preocupação com o destino do glicerol, o qual veio a ser produzido em grande escala como coproduto na produção desse combustível. Pesquisas recentes têm demonstrado o alto potencial do glicerol como material de partida para a obtenção de uma grande variedade de compostos químicos de interesse industrial, sendo que os catalisadores de metais nobres nanoparticulados têm se revelado eficientes em uma série de reações envolvendo a conversão do glicerol nesses produtos (ZHOU et al., 2008; ZHENG; CHEN; SHEN, 2008; CARRETTIN et al., 2002).

Um processo que tem despertando grande interesse envolve a oxidação de glicerol a glicerato e/ou a glicolato, os quais podem ser posteriormente convertidos em seus respectivos ácidos, o ácido glicérico e o ácido glicólico. Várias aplicações são relatadas para o ácido glicérico e seus derivados, tais como estimulante do fígado e colesterolítico, acelerador da oxidação de etanol e acetaldeído *in vivo*, além de servir de material de partida para fabricação de surfactantes funcionais e polímeros (HABE et al., 2009). O ácido glicólico tem uma produção global anual que chega a alguns milhares de toneladas. Sua principal aplicação está na área cosmética, sobretudo em produtos dermatológicos. Outras importantes aplicações incluem sua utilização como monômero na preparação do ácido poliglicólico e outros copolímeros biocompatíveis, na indústria têxtil como agente pigmentador e curtidor, em processamento de alimentos como agente flavorizante e como conservante, além

de ser incluído em emulsões de polímeros, solventes e aditivos para tintas e pinturas como forma de melhorar as propriedades de fluxo e brilho (DUPONT, 2010). Frente a isso, a produção de ácido glicérico (ou glicerato) e ácido glicólico (ou glicolato) a partir de glicerol representaria avanços no campo ambiental, visto que seria utilizada uma matéria-prima renovável proveniente de um coproduto da produção do biodiesel, e até mesmo na esfera econômica, visto que o uso do glicerol residual poderia representar uma diminuição no custo da matéria-prima diante da previsão de sua grande oferta com o avanço dos programas de produção biodiesel.

É relatado que as condições nas quais a oxidação de glicerol é realizada, como a temperatura e a relação substrato/catalisador, podem afetar seu rendimento e seletividades. Também é reportado que a eficiência da reação pode ser influenciada por características estruturais do catalisador, tais como o tamanho das nanopartículas e o teor de metal no catalisador (KETCHIE et al., 2007; PORTA; PRATI, 2004). Entretanto, até o momento, os poucos trabalhos realizados com o objetivo de avaliar os efeitos dessas variáveis nesse tipo de reação foram relativamente superficiais e direcionados a reações conduzidas sobre altas pressões, utilizando  $O_2$  como oxidante. Além disso, as variáveis foram avaliadas isoladamente, não sendo investigado se há influência de suas interações na eficiência da reação.

Nesse sentido, este trabalho teve o objetivo de estudar os efeitos da forma de preparo do catalisador e das condições reacionais sobre a eficiência da oxidação do glicerol catalisada por nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado usando  $H_2O_2$  como oxidante, sendo os estudos apoiados por métodos quimiométricos.

No Capítulo 2 foi avaliada a influência das condições de preparo do catalisador sobre o tamanho das nanopartículas de ouro, a conversão e a seletividade para os produtos da reação. O Capítulo 3 trata da avaliação da

influência das condições reacionais sobre a conversão e a seletividade para os produtos obtidos. Os estudos desses dois primeiros capítulos foram apoiados por métodos quimiométricos como Planejamentos Fatoriais e Análise de Componentes Principais. No Capítulo 4 foram realizados estudos cinéticos da reação apoiados por métodos quimiométricos como Análise de Componentes Principais, Análise de Fatores Evoluintes e Resolução Multivariada de Curvas. Nesse capítulo também foram realizados estudos adicionais, como testes em branco, de reuso e de lixiviação.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Nanotecnologia

O termo nanotecnologia foi inicialmente introduzido para designar uma nova tecnologia que ia além do controle de materiais e da engenharia em microescala. Entretanto, atualmente, seu significado está mais próximo do conceito que corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo. Tal tecnologia trata de sistemas físicos que produzam informações significativas em escala nanométrica ( $10^{-9}$  m = 1 nm), com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em pelo menos uma direção. Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, tais como tolerância à temperatura, variedade de cores, alterações na reatividade química e condutividade elétrica, antes não observadas nos materiais em tamanho micro ou macroscópico. Essencialmente, a nanotecnologia consiste na habilidade de se trabalhar em nível atômico, molecular e macromolecular com o objetivo de criar materiais, dispositivos e sistemas com propriedades e aplicações fundamentalmente novas. Os blocos de construção são os átomos e moléculas, ou um conjunto deles, tais como nanopartículas, nanocamadas, nanofios ou nanotubos (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Atualmente, materiais nanoestruturados constituem um setor de importância comercial do mercado de nanotecnologia, uma vez que apresentam grande potencial de aplicação em diversos setores tecnológicos, como na catálise, nos processos fotoquímicos, no desenvolvimento de sensores e dispositivos eletrônicos, nas aplicações médicas, na obtenção de novos fármacos e no controle ambiental (TANSIL; GAO, 2006; DANIEL; ASTRUC, 2004). Entre essas nanoestruturas, as nanopartículas de ouro são consideradas como

uma das mais promissoras aplicações da nanotecnologia em catálise (HELLAND; KASTENHOLZ, 2008).

## 2.2 Nanotecnologia em catálise

A escala nanométrica é a dimensão de escala de importância na catálise heterogênea. Esse é, por exemplo, o tamanho do cristal de um metal nobre bem disperso, da cavidade de uma zeólita, do ligante de um composto de coordenação, ou ainda, do centro ativo de uma enzima. Assim, a catálise heterogênea é provavelmente a área mais antiga da nanotecnologia (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Nesse tipo de catalisador, as propriedades relacionadas ao tamanho nanométrico das partículas afetam diretamente a atividade catalítica e se manifestam em uma escala de tamanho de algumas centenas de átomos. Estudos mostraram que o tamanho dos agregados metálicos tem influência direta sobre sua estrutura eletrônica, apresentando um aumento das energias de ligação dos agregados à medida que seu tamanho aumenta, e, portanto, com o aumento do número de átomos no agregado (TAYLOR et al., 1992). Outras propriedades físicas das partículas são modificadas à medida que seu tamanho diminui até a escala nanométrica, como alterações nos parâmetros de rede, forma, estabilidade e estrutura de bandas eletrônicas, as quais refletem em mudanças na atividade catalítica (FERREIRA; RANGEL, 2009).

De fato, nanopartículas suportadas, as quais constituem a maioria dos catalisadores heterogêneos, possuem propriedades físicas que diferem daquelas do material macro ou micro estruturado. Um exemplo marcante e representativo é apresentado pelo ouro, que é um metal nobre e pouco reativo. Entretanto, nanometricamente estruturados, os átomos de ouro se transformam em catalisadores ativos em diversas reações (HUTCHINGS, 2005).

Entre os catalisadores nanoparticulados, os produzidos a partir de metais nobres tem se destacado pelas altas atividades e estabilidades apresentadas. Uma característica importante, que faz com que os metais nobres sejam promissores para a produção de nanopartículas, é o elevado potencial de redução desses metais, o que contribui para uma fácil redução dos íons metálicos durante o preparo das nanopartículas e para a sua estabilidade no meio reacional (EVANOFF; CHUMANOV, 2005).

Espera-se que a maior contribuição da nanotecnologia para a catálise seja a melhoria da seletividade dos catalisadores, a qual tem sido relacionada a vários fatores, entre eles a estrutura do catalisador em escala atômica. Assim, em relação ao futuro da pesquisa no controle da seletividade das reações, algumas questões ainda estão por ser entendidas: o número átomos metálicos de catalisador necessário para formar ou romper ligações químicas; o papel da estrutura da superfície e da arquitetura do retículo cristalino das nanopartículas; o papel dos promotores e o papel das reações secundárias (SOMORJAI; BORODKO, 2001).

### **2.3 Catalisadores a base de nanopartículas de ouro**

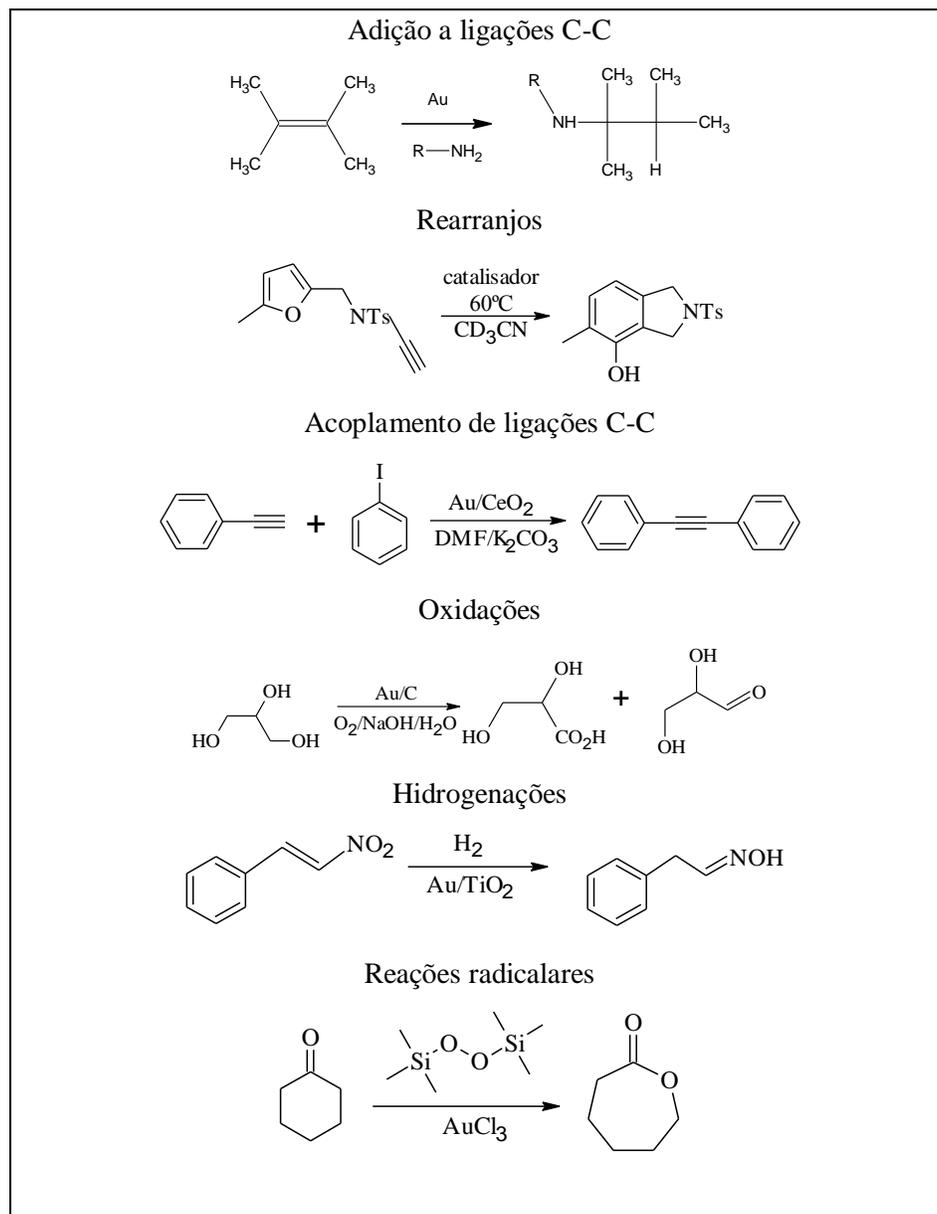
O ouro era considerado um material cataliticamente inerte, até que na década de 80, Haruta et al. (1987) mostraram que partículas com tamanho inferior a 10 nm eram ativas em reações de oxidação do monóxido de carbono em temperaturas consideravelmente baixas, como 0 °C. Desde então, um grande número de trabalhos foi desenvolvido, mostrando que o ouro é cataliticamente ativo em muitas outras reações, tais como a epoxidação do propileno, a síntese do peróxido de hidrogênio e do cloreto de vinila, a oxidação seletiva de álcoois, as reações de acoplamento de ligações carbono-carbono e a oxidação de glicerol, entre outras (HUTCHINGS, 2005; MCPHERSON; THOMPSON, 2009;

CORMA; GARCIA, 2008). Além disso, o baixo preço do ouro no mercado internacional (aproximadamente a metade do preço da platina e do paládio) e sua baixa cotação na bolsa de valores, aliado à sua maior disponibilidade comercial, contribuíram para o emprego de catalisadores contendo ouro em vários processos catalíticos (CORTI; HOLLIDAY; THOMPSON, 2005).

De acordo com busca realizada na base de dados SCOPUS, o interesse na aplicação das nanopartículas de ouro como catalisadores pode ser verificado quantitativamente pelo crescimento no número de publicação nesse assunto. As descobertas nesse campo de pesquisa avançam continuamente com grande velocidade. Entretanto existem relativamente poucos trabalhos abordando estudos da estrutura dos catalisadores de ouro suportado em seu estado ativo no meio reacional.

A literatura reporta que o método de preparação e o suporte usado influenciam significativamente a atividade do catalisador de ouro nas reações químicas. Entretanto, as hipóteses sobre a natureza dos sítios ativos nesse tipo de catalisador são variadas, sendo que diversas explicações têm sido propostas para explicar sua elevada atividade. Apesar de existir um consenso de que a atividade do ouro aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, o aumento da atividade catalítica é atribuído a diferentes espécies, tais como partículas metálicas muito pequenas, agregados de ouro aniônicos, catiônicos ou zero, conjuntos de sítios metálicos parcialmente oxidados, átomos de ouro na interface ouro-suporte, átomos de ouro na superfície das nanopartículas e ainda átomos de ouro em baixa coordenação. Distinguir entre todas essas possibilidades é um desafio, uma vez que as estruturas das espécies de ouro suportadas são complexas e difíceis de serem caracterizadas adequadamente devido ao seu tamanho consideravelmente reduzido. Entretanto, em todos os casos, admite-se que as propriedades catalíticas do ouro são devidas do seu tamanho nanométrico (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Quadro 1 Algumas das principais reações nas quais as nanopartículas de ouro apresentam atividade catalítica.



Fonte: Corma e Garcia (2008)

Um catalisador de ouro suportado comumente é constituído de nanopartículas de ouro de vários tamanhos e formas dispersas sobre um suporte, usualmente um óxido metálico ou um carvão ativado com elevadas áreas superficiais. Esses catalisadores podem ser preparados por diferentes métodos, sendo a adsorção, a deposição-precipitação e o sol-ouro os mais usados (CORMA; GARCIA, 2008; PRATI; MARTRA, 1999). A escolha do método de síntese é dependente do tipo de suporte usado e da aplicação do catalisador. Atualmente as nanopartículas de ouro suportadas estão sendo empregadas em diversas reações catalíticas. No Quadro 1 são apresentadas algumas das principais reações nas quais as nanopartículas de ouro dispersas em diferentes suportes têm apresentado atividade catalítica.

### **2.3.1 Síntese de catalisadores a base de nanopartículas de ouro**

Para o ouro ser um catalisador ativo, o uso de um processo de preparação adequado é crucial para a obtenção das nanopartículas, bem como para sua alocação sobre o suporte. A seguir, são feitas considerações sobre os métodos mais usados para a preparação dos catalisadores a base de nanopartículas de ouro.

#### **2.3.1.1 Co-precipitação**

Esta é uma das maneiras mais simples de preparar catalisadores de ouro e foi um dos primeiros métodos a ser utilizado. O procedimento consiste em misturar uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$  e de sais metálicos solúveis em água, tais como o nitrato, e uma solução aquosa alcalina ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e/ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Após envelhecimento por cerca de 1 h, os precipitados são lavados várias vezes com água, filtrados, secos e calcinados para obtenção do catalisador em pó. Muitos

catalisadores de ouro preparados por este método podem ser envenenados pela presença significativa de íons de sódio e cloreto, dependendo do sal precursor utilizado. A aplicabilidade desse método é limitada a hidróxidos ou carbonatos de metal que podem ser co-precipitados com  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (CARABINEIRO; THOMPSON, 2007).

### **2.3.1.2 Deposição-precipitação**

Neste método, um suporte é adicionado a uma solução contendo o precursor das espécies ativas. Ajustando adequadamente o pH, esse precursor é precipitado como hidróxido e depositado na superfície do suporte. Em um procedimento mais geral, após ajustar o pH de uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$  entre 6 e 10 com  $\text{NaOH}$ , um suporte de óxido metálico na forma de pó, grão ou filme fino, é imerso na solução. Um envelhecimento por aproximadamente 1 h, resulta na deposição do  $\text{Au}(\text{OH})_3$  na superfície do suporte de óxido metálico. O catalisador é finalmente obtido após uma etapa de calcinação. A dispersão e o tamanho das partículas, e conseqüentemente sua atividade catalítica, é dependente do pH e da quantidade de ouro na solução.

Uma limitação desse método é a sua inaplicabilidade a carvões ativados e zeólitas devido aos seus altos pontos isoelétricos. Porém, o método apresenta a vantagem de deixar todos os componentes ativos expostos na superfície do suporte e não inseridos em seu interior (CARABINEIRO; THOMPSON, 2007).

### **2.3.1.3 Impregnação**

Este método envolve a suspensão do suporte em um grande volume de solução de sal do metal da qual o solvente é removido. Normalmente é usado

$\text{HAuCl}_4$  e suportes como sílica, alumina, titânia e óxidos de ferro. Depois de seco, o precursor deve ser calcinado.

Convencionalmente, este método resulta em nanopartículas maiores que as obtidas por deposição ou precipitação. Há dificuldades para depositar nanopartículas de ouro em óxidos metálicos por este método e para obter altas dispersões, pois o ouro tem baixa afinidade por esse tipo de suporte. Além disso, durante a calcinação dos cristalitos de  $\text{HAuCl}_4$ , os quais estão dispersos na superfície do suporte, as partículas de ouro tendem a se aglomerar devido à sua fraca interação com o suporte (CARABINEIRO; THOMPSON, 2007).

#### **2.3.1.4 Sol-ouro**

Neste método, o preparo do catalisador consiste em obter inicialmente uma solução aquosa de nanopartículas de ouro seguida de uma etapa de adsorção das nanopartículas pelo suporte.

As nanopartículas são obtidas a partir de uma solução de  $\text{HAuCl}_4$  em baixas concentrações na presença de um agente protetor, o qual irá prevenir a aglomeração das nanopartículas durante o processo de redução. Os agentes protetores comumente usados são macromoléculas como poli (vinil pirrolidona) (PVP) ou poli (vinil álcool) (PVA). Em seguida, o ouro é reduzido com  $\text{NaBH}_4$  ou citrato de sódio. Posteriormente, é adicionado o suporte ao coloide, mantendo agitação até a completa adsorção das nanopartículas. O material é então lavado com água e seco. Esse método é o mais usado para a preparação de catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado. Nesse processo, a concentração da solução de  $\text{HAuCl}_4$  é reportada como fortemente influenciável no tamanho das nanopartículas obtidas. Geralmente são obtidas nanopartículas menores usando concentrações baixas de  $\text{HAuCl}_4$  (PRATI; MARTRA, 1999).

### 2.3.2 Uso de catalisadores de nanopartículas de ouro na oxidação de glicerol

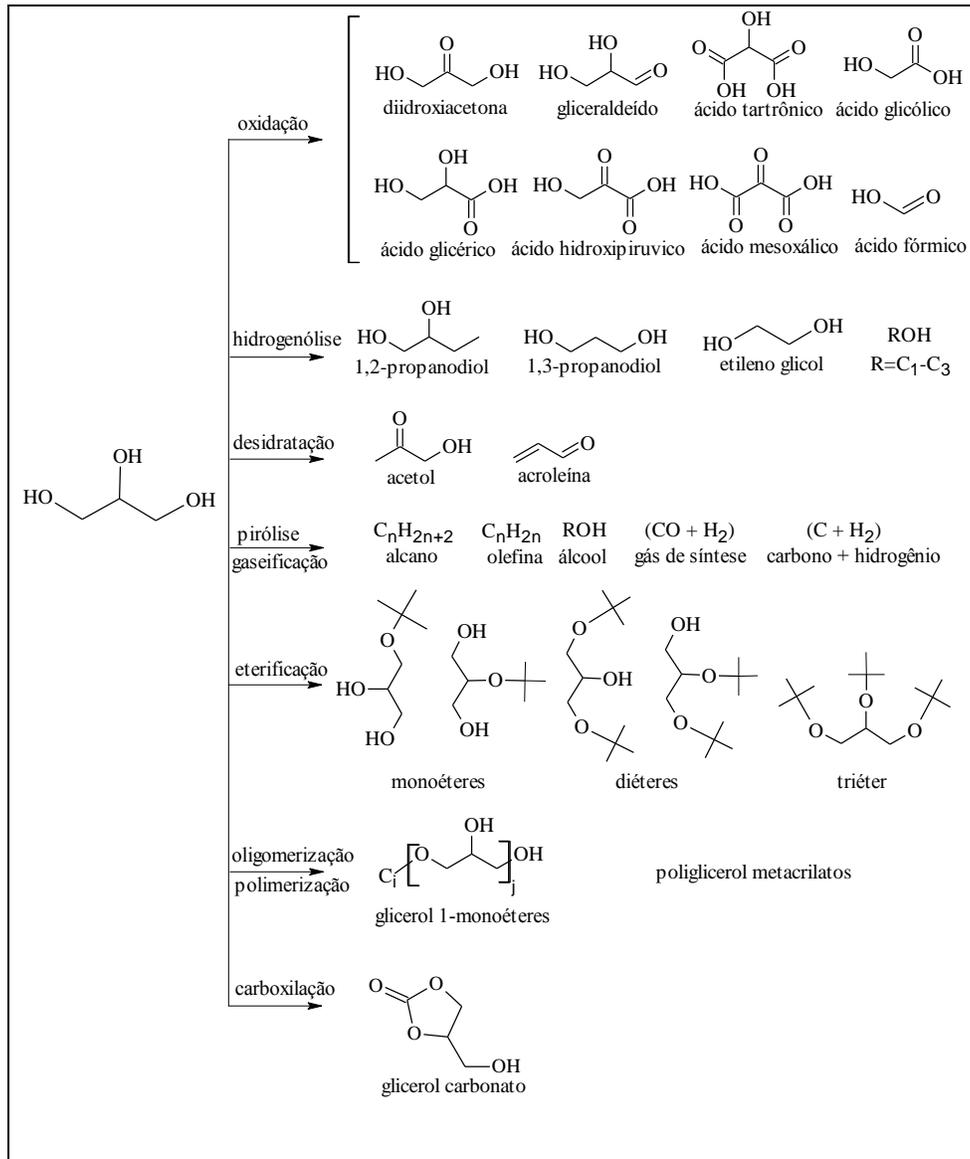
O uso de matéria-prima renovável é essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Nesse sentido, muita atenção tem sido dada à aplicação de processos catalíticos verdes para converter matérias-primas renováveis em *commodities* químicas. Entre essas matérias-primas, o glicerol tem se destacado por ser amplamente disponível e rico em funcionalidades.

O glicerol está presente naturalmente em óleos e gorduras de origem animal e vegetal na forma de ésteres de ácido graxos. O glicerol é obtido como um coproduto em diferentes processos, tais como na fabricação de sabão, na produção de ácidos graxos, na produção de ésteres graxos e na fermentação microbiana, além de poder ser sintetizado a partir de óxido de propileno (ZHOU et al., 2008).

O glicerol pode ser obtido a partir da biomassa através da hidrólise ou metanólise de triglicerídeos. As reações para a transformação direta de óleos vegetais e gorduras animais em ésteres metílicos e glicerol são conhecidos há mais de um século. No entanto, só recentemente, após anos de pesquisa, a transesterificação de triglicerídeos ganhou importância por seu papel na fabricação do biodiesel. Nesse processo, o glicerol é normalmente produzido a uma taxa de 1 mol de glicerol para cada 3 mols de ésteres metílicos sintetizados (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Atualmente há uma grande preocupação com o destino dos grandes volumes de glicerol provenientes da produção do biodiesel. Apesar da produção mundial desse combustível ainda ser limitada, o preço de mercado do glicerol diminuiu rapidamente. Com a crescente expansão do biodiesel e da forte queda do seu preço, é previsto que o glicerol se torne um produto ainda mais importante, sendo identificado como matéria-prima base para a construção de futuras biorrefinarias.

Quadro 2 Principais processos envolvendo a geração de produtos a partir do glicerol.



Fonte: Adaptado de Zhou et al. (2008)

O uso do glicerol para a síntese de produtos químicos de valor agregado é de grande importância industrial, devido não somente à sua grande disponibilidade, mas também porque o glicerol é atóxico, comestível, sustentável e biodegradável.

Nos últimos anos tem sido relatado um grande potencial para o estabelecimento de uma variedade de novos processos catalíticos para geração de produtos a partir do glicerol (ZHOU et al., 2008). O Quadro 2 resume os principais processos envolvendo essa transformação.

Entre essas possibilidades de conversão do glicerol em produtos de valor agregado, um processo que tem despertando grande interesse envolve a oxidação de glicerol. Conforme mostrado no Quadro 2, esse processo gera uma considerável gama de prováveis produtos, entre os quais se destacam o glicerato e o glicolato, sobretudo em suas formas ácidas, o ácido glicérico e o ácido glicólico. Várias aplicações são relatadas para o ácido glicérico e seus derivados, tais como estimulante do fígado e colesterolítico, acelerador da oxidação de etanol e acetaldeído *in vivo* e como material de partida para fabricação de surfactantes funcionais e polímeros (HABE et al., 2009). Atualmente o ácido glicólico tem sua produção baseada principalmente na reação do ácido cloroacético com hidróxido de sódio, seguida de uma re-acidificação. Sua produção global anual chega a alguns milhares de toneladas. Sua principal aplicação está na área cosmética, sobretudo em produtos dermatológicos (DUPONT, 2010).

Como relatado, a oxidação do glicerol possibilita a obtenção de um grande número de compostos, mas por outro lado, a oxidação seletiva é o grande desafio associado a essas reações de oxidação catalítica. Além disso, um passo importante na industrialização desses novos processos exige a concepção de catalisadores eficazes para o controle da orientação seletiva da reação. Nesse sentido, um número crescente de estudos relacionados com a oxidação catalítica

seletiva de glicerol, usando principalmente catalisadores a base de nanopartículas de metais nobres suportados, tem sido relatado (ZHOU et al., 2008). Entre esses catalisadores, os baseados em nanopartículas de ouro tem se destacado pelas altas taxas de conversão do glicerol e pelas significativas seletividades para glicerato e glicolato alcançadas (CARRETTIN et al., 2002; PORTA; PRATI, 2004; SANKAR et al., 2009).

Os processos de oxidação do glicerol catalisados por nanopartículas de ouro relatados na literatura geralmente são realizados em meio aquoso e utilizam agentes oxidantes limpos, tais como oxigênio molecular (ZHOU et al., 2008) e mais recentemente, peróxido de hidrogênio (SANKAR et al., 2009), o qual proporcionou um aumento na seletividade para o glicolato.

Vários suportes catalíticos para as nanopartículas de ouro foram testados durante a oxidação do glicerol, sendo o carvão ativado reportado como o mais eficiente (DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005). Nesse processo, a presença de uma base forte é essencial para o sucesso da reação. A função dessa base é descrita como sendo a de promover a desprotonação inicial de um grupo álcool do glicerol, resultando em uma espécie que após ser desidrogenada, será oxidada dando origem aos produtos da reação (KETCHIE; MURAYAMA; DAVIS, 2007). Além disso, foi demonstrado que os átomos de oxigênio incorporados no glicerol durante sua oxidação são provenientes da hidroxila em vez do agente oxidante, sendo a função deste, regenerar a base (ZOPE et al., 2010).

Alguns parâmetros reacionais são relatados como influenciáveis no desempenho da oxidação do glicerol catalisada pelas nanopartículas de ouro. Estudos mostraram que relações base/glicerol maiores levaram a uma maior taxa de conversão do glicerol para reação realizada em reator pressurizado utilizando oxigênio molecular como agente oxidante (DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005). Verificou-se ainda que a relação Au/suporte e a temperatura

influenciaram o desempenho da reação. Outro trabalho apontou que uma relação Au/glicerol maior levou a um aumento na conversão do glicerol, mas a uma diminuição da seletividade para o ácido glicérico, em reação conduzida sob atmosfera de  $O_2$  catalisada por nanopartículas de ouro suportadas em grafite. Também foi observado que a pressão de  $O_2$  contribuiu para esse efeito (CARRETTIN et al., 2002). Outro fator que tem sido relatado como importante para a seletividade dessa reação é o tamanho das nanopartículas de ouro (KETCHIE et al., 2007), sendo que partículas maiores melhoraram a seletividade para o ácido glicérico.

Apesar de esses estudos apontarem efeitos de parâmetros reacionais no desempenho do processo de oxidação do glicerol empregando catalisador a base de nanopartículas de ouro suportadas, eles são específicos para reações conduzidas sob altas pressões de  $O_2$  ou que utilizaram grafite como suporte catalítico. Além disso, estes estudos avaliaram isoladamente o efeito de cada parâmetro reacional, ou seja, foi avaliado um parâmetro de cada vez, não considerando a possibilidade da existência de efeitos causados por interações entre eles. Nesses trabalhos também não foram feitas considerações estatísticas sobre os resultados, o que pode levar a tomadas de decisões enganosas. Também há escassez de estudos sobre o efeito da forma de preparo desse tipo de catalisador sobre o desempenho da oxidação do glicerol.

Como relatado, são vários os parâmetros que podem influenciar o desempenho do processo de oxidação do glicerol empregando catalisador de nanopartículas de ouro suportadas. Nesses casos, cada variável reacional pode influenciar o desempenho do processo separadamente ou, então, interagir entre si e causarem efeitos diferentes dos que causariam se fossem consideradas separadamente. Além disso, ao final da reação pode ser obtida uma grande quantidade de produtos. Portanto, trata-se de um clássico sistema com resposta multivariada, no qual uma avaliação quimiométrica pode viabilizar um estudo

mais abrangente e permitir extrair mais eficientemente uma maior quantidade de informação do processo.

#### **2.4 Quimiometria aplicada a estudos de reações catalíticas**

Desde o seu surgimento no final da década de 1970, a quimiometria (WOLD, 1995) tem se difundido por vários campos não só da química, mas também de áreas correlatas, como a ciência dos alimentos (MUNCK et al., 1998), ciência dos solos (SENA et al., 2000), análises clínicas (WANG et al., 1995), ciências farmacêuticas (ROGGO et al., 2007), entre outras (MEIER et al., 2005).

Não diferentemente, na área de catálise várias aplicações dos métodos quimiométricos têm contribuído consideravelmente para os estudos dos processos reacionais. As principais aplicações dizem respeito às otimizações de condições reacionais (WRÓBLEWSKA, 2006; PRINSLOO et al., 2008) ou da composição de catalisadores (RAO et al., 2008) visando melhorar rendimentos e/ou seletividades, automatizações para monitoramentos de reações *on line* (CORMINBOEUF; AMRHEIN; NAEF, 2007), estudos sobre mecanismos de reações (DEL RÍO et al., 2009; SPEGAZZINI et al., 2008) e estudos *in situ* da estrutura de catalisadores (MÁRQUEZ-ALVAREZ et al., 1997; GÜNTER et al., 2001). Nesses estudos normalmente são utilizados métodos quimiométricos de otimização, como os Planejamentos Fatoriais, métodos de reconhecimento de padrões, como a Análise de Componentes Principais, métodos de calibração multivariada, como a regressão por Mínimos Quadrados Parciais, e métodos para resolução multivariada de curvas, como a Análise de Fatores Evoluintes e os Mínimos Quadrados Alternados.

A seguir são feitas considerações a respeito dos métodos quimiométricos utilizados neste trabalho e apresentadas algumas aplicações relevantes em estudos catalíticos.

#### **2.4.1 Planejamentos Fatoriais**

Uma etapa importante no desenvolvimento de processos catalíticos é conhecer o efeito dos fatores operacionais, para então, em uma etapa seguinte, encontrar as melhores condições operacionais a fim obter o máximo de desempenho do sistema. Em muitos casos estas triagens dos efeitos, e até mesmo as otimizações, têm sido feitas pela tradicional forma de variar um fator de cada vez deixando os demais constantes. Esse método estima o efeito de um único fator de cada vez enquanto os outros fatores são deixados em uma condição fixa. Entretanto, para esse método ter uma relevância geral é necessário assumir que o efeito apresentado pela variável em questão permaneceria inalterado ao variar as outras variáveis. Certamente, essa suposição apresenta um alto grau de incerteza. A razão para isso é que os fatores podem influenciar-se mutualmente. Esse comportamento é denominado de interação, e ocorre com muita frequência em diversos processos químicos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007; ZHANG et al. 2009).

Por outro lado, os Planejamentos Fatoriais são eficientes métodos para organizar tarefas experimentais. Esses planejamentos selecionam um variado e representativo conjunto de experimentos nos quais todos os fatores são independentes uns dos outros apesar de serem simultaneamente variados. O resultado é um modelo preditivo que mostra a importância de todos os fatores e de suas interações. Os Planejamentos Fatoriais são usados basicamente para triagem, a fim verificar quais os fatores têm efeito significativo e de que forma eles afetam o processo; e otimização, para encontrar as condições ótimas a fim

de obter o máximo desempenho do processo. As principais vantagens apresentadas pelos Planejamentos Fatoriais são: o número reduzido de experimentos necessários nos estudos; a possibilidade de calcular o efeito de um fator em vários níveis dos outros fatores, fornecendo conclusões válidas em diferentes condições experimentais; permitir a estimativa de possíveis interações entre os fatores; possibilitar a construção de gráficos de superfície que facilitam a interpretação dos efeitos dos fatores sobre o processo (ZHANG et al. 2009).

As principais aplicações dos Planejamentos Fatoriais em catálise visam aumentar a eficiência das reações, tanto no contexto de rendimento, como de seletividade.

Wróblewska (2006) avaliou a influência de parâmetros operacionais na epoxidação do álcool alílico para glicidol usando peróxido de hidrogênio e metanol. Foi avaliada a influência da temperatura, da relação molar substrato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, da concentração do metanol, da quantidade de catalisador e do tempo de reação. As condições ótimas foram estabelecidas através de um Planejamento Fatorial. Ao final do estudo conseguiu-se uma seletividade para o glicidol de 100% e uma conversão de álcool alílico de aproximadamente 90%.

A otimização de um processo para a produção de metil-isobutil-cetona a partir de acetona foi realizada utilizando Planejamentos Fatoriais. Foram avaliados o efeito da temperatura, da pressão, da taxa de alimentação no reator e da relação molar H<sub>2</sub>/acetona, visando maximizar a conversão de acetona e a seletividade para metil-isobutil-cetona. Os métodos de otimização usados forneceram melhorias consideráveis ao processo, conseguindo-se um aumento de cerca de 30 % na seletividade para metil-isobutil-cetona (PRINSLOO et al., 2008).

As melhores concentrações de V e Mo em um catalisador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> para maximizar o rendimento de propeno a partir da desidrogenação oxidativa de propano foi obtida através de um Planejamento Fatorial. Foram

obtidos bons rendimentos de propeno usando catalisadores com concentrações altas de V e baixas de Mo, ou concentrações baixas V e altas de Mo. Entretanto com concentrações altas de V e baixas de Mo, o catalisador mostrou-se mais ativo (RAO et al., 2008).

Apesar dos trabalhos citados anteriormente apontarem a influência de alguns parâmetros operacionais no desempenho da oxidação do glicerol catalisada por nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado, não foram encontrados trabalhos abordando estudos mais detalhados através de Planejamentos Fatoriais.

#### **2.4.2 Análise de Componentes Principais**

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, Principal Component Analysis) é uma ferramenta estatística multivariada que permite extrair, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para o seu entendimento. Esse conjunto de dados é caracterizado por apresentar dados quantitativos para diversas variáveis obtidos para diferentes amostras ou condições experimentais. As variáveis podem ser, por exemplo, características físico-químicas, dados cromatográficos e dados espectroscópicos. A aplicação da PCA a esse tipo de conjunto de dados permite explorar os resultados a fim de verificar a existência de similaridades/diferenças entre as amostras que, por sua vez, corresponderão às semelhanças/diferenças na composição química ou outras características das amostras (MATOS et al., 2003).

A PCA visa reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis, denominadas componentes principais, as quais são obtidas através de combinações lineares das variáveis originais e são organizadas em ordem decrescente de importância.

Como resultado, a PCA gera dois novos conjuntos de dados chamados de escores e pesos, os quais trazem, respectivamente, informações sobre as amostras e as variáveis (MATOS et al., 2003; CORREIA; FERREIRA, 2007).

A interpretação dos dados gerados na PCA é facilitada por meio da análise gráfica. Os gráficos podem ser bi ou tridimensionais, e representam as amostras e as variáveis em um sistema cartesiano, onde os eixos são as componentes principais. Esses gráficos apresentam informações que expressam as inter-relações que podem existir entre as amostras e as variáveis, facilitando a interpretação multivariada de todo o conjunto de dados (CORREIA; FERREIRA, 2007).

As principais aplicações de PCA no estudo de reações catalíticas dizem respeito ao estudo de alterações químicas ocorridas no sistema ao longo do processo reacional, permitindo evidenciar características marcantes em determinado sistema e caracterizar etapas importantes do processo.

Um estudo sobre degradação foto-Fenton de fenol em meio aquoso foi realizado usando espectroscopia vibracional na região do infravermelho assistida por métodos quimiométricos (ABBAS et al., 2008). Em uma avaliação dos espectros obtidos ao longo do processo, a PCA permitiu discriminar algumas etapas e suas principais características. As etapas identificadas foram referentes ao início do processo, caracterizada pelo alto teor de fenol, seguidas de etapas definidas por três injeções sequenciais de  $H_2O_2$ . As etapas referentes às adições de  $H_2O_2$  foram caracterizadas por terem menores quantidades de fenol, mas principalmente pelos diferentes teores de catecol e hidroquinona, que foram diminuindo até o final do processo, quando provavelmente, ocorreu a mineralização dos compostos.

O desempenho de dezessete catalisadores a base de Mo-Ni, Mo-Co, W-Ni and W-Co suportados em  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $Y_2O_3$  foi avaliado em um processo de hidrotreamento de um óleo lubrificante usado (PASADAKIS et

al., 2001). A PCA foi aplicada para evidenciar as diferenças no desempenho dos catalisadores baseado em dados de uma série de propriedades físicas e químicas dos produtos de reação juntamente com parâmetros cinéticos do processo. Nas aplicações industriais, o processo fundamental no hidrotratamento de óleos lubrificantes usados é a remoção do conteúdo de enxofre. A PCA executada nesta investigação mostrou que os catalisadores Mo-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo-Ni/ZrO<sub>2</sub> e W-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não somente se destacaram pelos baixos conteúdos de enxofre em seus produtos de reação, mas também por suas habilidades de hidrogenação com um baixo consumo de hidrogênio. Nesse estudo, a PCA mostrou-se útil na seleção de catalisadores mais adequados às necessidades de um determinado processo.

A PCA também foi usada para identificar a relação entre a composição de catalisadores pentametálicos a base de Cr<sub>a</sub>Mo<sub>b</sub>Ni<sub>c</sub>Co<sub>d</sub>Mn<sub>e</sub>O<sub>x</sub> e a seletividade para acroleína, hexa-1,5-dieno, aldeído propiônico e acetona durante a oxidação de propeno (SIEG et al., 2007). Inicialmente o estudo indicou que os metais Mo, Co e Cr foram os que mais contribuíram para a formação seletiva dos produtos de reação. A partir desse estudo preliminar, um novo estudo foi realizado usando um sistema ternário para avaliar mais detalhadamente a influência desses três metais na formação seletiva dos produtos. Verificou-se que maiores teores de Mo no catalisador levaram a uma maior formação de acetona, enquanto que maiores teores de Cr contribuíram para maiores formações de acroleína, hexa-1,5-dieno e aldeído propiônico, sendo que misturas mais equimolares de Mo e Cr forneceram melhor seletividade para o aldeído propiônico. Por outro lado, altos teores de Co reduziram a atividade para a formação de todos os produtos. Nesse estudo, ficou evidente que a PCA pode ser usada para indicar a correlação composição-atividade de catalisadores, ajudando a identificar relações existentes entre a composição dos catalisadores e a seletividade dos produtos de reação em experimentos combinatórios.

### 2.4.3 Resolução de sistemas multicomponente

Este campo da quimiometria visa resolver sistemas compostos por múltiplos componentes através da recuperação dos perfis de contribuição dos componentes ao longo de um processo evolutivo, além da recuperação do perfil de resposta para cada componente puro, sem se conhecer, a priori, qualquer informação sobre tais perfis. Essencialmente estes sistemas multicomponentes são caracterizados por apresentarem como resultado dados que podem ser descritos por um modelo bilinear. Esta característica inclui uma variedade de processos e misturas, tais como reações químicas, processos industriais, separações cromatográficas e dados ambientais; monitorados por técnicas com resposta multivariada, como medidas espectroscópicas e sinais eletroquímicos (JAUMOT et al., 2005).

Em um caso clássico, pode-se, por exemplo, obter o perfil de concentração de espécies químicas cromóforas presentes em uma mistura ao longo de determinada faixa de pH, através dos espectros UV-Vis obtidos para a mistura em uma série de valores de pH. Mesmo estando sobrepostos, pode-se ainda recuperar os espectros puros de cada espécie química. Todas estas estimativas são obtidas sem se fazer quaisquer suposição sobre a composição quantitativa do sistema.

A obtenção desses perfis é iniciada através da Análise de Fatores Evolutivos (EFA, do inglês, Evolving Factor Analysis). Esse método é baseado em sucessivas PCAs do conjunto de matrizes obtido durante o processo evolutivo. Esse conjunto é composto por uma série de matrizes referentes à resposta analítica obtida em cada ponto determinado do processo evolutivo. A PCA é executada sucessivamente ao longo da série de matrizes no sentido da evolução do processo, adicionando uma matriz por vez ao conjunto de matrizes analisado. Quando uma nova espécie surge no sistema, um autovalor tem seu

valor aumentado por determinada ordem de magnitude. Se a adição sucessiva de cada matriz é feita na ordem inversa à evolução do processo, podem ser obtidas informações sobre o ponto em que determinada espécie deixa de existir no sistema. A combinação desses dois resultados em um gráfico do logaritmo dos autovalores em função da evolução do processo fornece a informação a respeito das regiões de existência de cada espécie (CORMINBOEUF; AMRHEIN; NAEF, 2007).

Após a obtenção das faixas de existência das espécies, os perfis de contribuição de cada uma, bem como os perfis de resposta para cada componente puro, podem ser obtidos através da Resolução Multivariada de Curvas por Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS, do inglês, Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Square). Trata-se de um método iterativo, iniciado com dados das faixas de existência obtidos por EFA. Em uma primeira etapa, são estimados os perfis de resposta para cada componente considerando as faixas de existência iniciadas. Posteriormente, são estimadas novas faixas de existência considerando os perfis de resposta obtidos na etapa anterior. Essas duas etapas são repetidas até alcançar convergência dentro de um determinado erro experimental. O resultado final são representações gráficas dos perfis de contribuição das espécies ao longo do processo e de seus perfis de respostas (JUAN; TAULER, 2006).

Podem ser encontradas diferentes aplicações desses métodos no estudo de reações catalíticas, tanto na caracterização da estrutura dos catalisadores, como no estudo do meio reacional.

Um método para detecção *on line* automática dos pontos inicial e final de reações químicas através de espectroscopia no infravermelho foi desenvolvido com a ajuda da EFA (CORMINBOEUF; AMRHEIN; NAEF, 2007). A aplicabilidade do método foi demonstrada em um sistema simulado exibindo duas reações consecutivas com um reagente inicial limitante para a

primeira reação, e em um sistema real de uma reação aldólica entre o benzaldeído e acetaldeído com uma reação paralela. Para o sistema simulado foi obtida uma eficiência de detecção de 99 % com um atraso de 1 minuto na detecção (tempo total de reação de 120 minutos). Para o sistema real foi obtida uma eficiência de 96 % com atraso de 8 minutos na detecção (tempo total de reação de 250 minutos). O método mostrou-se útil na automatização de processos industriais através de detectores instalados *on line*.

Um estudo sobre a reação de aza-Michael foi realizado usando espectroscopia no infravermelho assistida por EFA e MCR (DEL RÍO et al., 2009). Essa reação permite a síntese de estruturas macromoleculares com uso potencial em muitas aplicações, tais como sistemas de transporte de drogas, compósitos de alta performance e revestimentos. Entretanto, os produtos dessa reação podem ser afetados pela fragmentação tipo retro-Mannich. No estudo, a reação entre uma enona contendo metil oleato e a anilina foi monitorada *in situ* por espectroscopia no infravermelho. O número de reações envolvidas no sistema foi investigado por EFA e os perfis de concentração das espécies ao longo do processo, bem como seus espectros puros, foram obtidos por MCR. Os resultados indicaram que nas condições experimentais utilizadas, o produto da reação aza-Michael sofreu fragmentação tipo retro-Mannich, mas que os produtos finais dessa reação estavam presentes em quantidades insignificantes ao final do processo.

As alterações químicas ocorridas em um catalisador de Cu-ZSM-5 durante a redução seletiva de NO com propeno na presença de oxigênio foram estudadas *in situ* usando estrutura de absorção de raios-X próximo da borda (XANES) com o auxílio de EFA e MCR (MÁRQUEZ-ALVAREZ et al., 1997). Os resultados indicaram a presença de duas espécies de cobre oxidado e duas de cobre reduzido em temperaturas entre 250 e 500 °C. Estas espécies foram atribuídas aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$  localizados em posições de troca dentro dos

canais da zeólita e a pequenos agregados de CuO e Cu<sub>2</sub>O. Os estudos forneceram informações detalhadas da composição química das espécies de cobre e suas evoluções durante a redução seletiva de NO com propeno, sendo os métodos quimiométricos consideravelmente úteis na obtenção das informações sobre os sítios ativos presentes no catalisar ao longo da reação.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, O. et al. FTIR – Multivariate curve resolution monitoring of photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions: Comparison with HPLC as a reference method. **Talanta**, Amsterdam v. 77, p. 200, October 2008.

CARABINEIRO, S. A. C.; THOMPSON, D. T. Catalytic Applications for Gold Nanotechnology. In: Heiz, U.; Landman, U. (Eds.) **Nanocatalysis**, Berlin: Springer, 2007, p. 377-489.

CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 7, p. 696, April 2002.

CORMA, A. GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 37, p. 2096, September 2008.

CORMINBOEUF, G.; AMRHEIN, M.; NAEF, O. Automatic detection of reaction start/endpoints in chemical and biotechnological reaction systems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 86, p. 168, April 2007.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 481, Março-Abril 2007.

CORTI, C. W.; HOLLIDAY, R. J.; THOMPSON, D. T. Commercial aspects of gold catalysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 291, p. 253, September 2005.

DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews**, Washington, v. 104, p. 293, January 2004.

DEL RÍO, V. et al. Chemometric resolution of NIR spectra data of a model aza-Michael reaction with a combination of local rank exploratory analysis and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) method. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 642, p. 148, May 2009.

DEMIREL-GÜLEN, S.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 102-103, p. 166, May 2005.

DUPONT. <[http://www2.dupont.com/Glycolic\\_Acid/en\\_US/index.html](http://www2.dupont.com/Glycolic_Acid/en_US/index.html)>, acessado em 15-05-2010

EVANOFF JR., D. D.; CHUMANOV, G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 6, p. 1221, June 2005.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 1860, agosto 2009.

GÜNTER, M. M. et al. In situ studies on the structure of copper oxide/zinc oxide catalysts. **Journal of Synchrotron Radiation**, Malden, v. 8, p. 619, March 2001.

HABE, H. et al. Biotechnological production of D-glyceric acid and its application. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 84, p. 445, September 2009.

HARUTA, M. et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. **Chemistry Letters**, Tokyo, v. 16, p. 405, February 1987.

HELLAND, A.; KASTENHOLZ, H. Development of nanotechnology in light of sustainability. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 16, p. 885, May-June 2008.

HUTCHINGS, G. J. Catalysis by gold. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 100, p. 55, February 2005.

JAUMOT, J. et al. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 76, p. 101, March 2005.

JUAN, A.; TAULER, R. Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: progress in concepts and applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Philadelphia, v. 36, p. 163, December, 2006.

KETCHIE, W. C. et al. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 250, p. 94, August 2007.

KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts. **Topics in Catalysis**, New York, v. 44, p. 307, June 2007.

KIM, H. Production of metal nanoparticles from precursors having low reduction potentials. **United States Patent**, US 7625637 B2, December 2009.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C. et al. Selective reduction of NO<sub>x</sub> with propene under oxidative conditions: nature of the active sites on copper-based catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 119, p. 2905, March 1997.

MATOS, G. D. et al. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Analytica**, São Paulo, n. 6, p. 38, Agosto/Setembro 2003.

MCPHERSON, J. S.; THOMPSON, D. T. Selectivity of gold catalysts for applications of commercial interest. **Topics in Catalysis**, New York, v. 52, p. 743, June 2009.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 10, p. 248, June 2006.

MEIER, D. et al. Discrimination of genetically modified poplar clones by analytical pyrolysis-gas chromatography and principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 74, p. 129, August 2005.

MUNCK, L. et al. Chemometrics in food science – a demonstration of the feasibility of a highly exploratory, inductive evaluation strategy of fundamental scientific significance. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 44, p. 31, December 1998.

NASIR, S. M; NUR, H. Gold nanoparticles embedded on the surface of polyvinyl alcohol layer. **Journal of Fundamental Sciences**, Skudai, v. 4, p. 245, July 2008.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480 p.

PASADAKIS, N. et al. Characterization of hydrotreating catalysts using the principal component analysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 207 p. 333, February 2001.

PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 224, p. 397, June 2004.

PRATI, L.; MARTRA, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. **Gold Bulletin**, London, v. 32, p. 96, September 1999.

PRINSLOO, N. M. et al. Acetone to MIBK process optimization through multidisciplinary chemometrics and in-line NIR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 344, p. 20, July 2008.

RAO, T. V. M. et al. Obtaining the best composition of supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for propane ODH reaction. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 258, p. 324, September 2008.

ROGGO, Y. et al. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 44, p. 683, July 2007.

SANKAR, M. et al. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 2, p. 1145, December 2009.

SCIRÈ, S. et al. Supported silver catalysts prepared by deposition in aqueous solution of Ag nanoparticles obtained through a photochemical approach. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 367, p. 138, October 2009.

SENA, M. M. et al., Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 547, Julho/Agosto 2000.

SIEG, S. C. et al. Principal Component Analysis of catalytic functions in the composition space of heterogeneous catalysts. **QSAR & Combinatory Science**, Weinheim, v. 26, p. 528, April 2007.

SOMORJAI, G. A.; BORODKO, Y. G. Research in nanosciences – Great opportunity for catalysis science. **Catalysis Letters**, New York, v. 76, p. 1, September 2001.

SPEGAZZINI, N. et al. Two-dimensional Fourier transform infrared correlation spectroscopy and evolving factor analysis in the study of cationic curing of DGEBA and  $\gamma$ -valerolactone mixtures. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 46 p. 3886, June 2008.

TANSIL, N. C.; GAO, Z. Nanoparticles in biomolecular detection. **Nano Today**, Oxford, v. 1, p. 28, February 2006.

TAYLOR, K. J. et al. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. **Chemical Physics**, Amsterdam, v. 96, p. 3319, February 1992.

WANG, X. et al. Multielement ICP-AES analysis of hair samples and a chemometrics study for cancer diagnosis. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 51, p. 5, February 1995.

WOLD, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 30, p. 109, November 1995.

WRÓBLEWSKA, A. Optimization of the reaction parameters of epoxidation of allyl alcohol with hydrogen peroxide over TS-2 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 309, p. 192, August 2006.

ZHANG, H. et al. Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, p. 1306, January 2009.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, p. 5253, October 2008.

ZHOU, C. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 37, p. 527, November 2008.

ZOPE, B. N. et al. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. **Science**, Washington, v.330, p. 74, October 2010.

## **CAPÍTULO 2**

### **Influência das condições de preparo do catalisador sobre a oxidação do glicerol**

#### **RESUMO**

Foi realizado um estudo multivariado da influência das condições de síntese de um catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado sobre o desempenho da oxidação de glicerol. As influências da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , da relação PVA/Au e da concentração de ouro no catalisador foram avaliadas em função do tamanho das nanopartículas, da conversão do glicerol e da seletividade para os produtos da reação. O estudo foi realizado utilizando um planejamento fatorial  $2^3$ , acompanhado de análise exploratória por PCA. A concentração de  $\text{HAuCl}_4$  foi o parâmetro que mais influenciou o tamanho das nanopartículas de ouro, sendo obtidos menores tamanhos usando concentrações mais baixas. Maiores conversões e seletividades para glicerato e tartronato foram obtidas utilizando catalisador preparado a partir de menor relação PVA/Au e teor de ouro mais baixo. Maior seletividade para o glicolato foi obtida utilizando catalisador preparado a partir de solução de  $\text{HAuCl}_4$  mais concentrada, ou seja, usando nanopartículas maiores. A seletividade para gliceraldeído foi maior em condições desfavoráveis à formação dos demais produtos de oxidação.

Palavras-chave: Oxidação de glicerol. Nanopartículas de ouro. Preparo de catalisador. Quimiometria.

## ABSTRACT

A multivariate study of the influence of catalyst synthesis conditions on the performance of glycerol oxidation over gold nanoparticles supported on activated carbon was carried out. The influences of concentration of  $\text{HAuCl}_4$ , PVA/Au ratio and gold content in the catalyst were evaluated against gold nanoparticle size, conversion of glycerol and selectivity to main reaction products. The study was performed using a  $2^3$  factorial design, followed by exploratory analysis by PCA. The concentration of  $\text{HAuCl}_4$  was the parameter that most influenced the gold nanoparticles size: smaller sizes were obtained using lower concentrations of  $\text{HAuCl}_4$ . Major conversions and selectivity to glycerate and tartronate were obtained using catalyst prepared from lower PVA/Au ratio and lower gold content. Major selectivity to glycolate was obtained using catalyst prepared from more concentrated  $\text{HAuCl}_4$  solution, i.e., using larger nanoparticles. The selectivity to glyceraldehyde was higher under unfavorable conditions to formation of other oxidation products.

Keywords: Glycerol oxidation. Gold nanoparticles. Catalyst preparation. Chemometrics.

## 1 INTRODUÇÃO

O método sol-ouro é relatado como o mais indicado para a preparação de catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado (PRATI; MARTRA, 1999), os quais tem demonstrando alta atividade catalítica na oxidação de glicerol (CARRETTIN et al., 2002; PORTA; PRATI, 2004; SANKAR et al., 2009).

O tamanho das nanopartículas de ouro obtidas pelo método sol-ouro pode ser influenciado pelas condições adotadas durante seu preparo, como por exemplo, a concentração de  $\text{HAuCl}_4$  (PRATI; MARTRA, 1999). Por sua vez, o tamanho das nanopartículas de ouro presentes nos catalisadores pode afetar o rendimento e a seletividade das reações nas quais estes catalisadores são usados (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Neste capítulo, é apresentado um estudo multivariado da influência das condições de síntese de um catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado sobre o desempenho da oxidação de glicerol a pressão ambiente usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. As influências da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , da relação PVA/Au e da concentração de ouro no catalisador foram avaliadas em função do tamanho das nanopartículas, da conversão do glicerol e da seletividade para os produtos da reação. O estudo foi realizado utilizando um planejamento fatorial  $2^3$ , acompanhado de análise exploratória por PCA. O glicerol e os produtos de reação foram monitorados por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Síntese do catalisador

O catalisador foi preparado pelo no método sol-ouro (SANKAR et al., 2009). Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  seguido da adição de PVA (em solução aquosa 1% m/v). A essa solução foi adicionado  $\text{NaBH}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , sob agitação, em quantidade suficiente para se ter razão molar 4:1 em relação ao ouro. Nesse ponto deve ser observada uma mudança na coloração da solução inicial (de  $\text{HAuCl}_4$ ) de amarelo pálido para um tom vermelho violácea, indicando a obtenção das nanopartículas de ouro. Essa coloração avermelhada apresentada pelas nanopartículas de ouro é devida ao efeito de ressonância de plasma de superfície exibido pelas nanopartículas (EUSTIS; EL-SAYED, 2006).

Após sua obtenção, o ouro nanoparticulado foi suportado sobre o carvão ativado (Merk). O processo consistiu em adicionar o carvão ativado sobre o coloide de nanopartículas de ouro mantendo agitação por 2 horas. Em seguida, o material resultante foi filtrado em filtro de papel. O filtrado foi lavado com água destilada até a completa remoção dos íons  $\text{Cl}^-$  (teste com  $\text{AgNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Finalmente o material foi seco em estufa a 120 °C por 24 horas.

As concentrações e as massas dos reagentes utilizados são informadas no planejamento fatorial descrito a seguir.

#### 2.1.1 Planejamento experimental para o preparo dos catalisadores

Os efeitos das condições da síntese do catalisador de ouro sobre o tamanho das nanopartículas e o desempenho da oxidação do glicerol foram avaliados por meio de um planejamento fatorial  $2^3$  com três repetições no ponto

central. Os níveis testados da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , da relação PVA/Au e da concentração de ouro no catalisador são apresentados na Tabela 1. Esses níveis foram estabelecidos com base em valores usuais relatados na literatura (SANKAR et al., 2009).

Para cada resposta estudada, a significância dos efeitos foi avaliada por comparação com o efeito crítico a um nível de confiança de 95%. O efeito crítico foi calculado a partir da variância das repetições no ponto central (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A representação gráfica dos efeitos foi feita através de cartas de Pareto, sendo significativo o efeito cujo valor absoluto fosse maior que o efeito crítico.

Tabela 1 Condições avaliadas durante a síntese do catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado

Nível	$\text{HAuCl}_4$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	PVA/Au (m/m)	Au (%)
-1	50	0,3	1
0	150	0,75	2
1	250	1,2	3

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

As nanopartículas de ouro, ainda em solução, foram caracterizadas por espectrofotometria UV-Vis antes de serem suportadas no carvão ativado. Os espectros foram obtidos de 400 a 800 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. O comprimento de onda de máxima absorção fornece uma estimativa da dimensão das nanopartículas presentes na solução devido ao efeito de ressonância de plasma de superfície (PRATI; MARTRA, 1999).

A morfologia do catalisador foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Essa análise fornece informações sobre a morfologia do

material e permite determinar o tamanho das nanopartículas depositadas sobre a superfície do suporte. O preparo da amostra para análise consistiu na obtenção de uma suspensão do catalisador em metanol na concentração de  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ . Em seguida, uma gota dessa solução foi depositada sobre uma tela de cobre específica para esse tipo de análise. O solvente foi evaporado em estufa a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos e a amostra submetida à análise em microscópio Zeiss EM-109.

### **2.3 Reação de oxidação de glicerol**

As reações de oxidação do glicerol foram realizadas em meio aquoso usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Em um erlenmeyer com tampa foram adicionados 30 mg do catalisador, 150 mg de NaOH, 4,75 mL de água destilada, 100  $\mu\text{L}$  de glicerol e 150  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A reação foi mantida sob agitação por 4 horas. Ao final desse tempo, o sistema foi deixado em repouso até a decantação do catalisador, e então retirada uma alíquota para análise por ESI-MS.

#### **2.3.1 Análise por ESI-MS**

Uma alíquota de 10  $\mu\text{L}$  retirada do meio reacional foi adicionada em 750  $\mu\text{L}$  de água Milli-Q e 750  $\mu\text{L}$  de metanol, sendo a solução resultante analisada por ESI-MS em espectrômetro de massas Agilent 1100-LC/MSD-Trap. O glicerol foi analisado no modo positivo. A conversão do glicerol foi medida a partir de uma curva analítica (APÊNDICE A). Os principais produtos da reação (gliceraldeído, glicerato, glicolato e tartronato) foram analisados no modo negativo a partir dos respectivos íons moleculares. A intensidade relativa do íon molecular de cada produto (em relação à soma das intensidades dos íons dos quatro produtos) foi usada como parâmetro indicador de sua seletividade. Uma avaliação sobre os principais produtos da reação foi realizada previamente, bem

como a identificação de cada um a partir de seus espectros obtidos por MS/MS baseado em dados da literatura (ZOPE et al., 2010) (APÊNDICE B e C).

#### **2.4 Análise exploratória por PCA**

Para evidenciar as relações existentes entre as condições de síntese do catalisador e as características da reação de oxidação de glicerol, foi realizada uma análise exploratória por PCA dos dados obtidos a partir do planejamento fatorial. A matriz de dados foi construída usando as variáveis concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , relação PVA/Au, concentração de ouro no catalisador, tamanho médio das nanopartículas, conversão de glicerol e as seletividades para gliceraldeído, glicerato, glicolato e tartronato. Os dados passaram por pré-processamento usando autoescalamamento. Os cálculos foram executados usando o programa Matlab versão 7.5.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um importante indício da formação das nanopartículas de ouro pelo método sol-ouro é o desenvolvimento de uma coloração vermelha violácea na solução de  $\text{HAuCl}_4$  ao adicionar o agente redutor ( $\text{NaBH}_4$  neste caso). Essa coloração é causada pelo efeito de ressonância de plasma de superfície, o qual é observado principalmente em superfícies de metais nanoparticulados e ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os elétrons livres do metal, sendo o comprimento de onda de máxima absorção dependente do tamanho das nanopartículas (EUSTIS; EL-SAYED, 2006). Então uma estimativa do tamanho aproximado das nanopartículas pode ser feita com base no comprimento de onda de máxima absorção da solução contendo as nanopartículas metálicas. Neste estudo foram obtidos espectros na região do visível para as nanopartículas preparadas conforme os experimentos do planejamento da Tabela 2 antes de serem suportadas no carvão ativado. Os espectros (Gráfico 1) mostram que as soluções apresentaram absorções máximas em comprimentos de onda ao redor de 530 nm, indicando a formação de nanopartículas de aproximadamente 10 nm (PRATI; MARTRA, 1999). As soluções preparadas com menores concentrações de  $\text{HAuCl}_4$  absorveram/dispersaram menos radiação em relação àquelas preparadas com concentrações maiores. No Gráfico 1 isso é evidenciado pela formação de três grupos de espectros, os quais se referem às amostras preparadas a partir das três diferentes concentrações de  $\text{HAuCl}_4$  conforme Tabela 1.

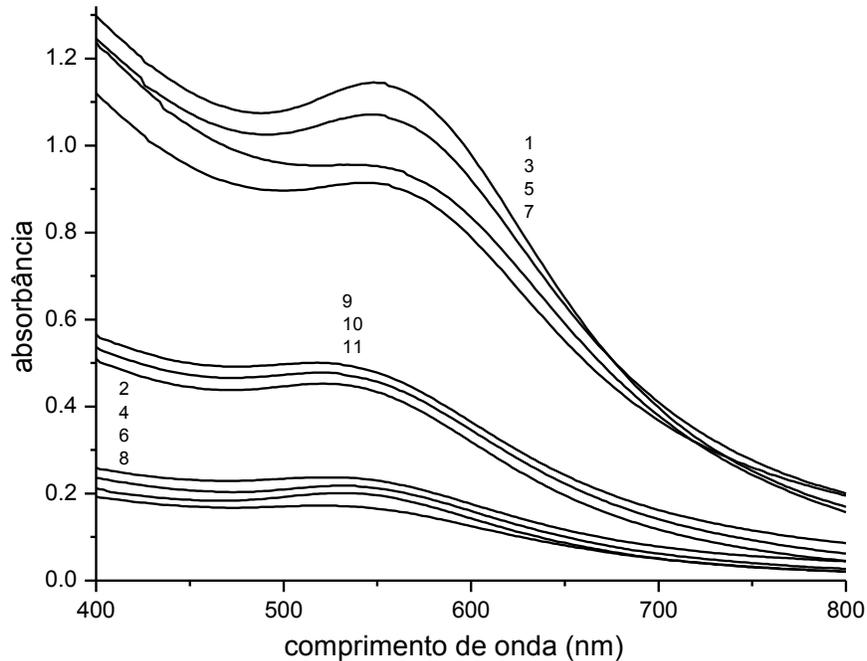


Gráfico 1 Espectros eletromagnéticos na região do visível para as nanopartículas de ouro variando as condições de síntese conforme Tabela 2. Os números dos espectros correspondem aos ensaios da Tabela 2

Após o preparo (conforme planejamento da Tabela 2), os catalisadores foram caracterizados por TEM. As micrografias obtidas para cada ensaio do planejamento são apresentadas na Figura 1. As imagens mostram claramente a presença das nanopartículas dispersas na superfície do carvão ativado. A imagem obtida para o carvão ativado que passou pelas mesmas etapas de preparo do catalisador, mas na ausência de ouro, mostra a ausência dos pontos escuros referentes às nanopartículas.

O diâmetro médio das nanopartículas foi determinado por medida direta nas micrografias. Foram medidas 40 nanopartículas para cada amostra, sendo o resultado expresso como a média. Os diâmetros médios para as nanopartículas obtidas em cada ensaio do planejamento fatorial são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Planejamento Fatorial para avaliação das condições de preparo do catalisador com respostas para os ensaios

ensaio	Conc.		Partícula de Au (nm)	glicolato* (%)	gliceraldeído* (%)	glicerato* (%)	tartronato* (%)	conversão (%)
	H AuCl <sub>4</sub>	PVA/Au %Au						
1	1	1	7,0	10,3	79,2	6,7	3,9	36,1
2	-1	1	4,0	8,0	73,4	13,3	5,3	46,1
3	1	-1	13,0	8,0	34,7	52,5	4,8	58,7
4	-1	-1	8,3	6,6	76,2	12,9	4,4	55,2
5	1	1	14,0	7,1	42,8	43,5	6,6	53,4
6	-1	1	6,6	7,8	42,7	43,2	6,2	52,1
7	1	-1	8,9	10,1	29,4	54,5	6,0	60,7
8	-1	-1	6,6	7,7	30,5	51,6	10,2	58,5
9	0	0	6,9	9,2	26,1	57,8	7,0	53,1
10	0	0	9,2	9,2	27,0	56,9	6,9	52,2
11	0	0	7,4	9,0	24,2	59,6	7,1	52,3

Os valores experimentais de cada nível são descritos na Tabela 1.

Condições da reação: 50°C, 100µL de glicerol, 30mg de catalisador, 150µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 150mg de NaOH e 4,75mL de água

\* Intensidade relativa do íon molecular do composto no modo MS<sup>-</sup> considerando os quatro produtos principais.

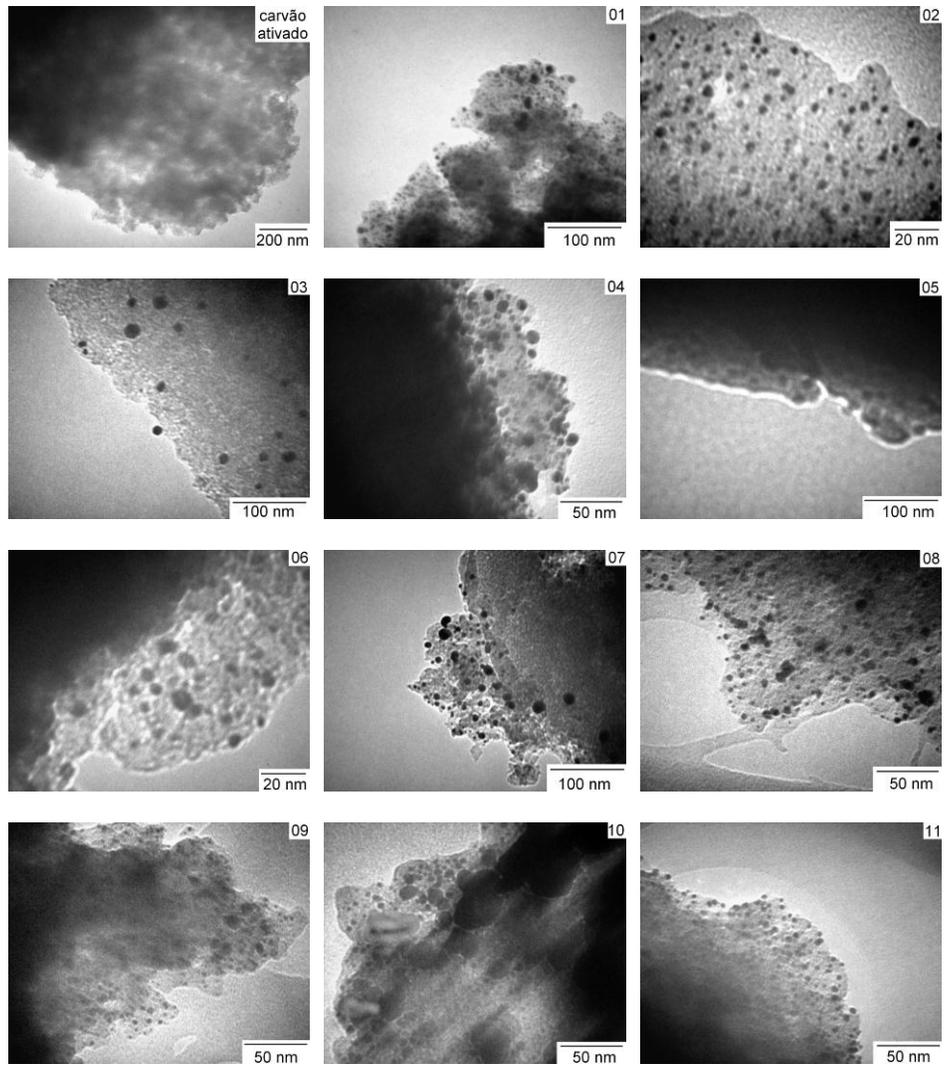


Figura 1 Micrografias dos catalisadores preparados conforme ensaios do planejamento fatorial da Tabela 2 obtidas por microscopia eletrônica de transmissão

Os diâmetros médios obtidos variaram de 4 a 14 nm como esperado para o método usado (SANKAR et al., 2009) e indicado pelos espectros de absorção na região do visível (Gráfico 1).

Durante o preparo dos catalisadores, observou-se que os ensaios realizados com relações PVA/Au de 1,2 e principalmente com concentrações de Au de 3% apresentaram uma maior dificuldade para adsorção das nanopartículas pelo carvão ativado. Isso pode ter ocorrido devido à grande quantidade de PVA e ouro a ser adsorvida pelo suporte e às suas limitações de capacidade de adsorção.

A avaliação do efeito das condições de preparo do catalisador sobre o diâmetro médio das nanopartículas foi realizada através do cálculo dos efeitos para o planejamento fatorial. Os efeitos são apresentados na forma de cartas de Pareto. De acordo com o Gráfico 2, o efeito da concentração de  $\text{HAuCl}_4$  foi o mais significativo sobre o diâmetro médio das nanopartículas. Esse efeito foi sinérgico, ou seja, maiores nanopartículas foram obtidas ao usar maiores concentrações de  $\text{HAuCl}_4$ . Os efeitos principais da relação PVA/Au e teor de ouro não apresentaram significância, mas seus efeitos de interação apresentam significância. Isso corrobora com trabalhos anteriores (PRATI, L.; MARTRA, 1999; PORTA et al., 2000) e com a ideia de que o tamanho das partículas de ouro depende, além da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , das propriedades dielétricas do meio PVA/água (SEOUDI, 2008).

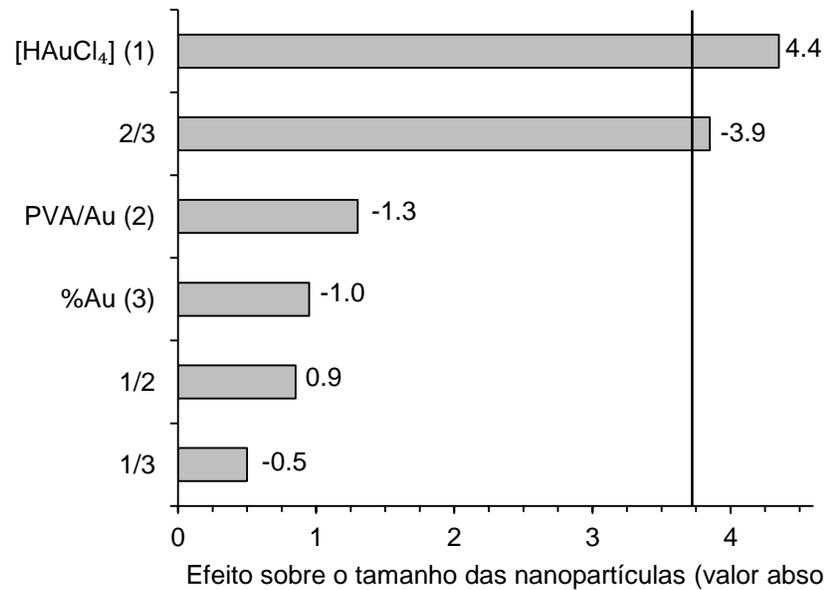


Gráfico 2 Carta de Pareto para os efeitos das condições de preparo do catalisador sobre o tamanho das nanopartículas de ouro

O Gráfico 3 mostra uma superfície representando a variação do diâmetro médio das nanopartículas de ouro em função da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , da relação PVA/Au e da concentração de Au no catalisador. Observa-se que a principal variação do diâmetro se deu, sobretudo, ao longo do eixo da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , sendo aumentado proporcionalmente ao aumento da concentração.

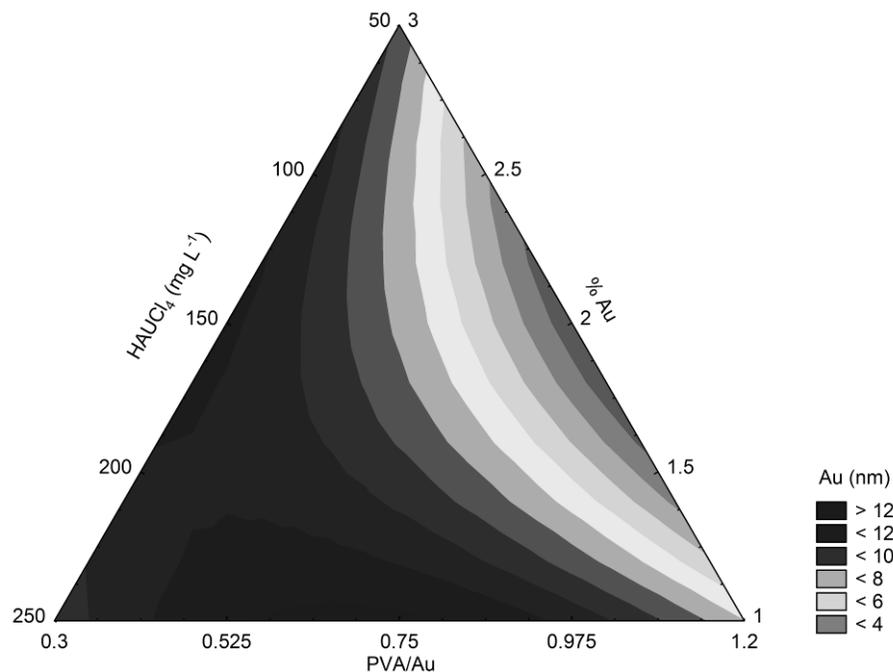


Gráfico 3 Variação do tamanho das nanopartículas de ouro em função da concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , da relação PVA/Au e da concentração de Au no catalisador

A avaliação do efeito das condições de preparo do catalisador sobre seu desempenho catalítico na oxidação do glicerol também foi realizada. As cartas de Pareto foram usadas para avaliar a significância e o tipo (sinérgico ou antagônico) dos efeitos das condições de síntese do catalisador sobre a conversão do glicerol e a seletividade para glicerato e glicolato, que são os produtos de maior interesse. Uma discussão mais ampla sobre todo o sistema foi feita posteriormente através de um estudo por PCA.

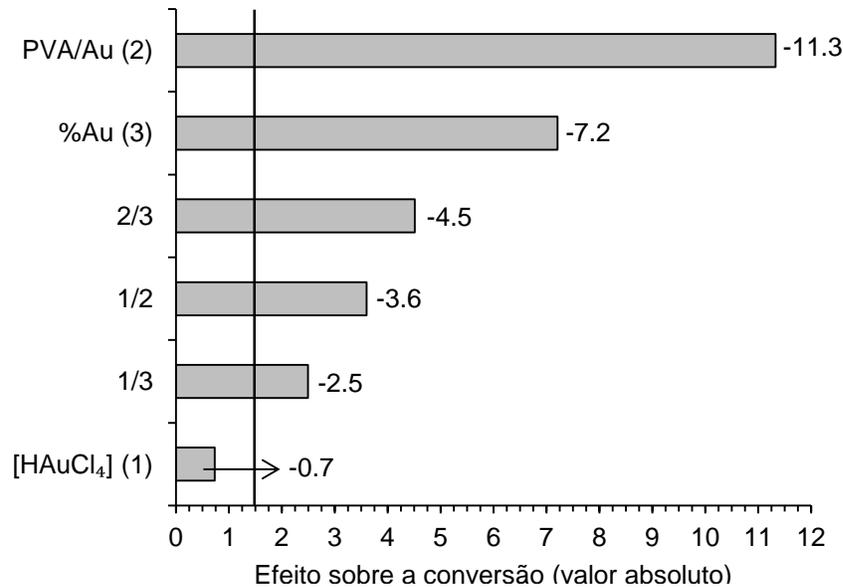


Gráfico 4 Carta de Pareto para os efeitos das condições de preparo do catalisador sobre a conversão do glicerol

A carta de Pareto para a conversão do glicerol (Gráfico 4) mostra que os efeitos principais da relação PVA/Au e do teor de ouro foram significativos, bem como todos os efeitos de interação. Todos os fatores apresentaram efeitos antagônicos. O efeito com maior influência foi a relação PVA/Au, sendo que os catalisadores preparados com maior relação PVA/Au apresentaram menores conversões. Uma hipótese para explicar isso é que apesar da estrutura polimérica do PVA ser porosa e permitir a adsorção do substrato nos sítios ativos do catalisador (VILLA et al., 2009), uma espessa camada de PVA pode dificultar esse acesso.

A seletividade para o glicerato foi influenciada por todos os fatores avaliados e também por suas interações (Gráfico 5). A relação PVA/Au e o teor de ouro apresentaram efeitos antagônicos, e a concentração de HAuCl<sub>4</sub>

apresentou efeito sinérgico. Portanto a seletividade para glicerato foi maior usando nanopartículas maiores.

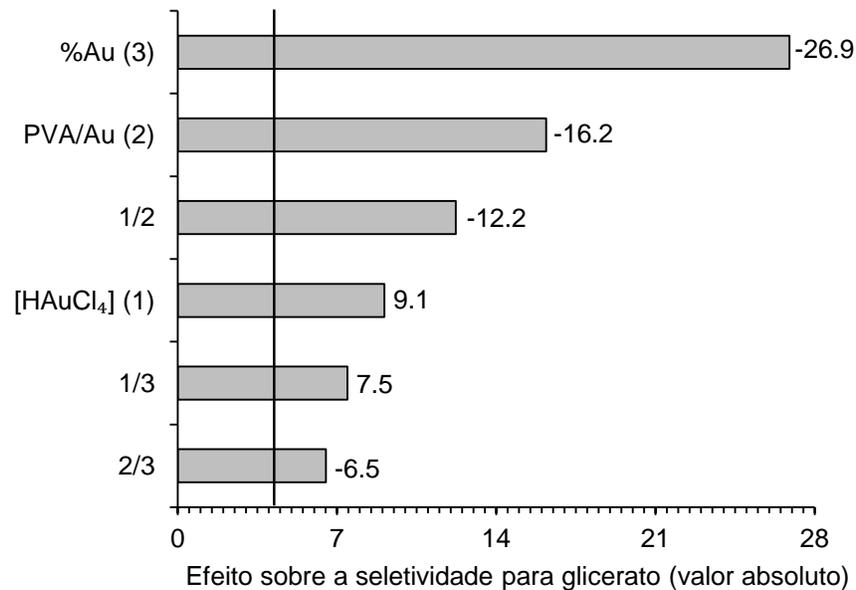


Gráfico 5 Carta de Pareto para os efeitos das condições de preparo do catalisador sobre a seletividade para o glicerato

A concentração de  $\text{HAuCl}_4$  apresentou efeito sinérgico significativo sobre a seletividade para o glicolato (Gráfico 6). Logo, considerando a concentração de  $\text{HAuCl}_4$ , mais glicolato foi produzido usando nanopartículas maiores. A relação PVA/Au e o teor de ouro também apresentaram efeitos significativos, uma vez que seus efeitos de interação o foram. Nesse caso, estes fatores também apresentaram efeitos sinérgicos.

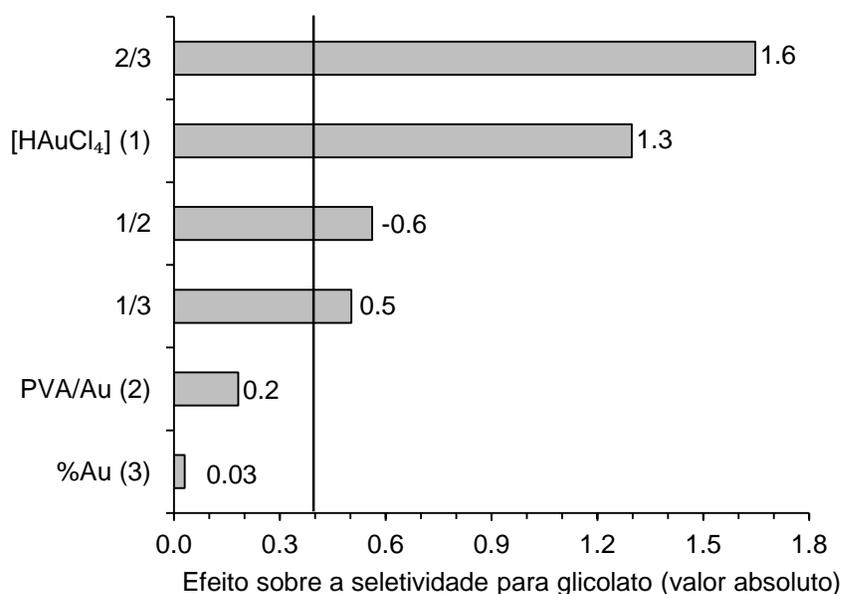


Gráfico 6 Carta de Pareto para os efeitos das condições de preparo do catalisador sobre a seletividade para o glicolato

A PCA foi usada com o objetivo de se ter uma visão mais global da influência das condições de síntese do catalisador sobre o desempenho da reação. Somente o gráfico de pesos foi avaliado (Gráfico 7), uma vez que o objetivo dessa análise foi estudar as relações entre as variáveis de síntese do catalisador e dos parâmetros de desempenho da reação.

A primeira componente principal (PC1), que explica maior quantidade de variância (45.59%), indica que a relação PVA/Au e o teor de ouro foram as variáveis que mais influenciaram o desempenho da reação. De acordo com PC1, a conversão e a seletividade para glicerato e tartronato foram maiores ao usar catalisadores preparados com menor relação PVA/Au e teor de ouro mais baixo. Como discutido anteriormente, isso pode ter ocorrido devido a uma camada mais espessa de PVA sobre as nanopartículas, o que pode dificultar o acesso do substrato.

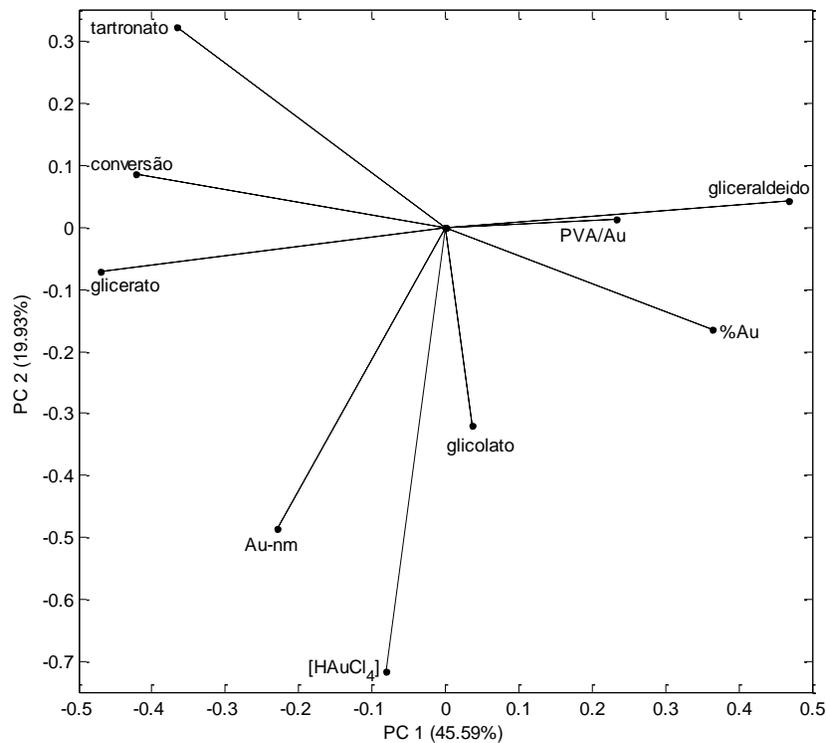


Gráfico 7 Pesos da PCA para as condições de preparo do catalisador, tamanho das nanopartículas de ouro, conversão e seletividade para os produtos

A segunda componente principal (PC2), que explicou 19.93% da variância, indicou que a concentração de  $\text{HAuCl}_4$  também teve alguma influência no sistema. De acordo com PC2, altas concentrações de  $\text{HAuCl}_4$  resultaram principalmente em nanopartículas maiores, sendo esse efeito mais influente sobre a maior seletividade para glicolato. A seletividade para gliceraldeído foi maior em condições desfavoráveis à formação dos outros produtos, ou seja, baixa concentração de  $\text{HAuCl}_4$  (nanopartículas menores) e maiores relação PVA/Au e teor de ouro.

Estes resultados corroboram com estudos realizados para oxidação de glicerol usando catalisadores a base de nanopartículas de ouro, mas em sistemas

com altas pressões de O<sub>2</sub> a 60°C e com relação glicerol/Au de 3500 (DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005). Nesse caso, um aumento no teor de ouro no catalisador de aproximadamente 1 para 7 %, levou a uma diminuição da conversão do glicerol e da seletividade para o ácido glicérico, mas também ao aumento da seletividade para o ácido glicólico.

Trabalhos já realizados para reações conduzidas sob altas pressões de O<sub>2</sub> a 60°C apontam resultados divergentes quanto à influência do tamanho das nanopartículas de ouro sobre as seletividades para os ácidos glicérico e glicólico. Ketchie et al. (2007) observaram o aumento da seletividade para o ácido glicérico e a diminuição para o ácido glicólico ao aumentar o tamanho das nanopartículas. Por outro lado Demirel-Gülen, Lucas e Claus, (2005) obtiveram menor seletividade para ácido glicérico e maior para glicólico utilizando nanopartículas maiores no catalisador. Entretanto em todos os casos as nanopartículas maiores foram menos eficientes na conversão do glicerol.

Apesar dos trabalhos descritos na literatura verificarem os efeitos de características do catalisador sobre a sua eficiência catalítica, ainda não se tem uma elucidação clara do mecanismo de ação das nanopartículas sobre o substrato e da origem desses efeitos.

#### 4 CONCLUSÃO

A concentração de  $\text{HAuCl}_4$  foi o parâmetro que mais influenciou o tamanho das nanopartículas de ouro, sendo obtidos maiores tamanhos usando concentração de  $250 \text{ mg L}^{-1}$ .

A conversão do glicerol e a seletividade para glicerato foram influenciadas principalmente pela relação PVA/Au e pelo teor de ouro no catalisador. Maiores conversão de glicerol e seletividade para glicerato foram obtidas utilizando catalisador preparado com relação PVA/Au de 0,3, contendo 1% de ouro.

A seletividade para glicolato foi fortemente influenciada pela concentração de  $\text{HAuCl}_4$  e conseqüentemente pelo tamanho das nanopartículas de ouro. Maiores nanopartículas, as quais foram obtidas usando solução de  $\text{HAuCl}_4$  mais concentrada, favoreceram a seletividade para glicolato.

## REFERÊNCIAS

CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 7, p. 696, April 2002.

DEMIREL-GÜLEN, S.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 102-103, p. 166, May 2005.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 35, p. 209, March 2006.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 1860, agosto 2009.

KETCHIE, W. C. et al. Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 250, p. 94, August 2007.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480 p.

PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 224, p. 397, June 2004.

PORTA, F. et al. Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 61, p. 165, August 2000.

PRATI, L.; MARTRA, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. **Gold Bulletin**, London, v. 32, p. 96, September 1999.

SANKAR, M. et al. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 2, p. 1145, December 2009.

SEOUDI, R. Effect of polyvinyl alcohol molecular weight and UV-photoactivation on the size of gold nanoparticle. **Physica B**, Amsterdam, v. 403, p. 4236, December 2008.

VILLA, A. et al. Gold sols as catalysts for glycerol oxidation: The role of stabilizer. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 1, p. 510, December 2009.

ZOPE, B. N. et al. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. **Science**, Washington, v.330, p. 74, October 2010.

### **CAPÍTULO 3**

#### **Influência das condições reacionais sobre a conversão e a seletividade dos produtos**

#### **RESUMO**

Foi realizado um estudo multivariado da influência das condições da reação de oxidação do glicerol usando catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado e  $H_2O_2$  como oxidante. As influências da temperatura e das relações glicerol/Au, OH/glicerol e  $H_2O_2$ /glicerol foram avaliadas em função da conversão do glicerol e da seletividade para os produtos obtidos. O estudo foi realizado utilizando um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , acompanhado de análise exploratória por PCA. A temperatura foi o parâmetro que mais influenciou a oxidação do glicerol. Maiores conversões e maiores seletividades para glicerato e tartronato foram obtidas principalmente em temperatura mais baixa e menor relação glicerol/Au. A seletividade para glicolato foi maior principalmente ao usar maior relação OH/glicerol. A seletividade para o gliceraldeído foi maior em condições desfavoráveis à formação dos demais produtos de oxidação. A relação  $H_2O_2$ /glicerol não apresentou influência significativa sobre o desempenho da reação nas condições avaliadas.

Palavras-chave: Oxidação de glicerol. Nanopartículas de ouro. Condições reacionais. Quimiometria.

## ABSTRACT

A multivariate study of the influence of reaction conditions on performance of glycerol oxidation over gold nanoparticles supported on activated carbon was performed. The influences of temperature, glycerol/Au, OH/glycerol and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glycerol ratio were evaluated against conversion of glycerol and selectivity to main products. The study was carried out using a 2<sup>4-1</sup> fractional factorial design, followed by exploratory analysis by PCA. The temperature was the parameter that most influenced the glycerol oxidation. Major conversions and selectivity to glycerate and tartronate were obtained mainly at lower temperature and lower glycerol/Au ratio. The selectivity to glycolate was increased especially when using higher OH/glycerol ratio. The selectivity to glyceraldehyde was higher under unfavorable conditions to formation of other oxidation products. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glycerol ratio presented no significant influence on the performance of the reaction at the studied conditions.

Keywords: Glycerol oxidation. Gold nanoparticles. Reaction conditions. Chemometrics.

## 1 INTRODUÇÃO

Os catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado são relatados como os mais ativos para oxidação do glicerol em meio aquoso (DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005), sendo a eficiência desse processo influenciado não somente pelas características do catalisador, mas também por algumas condições reacionais, tais como a temperatura e as relações base promotora/glicerol, Au/glicerol e Au/suporte (DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005; CARRETTIN et al., 2002).

Apesar dos estudos apontarem efeitos de parâmetros operacionais no desempenho do processo de oxidação do glicerol empregando catalisador a base de nanopartículas de ouro suportadas, eles são direcionados para reações conduzidas sob altas pressões de  $O_2$  ou que utilizaram grafite como suporte, não sendo exploradas reações conduzidas em pressão ambiente. Além disso, esses estudos avaliaram isoladamente o efeito de cada condição reacional, não sendo considerados efeitos causados por interações entre as variáveis. Também não foram feitas considerações estatísticas sobre os resultados. Como são vários os parâmetros que podem influenciar esse processo de oxidação do glicerol e são muitos os produtos que podem ser obtidos, uma avaliação quimiométrica do processo seria mais indicada.

Neste capítulo, é apresentado um estudo multivariado da influência das condições reacionais da oxidação do glicerol em pressão ambiente usando catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado e  $H_2O_2$  como oxidante. As influências da temperatura e das relações glicerol/Au, OH/glicerol e  $H_2O_2$ /glicerol foram avaliadas em função da conversão do glicerol e da seletividade para os produtos obtidos. O estudo foi realizado utilizando um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ , acompanhado de análise exploratória por PCA.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1.1 Planejamento experimental para as condições da reação

Os efeitos das condições reacionais sobre o desempenho da oxidação do glicerol foram avaliados por meio de um planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  com três repetições no ponto central. Os níveis da temperatura e das relações glicerol/Au, OH/glicerol e  $H_2O_2$ /glicerol avaliados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Condições reacionais avaliadas durante a oxidação do glicerol

nível	glic/Au*	OH/glic*	$H_2O_2$ /glic*	Temp. (°C)
1	750	3	3	80
0	500	2	2	53
-1	250	1	1	25**

\* razão molar; \*\* temperatura ambiente

Para cada resposta estudada, a significância dos efeitos foi avaliada a partir de comparação com o efeito crítico a um nível de confiança de 95%. O efeito crítico foi calculado a partir da variância das repetições no ponto central (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A representação gráfica dos efeitos foi feita através de cartas de Pareto, sendo significativo o efeito cujo valor absoluto fosse maior que o efeito crítico.

### 2.3 Reação de oxidação de glicerol

As reações de oxidação do glicerol foram realizadas de acordo com o item 2.3 do Capítulo 2, utilizando as quantidades adequadas de catalisador, NaOH, água destilada, glicerol, e  $H_2O_2$  para atender as condições do planejamento da Tabela 3. O catalisador foi preparado a partir de solução de

$\text{HAuCl}_4$  50 mg L<sup>-1</sup>, relação PVA/Au de 0,6, contendo 1% de ouro. Esta condição de síntese foi escolhida por ser a mais adotada nos trabalhos que abordam o uso desse tipo de catalisador nesse tipo de reação (SANKAR et al., 2009). Após 4 horas, o sistema foi analisado por ESI-MS conforme item 2.3.1 do Capítulo 2.

#### **2.4 Análise exploratória por PCA**

Para evidenciar as relações existentes entre as condições da reação de oxidação do glicerol e o desempenho do processo, foi realizada uma análise exploratória por PCA dos dados obtidos a partir do planejamento fatorial. A matriz de dados foi construída usando as variáveis temperatura, glicerol/Au, OH/glicerol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol, conversão de glicerol e as seletividades para gliceraldeído, glicerato, glicolato e tartronato. Os dados passaram por pré-processamento usando autoescalamento. Os cálculos foram executados usando o programa Matlab versão 7.5.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É relatado que a primeira etapa para a formação de produtos oxidados a partir do glicerol envolve inicialmente a desprotonação de uma hidroxila do glicerol para formar o intermediário glicerolato, o qual é em seguida desidrogenado a gliceraldeído (KETCHIE; MURAYAMA; DAVIS, 2007). Mecanismos descritos na literatura sugerem a formação de glicerato através da oxidação do gliceraldeído, e que este, pode ser oxidado para formar o tartronato. O glicolato pode ser obtido via descarboxilação do tartronato (DEMIREL-GÜLEN; LUCAS; CLAUS, 2005; SANKAR et al., 2009). Um possível esquema reacional para formação dos produtos de oxidação do glicerol estudados neste trabalho adaptado da literatura é apresentado na Figura 2.

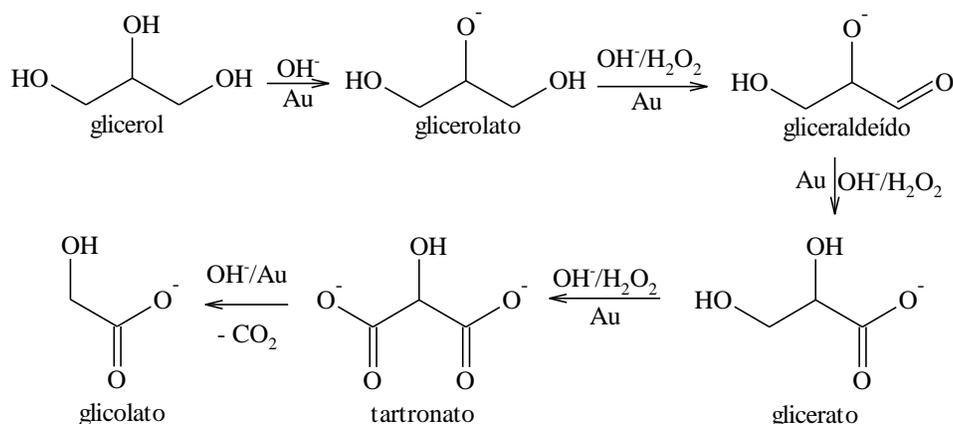


Figura 2 Esquema reacional para a oxidação do glicerol usando catalisador a base de nanopartículas de ouro

A avaliação da influência das condições da reação de oxidação do glicerol sobre a conversão do glicerol e a seletividade para os produtos foi

realizada a partir do planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  com três repetições no ponto central apresentado na Tabela 4. Os níveis dos fatores foram avaliados conforme definições da Tabela 3. As respostas estudadas foram a conversão do glicerol e a seletividade para glicerato e glicolato, que são os produtos de maior interesse. Posteriormente os resultados foram analisados por PCA e uma discussão mais ampla de todo o sistema foi realizada.

Uma análise preliminar dos resultados do planejamento da Tabela 4 indica que o ensaio 2, realizado a 25 °C com relações glicerol/Au de 250, OH/glicerol de 3 e  $H_2O_2$ /glicerol de 3, e o ensaio 5, realizado a 25 °C com relações glicerol/Au de 750, OH/glicerol de 3 e  $H_2O_2$ /glicerol de 1, apresentaram as maiores taxas de conversão do glicerol. Estes ensaios também se caracterizaram por apresentarem as maiores seletividades para o glicerato. Por outro lado, o ensaio 4, realizado a 80 °C com relações glicerol/Au de 250, OH/glicerol de 1 e  $H_2O_2$ /glicerol de 3, e o ensaio 7, realizado a 80 °C com relações glicerol/Au de 750, OH/glicerol de 1 e  $H_2O_2$ /glicerol de 1, apresentaram as menores taxas de conversão do glicerol e altas seletividades para o gliceraldeído. Portanto, estas observações prévias indicaram importantes influências da temperatura e da relação OH/glicerol sobre o desempenho da reação.

Tabela 4 Planejamento Fatorial para avaliação das condições da oxidação do glicerol com respostas para os ensaios

ensaio	glic/Au	OH/glic	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /glic	Temp.	glicolato*	gliceraldeído*	glicerato*	tarronato*	conversão (%)
1	1	1	1	1	12,8	70,8	11,9	4,6	29,8
2	-1	1	1	-1	8,9	6,6	63,6	20,9	66,1
3	1	-1	1	-1	10,8	23,9	60,5	4,8	23,6
4	-1	-1	1	1	4,9	62,8	31,6	0,7	5,3
5	1	1	-1	-1	7,8	16,9	66,3	9,1	61,8
6	-1	1	-1	1	10,1	65,1	20,1	4,8	19,1
7	1	-1	-1	1	8,0	79,0	12,5	0,5	7,4
8	-1	-1	-1	-1	11,0	18,1	59,7	11,3	44,1
9	0	0	0	0	3,6	36,4	55,6	4,4	54,2
10	0	0	0	0	3,4	39,5	51,9	5,2	49,0
11	0	0	0	0	4,3	41,3	50,2	4,2	55,0

Os valores experimentais de cada nível são descritos na Tabela 3.

\* Intensidade relativa do íon molecular do composto no modo MS considerando os quatro produtos principais. Preparo do catalisador: HAuCl<sub>4</sub> 50 mg L<sup>-1</sup>, relação PVA/Au de 0,6 e 1% de ouro.

Avaliações mais apuradas sobre os efeitos das condições reacionais foram realizadas a partir da análise do planejamento fatorial. Estas avaliações foram realizadas sobre a conversão do glicerol e as seletividades para glicerato e glicolato, que são os produtos de maior interesse.

A carta de Pareto para os efeitos das condições reacionais sobre a conversão do glicerol é apresentada no Gráfico 8. Os efeitos significativos foram a temperatura e a relação OH/glicerol. A temperatura teve um efeito antagônico e a relação OH/glicerol apresentou efeito sinérgico. As relações glicerol/Au e  $H_2O_2$ /glicerol não apresentaram efeitos significativos a um nível de confiança de 95%, assim como seus efeitos de interação.

A carta de Pareto para a seletividade para glicerato (Gráfico 9) indica que somente a temperatura apresentou efeito significativo, com uma magnitude consideravelmente maior que os outros efeitos. O valor negativo para o efeito da temperatura indica que a seletividade para glicerato foi maior em temperatura mais baixa.

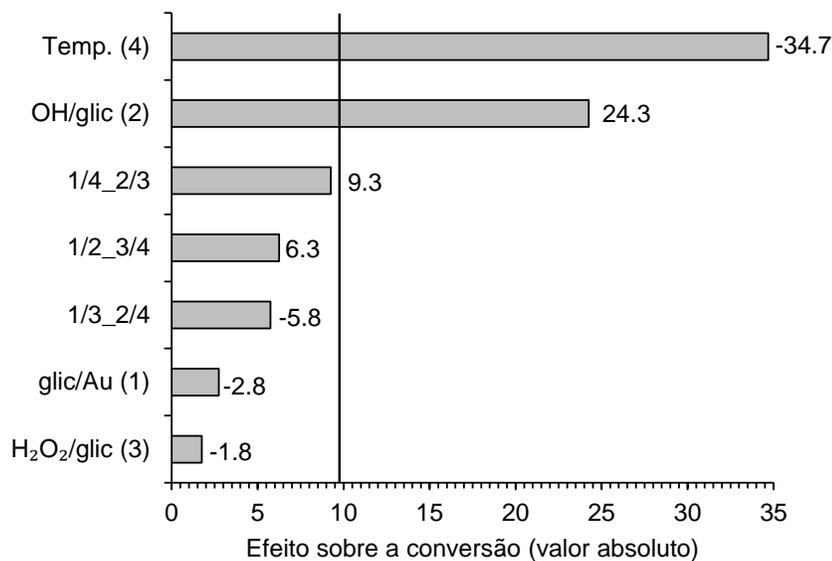


Gráfico 8 Carta de Pareto para os efeitos das condições da oxidação do glicerol sobre a conversão do glicerol

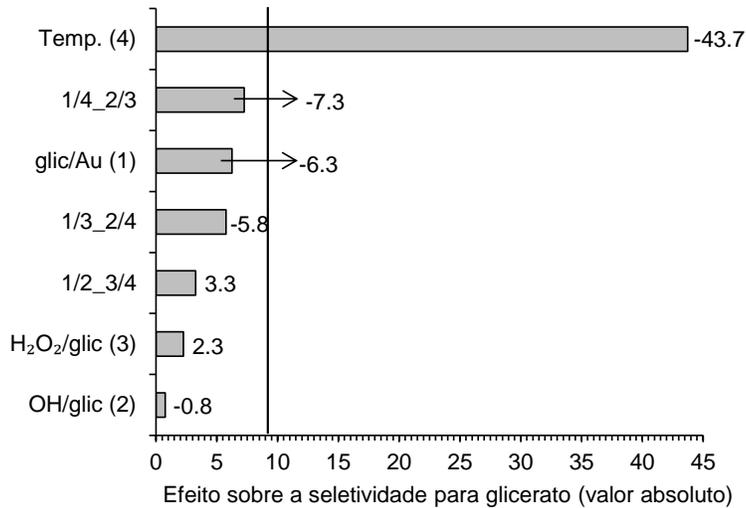


Gráfico 9 Carta de Pareto para os efeitos das condições da oxidação do glicerol sobre a seletividade para o glicerato

Os efeitos das condições reacionais sobre a seletividade para glicolato são apresentados no Gráfico 10. A carta de Pareto mostra que os efeitos da temperatura e das relações glicerol/Au, OH/glicerol e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol não foram significativos quando considerados isoladamente (efeitos principais), mas mostra que os efeitos de interação entre essas variáveis apresentaram alguma influencia significativa sobre a seletividade para o glicolato. Entretanto, como foi usando um planejamento fatorial 2<sup>4-1</sup> (Tabela 4), os efeitos de interação de 2ª ordem apresentam-se confundidos entre si, não sendo possível, a princípio, identificar se a interação significativa foi entre glicerol/Au-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol ou entre OH/glicerol-temperatura. O mesmo ocorreu para definir se a interação significativa foi entre glicerol/Au-temperatura ou entre OH/glicerol-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol. Então, para tentar elucidar estes efeitos de interação foi aplicada PCA aos dados do planejamento fatorial. A análise também foi usada para se ter uma visão mais global sobre a influência das condições reacionais sobre a oxidação do glicerol.

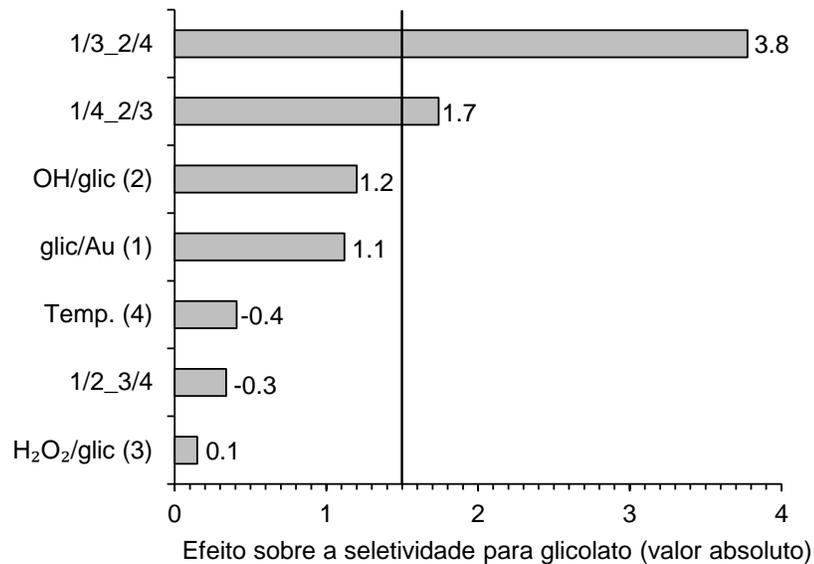


Gráfico 10 Carta de Pareto para os efeitos das condições da oxidação do glicerol sobre a seletividade para o glicolato

A representação gráfica dos pesos para as duas primeiras componentes principais é apresentado no Gráfico 11. O gráfico mostra baixos pesos para a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol em PC1 e em PC2, indicando que a influência desse fator foi consideravelmente pequena. A partir dessa informação, inferências sobre a elucidação dos efeitos de interação confundidos no planejamento fatorial para o estudo da seletividade do glicolato foram feitas. Assim, os efeitos de interação significativos devem ser aqueles que não incluem a relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glicerol, ou seja, as interações OH/glicerol-temperatura, e glicerol/Au-temperatura. De acordo com estes efeitos, mais glicolato foi produzido sobre temperatura mais baixa e maiores relações OH/glicerol e glicerol/Au (Gráfico 9).

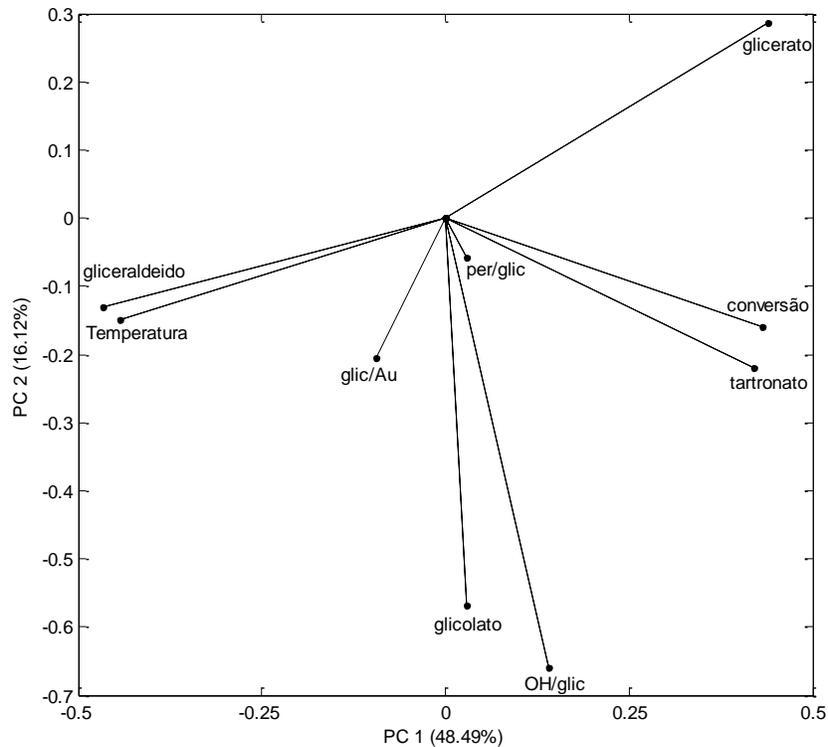


Gráfico 11 Gráfico de pesos da PCA para as condições reacionais, conversão do glicerol e seletividade para os produtos da reação

De acordo com PC1 (Gráfico 11), que explica maior quantidade variância (48.49%), o efeito da temperatura foi o fator que mais influenciou a oxidação do glicerol. O gráfico de pesos indica que a conversão do glicerol e a seletividade para glicerato e tartronato foram mais altas em temperatura mais baixa. A baixa conversão em temperatura mais alta pode estar relacionada à menor estabilidade do  $H_2O_2$  nessas temperaturas (SANKAR et al., 2009), principalmente em meio alcalino (PRATI; SPONTONI; GAIASSI, 2009). Além disso, o PVA é solúvel em água em temperaturas mais elevadas, o que pode afetar a capacidade do PVA em estabilizar as nanopartículas de ouro, e consequentemente, sua atividade catalítica (VILLA et al., 2009).

A segunda componente principal, que explicou 16.12% da variância, indica que a relação OH/glicerol também teve efeito considerável na reação. O aumento dessa relação contribuiu principalmente para uma maior seletividade para glicolato. A relação glicerol/Au também influenciou a reação, mas de uma maneira menos relevante. Menor relação glicerol/Au favoreceu, sobretudo, a conversão do glicerol e a seletividade para glicerato e tartronato.

Novamente a seletividade para gliceraldeído foi maior em condições desfavoráveis à formação dos outros produtos, ou seja, maior temperatura e baixa relação OH/glicerol. Isso corrobora com o esquema reacional apresentado na Figura 2, o qual sugere que a formação do gliceraldeído precede a formação dos outros produtos de oxidação. Logo, uma menor formação desses outros produtos contribui para uma maior concentração de gliceraldeído no meio.

#### 4. CONCLUSÃO

A temperatura foi o parâmetro que mais influenciou a oxidação do glicerol.

Maiores conversões e seletividades para glicerato e tartronato foram obtidas principalmente em temperatura ambiente e relação glicerol/Au de 250.

A seletividade para glicolato foi fortemente influenciada pela relação OH/glicerol, sendo maior ao usar relação de 3.

A seletividade para gliceraldeído foi maior em condições desfavoráveis à formação dos demais produtos de oxidação, ou seja, temperatura de 80°C, relação glicerol/Au de 750 e OH/glicerol de 1.

A relação  $H_2O_2$ /glicerol não apresentou influência significativa sobre o desempenho da reação nas condições avaliadas.

## REFERÊNCIAS

CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 7, p. 696, April 2002.

DEMIREL-GÜLEN, S.; LUCAS, M.; CLAUS, P. Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 102-103, p. 166, May 2005.

KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts. **Topics in Catalysis**, New York, v. 44, p. 307, June 2007.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480 p.

PRATI, L.; SPONTONI, P.; GAIASSI, A. From renewable to fine chemicals through selective oxidation: the case of glycerol. **Topics in Catalysis**, New York, v. 52, p. 288, April 2009.

SANKAR, M. et al. Oxidation of glycerol to glycolate by using supported gold and palladium nanoparticles. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 2, p. 1145, December 2009.

VILLA, A. et al. Gold sols as catalysts for glycerol oxidation: The role of stabilizer. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 1, p. 510, December 2009.

## CAPÍTULO 4

### Estudo cinético e testes em branco, lixiviação e reuso do catalisador

#### RESUMO

Foi realizado um estudo cinético do processo de oxidação de glicerol usando catalisador de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado. A reação foi monitorada por ESI-MS e por espectroscopia no infravermelho médio, sendo usadas Análise de Fatores Evoluintes, Análise de Componentes Principais e Resolução Multivariada de Curvas para recuperar o perfil de concentração do glicerol e dos produtos ao longo da reação. Foi constatado que a estabilização do processo de oxidação ocorreu com quatro horas de reação, sendo obtida uma conversão de cerca de 70 % do glicerol e seletividades de 65 % para glicerato, 15 % para gliceraldeído e 10 % para glicolato e tartronato. Também foram realizados testes em branco para catalisador,  $H_2O_2$  e NaOH, além de teste de reuso e de lixiviação do catalisador. A presença do catalisador e da base promotora (NaOH) foi indispensável para a ocorrência do processo de oxidação. Entretanto, foi verificada a ocorrência da oxidação na ausência de peróxido de hidrogênio, provavelmente devido à ação do oxigênio molecular presente no ar atmosférico como agente oxidante. Durante as reações, não foi observada lixiviação das nanopartículas de ouro, mesmo após cindo reutilizações do catalisador. Entretanto, após duas bateladas de reação, o catalisador perdeu a atividade.

Palavras-chave: Oxidação de glicerol. Cinética. Lixiviação. Reuso.

## ABSTRACT

A kinetic study of glycerol oxidation over gold nanoparticles supported on activated carbon was carried out. The reaction was monitored by mass spectrometry with electrospray ionization and mid infrared spectroscopy. Evolving Factor Analysis, Principal Component Analysis and Multivariate Curve Resolution were used to retrieve the concentration profile of glycerol and products along the reaction. It was observed the stabilization of the oxidation process at four hours. It was obtained a glycerol conversion of 70%, and selectivity of 65% for glycerate, 15% for glyceraldehyde and 10% for glycolate and tartronate. Blank tests were carried out for catalyst,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and NaOH, besides reuse and lixiviation tests. The presence of the catalyst and promoter base (NaOH) was indispensable for the occurrence of the oxidation. However, it was verified the occurrence of oxidation in absence of hydrogen peroxide, probably due to the action of molecular oxygen present in atmospheric air as oxidant. No lixiviation of gold nanoparticles was observed during the reaction, even after five reuses of the catalyst. However, after two batches of reaction, the catalyst lost its activity.

Keywords: Glycerol oxidation. Gold nanoparticles. Kinetic. Leaching. Reuse.

## 1 INTRODUÇÃO

Após estudar os efeitos das condições de síntese do catalisador e dos parâmetros reacionais da oxidação do glicerol, foi realizado um estudo cinético deste processo. O catalisador e as condições reacionais usados foram os que forneceram os resultados mais desejáveis de acordo com as avaliações realizadas através dos planejamentos experimentais dos capítulos anteriores.

No experimento apresentado neste capítulo, a reação de oxidação de glicerol foi monitorada por ESI-MS e por espectroscopia no infravermelho médio (MIR). Foram usadas Análise de Fatores Evoluintes (EFA), Análise de Componentes Principais (PCA) e Resolução Multivariada de Curvas (MCR) para recuperar o perfil de concentração do glicerol e dos produtos ao longo da reação.

Por fim, foram realizados estudos adicionais como testes em branco para catalisador,  $H_2O_2$  e NaOH, além de teste de reuso e de lixiviação do catalisador.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Cinética da oxidação do glicerol

A reação de oxidação do glicerol foi realizada de acordo com o item 2.3 do Capítulo 3, utilizando o catalisador preparado conforme experimento nº 7 da Tabela 2 e condições reacionais conforme experimento nº 2 da Tabela 4 por terem apresentado características mais desejáveis (rendimento e seletividade) de acordo com os respectivos estudos. A reação foi monitorada por 11 horas, sendo retiradas pequenas alíquotas a cada hora para análise por ESI-MS, conforme item 2.3.1 do Capítulo 2, e por MIR. A análise por MIR foi realizada usando acessório de refletância total atenuada (ATR), colocando uma gota de amostra sobre o cristal de ATR para obtenção dos espectros. Os espectros foram obtidos em espectrômetro de infravermelho Digilab FTS-3000.

#### 2.1.1 Análise dos dados espectrais por EFA, PCA e MCR

Os dados espectrais (*fingerprints*) obtidos ao longo da reação por ESI-MS e MIR foram analisados usando EFA, PCA e MCR, objetivando estimar os perfis de concentração do glicerol e dos produtos ao longo do tempo, uma vez que apenas a concentração do glicerol foi determinada quantitativamente através de curva analítica.

As matrizes de dados foram organizadas com as amostras dispostas em linhas e as variáveis em colunas. As variáveis consideradas para os espectros de massas foram a intensidade de cada sinal  $m/z$  no modo negativo, e para os espectros de infravermelho, a absorbância em cada número de onda.

Os cálculos foram executados usando MCR-ALS toolbox (JAUMOT et al., 2005) em ambiente Matlab versão 7.5.

## **2.2 Testes adicionais**

Todas as reações de oxidação do glicerol nos testes descritos a seguir foram realizadas de acordo com o item 2.3 do Capítulo 3, utilizando o catalisador preparado conforme experimento nº 7 da Tabela 2 e condições reacionais conforme experimento nº 2 da Tabela 4.

### **2.2.1 Testes em branco**

Foram realizadas três reações, sendo que em cada uma não estava presente o catalisador, o  $H_2O_2$  ou o NaOH. Após 4 horas de reação, os produtos foram analisados por ESI-MS.

### **2.2.2 Teste de lixiviação**

Para o teste de lixiviação, o catalisador foi deixado em uma solução contendo todos os reagentes usados na reação de oxidação, exceto o glicerol. Após 4 horas sob agitação, a mistura foi centrifugada para separação do catalisador. À fase líquida foi adicionado glicerol, sendo mantida a agitação por mais 4 horas. Após esse período, o meio reacional foi analisado por ESI-MS.

### **2.2.3 Teste de reuso do catalisador**

Para o teste de reuso do catalisador, uma mesma massa de catalisador foi usada em 5 reações consecutivas. Após 4 horas, cada reação foi analisada por ESI-MS. Depois de cada reação, o catalisador foi lavado com água destilada até neutralização do pH e seco a 110 °C por 12 horas. Após as 5 reações, o

catalisador foi caracterizado por TEM conforme item 2.2 do Capítulo 2 e determinação da área superficial específica conforme descrito a seguir.

### **2.2.3.1 Determinação de área superficial específica**

Inicialmente a amostra passou por pré-tratamento a 110 °C por 8 horas, sendo em seguida submetidos à adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. A área superficial foi determinada pelo método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). As análises foram realizadas no equipamento Quantachrome Autosorb-1.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Cinética da oxidação do glicerol

Para o estudo cinético da oxidação do glicerol, a reação foi realizada durante 11 horas, sendo o meio reacional analisado por ESI-MS e MIR em intervalos de 1 hora.

O Gráfico 12-A apresenta o perfil das intensidades dos sinais  $m/z$  obtidos por ESI-MS para o glicerol e para os produtos da reação ao longo da reação. Observa-se a uma forte diminuição do sinal referente ao glicerol até por volta de quatro horas, quando então é verificada uma tendência à estabilização do sinal. Paralelamente é verificada a formação dos produtos já no início da reação. Um aumento brusco do sinal referente ao gliceraldeído é observado em um primeiro momento da reação, o qual é diminuído e acompanhado pelo aumento gradual do sinal referente ao glicerato. Isso corrobora com o esquema reacional proposto para a oxidação do glicerol apresentado na Figura 2, o qual sugere a formação inicial do gliceraldeído e sua posterior conversão no glicerato. Os sinais referentes aos produtos glicolato e tartronato apresentaram-se menos intensos e estabilizados logo no início da reação.

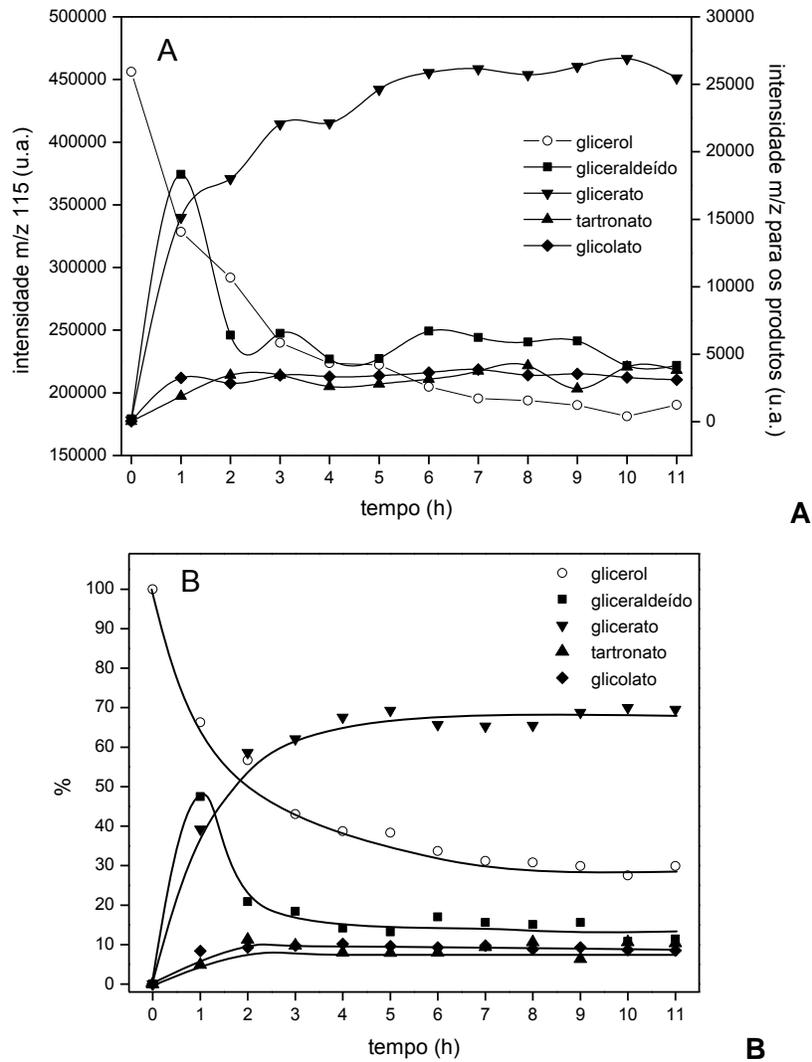


Gráfico 12 Cinética da oxidação do glicerol monitorada por ESI-MS. A: intensidades dos sinais no modo negativo para os quatro produtos principais e no modo positivo para glicerol (m/z 115). B: concentração percentual de glicerol e intensidades relativas dos íons moleculares para os quatro produtos principais

A partir dos dados de ESI-MS foi estimada a concentração de glicerol em cada tempo da reação a partir de curva analítica, obtendo assim seu percentual de conversão durante a reação, o qual é apresentado no Gráfico 12-B. A curva indica uma intensa taxa de conversão do glicerol no início da reação e sua estabilização em torno de 4 a 5 horas. Nesse ponto a concentração de glicerol remanescente foi de aproximadamente 30%, o que corresponde a cerca 70% de conversão. Percentuais de conversão semelhantes também são relatados para a oxidação do glicerol sob altas pressões de O<sub>2</sub> usando catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em grafite (CARRETTIN et al., 2002) ou nanopartículas de paládio suportadas em óxido de titânio (DIMITRATOS et al., 2009).

A seletividade para os produtos ao longo da reação foi obtida através da relação entre a intensidade do sinal m/z de cada produto e a soma das intensidades desses sinais para os quatro produtos considerados. As curvas obtidas são apresentadas no Gráfico 12-B e mostram uma alta seletividade para o gliceraldeído no início da reação (cerca de 50%), a qual é diminuída dando lugar a uma alta seletividade para o glicerato. A seletividade para o glicerato, por sua vez, foi estabilizada perto de quatro horas de reação e mantida até o último tempo analisado em aproximadamente 65%. As seletividades para o glicolato e para o tartronato mantiveram-se em aproximadamente 10% desde as primeiras horas da reação até o último tempo analisado. Seletividades similares também foram obtidas para oxidação de glicerol sob altas pressões de O<sub>2</sub> usando catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em grafite (CARRETTIN et al., 2002) ou nanopartículas de paládio suportadas em óxido de titânio (DIMITRATOS et al., 2009).

Como apenas a concentração de glicerol foi determinada por curva de calibração, os perfis de concentração dos produtos calculados a partir das intensidades relativas dos respectivos sinais m/z foram validados através da

aplicação de MCR aos dados espectrais obtidos ao longo da reação por ESI-MS e por MIR.

Inicialmente o número de espécies no sistema foi determinado por EFA e PCA. A indicação do número de espécies no sistema por EFA é feito com base no número de linhas de autovalores que emergem do ruído, e por PCA, essa indicação é feita com base nos autovalores das componentes principais que mais se destacam em termos de magnitude (DEL RÍO et al., 2009).

EFA é baseada em repetitivas PCAs das sub-matrizes (espectros) que compõem o conjunto de dados obtido ao longo do processo. A expressão gráfica de resultados obtidos por EFA representa os autovalores obtidos pela análise dos espectros no sentido em que o processo ocorre (análise direta), bem como os autovalores obtidos pela análise no sentido contrário ao que o processo é realizado (análise inversa). Quando uma nova espécie aparece, um autovalor (representado por uma linha) emerge do ruído na análise direta. Por outro lado, a análise inversa permite conhecer a região em que cada espécie desaparece ou passa a ter uma baixa contribuição no sistema, sendo que a primeira espécie que emerge na análise direta será a primeira espécie a desaparecer na análise inversa (SENA et al., 2001).

O gráfico EFA obtido a partir dos espectros ESI-MS (Gráfico 13-A) mostra três espécies emergindo do ruído. Duas delas estão presentes desde o primeiro momento reação, enquanto que a outra se destaca um pouco depois, em aproximadamente 1,5 h. A primeira espécie tende a ter sua intensidade diminuída em aproximadamente 4 h de reação. A segunda espécie tem sua intensidade diminuída bruscamente no logo início do processo, mas permanece com fraca intensidade até aproximadamente 8 h. A terceira espécie permanece no sistema com alta intensidade até o final do processo. O gráfico dos autovalores obtido por PCA dos espectros ESI-MS (Gráfico 13-B) também indicam a contribuição de três componentes principais no sistema. O gráfico

EFA para os dados de MIR (Gráfico 13-C) mostram resultados que corroboram com os obtidos por ESI-MS, apresentando comportamento semelhante para as três espécies. O gráfico dos autovalores obtido por PCA (Gráfico 13-D) também indica a contribuição de três componentes principais no sistema.

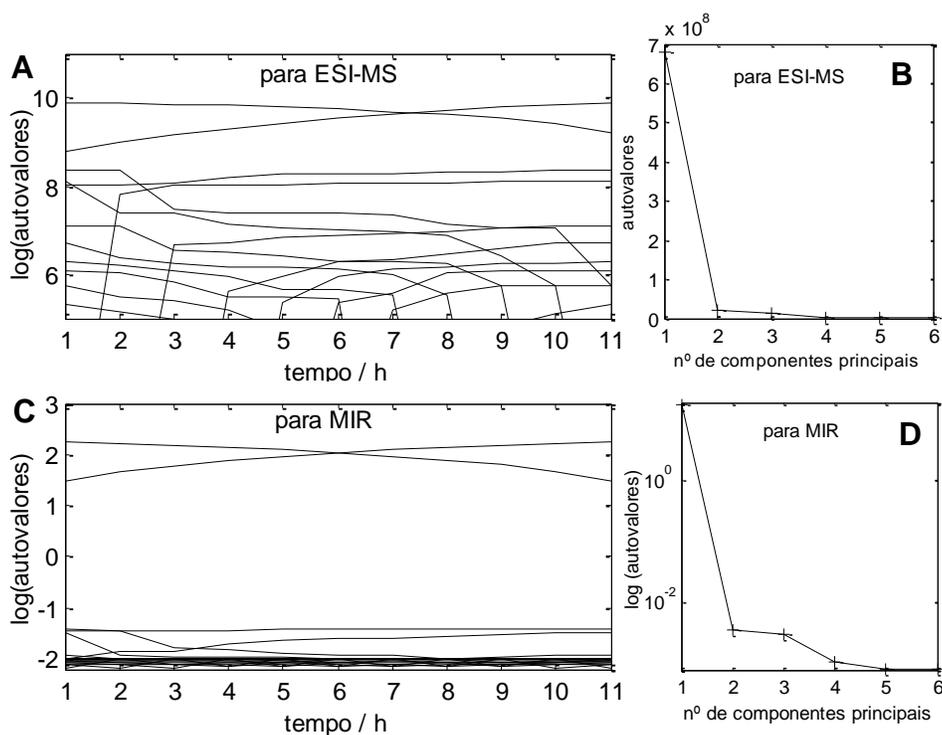


Gráfico 13 EFA para os dados espectroscópicos de ESI-MS (A) e MIR (B) com os respectivos autovalores das componentes principais obtidos por PCA (C e D)

Portanto, de acordo com o Gráfico 13, os algoritmos EFA e PCA indicaram a contribuição de três espécies no sistema. Conforme identificação dos produtos da reação por espectrometria de massas era esperado que a EFA e a PCA indicasse a presença de pelo menos cinco espécies (o substrato e os quatro

produtos) de acordo com o Gráfico 12. No entanto esses algoritmos indicaram a presença de apenas três. Uma hipótese que pode explicar esse resultado é a baixa concentração para dois dos produtos da reação (glicolato e tartronato), não sendo possível a detecção de suas contribuições nas análises dos dados por EFA e PCA. Entretanto isso não impossibilitou a determinação dos perfis de concentração das três espécies principais por MCR.

Após determinação do número de espécies por EFA e PCA, seus respectivos perfis de concentração e espectros de massas foram estimados por MCR. A identificação da espécie correspondente a cada perfil de concentração obtido por MCR foi feita através dos respectivos espectros de massas estimados (Gráfico 14-C) e por comparação com trabalhos anteriores (ZOPE et al. 2010), os quais indicaram as espécies como glicerol ( $m/z$  113 (glicerol – 2H + Na)), glicerato ( $m/z$  105) e gliceraldeído ( $m/z$  89). Entretanto observou-se que alguma informação sobre o glicolato e o tartronato estava presente nos perfis de concentração referentes ao gliceraldeído e ao glicerato devido à presença dos sinais com  $m/z$  75 e 141 em seus espectros estimados. Apesar disso, os perfis de concentração estimados por MCR (Gráfico 14-A e -B) corroboraram com os obtidos a partir das intensidades dos sinais  $m/z$  dos produtos (Gráfico 12-B). Os perfis indicaram que o equilíbrio da reação foi alcançado em torno de quatro horas, tendo um remanescente de glicerol de aproximadamente 30% e uma concentração de cerca de 60% de glicerato. Também ficou evidente uma alta produção de gliceraldeído no início da reação, que logo em seguida foi convertido nos produtos de oxidação conforme mecanismo apresentado (Figura 2).

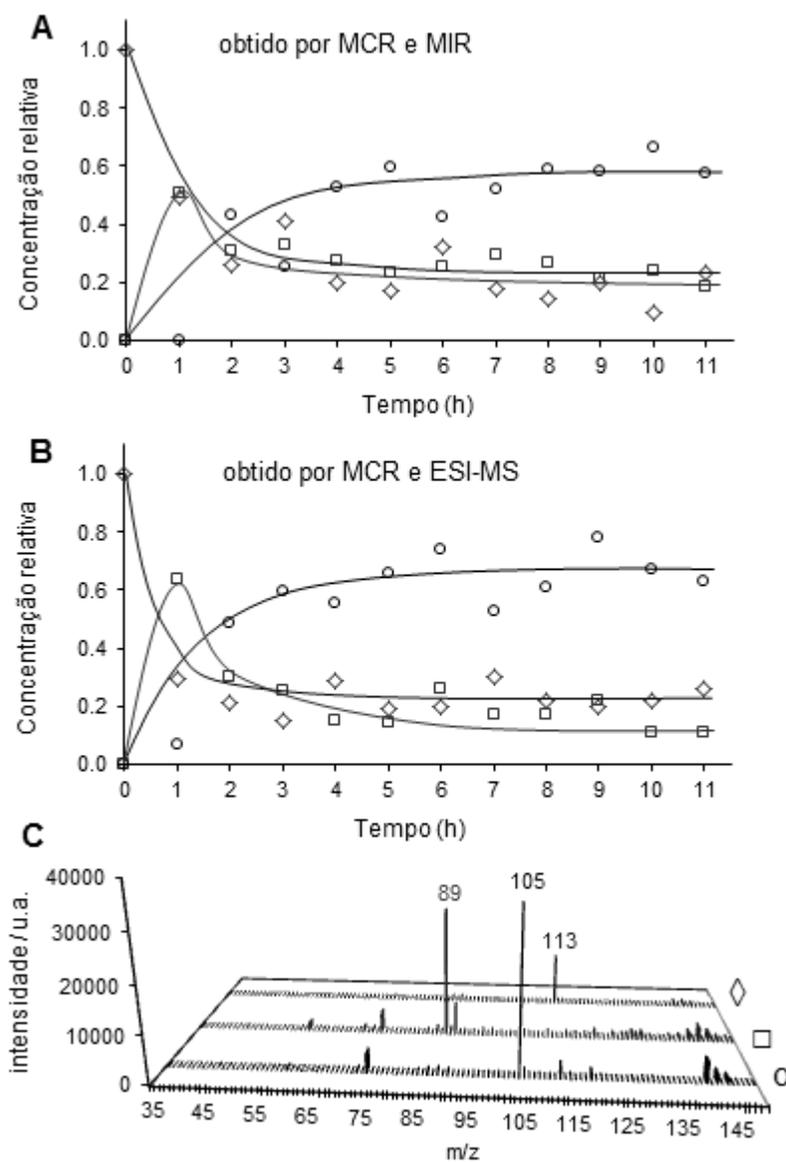


Gráfico 14 Perfis de concentração para as principais espécies presentes na oxidação do glicerol obtidos MCR a partir dos dados de MIR (A) e de ESI-MS (B). Os espectros de massas para as espécies (C) foram recuperados a partir dos dados de ESI-MS no modo negativo usando MCR

### 3.2 Testes em branco, lixiviação e reuso do catalisador

A fim de avaliar a importância do catalisador, da base promotora (NaOH) e do agente oxidante ( $H_2O_2$ ) na oxidação do glicerol catalisada por nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado, foram realizadas reações em branco na ausência desses componentes. Para efeito de comparação, foi realizada uma reação controle contendo todos os componentes. Também foi avaliada a possibilidade de lixiviação das nanopartículas e sua atuação como catalisador em meio homogêneo. Após 4 horas, cada meio reacional foi analisado por ESI-MS, sendo os resultados apresentados no Gráfico 15.

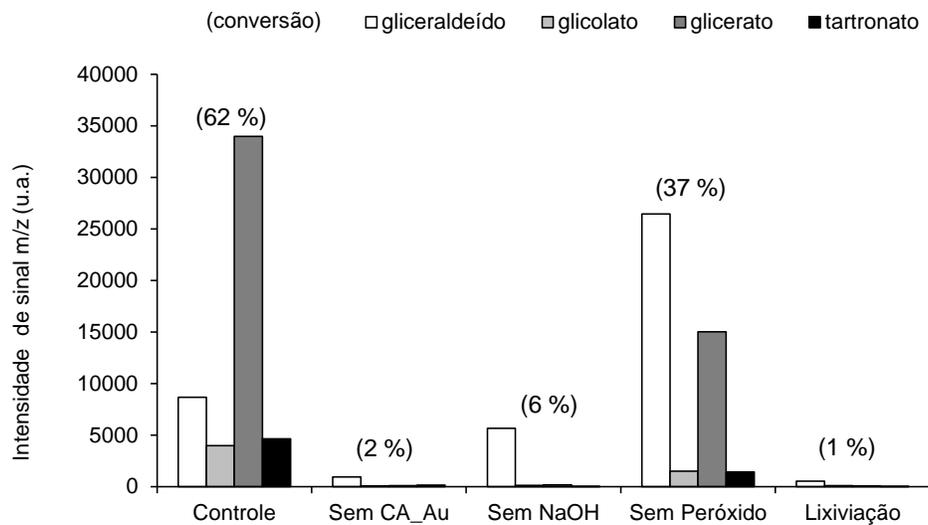


Gráfico 15 Testes da oxidação do glicerol sem catalisador (CA\_Au), sem promotor (NaOH), sem agente oxidante ( $H_2O_2$ ) e lixiviação

A reação conduzida na ausência do catalisador apresentou conversão insignificante, sendo observada apenas a formação de uma quantidade muito pequena de gliceraldeído. Na ausência de NaOH foi obtida uma conversão um

pouco maior, mas ainda em um nível consideravelmente inferior ao controle, sendo o gliceraldeído o único produto observado em baixa quantidade. Isto é consistente com estudo recente sobre o mecanismo desta reação (ZOPE et al., 2010), onde é relatado que as etapas reacionais ocorridas na presença da hidroxila apresentam barreiras de ativação consideravelmente menores e mais favoráveis que os realizados em sua ausência. Além disso, foi demonstrado que os átomos de oxigênio incorporados no glicerol durante sua oxidação são provenientes da hidroxila em vez do agente oxidante, o qual atua na regeneração da base.

A reação realizada na ausência de  $H_2O_2$  apresentou uma conversão significativa, embora inferior ao controle, sendo observada uma alta seletividade para o gliceraldeído e para o glicerato (Gráfico 15). Nesse caso, embora não tenha sido adicionado o agente oxidante, o oxigênio atmosférico pode ter atuado como tal e viabilizado a formação dos produtos oxidados. Estudos teóricos sobre o mecanismo desta reação indicou um efeito indireto do agente oxidante. Os cálculos por DFT (Teoria do Funcional da Densidade) indicaram que há a formação de  $H_2O_2$  através da redução do  $O_2$  com  $H_2O$  na superfície do metal, e que o peróxido de hidrogênio formado é decomposto em  $OH^-$  promovendo a regeneração da base promotora (ZOPE et al., 2010).

Na reação realizada em procedimento para teste de lixiviação não foi verificada conversão significativa do glicerol, indicando que não houve ação catalítica das nanopartículas frente a uma possível lixiviação. Essa possível lixiviação não ocorreu de acordo com análise por TEM do catalisador após o teste de lixiviação, a qual mostrou que as nanopartículas continuaram suportadas na superfície do carvão ativado (Gráfico 17-A).

O teste de reuso do catalisador mostrou que o mesmo foi capaz de manter atividade catalítica por duas bateladas, apresentando conversão em torno de 60% e seletividade favorecida para gliceraldeído e glicerato (Gráfico 16). No

entanto, da terceira batelada em diante, o catalisador não apresentou mais atividade significativa. As micrografias TEM para o catalisador depois das cinco bateladas de reação (Gráfico 17-B) mostraram a presença das nanopartículas no suporte, indicando que não ocorreu lixiviação.

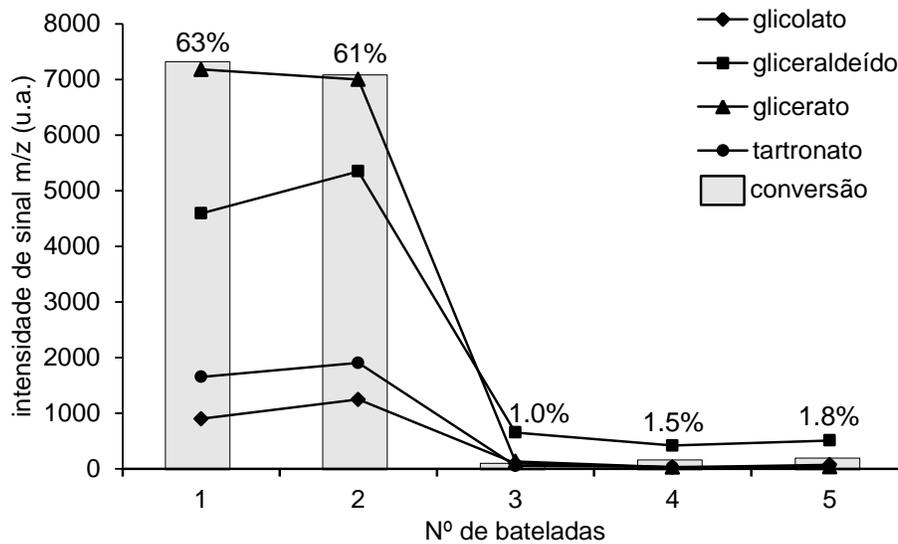


Gráfico 16 Teste de reuso do catalisador na oxidação do glicerol

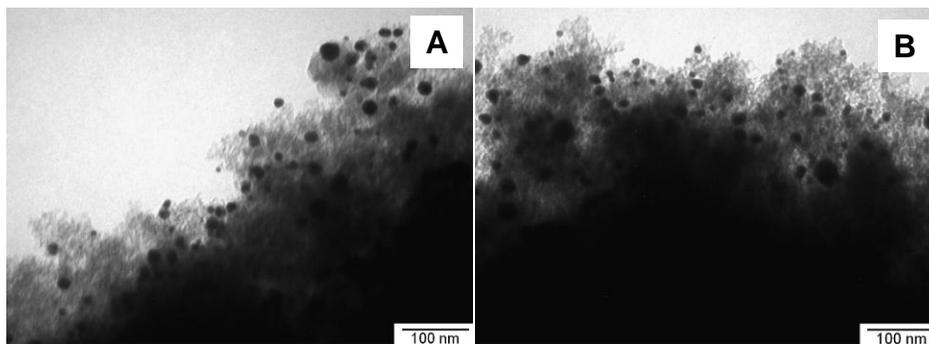


Gráfico 17 Micrografias TEM para o catalisador após teste de lixiviação (A) e após cinco bateladas de reação (B)

A análise de adsorção de  $N_2$  mostrou uma pequena diminuição na área superficial do catalisador após as cinco bateladas de reação. Apesar disso, ambos apresentaram perfis de isoterma típicos de material com mesoporos na estrutura (Gráfico 18). Antes da reação o catalisador apresentou área superficial de  $584 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e após as cinco bateladas, a área passou a ser de  $505 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Uma hipótese para explicar isso seria uma possível degradação ou colapso da estrutura carbonácea do carvão ativado devido às condições drásticas da reação.

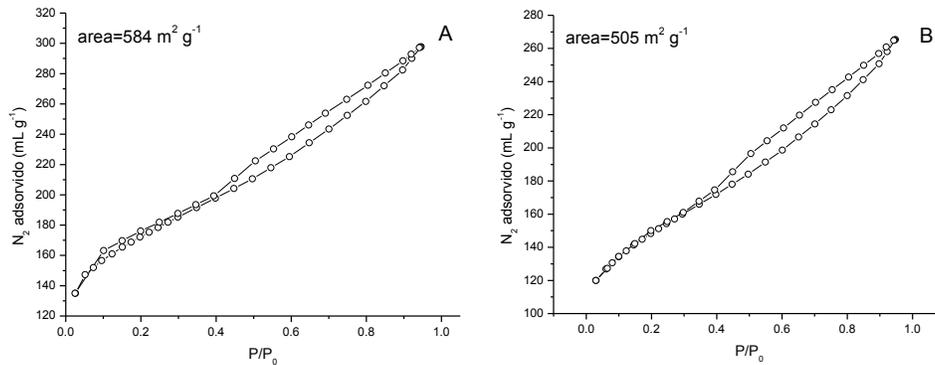


Gráfico 18 Isotermas de adsorção de  $N_2$  para o catalisador antes (A) e após (B) cinco bateladas de reação

## 4 CONCLUSÃO

A estabilização do processo de oxidação ocorreu com quatro horas de reação, sendo obtida uma conversão de aproximadamente 70 % do glicerol e seletividades de 65 % para glicerato, 15 % para gliceraldeído e 10 % para glicolato e tartronato.

A presença do catalisador e da base promotora (NaOH) foi indispensável para a ocorrência do processo de oxidação de glicerol. Entretanto, foi verificada a possibilidade de oxidação na ausência de peróxido de hidrogênio, provavelmente devido à ação do oxigênio molecular presente no ar atmosférico como agente oxidante.

Durante as reações, não foi observada lixiviação das nanopartículas de ouro, mesmo após cinco reutilizações do catalisador. Entretanto, após duas bateladas de reação, o catalisador perdeu a atividade.

## REFERÊNCIAS

BRUNAUER, S; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, p. 309, February 1938.

CARRETTIN, S. et al. Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 7, p. 696, April 2002.

DEL RÍO, V. et al. Chemometric resolution of NIR spectra data of a model aza-Michael reaction with a combination of local rank exploratory analysis and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) method. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 642, p. 148, May 2009.

DIMITRATOS, N. et al. Oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 11, p. 696, July 2002.

JAUMOT, J.; GARGALLO, R.; JUAN, A.; TAULER, R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 76, p. 101, March 2005.

SENA, M. et al. Aplicação de métodos quimiométricos na especificação de CR(VI) em solução aquosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 331, Maio/Junho 2001.

ZOPE, B. N. et al. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. **Science**, Washington, v.330, p. 74, October 2010.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho demonstrou como as ferramentas quimiométricas podem ser úteis em estudos de sistemas catalíticos. Neste caso, elas foram extremamente importantes para a obtenção de informações sobre o processo de síntese do catalisador e sobre o sistema reacional com um número relativamente reduzido de experimentos, favorecendo interpretações mais abrangentes, seguras e relevantes.

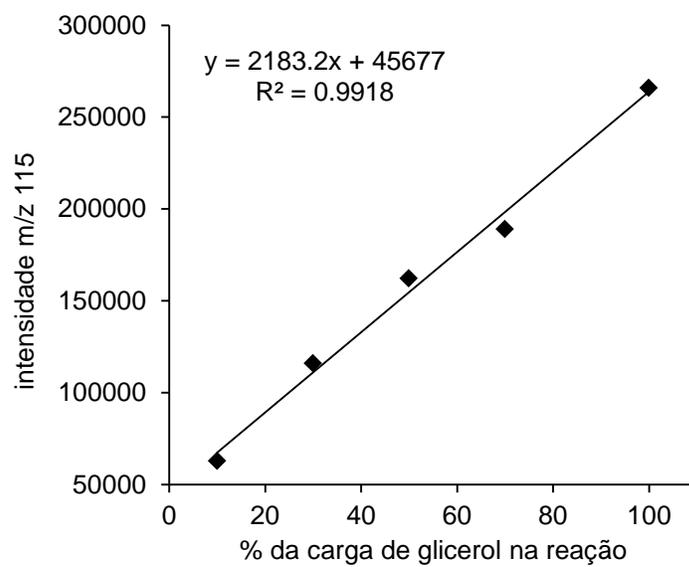
O catalisador a base de nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado é consideravelmente ativo na oxidação de glicerol, favorecendo a formação de produtos de alto valor agregado, tais como glicerato e glicolato. Entretanto a seletividade para estes produtos depende de parâmetros relacionados à síntese do catalisador, como o tamanho das nanopartículas de ouro, e às condições reacionais, como a temperatura e as quantidades de catalisador e base promotora.

Algumas condições de processo observadas neste estudo mostraram-se vantajosas sob um ponto de vista técnico e até mesmo ambiental e econômico, como a verificação de maiores conversões de glicerol obtidas em temperaturas próximas a ambiente e com catalisadores contendo teores mais baixos de ouro.

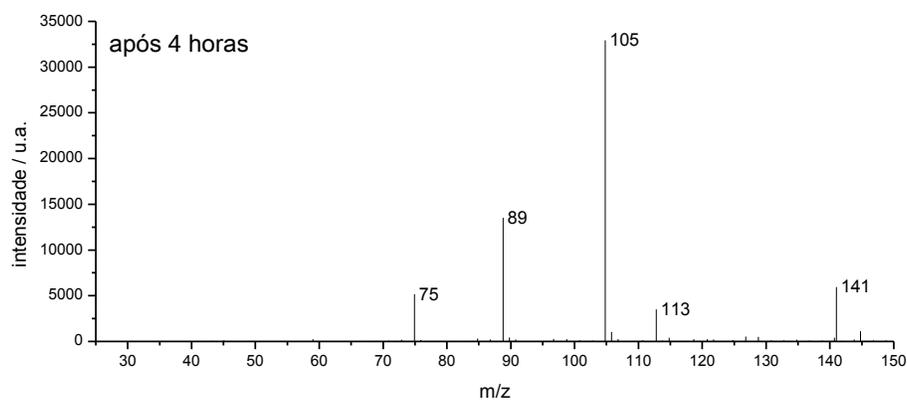
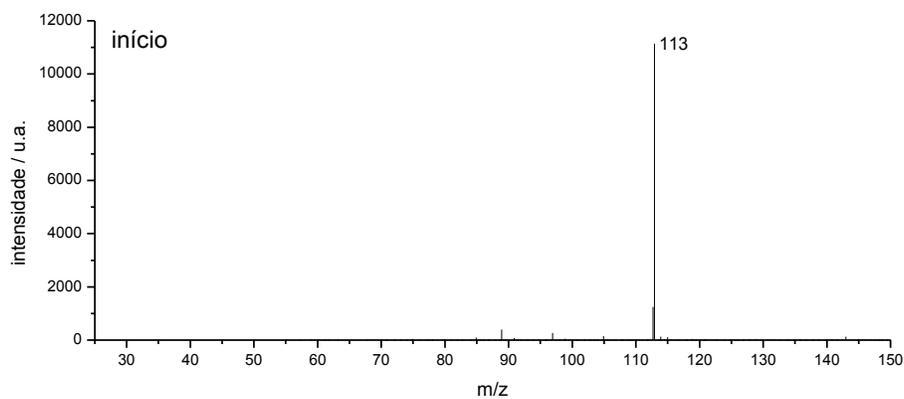
Os estudos preliminares mostraram que após cinco bateladas de reação, o catalisador manteve suas características estruturais, entretanto apresentou atividade apenas durante duas bateladas. Assim novos estudos devem ser conduzidos a fim de avaliar melhor o reuso do catalisador.

Outras perspectivas incluem testes usando  $O_2$  atmosférico como oxidante e aplicação de catalisadores contendo outros metais nobres (como ródio) na oxidação de glicerol.

**APÊNDICE A**  
**CURVA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO GLICEROL**



**APÊNDICE B**  
**ESPECTROS DE MASSAS NO MODO NEGATIVO PARA O MEIO**  
**REACIONAL ANTES E APÓS 4 HORAS DE REAÇÃO**



**APÊNDICE C**  
**ESPECTROS DE MASSAS (MS/MS) PARA AS ESPÉCIES DA REAÇÃO**

