



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo e desenvolvimento do compósito micro- nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas

LEANDRO FONTANETTI DO NASCIMENTO

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP
2011

LEANDRO FONTANETTI DO NASCIMENTO

Estudo e desenvolvimento do compósito micro- nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Rosolen

RIBEIRÃO PRETO - SP
2011

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Nascimento, Leandro Fontanetti

Estudo e desenvolvimento do compósito micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas. Ribeirão Preto, 2011.

134 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – Área de Concentração: Química.

Orientador: Rosolen, José Maurício

1. Compósito micro-nanoestruturado.
2. Nanotubos de Carbono.
3. Nanopartículas de Rutênio.
4. Reação de Oxidação de alcoóis.
5. Reação de Hidrogenação de aldeídos.

NASCIMENTO, L.F. Estudo e desenvolvimento do compósito micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas. Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 21/ 12/ 2011.

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Maurício Rosolen

Instituição: FFCLRP-USP

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Prof. Dr. Paulo Marcos Donate

Instituição: FFCLRP-USP

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes

Instituição: FFCLRP-USP

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Prof. Dra. Mirela Inês de Sairre

Instituição: DQ-UFABC

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro

Instituição: LNLS

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a DEUS por proporcionar-me a conclusão de mais uma etapa da vida com êxito;

Agradeço ao Professor Doutor José Maurício Rosolen pela oportunidade oferecida em seu laboratório, pela orientação e pela ajuda no desenvolvimento desta tese;

Ao Professor Doutor Paulo Marcos Donate pelas discussões e por ter aberto as portas do seu laboratório para a execução dos ensaios catalíticos;

Ao Professor Doutor Luiz Alberto Beraldo de Moraes, pela realização das análises de GC/MS;

À minha família pelo incentivo, apoio e compreensão durante a realização deste trabalho;

À minha namorada Graziela Dellamico Pires Araújo, pela compreensão, carinho, presença e pelo apoio incondicional em todos os momentos deste trabalho;

Aos meus colegas do Laboratório de Baterias e Nanotubos de Carbono: Elaine, Bruno, Nádia, Juliana, Giuliana, pela convivência;

Aos colegas dos outros laboratórios do DQ: Pedro, Daiane, Jader, Marcos, Shirley, Daniel, Tânia, Ana Paula, Fernanda, Camila, Jaqueline, e outros meu muito obrigado;

Aos técnicos do DQ: Rodrigo, Ivana, Lourivaldo, Vinícius pela realização das análises de caracterização do compósito micro-nanoestruturado, das nanopartículas de rutênio e dos produtos finais das reações;

Ao amigo Vinícius Banhos pela ajuda e pelas discussões, meu muito obrigado.

Aos funcionários do DQ: Gabriela, Jalmei, Maria, Bel, André, Geraldo, Flávio pela ajuda quando necessitada;

À Lâmia pelas orientações e ajuda nos momentos mais difíceis;

Ao Departamento de Química pela infra-estrutura concedida;

A CAPES pela bolsa concedida;

RESUMO

NASCIMENTO, L. F. **Estudo e desenvolvimento do compósito micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono como suporte catalítico em reações orgânicas**. 2011. 134 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2011.

Uma das principais fronteiras de desenvolvimento em catálise heterogênea envolve o uso de suportes de carbono grafitizados como vetores para modificação da estrutura eletrônica de catalisadores em reações catalíticas. Neste contexto os nanotubos de carbono (CNTs) são promissores, permitem boa dispersão e estabilização de nanopartículas (NPs) devido morfologia, defeitos superficiais, curvatura e geometria oca que resultam em interações específicas com catalisadores. Os CNTs podem apresentar uma distribuição variada de diâmetros, com presença de defeitos (vacâncias, pentágonos), podem ser dopados, intercalados com espécies que afetam a densidade eletrônica das suas paredes que podem ser funcionalizadas com uma variedade de moléculas, apresentando novas propriedades que podem influenciar na atividade catalítica de NPs. Apesar do potencial os CNTs quando usados na forma de material particulado, estes podem apresentar problemas em aplicações catalíticas associadas à sua aglomeração afetando a dispersão das NPs e principalmente suas propriedades eletrônicas, além de problemas de filtragem, contaminação dos produtos reacionais e limitações de fluxo. Uma alternativa para explorar os CNTs em catálise heterogênea são os materiais micrométricos com superfície nanoestruturada, baseado em CNTs, que constitui um material compósito cujas propriedades dependem da natureza dos CNTs e do substrato. Nesses compósitos, várias das propriedades dos CNTs podem ser mantidas, porém com uma aglomeração fixa, moldada pela superfície do material micrométrico que podem ser facilmente removidos do meio reacional e também usados em colunas sem comprometimento do fluxo. Neste trabalho foi desenvolvido um suporte catalítico baseado em carvão ativado (AC) e CNTs resultantes da decomposição catalítica de etanol constituindo um compósito micro-nanoestruturado (CNT/AC). Sobre o compósito foram suportadas NPs metálicas de rutênio preparadas por microemulsão com diferentes teores de rutênio. O comportamento catalítico deste novo material catalítico foi investigado frente as reações de oxidação do álcool benzílico e hidrogenação do cinamaldeído. Os resultados dos ensaios catalíticos quando foi utilizado o catalisador baseado em CNTs com um teor de rutênio de 3,2% foram comparados com um catalisador comercial contendo um teor de 5% de rutênio, se mostraram positivos para a reação de oxidação do álcool benzílico apresentando elevada conversão e seletividade para um carregamento de rutênio inferior ao catalisador comercial, com conversão superior a 99% e seletividade para benzaldeído de 100%, enquanto o comercial apresentou conversão de 91% e seletividade também de 100%. Na reação de hidrogenação do cinamaldeído utilizando o catalisador desenvolvido com um teor de 2% de rutênio, observou-se uma conversão de 45% com seletividade distribuída entre hidrocinaldeído (25%), álcool hidrocínâmico (18%) e álcool cinâmico (2%). Quando se utilizou o catalisador comercial com teor de 5% de rutênio a conversão do cinamaldeído foi de 43% e seletividade para hidrocinaldeído (37%), álcool hidrocínâmico (3,4%) e álcool cinâmico (3,3%). O catalisador micro-nanoestruturado

contendo um carregamento de 1,3% de rutênio foi caracterizado por espectroscopia Raman que indicou a presença das bandas de segunda ordem na faixa de 2500-3200 cm^{-1} devido a presença dos CNTs, que após a incorporação das NPs de rutênio apresentou um deslocamento da banda G localizada em 1580 cm^{-1} em cerca de 2 eV, indicando um processo de transferência de carga entre as NPs e os CNTs. Os resultados de absorção de N_2 indicou natureza mesoporosa dos catalisadores baseados em CNTs e os teores de rutênio contidos nas amostras destes catalisadores foram medidos por espectroscopia de absorção atômica e apresentaram uma proporção em massa de 1,3; 2,3 e 3,2% de rutênio em relação ao compósito, dados estes confirmados por espectroscopia de energia dispersiva quando utilizada para mapear a composição química do catalisador. Em conclusão, o compósito micro-nanoestruturado desenvolvido neste estudo apresenta um grande potencial para aplicações catalíticas, pois em testes de reciclagem, o catalisador apresentou baixa lixiviação das NPs e baixo desprendimento de CNTs do substrato apresentando desta forma boa estabilidade, além de apresentar uma excelente atividade catalítica na conversão do álcool benzílico acima de 95% após 4 ciclos catalíticos sucessivos e principalmente a seletividade máxima ao benzaldeído.

Palavras-chave: Compósito micro-nanoestruturado; Nanotubos de carbono; Nanopartículas de rutênio; Oxidação álcool benzílico; Hidrogenação cinamaldeído.

ABSTRACT

NASCIMENTO, L. F. Study and development of micronanostructured composite based carbon nanotubes as catalytic support for organic reactions. 2011. 134 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2011.

One of the main frontiers in the development of heterogeneous catalysis involves the use of graphitized carbon supports as vectors for the modification of the electronic structure of the catalysts utilized in catalytic reactions. In this sense, carbon nanotubes (CNTs) are promising materials because their morphology, surface defects, curvature, and hollow geometry allow for good dispersion and stabilization of nanoparticles (NPs), which culminates in specific interactions. CNTs can have a wide distribution of diameters, with the presence of defects (vacancies, pentagons) for this reason, they can be doped and then interspersed with species that affect the electron density of their walls, which can be functionalized with a variety of molecules. As a result, new properties that influence the catalytic activity of NPs arise. Despite their potential application, use of CNTs as particulate matter. This is because can propose problems to their application, due to their agglomeration. This is because the dispersion of NPs and their electronic properties can be affected, and problems contamination of the reaction, and flow limitations appear. An alternative for the use of CNTs in heterogeneous catalysis is the utilization of CNT-based materials with micrometric nanostructured surface. These are composite materials whose properties depend on the nature of the CNTs and the substrate. Various of the properties of CNTs can be maintained in composites, such as fixed clustering, shape of the surface of the micrometric material, which can be easily removed from the reaction medium and used in columns without compromising the flow. This work was based on a catalytic activated carbon (AC) support and CNTs, resulting from the catalytic decomposition of ethanol, which resulted in a micronanostructured composite (CNT/AC). Ruthenium metal NPs prepared by microemulsion and containing different amounts of ruthenium were supported onto the CNT/AC composite. The catalytic behavior of this new material was investigated for the oxidation of benzyl alcohol and hydrogenation of cinnamaldehyde. The obtained results were compared with those achieved with a commercial catalyst. Positive results were obtained for the oxidation of benzyl alcohol, with high substrate conversion and product selectivity having been achieved for a lower ruthenium load than the one present in the commercial catalyst (99% conversion and selectivity of 100 % toward benzaldehyde. As for the hydrogenation of cinnamaldehyde, 45%, hydrocinnamaldehyde, hydrocinnamyl alcohol and cinnamyl alcohol, selectivities of 25, 18, and 2%, respectively. The micronanostructured catalyst was characterized by Raman spectroscopy, which indicated the presence of second-order bands in the range of 2500-3200 cm^{-1} , due to the presence of CNTs. After incorporation of the ruthenium NPs, there was a shift in the G band located at 1580 cm^{-1} of about 2 eV, indicating a charge transfer process between the NPs and the CNTs. The results from N_2 absorption indicated the mesoporous nature of the catalyst. The concentration of ruthenium catalysts present in the samples was measured by atomic absorption spectrometry. Ruthenium mass ratios of 1.3, 2.3, and 3.2% in relation to the composite, were detected. The composites were tested in various reuses experiments. There was low lixiviation of the NPs and low detachment of CNTs from the substrate. These data were confirmed

by energy dispersive spectroscopy, which was used for mapping the chemical composition of the catalyst. In conclusion, the composite developed in this study has great potential for catalytic investigations, since the interaction between the carbon composite and the NPs was effective, and the catalytic activity was maintained for several cycles.

Key-words: Micronanostructured composite, Carbon nanotubes, Ruthenium Nanoparticles; Benzyl alcohol oxidation; Cinnamaldehyde hydrogenation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVOS.....	8
2.1. Objetivos gerais.....	8
2.2. Objetivos específicos	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1. Aspectos gerais da catálise.....	12
3.2. Nanotubos de Carbono	27
3.3. Nanotubos de carbono em catálise	40
3.4. Funcionalização de Nanotubos de Carbono.....	45
3.5. Catalisadores Nanométricos	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1. Reagentes	64
4.2. Procedimentos de preparação	64
4.2.1. Preparação do suporte catalítico baseado no material compósito micro-nanoestruturado de carvão ativado com nanotubos de carbono (CNT/AC)	64
4.2.2. Preparação das nanopartículas metálicas de rutênio.....	66
4.3. Técnicas de caracterização.....	67
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	67
4.3.2. Espectroscopia Raman	67
4.3.3. Adsorção de nitrogênio.....	68
4.3.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	68
4.3.5. Espectroscopia de difração de raios X	69
4.3.6. Análises térmicas	69
4.3.7. Espectrometria de absorção atômica em chama	70
4.3.8. Cromatografia em Fase Gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas (MS)	70
4.4. Testes Catalíticos.....	71
4.4.1. Aplicação do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC na reação de oxidação seletiva do álcool benzílico à benzaldeído	71
4.4.2. Aplicação do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC na reação de hidrogenação do cinamaldeído	72

Sumário

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
5.1. Caracterização do compósito micro-nanoestruturado (CNT/AC)	74
5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	74
5.1.2. Espectroscopia de energia dispersiva	75
5.1.3. Adsorção de nitrogênio.....	76
5.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	78
5.1.5. Espectroscopia Raman	79
5.2. Caracterização das nanopartículas metálicas de rutênio	80
5.2.1. Caracterização das nanopartículas de rutênio por microscopia eletrônica de força atômica (AFM).....	80
5.3. Caracterização do catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC).....	81
5.3.1. Espectrometria de absorção atômica em chama	81
5.3.2. Espectroscopia Raman	82
5.3.3. Espectroscopia de difração de raios-X.....	84
5.3.4. Análise termogravimétrica e térmica diferencial	85
5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura	86
5.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva.....	88
5.3.7. Adsorção de nitrogênio.....	90
5.4. Testes Catalíticos.....	91
5.4.1. Ensaios catalíticos da reação de oxidação do álcool benzílico	92
5.4.1.1. Caracterização do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	92
5.4.1.2. Ressonância magnética nuclear (¹ H)	93
5.4.1.3. RMN ¹ H do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador comercial (C/Ru) após 30 horas de reação.....	95
5.4.1.4. RMN ¹ H do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (3,2% m/m) após 30 horas de reação	96
5.4.1.5. Cromatografia gasosa	97
5.4.1.6. Cromatografia gasosa do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador comercial Ru/C (5%) após 30 horas de reação	99
5.4.1.7. Cromatografia gasosa da reação de oxidação seletiva do álcool benzílico utilizando os catalisadores micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (1,3; 2,3 e 3,2 % m/m) após 30 horas de reação.....	100
5.4.1.8. Determinação da taxa de conversão do álcool benzílico.....	102
5.4.1.9. Aspectos cinéticos da reação de oxidação do álcool benzílico	105
5.4.1.10. Análise de vários ciclos catalíticos: Reuso do catalisador micro-nanoestruturado	110

Sumário

5.4.1.11. Ensaio catalítico utilizando o carvão ativado (AC) com nanopartículas de rutênio preparadas por microemulsão	114
5.4.2. Ensaio catalítico da reação de hidrogenação do cinamaldeído	116
5.4.2.1. Cromatografia gasosa dos produtos finais da reação de hidrogenação do cinamaldeído	117
6. CONCLUSÕES	121
REFERÊNCIAS	125

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Uma introdução inicial é apresentada abordando os conceitos e as tendências atuais para a área da catálise heterogênea com o objetivo do desenvolvimento de catalisadores suportados que atuem com alta atividade na conversão dos reagentes e máxima seletividade aos produtos de interesse, possuindo ainda boa estabilidade química, térmica e mecânica frente aos processos catalíticos.

Neste século, um dos maiores desafios da indústria química consiste na realização e adequação dos processos à realidade da química verde, ou seja, os processos devem ser desenvolvidos ou mesmo reestruturados com o objetivo de reduzir os impactos ambientais e econômicos. Nesse contexto, a catálise do século XXI deve oferecer processos que ocorram com uma excelente economia atômica em condições suaves de reação e principalmente com a formação preferencial de produtos que levem a um ganho energético e ambiental. O conceito de catálise abordada nesta tese evidencia a importância e a necessidade do desenvolvimento de práticas de uma química “limpa”, com o desenvolvimento de processos químicos que busquem uma máxima eficiência e seletividade dos sistemas catalíticos, de modo que estes processos não apresentem rejeitos ou subprodutos.

Por definição, os catalisadores são substâncias que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução de um catalisador num sistema reacional proporciona um novo percurso energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação (E_a), com conseqüente aumento da velocidade da reação.

Geralmente os catalisadores são divididos em homogêneos e heterogêneos, com relação à fase em que se encontra o catalisador. Em reações catalíticas homogêneas, o catalisador está na mesma fase que os reagentes e os produtos, já em reações catalíticas heterogêneas o catalisador é normalmente um sólido, encontrando-se os reagentes e produtos numa fase diferente, sendo que a reação catalisada ocorre na interface, ou seja, na superfície do catalisador.

As demandas atuais exigem com que a indústria química busque o desenvolvimento de catalisadores capazes de executar processos catalíticos com condições mais brandas e com maior eficácia na conversão dos reagentes em produtos. O conceito da economia atômica ou molecular deve ser considerado nos

processos catalíticos e conseqüentemente no desenvolvimento de catalisadores específicos com alta seletividade como forma de diminuir ou até mesmo eliminar a formação de subprodutos nos processos.

A busca de catalisadores com características que atuem na interface entre a catálise homogênea e a heterogênea, e que apresentem propriedades como a facilidade de separação do meio reacional, reutilização, estabilidade, elevada eficiência de conversão e seletividade, impulsionaram as pesquisas na área da catálise envolvendo a nanotecnologia na preparação de catalisadores suportados para aplicações industriais.

Várias reações orgânicas de interesse industrial acontecem na presença de catalisadores metálicos. Dentre os metais classicamente empregados como catalisadores em reações orgânicas destacam-se os de transição com destaque para o Rh, Ru, Pt, Pd, Fe, Ni e Ti entre outros.

Nos últimos anos, a maioria das tentativas no campo da catálise heterogênea tem se concentrado no estudo e desenvolvimento de nanopartículas (NPs) catalíticas, pois as partículas de dimensões nanométricas apresentam redução de tamanho que implica num aumento de números de átomos metálicos expostos, e como consequência apresenta um aumento dos sítios catalíticos disponíveis para que a reação ocorra. Entre os métodos mais utilizados na preparação de nanocatalisadores metálicos, destacam-se as metodologias da impregnação de um precursor metálico seguida de redução química, os métodos coloidais e as microemulsões.

Uma tendência na área de catálise é a heterogeneização de catalisadores homogêneos, como forma de contornar a problemática etapa da separação do meio reacional de modo a reciclar e reutilizar os catalisadores, que em sua grande maioria são constituídos de metais nobres de alto custo.

Na área da catálise heterogênea é bem estabelecido que os materiais que servem como suporte para a ancoragem das partículas catalisadoras devem possuir elevada área superficial, apresentar boa condutividade térmica, resistência ao processo catalítico, ser inerte, possuir porosidade adequada e ser um material que possa ser facilmente manuseado, e quando utilizados em reatores tubulares deve apresentar elevada percolação a líquidos e gases. Os suportes catalíticos mais utilizados pela indústria são predominantemente baseados em carbonos, zeólitas, alumina e sílica.

Neste contexto, os materiais alótropos do carbono se apresentam com grande aplicabilidade, principalmente os grafitizados como, por exemplo, os nanotubos de carbono (CNTs) que se apresentam como suportes catalíticos diferenciados, em função das suas excepcionais propriedades físico - químicas, com destaque para sua elevada área superficial, porosidade controlada, inércia química, resistência mecânica e à sinterização, além das eletrônicas, tornando-os excelentes materiais para uso como suportes na ancoragem de NPs metálicas.

Os CNTs possuem uma morfologia que produz uma grande superfície externa e extremidades susceptíveis à adsorção reativa, apresenta cavidade interna para o confinamento de moléculas, uma vez que a curvatura estrutural facilita os processos de adsorção, confinamento e dispersão com várias espécies de partículas metálicas. Seu tamanho, geometria oca e natureza mesoporosa, resultam em uma baixa resistência de transferência de massa interna, em relação aos usuais carvões ativados.

Para uma efetiva ancoragem de NPs metálicas sobre a superfície dos CNTs depende da natureza do metal, estrutura eletrônica e do tamanho das partículas; bem como da estrutura dos CNTs, como grau de grafitização, curvatura e do diâmetro dos tubos, assim como a presença de defeitos estruturais superficiais afetam fortemente as interações entre as NPs e os CNTs. A presença de defeitos na estrutura grafitizada, agem como pontos preferenciais na funcionalização covalente. Em áreas onde há curvatura (como na superfície externa dos CNTs), a tensão de tração e a força da hibridização entre os orbitais " p " do carbono e os orbitais " d " do metal, facilita a interação eletrônica do suporte com o metal, aumentando a barreira energética para uma possível difusão superficial e coalescência das NPs sobre os CNTs. Isso deve diminuir o tamanho dos *clusters* e aumentar a estabilidade das NPs suportadas sobre os CNTs.

Outra característica inerente dos CNTs é a sua alta condutividade térmica, o que permite uma rápida homogeneização da temperatura em toda a estrutura do suporte, evitando a sinterização do catalisador quando se utilizam altas temperaturas.

Muitos dos resultados baseados em análises estruturais também sugerem que os CNTs têm interações eletrônicas de transferência de carga e efeitos de estabilização e dispersão com um número grande de NPs metálicas, resultando em possíveis alterações da energia de ativação e cinética dos processos catalíticos.

A utilização dos CNTs como suporte diferenciado para catalisadores têm sido amplamente utilizado em várias reações catalíticas, com destaques para as hidrogenações e oxidações de substratos orgânicos.

Apesar de diversos estudos publicados que investigam o comportamento catalítico de CNTs como suportes, ainda existem dificuldades para o uso efetivo desses materiais em processos de grande escala. No entanto, uma vez que os CNTs são encontrados geralmente na forma de pó, estes possuem algumas desvantagens quanto à sua aplicação comercial ou industrial. Partículas nanométricas como é o caso dos CNTs, apresentam grandes dificuldades quando usados em reatores de leito fixo, além de ser muito difícil de serem recuperados quando usados em reatores de fase líquida ou lama. Uma das principais dificuldades é o comprometimento do fluxo que os CNTs podem causar quando estão empacotados em colunas, havendo ainda dificuldades relacionadas à separação dos CNTs dos produtos da reação, já que até agora nenhuma tecnologia eficiente e de baixo custo pode ser aplicada para a filtração e a separação de grandes quantidades de CNTs em suspensão quando bem dispersos. Outro aspecto que também dificulta a aplicação em grande escala dos CNTs está relacionado com a metodologia da incorporação de NPs metálicas sobre a superfície dos CNTs. Uma maneira de realizar a incorporação de metais é por meio da dispersão dos CNTs em soluções. No entanto, a dispersão pode exigir o uso de grandes quantidades de solventes e a aplicação de energia mecânica para evitar que eles acabem se aglomerando, reduzindo assim, o número de CNTs disponíveis para a adsorção das NPs. Além disso, existe um risco inerente à saúde humana quando os CNTs estão soltos na forma de pó, pois podem ser facilmente aspirados.

Uma alternativa para superar essas dificuldades e criar novas perspectivas para a utilização eficaz dos CNTs em processos catalíticos industriais é o uso de materiais de maiores dimensões capazes de sustentar adequadamente os CNTs.

Os CNTs suportados em materiais numa escala micrométrica (como por exemplo, os carvões ativados) abrem uma interessante alternativa que tem sido pouco investigada. Materiais micrométricos com superfície nanoestruturada podem ser facilmente filtrados e, dependendo do seu tamanho, permite o uso em reatores tubulares onde o fluxo de reagentes pode ser mantido sem grande dificuldade, pois não são aglomerados ou compactos como no caso dos nanomateriais. A obtenção de materiais micro-nanoestruturados de carbono é particularmente interessante

porque gera materiais onde os CNTs podem apresentar uma interação com o substrato de carbono, permitindo uma melhora em suas propriedades funcionais criando efeitos sinérgicos entre os materiais.

Sendo assim, esses materiais apresentam uma geometria superficial em três dimensões com escala micrométrica e propriedades superficiais de materiais nanoestruturados, o que os tornam atraentes para várias aplicações tecnológicas, em especial como suportes catalíticos.

Neste trabalho, nós mostramos a obtenção de um material micro-nanoestruturado de carvão ativado a partir de casca de coco, cuja superfície é recoberta com CNTs que se mostrou um excelente suporte para aplicações catalíticas. Sobre a superfície deste material compósito micro-nanoestruturado foram ancoradas nanopartículas de rutênio preparadas pela metodologia da microemulsão, que constituiu um catalisador muito eficiente na conversão em reações de oxidação do álcool benzílico e na hidrogenação do cinamaldeído.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O objetivo geral da tese consistiu na preparação e aplicação de um compósito micro-nanoestruturado como suporte para ancoragem de nanopartículas de rutênio, e o estudo das propriedades catalíticas destes novos materiais em reações de interesse da química orgânica.

2.2. Objetivos específicos

Para tanto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparação do compósito micro-nanoestruturado constituído de nanotubos de carbono crescidos sobre carvão ativado pela metodologia da deposição de vapores químicos (CVD);
- Síntese de nanopartículas de rutênio pela metodologia da microemulsão em fase reversa;
- Incorporação das nanopartículas sobre o compósito micro-nanoestruturado pela metodologia da impregnação, com vários carregamentos de rutênio;
- Caracterização morfológica e estrutural do compósito micro-nanoestruturado e das nanopartículas de rutênio através de técnicas de caracterização por espectroscopia Raman, difração de raios-X, microscopias eletrônicas de varredura e de força atômica, espectrometria de absorção atômica em chama e na região do infravermelho e por análises térmicas;

- Aplicação catalítica dos compósitos micro-nanoestruturados funcionalizados com nanopartículas de rutênio nas reações de oxidação do álcool benzílico e hidrogenação do cinamaldeído;
- Caracterização dos produtos finais das reações de oxidação do álcool benzílico e da hidrogenação do cinamaldeído;

Capítulo 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desta tese consiste em dar destaque aos estudos realizados até o presente momento na área da catálise heterogênea com foco nas propriedades diferenciadas do suporte catalítico baseado em nanotubos de carbono (CNTs). Serão destacadas as vantagens de se utilizar estes materiais nanométricos grafitizados que apresentam propriedades eletrônicas interessantes como suportes diferenciados para a ancoragem de nanopartículas (NPs) metálicas e suas aplicações em sistemas catalíticos de interesse da química orgânica sintética.

Num primeiro instante serão abordadas as características básicas da área da catálise, com foco na diferenciação entre os tipos de fases dos sistemas catalíticos, apontando as vantagens e desvantagens de cada um. O conceito de catálise abordado nesta tese é aproximado aos conceitos da química verde, ou seja, junto ao desenvolvimento de processos químicos que levem em consideração os impactos econômicos e ambientais, buscando uma máxima conversão dos reagentes e a máxima seletividade dos produtos nos sistemas catalíticos, de modo que estes processos não apresentem subprodutos.

Num segundo momento, será apresentada uma introdução aos estudos dos nanotubos de carbono, destacando suas principais propriedades, que fazem com que estes materiais estejam na vanguarda da nanotecnologia. Com ênfase nas tendências atuais da área de catálise que visam a heterogeneização de catalisadores metálicos de alto valor econômico, resultando em aplicações catalíticas com elevados valores de conversão e seletividade. Serão destacados também, alguns problemas inerentes à utilização dos nanotubos de carbono livres, na forma de pó, o que torna o processo dispendioso em processos catalíticos em que utilizam reatores em fluxo e de lama ou “slurry”.

Surge então, a idéia central deste trabalho, que é a utilização dos nanotubos de carbono na forma estruturada sobre substratos de maiores dimensões como é o caso dos carvões ativados, constituindo a formação de um material compósito micro-nanoestruturado de carbono. Os nanotubos de carbono crescidos sobre o carvão ativado constituem sítios preferenciais para a ancoragem de nanopartículas catalíticas metálicas que resultam em processos de transferência de carga entre as NPs e os CNTs. Para a preparação do compósito micro-nanoestruturado a base de

nanotubos de carbono escolheu-se como substrato o carvão ativado com granulometria da ordem micrométrica, que serviu de suporte para o crescimento de CNTs por meio da metodologia da deposição química de vapores (CVD). A revisão destaca ainda as vantagens desta nova configuração do suporte catalítico, associadas à utilização do material compósito micro-nanoestruturado como suporte catalítico e como agente estabilizante e dispersante das NPs metálicas. A revisão bibliográfica é então finalizada focando algumas metodologias de preparação de nanocatalisadores metálicos, tendo como destaque a técnica escolhida para o desenvolvimento deste trabalho que é a metodologia da microemulsão em fase reversa, por se tratar de uma interessante rota para produzir nanocatalisadores metálicos estabilizados por micelas. A presença da micelas envolvendo as nanopartículas suprime a tendência natural das NPs metálicas de se aglomerarem em maiores *clusters* resultando numa alteração da eficiência catalítica.

3.1. Aspectos gerais da catálise

Os avanços tecnológicos conquistados nas últimas décadas e inseridos na rotina da sociedade contemporânea, incluindo os biocombustíveis, os novos materiais e os medicamentos de última geração, requerem pelo menos em uma de suas etapas de produção a ação de um catalisador. Os catalisadores têm um papel decisivo na indústria, pois participam em grande parte da produção dos produtos e materiais (HAGEN, 2006).

A palavra catálise é originária do grego, com significado de colapso, refere-se à superação das barreiras associadas a uma reação química sem a presença de um catalisador (BERZELIUS, 1836 apud LINDSTROM & PETERSON, 2003).

O conceito mais atual descrito por OSTWALD (1895) remete que um catalisador pode ser definido como uma substância que altera a velocidade de uma reação química, por meio da diminuição da energia de ativação, sem ele mesmo ser modificado ou consumido no processo. As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação.

Assim, a utilização do catalisador reduz a energia requerida num processo catalítico, permitindo que muitas reações ocorram em condições mais brandas num

menor tempo de reação. Além disso, um catalisador pode alterar a seletividade de uma reação química, ou seja, obter um produto específico em relação a outros termodinamicamente possíveis, gerando uma reduzida quantidade de subprodutos em relação a um processo não catalítico.

As substâncias que geralmente são utilizadas como catalisadores em processos químicos são, em sua maioria, de natureza inorgânica e podem ser classificados em metais, óxidos, sulfetos e sólidos ácidos. Os metais, por ex., podem ser empregados na forma de partículas muito pequenas de dimensão nanométrica depositadas sobre a superfície de um óxido, ou de outro material sólido de elevada área superficial, como os carvões ativados (CIOLA, 1981).

Numa reação catalisada, a etapa lenta é substituída por duas ou mais etapas mais rápidas, aumentando desta forma a velocidade com que a reação atinge o equilíbrio termodinâmico. Durante a transformação, o catalisador não modifica as suas propriedades, sendo regenerado no final de cada ciclo catalítico, o que para aplicações industriais é altamente desejado. A sua função é de diminuir a energia de ativação (E_{at}) da reação oferecendo uma nova via reacional que evita a etapa lenta determinante da velocidade. O catalisador não afeta a energia livre de Gibbs da reação global (ΔG°), apenas torna mais suave o percurso dos reagentes até a formação dos produtos, ou seja, o seu efeito é puramente cinético (MOYA, 2000).

Dentre os fatores que influenciam a velocidade de uma reação catalítica, são destacados:

- temperatura e pressão;
- quantidade de catalisador;
- tempo de reação;
- desativação do catalisador;
- oxidação e/ou a redução do catalisador;

A seguir, na Figura 1 apresenta-se uma representação em termos da energia necessária para que uma dada reação ocorra em função do tempo, por meio de uma reação não catalisada e outra catalisada.

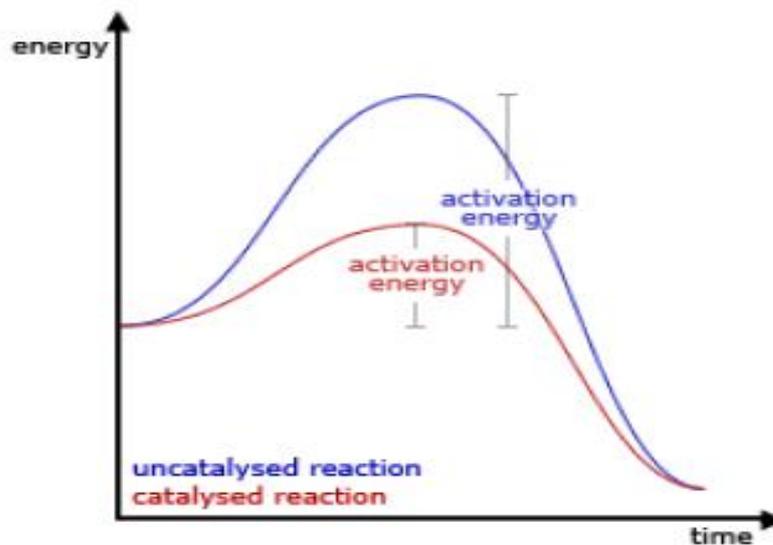


Figura 1. Diagrama de energia de uma reação catalisada e de outra não catalisada em função do tempo

Nas últimas décadas tem havido uma grande pressão por parte da comunidade internacional e até mesmo dos governos sobre possíveis ações das indústrias químicas, no sentido de exigir ações relacionadas ao aprimoramento e o desenvolvimento de processos com a finalidade de que esses se tornem cada vez menos agressivos ao meio ambiente (EISSEN, 2002).

Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias é a geração de grandes volumes de rejeitos, sejam eles gasosos, líquidos ou sólidos, na forma de subprodutos em vários processos químicos, levando a indústria a desenvolver processos de tratamento de rejeitos antes de serem descartados ao meio ambiente. Parte desses problemas poderiam ser minimizados por meio de algumas atitudes, entre as quais, destaca-se a utilização de processos catalíticos na conversão efetiva dos reagentes aos produtos de interesse.

As vantagens de se empregar um processo catalítico na indústria são diversas, a primeira razão é que, em muitas reações químicas termodinamicamente favoráveis, não é estabelecido o equilíbrio em tempo razoável na ausência de catalisadores; a reação pode ocorrer em tempos tão longos que sua realização industrial se torna inviável. Outra razão é que, mediante o emprego de catalisadores, as reações podem ocorrer em condições menos drásticas (menores pressão e temperatura) viabilizando o custo industrial.

Entretanto, a maior vantagem do emprego de catalisadores está relacionada com a economia atômica ou economia molecular, pois ela diminui ou até mesmo elimina a formação de produtos indesejados. O conceito de economia atômica ou molecular que caracteriza a eficiência da utilização dos átomos ou das moléculas foi descrito pela primeira vez por TROST (1991). Entende-se como economia atômica ou molecular a razão entre as massas moleculares dos produtos de interesse pela soma total das massas moleculares de todos os produtos secundários formados na reação catalítica, ou seja, pela formação seletiva de um único produto sem a formação de subprodutos ou rejeitos durante o processo.

O parâmetro economia atômica é muito útil para a avaliação das quantidades de rejeitos ou subprodutos gerados em rotas sintéticas, uma vez que em um processo industrial a quantidade de subprodutos gerados pesa nos custos de produção gerando, também, problemas ambientais com os rejeitos.

As vantagens de utilização de processos catalíticos em síntese química são diversas:

- tornam viáveis reações termodinamicamente favoráveis, mas onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável;
- envolvem menor dispêndio de energia (menores pressões e temperaturas) na obtenção dos produtos desejados;
- permitem maior seletividade nos produtos obtidos;
- produzem menor quantidade de subprodutos;
- traduzem-se numa maior economia atômica ou molecular;

Dependendo do segmento industrial têm-se diferentes quantidades de subprodutos gerados dentro dos processos industriais. Na Tabela 1 é apresentada uma relação entre as quantidades de um produto obtido e os resíduos gerados, de acordo com o segmento industrial no qual se enquadra o produto (SHELDON, 1992; 1994 apud SANSEVERINO, 1999). É entendido que os produtos químicos (produzidos por indústrias de corantes, agroquímica, cosméticos, aromas, fragrâncias e aditivos alimentícios), por causa da elevada complexidade estrutural presente nesses produtos, apresentam um maior número de etapas sintéticas e, conseqüentemente, uma maior quantidade de resíduos ou subprodutos são gerados.

Tabela 1. Relação entre a quantidade de produto obtido pela quantidade de subproduto gerados (em massa) nos diferentes setores da indústria química

Segmento industrial	Toneladas obtidas de cada produto	Kg de subprodutos gerados / Kg de produtos obtidos
Química de base	de 10^4 a 10^6	<1 a 5
Química fina	de 10^2 a 10^4	5-50
Produtos farmacêuticos	de 10 a 10^3	25-100

O recurso da utilização de catalisadores tem contribuído para a melhoria da economia atômica em síntese química e está contribuindo efetivamente para a obtenção de produtos altamente seletivos.

A atividade ou rapidez - quantidade de produtos formados por unidade de tempo, em função da quantidade do catalisador, a seletividade - capacidade de formar um produto específico e a estabilidade - a quantidade de produtos obtidos na presença do catalisador até a sua desativação, são as propriedades mais importantes na avaliação de um catalisador. Uma das maneiras de representar a eficiência de um catalisador é por meio do número de rotações (*turnover number* - TON) que expressa o número total de moles do reagente consumidos durante o processo por mol de catalisador utilizado. A velocidade da ação catalítica pode ser expressa pela frequência de rotação (*turnover frequency* - TOF), que é definida pelo número de rotações dividido pelo tempo. Além de acelerar uma reação química, uma substância deve promover mais do que uma rotação (TON maior do que um) para ser considerada catalisadora. Fica claro que um catalisador eficiente apresentará tanto um alto valor de TON quanto de TOF.

Grande parte das reações que constituem a química sintética pode ser classificada em reações de oxidação ou desidrogenação e de redução ou hidrogenação. Na Figura 2 apresenta-se um modelo onde o substrato pode doar elétrons (oxidação) ou receber elétrons (redução) do catalisador.

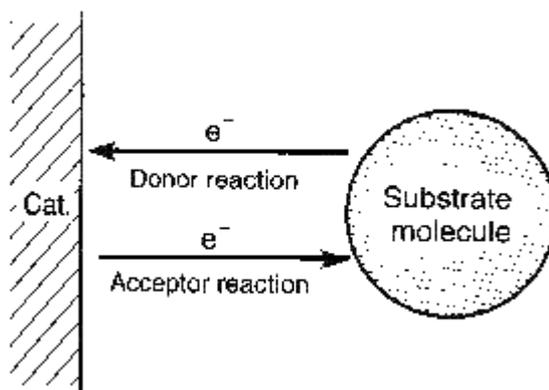


Figura 2. Transferência de elétrons entre o catalisador e o substrato

A oxidação de um substrato orgânico pode ser definida como a adição de oxigênio, a remoção de hidrogênio ou a remoção de elétrons deste composto (MIZUNO & MISONO, 1998).

Os alcoóis podem ser oxidados seletivamente a aldeídos e cetonas por quantidades pequenas de oxidantes inorgânicos, em particular o metal rutênio, tanto em escala laboratorial quanto industrial. A oxidação de alcoóis é fundamental em transformações orgânicas por causa dos produtos carbonílicos resultantes que são amplamente utilizados no preparo de medicamentos, agrotóxicos, fragrâncias e vários outros produtos e intermediários de reação da química fina (MORI, et al., 2009). Geralmente essas reações representam um dos mais importantes desafios para a química verde, pois os processos convencionais ainda exigem quantidades estequiométricas de metais oxidantes caros e/ou tóxicos, conseqüentemente, gerando quantidades apreciáveis de subprodutos. Diversos catalisadores foram relatados como materiais utilizados para promover a oxidação de alcoóis na presença do oxigênio molecular como oxidante final (YU, et al., 2009; YANG, et al., 2010). Esses processos ocorrem com elevada eficiência atômica e fornece água como o único subproduto, o que é especialmente relevante em termos ambientais.

Apresenta-se a Figura 3, um mecanismo para a reação de oxidação ou desidrogenação do álcool benzílico:

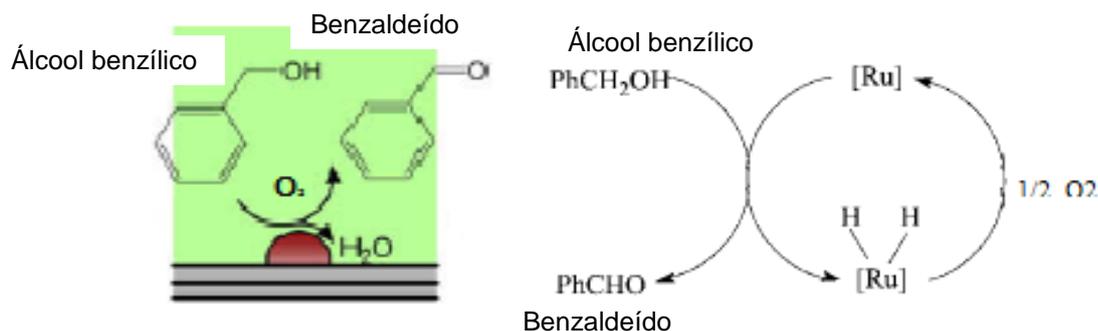


Figura 3. Esquemas gerais do mecanismo para a reação de oxidação do álcool benzílico à benzaldeído (YU, et al. 2009)

Devido ao constante interesse por tecnologias limpas, idealizando o emprego do oxigênio molecular como agente oxidante, pelo fato deste ser um oxidante atômicamente eficiente, barato, não tóxico, que gera como subproduto somente água, os estudos de processos que ativem espécies reativas de oxigênio são de grande interesse (TABOADA, et al.; 2009).

Diversos processos de hidrogenações catalíticas são também realizados em fase líquida, na presença de catalisadores sólidos. A dissolução e transferência do hidrogênio na fase líquida em direção à superfície do catalisador devem ser efetivas, sendo, em muitos casos, controladoras do processo (PHAM-HUU, et al., 2001).

Do ponto de vista termodinâmico, as hidrogenações são reações exotérmicas e apresentam elevados valores para a constante de equilíbrio, mesmo em temperaturas mais baixas. Geralmente, utilizam-se pressões elevadas, de modo a elevar a atividade catalítica, uma vez que a taxa de hidrogenação é proporcional à pressão parcial do hidrogênio (SOLOMONS, 1997).

Uma reação de grande interesse para indústria química é a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados que leva à produção de compostos com funções muito específicas, que são destinados a vários tipos de produtos industriais, além de representar uma classe de reações que por muitas vezes são usadas como uma excelente reação teste para catalisadores, auxiliando na compreensão de suas propriedades (LI, et al., 2008). Na Figura 4 é apresentado um esquema da hidrogenação ou redução do cinamaldeído que leva a vários produtos, dependendo da posição da hidrogenação na molécula do cinamaldeído.

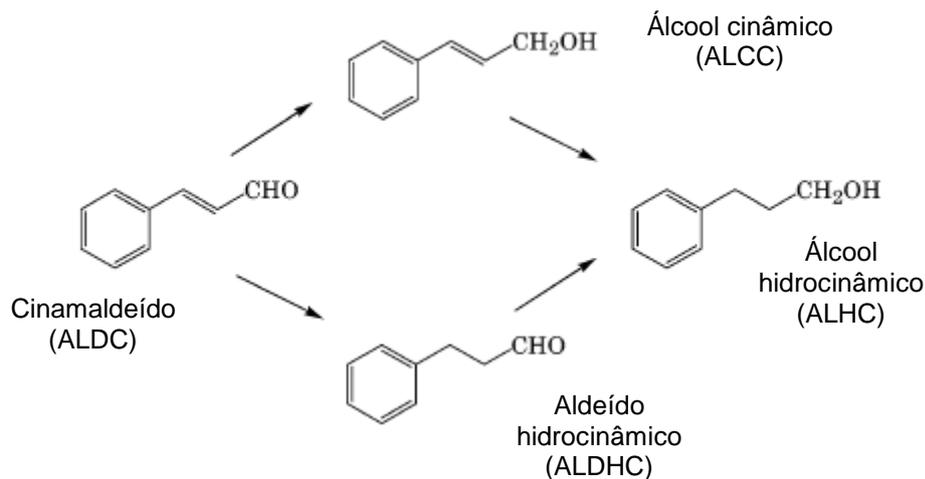


Figura 4. Esquema da hidrogenação do cinamaldeído (FUJITA, et al. 2004)

A hidrogenação direta de aldeídos a álcoois pela ação de catalisadores heterogêneos é a via alternativa mais econômica para a produção destes compostos. Para tanto, é preciso dispor de catalisadores ativos à baixa temperatura, tendo em vista que os produtos são relativamente instáveis e seletivos, de modo que se possa hidrogenar a função carbonila sem, contudo atingir o restante da molécula.

A principal dificuldade da hidrogenação do cinamaldeído está no fato de que nos aldeídos α,β -insaturados os efeitos eletrônicos devidos às duplas conjugadas modificam as reatividades das funções etilênica (C=C) e carbonila (C=O). Verifica-se que, sob condições de reação em que há uma maior seletividade na hidrogenação na posição da dupla ligação etilênica, levando a formação do aldeído hidrocínâmico e em outros momentos a carbonila é o ponto preferencial formando o álcool cinâmico, e quando as duas posições são favorecidas a formação do álcool hidrocínâmico ou 3-fenilpropanol é o produto majoritário (TEDDY et al., 2001; TOEBES, et al., 2003). Por isto torna-se necessário desenvolver sistemas catalíticos seletivos, quando se pretende produzir álcoois. Foi descrito por TOEBES (2003) que quando se utiliza CNTs com grupamentos oxidados e partículas de rutênio maiores de 10 nm a formação do álcool cinâmico é favorecida.

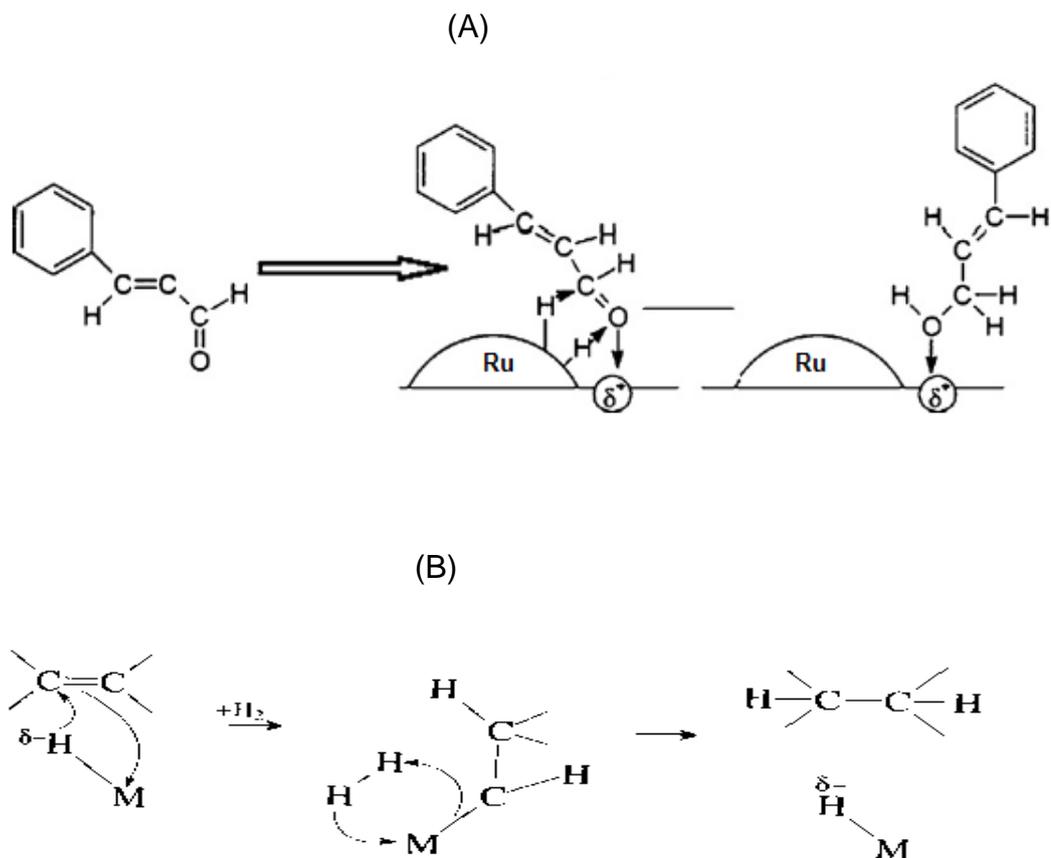


Figura 5. Mecanismos propostos para a hidrogenação do cinamaldeído por rutênio metálico quando a carbonila é alvo da hidrogenação (A) e quando a dupla ligação é a favorecida (B)

Deve ser mencionado que as reações catalíticas podem ser classificadas quanto a fase em que se encontram os reagentes e catalisadores, ou seja, em processos catalíticos homogêneos, os catalisadores encontram-se na mesma fase dos reagentes (por exemplo, como solutos em uma mistura líquida). Já nos processos heterogêneos o catalisador (geralmente, em fase sólida) e os reagentes (geralmente, em fase líquida ou gasosa) encontram-se em fases diferentes. No caso da catálise heterogênea, a reação catalítica ocorre na interface substrato-catalisador (WIDEGREN & FINKE, 2003). Também se deve entender que um catalisador está presente no meio reacional em quantidade sub-estequiométrica, geralmente, discreta (SMITH & NOTHEIZ, 1999).

A seguir, apresenta-se a Figura 6, que traz os diferentes tipos de catálise.

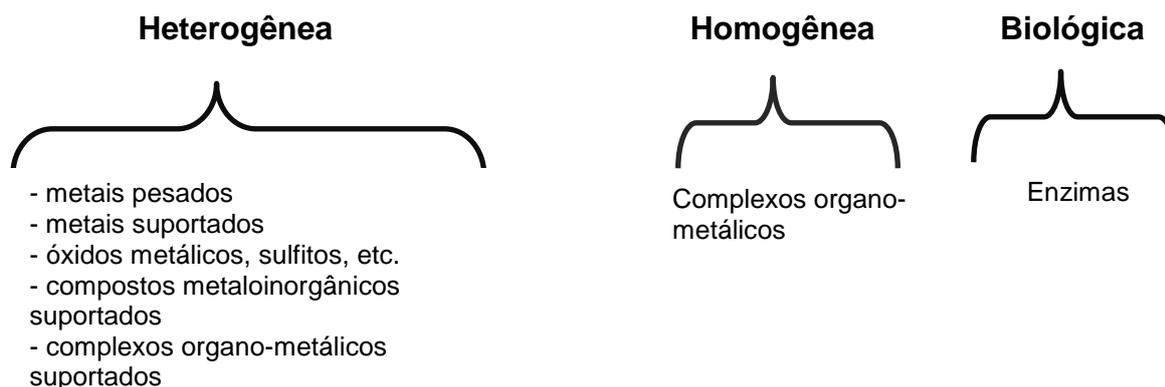


Figura 6. Tipos de reações catalíticas

Nas reações catalíticas heterogêneas, as moléculas reagentes são adsorvidas sobre a superfície do catalisador e são modificadas formando produtos adsorvidos, que em seguida são desorvidos da superfície do catalisador. A composição da superfície e a estrutura do catalisador determinam a atividade e a seletividade do catalisador. Diferentes modos de adsorção e rearranjos são possíveis na superfície do catalisador, podendo levar a reações paralelas e, conseqüentemente, formação de subprodutos, o que se torna indesejável no processo (AUGUSTINE, 1996). Desta forma, um catalisador pode apresentar elevada atividade, porém baixa seletividade. Além da atividade e da seletividade, a estabilidade é outra característica crucial em aplicações catalíticas industriais.

A catálise heterogênea se processa basicamente em quatro etapas distintas:

- 1) adsorção dos reagentes na superfície do catalisador;
- 2) ativação dos reagentes adsorvidos;
- 3) reação dos compostos ativados na interface do catalisador;
- 4) desorção dos produtos da reação da superfície do catalisador.

A velocidade de algumas destas etapas, como a adsorção dos reagentes, pode ser muito pequena em relação às outras, tornando-se a etapa limitante do processo. Assim, as equações de velocidade são normalmente muito influenciadas pelas características da adsorção dos reagentes na superfície do catalisador. Na Figura 7 apresenta-se um esquema das etapas envolvidas num processo catalítico heterogêneo.

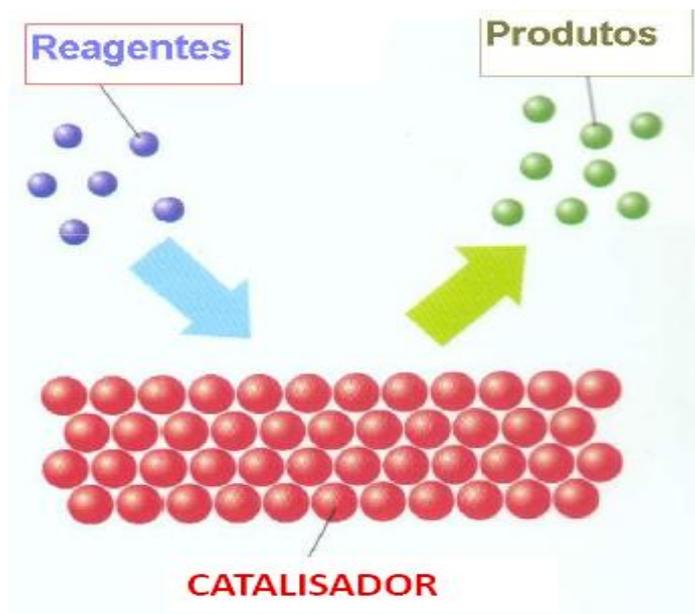


Figura 7. Esquema básico de um ciclo catalítico

Tanto a catálise homogênea quanto a heterogênea apresentam vantagens e desvantagens. Os processos homogêneos apresentam como vantagens a possibilidade de se trabalhar em condições mais suaves, serem mais ativos e seletivos. É possível, também, haver uma melhor compreensão do mecanismo de reação e das variáveis que regem o sistema homogêneo, sendo possível um melhor controle para a obtenção do produto de interesse. Além disso, em meio homogêneo, todos os centros ativos do catalisador estão disponíveis para os substratos, ou seja, o catalisador é aproveitado de maneira mais completa e a dispersão do calor, em reações altamente exotérmicas, ocorre mais facilmente. Os problemas de difusão também são mais fáceis de resolver em meio homogêneo sendo possível, assim, realizar o controle cinético sobre as reações. Por outro lado, os processos catalíticos heterogêneos apresentam como principal vantagem a fácil separação e recuperação do catalisador a partir do meio reacional, sendo este fator o mais atrativo para o setor industrial. A busca de catalisadores com características que atuem na interface entre a catálise homogênea e a catálise heterogênea, com propriedades como a facilidade de separação do meio reacional, reutilização e elevada eficiência e seletividade, impulsionou as pesquisas na área da catálise envolvendo a nanotecnologia na preparação de catalisadores (ASTRUC, 2008) A Tabela 2 apresenta-se uma comparação entre a catálise homogênea e a heterogênea:

Tabela 2. Comparação de algumas características da catalise homogênea e da heterogênea

Parâmetros	Catálise	
	Homogênea	Heterogênea
Condições de reação	Suaves	Fortes/Energéticas
Separação dos produtos	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Dispendiosa	Acessível
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Alta
Seletividade	Alta	Menor
Sensibilidade ao envenenamento	Baixa	Alta
Determinação do mecanismo	Frequente	Muito difícil
Problemas de difusão	Baixos	Consideráveis

Neste século, um dos maiores desafios da indústria química consiste na realização e da adequação dos seus processos à “*green chemistry*” ou química verde, ou seja, devem ser desenvolvidos ou mesmo reestruturados com o objetivo de reduzir os impactos ambientais e econômicos dos processos produtivos (COLLINS, 1995). Nesse contexto, a catálise do século XXI deve ser capaz de oferecer processos ambientalmente corretos, que ocorram com uma excelente economia atômica em condições suaves de reação e principalmente com a formação preferencial de produtos que levem a um ganho energético e ambiental (SAMORJAI & PARK, 2008).

Os metais de transição de dimensões nanométricas são catalisadores altamente eficientes, e são capazes de catalisar seletivamente diferentes reações orgânicas sob condições moderadas (WILDGOOSE et al., 2006).

As principais vantagens da utilização de NPs metálicas suportadas são:

- Fácil separação do catalisador da mistura reacional;
- Possibilidade de utilização em sistemas contínuos;
- Não existem limitações de solubilidade das NPs.

Tendo em mente que os nanocatalisadores em solução apresentam comportamento de catálise homogênea, a separação do meio reacional requer uso

de centrífugas o que torna o processo mais dispendioso, isso sem levar em consideração a tendência da aglomeração das NPs levando a uma perda na atividade catalítica. A tendência da heterogeneização de catalisadores homogêneos é uma via plausível de executar a ancoragem destas estruturas nanométricas em suportes sólidos, facilitando o processo de separação do meio reacional e evitando aglomeração e perda da atividade.

Apesar da variedade de métodos disponíveis, a preparação de catalisadores suportados deve ser simples e adaptável ao uso de um amplo leque de suportes, e de NPs. O método deve-se também ser reprodutível e permitir um controle da estabilização das NPs ao suporte catalítico. Os catalisadores metálicos suportados devem apresentar as seguintes propriedades:

- Oxidativamente estáveis;
- Robustos e resistentes à abrasão física;
- Reutilizáveis;
- Resistentes à lixiviação ou remoção da partícula metálica;
- Adequados a sistemas de “*batch*” e de fluxo contínuo;
- Adequados a uma grande variedade de solventes e condições.

Uma alternativa promissora consiste na utilização de materiais como suporte para a ancoragem de catalisadores metálicos. O material escolhido como suporte deve permitir a fina distribuição e estabilização de partículas muito pequenas dos catalisadores. Uma vez que a catálise é um efeito de superfície, o material de suporte deve apresentar a maior área superficial possível, garantindo o acesso a um grande número de sítios quimicamente ativos do catalisador. O carbono, em suas diferentes formas alotrópicas, tem sido muito utilizado como material de suporte para partículas metálicas visando à confecção de catalisadores heterogêneos. Estes apresentam algumas vantagens quando comparado com outros materiais já testados, com destaque para o seu tamanho e porosidade ajustáveis, estabilidade química, resistência à corrosão, baixo custo e resistência térmica. Os carvões ativados (AC) são os exemplos mais evidentes. O carvão ativado é um material poroso de carbono que contém essencialmente microporos em sua estrutura, é de origem natural e sua importância é devida às suas propriedades adsorptivas (REINOSO et al., 1998). Sua característica física mais significativa é a enorme área superficial interna, desenvolvida durante o processo de produção com a presença de

vários canais internos. Este produto possui uma estrutura porosa que proporciona uma área superficial interna que vai de 600 a 1200 m².g⁻¹. A área é produzida por oxidação que leva ao desenvolvimento de uma rede porosa que irá reter as substâncias a serem adsorvidas. Os carbonos ativados são encontrados principalmente em duas formas físicas: os pulverizados e os granulados. Os pulverizados possuem tamanho predominantemente menor que a malha 80 mesh (ASTM = 0,18 mm de abertura), e os granulados possuem as malhas predominantemente bem maiores. A Figura 8 destaca os aspectos físicos de um carvão granulado e de um pulverizado.



Figura 8. Carvão ativado granulado e pulverizado, respectivamente

Tabela 3. Classificação dos poros em relação ao tamanho

	Diâmetro médio	Função principal
Tipo de Poro		
Microporos	$\theta_m < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta_m < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos
Macroporos	$\theta_m > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas

A porosidade de materiais pode ser classificada segundo a IUPAC (*International of Pure and Applied Chemistry*) pela dimensão dos poros dos materiais que são apresentados na Tabela 3.

O carvão ativado tem a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando, portanto, um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos e gases. Muitas separações são obtidas pela habilidade de moléculas, contidas no fluido, aderirem sobre a superfície de um sólido - fenômeno conhecido como adsorção. As aplicações industriais do carvão ativado fundamentam-se nesta propriedade, para fase líquida ou gasosa.

Este tipo de carvão é obtido a partir da queima controlada com baixo teor de oxigênio de certas madeiras, a uma temperatura de 800 °C a 1000 °C.

As matérias-primas utilizadas para obtenção do carvão ativado são quase exclusivamente de origem vegetal e possuem alto poder de carbono, tais como: casca de coco; carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito); madeira de alta e baixa densidade (pinus, acácia etc); turfa; resíduos de petróleo; ossos de animais; resíduos agroindustriais; caroço de azeitona; casca de noz; caroço de pêsego, entre outros. As substâncias mais utilizadas como agente químico ativante são cloreto de zinco, sulfeto de potássio, tiocianato de potássio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de cálcio, ácido fosfórico e outros menos usados (BANSAL et al., 1988).



Figura 9. Diferenças entre um carvão comum e o ativado

Nas últimas décadas foram descobertas novas formas de carbono, incluindo os fulerenos - C₆₀ por KROTO et al., 1985 e os nanotubos de carbono - CNTs por IJIMA, 1991. Devido à sua elevada resistência mecânica, excelentes propriedades elétricas e térmicas, as potencialidades dos CNTs em várias áreas do conhecimento têm sido amplamente estudadas, incluindo a sua utilização como suporte de catalisadores heterogêneos para reações em fase líquida. Dependendo do número de camadas de grafeno, os nanotubos de carbono podem ser de paredes múltiplas (MWCNT), paredes duplas (DWCNT) ou de paredes simples (SWCNT). As aplicações destes materiais têm sido bastante exploradas, devido à facilidade de modificação das suas propriedades texturais durante a sua preparação pelas metodologias de crescimento e de funcionalização superficial.

3.2. Nanotubos de Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes e versáteis existentes na natureza, podendo constituir várias substâncias e materiais tanto de natureza inorgânica, quanto orgânica. A propriedade mais interessante do carbono é a possibilidade de formar várias formas alotrópicas com destaque para: grafite, diamante e o carbono amorfo.

Nas últimas décadas, um grande número de pesquisas envolvendo materiais na dimensão nanométrica tem sido realizado. O termo nanométrico é utilizado quando se trata de dimensões da ordem de um bilionésimo de metro, ou seja, quando falamos em materiais nanoestruturados, estamos nos referindo a materiais com dimensões extremamente pequenas constituídos por um número bastante reduzido de átomos. ASTRUC (2008) relata que a nanociência é uma nova ciência que descreve o estudo e o desenvolvimento de métodos de síntese e caracterização de materiais, bem como a compreensão do comportamento em escala nanométrica, buscando meios de controlar suas dimensões e propriedades.

Várias são as descobertas que incentivaram pesquisas relacionadas às nanoestruturas de carbono e a descoberta de uma nova forma alotrópica do carbono conhecida como fulereno (KROTO et al., 1985), que é formado predominantemente de espécies formadas por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjos

em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (*buckyballs*) que é apresentado na Figura 10 abaixo.

Outro fruto deste interesse pelo domínio das pequenas dimensões foi a obtenção dos nanotubos de carbono (CNTs) observados pela primeira vez pelo microscopista japonês IJIMA em 1991, que durante estudos da superfície de eletrodos de grafite utilizados na síntese de fulerenos, identificou os CNTs.

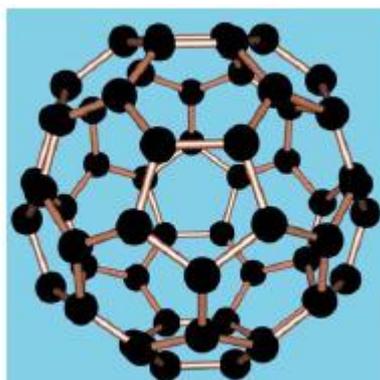


Figura 10. Representação esquemática de um fulereno (C_{60}).

Os CNTs são constituídos por uma estrutura tubular com diâmetro da ordem de nanômetros, que se tornaram os nanomateriais mais promissores do ponto de vista tecnológico, ou seja, nanomateriais que abrem muitas perspectivas para o desenvolvimento de uma série de dispositivos e materiais.

A sua origem como uma das formas alotrópicas do carbono são igualmente formadas por arranjos de ligações covalentes entre átomos de carbono. Entretanto, cada forma alotrópica apresenta propriedades distintas, o que pode ser explicado pelas diferentes estruturas desses materiais. O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, podendo se hibridizar em três formas diferentes: sp (a), sp^2 (b) e sp^3 (c), respectivamente apresentadas na Figura 11 adiante. A hibridização sp^3 tem os quatro elétrons de valência igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos sp^3 , resultando em ligações do tipo σ , com ângulo de $109^{\circ}28'$, formando um tetraedro regular.

Na sp^2 , três elétrons encontram-se distribuídos em três orbitais híbridos sp^2 , responsáveis pela realização de ligações σ . O quarto elétron se encontra em um orbital p puro hibridizado sendo capaz de formar ligações π com outro orbital p. A configuração estrutural apresentada neste caso é trigonal plana, com ângulo de 120°

sendo esta hibridização presente entre os átomos de carbono nos CNTs e fulerenos. Já na sp , dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligação σ) e os outros dois foram duas ligações do tipo π . A configuração estrutural para a hibridização sp é linear (180°).

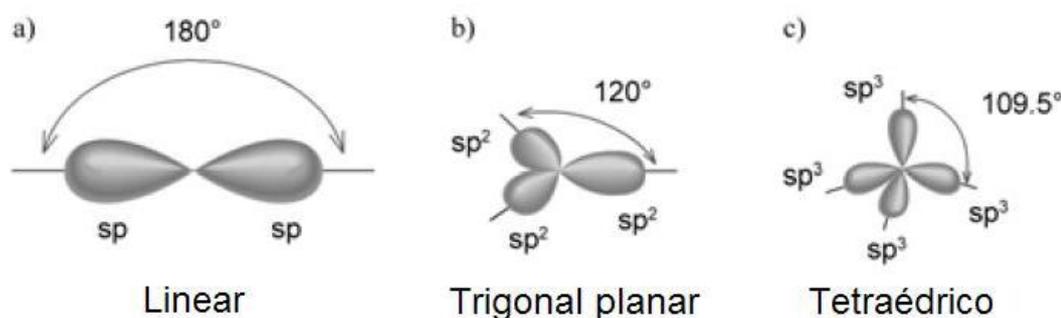


Figura 11. Representação das diferentes hibridizações possíveis do elemento carbono: a) sp , b) sp^2 , c) sp^3 , respectivamente

Algumas das formas alotrópicas do carbono são apresentadas na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4. Principais alotropos do carbono e suas propriedades

Dimensão	0D	1D	2D	3D
Alótropo	C_{60}	CNT	Grafite/Grafeno	Diamante
Hibridização	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Densidade (g/cm^3)	1,72	1,2-2,0	2,26	3,52
Comprimento da ligação (Å)	1,40 (C=C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C)	1,54 (C-C)
Propriedades Eletrônicas	Semicondutor $E_{gap} = 1,9 \text{ eV}$	Metal ou semicondutor E_{gap} - variável	Semi-metal	Isolante $E_{gap} = 5,47 \text{ eV}$

Os CNTs são formados por arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros. Usualmente têm uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento acima de vários centímetros (DAY & MAU, 2001). Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNTs que podem apresentar alta perfeição: os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs),

que podem ser considerados como uma única folha ou lamela de grafite que recebeu o nome de grafeno, enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTS) que compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (DRESSELHAUS, et al., 1996). Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar da grafite que é cerca de 0,34 nm. Na Figura 12 apresentam-se as estruturas de uma folha de grafeno e nanotubos de parede simples e múltiplas, respectivamente.

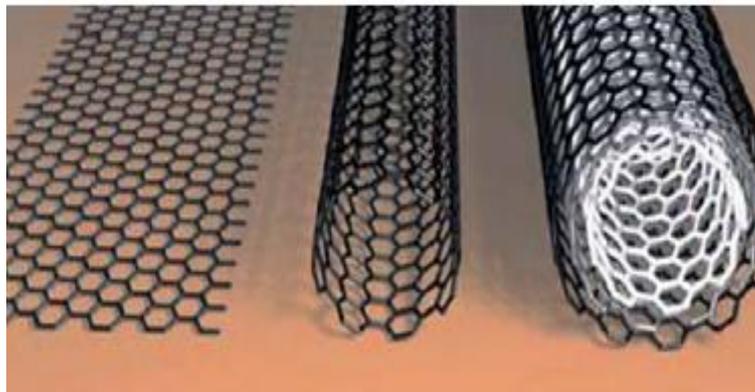


Figura 12. Representação de uma folha de grafeno, SWCNT e MWCNT, respectivamente (GRAHAN, et al. 2005)

Para que ocorra a formação de nanoestruturas fechadas de carbono deve haver uma força motriz que tem sido atribuída à instabilidade da grafite em dimensões nanométricas, provocada pela alta energia das ligações pendentes (*dangling bonds*) gerando instabilidade e acarretando o fechamento das folhas de grafeno.

A maioria das propriedades dos CNTs depende do seu diâmetro e ângulo quiral, também chamado ângulo de helicidade (θ). Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada (n,m); (HAMADA, 1992).

Um SWCNT pode ser construído a partir de uma folha de grafeno enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor **C** chamado *quiral*, que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante dois números inteiros (n,m) que faz referência as direções x e y na

folha do grafeno e pelos vetores unitários da rede hexagonal do grafeno $\hat{\mathbf{a}}_1$ e $\hat{\mathbf{a}}_2$ ($\mathbf{C} = n\hat{\mathbf{a}}_1 + m\hat{\mathbf{a}}_2$) como mostrado na Figura 13 abaixo:

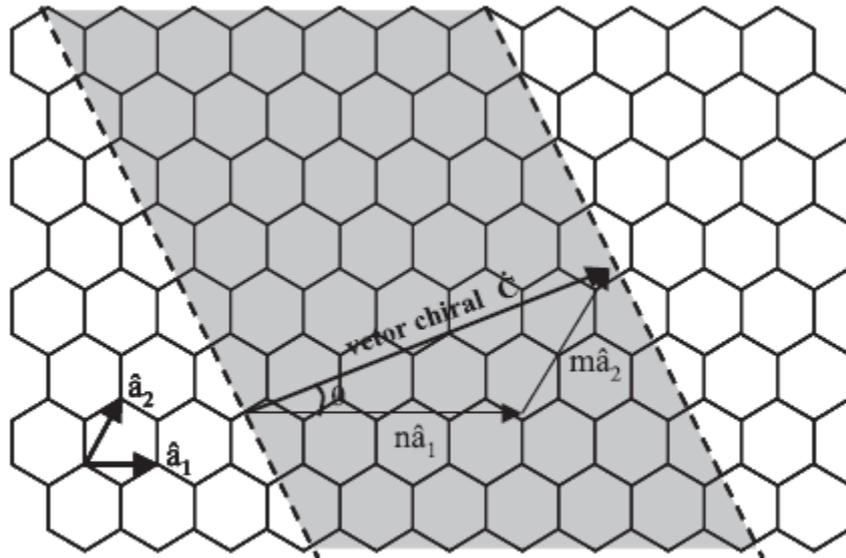


Figura 13. Diagrama da formação de CNTs a partir do enrolamento de uma folha de grafeno

Assim, um SWCNT é identificado pelo seu diâmetro e seu ângulo quiral (Figura 13). O vetor quiral, a circunferência do cilindro, é definido a partir de número inteiros (n,m) e os vetores $\hat{\mathbf{a}}_1$, $\hat{\mathbf{a}}_2$ situados no reticulado tipo colméia ou na folha de grafeno. Os vetores $\hat{\mathbf{a}}_1$ e $\hat{\mathbf{a}}_2$ estão em coordenadas cartesianas. O ângulo do vetor quiral (θ) é definido entre a direção do vetor quiral \mathbf{C} , direção de enrolamento da folha de grafeno.

Diferentes tipos de tubos podem ser obtidos e apresentados na Figura 14. Observa-se ainda que tubos “*armchair*” possuem sempre vetores $(n=m)$, enquanto os nanotubos “*zigzag*” ($m=0$). Todos os outros nanotubos são chamados de “*quirais*” (n,m) com $n \neq m$ e $m \neq 0$ (SCHNORR & SWAGER, 2011) .

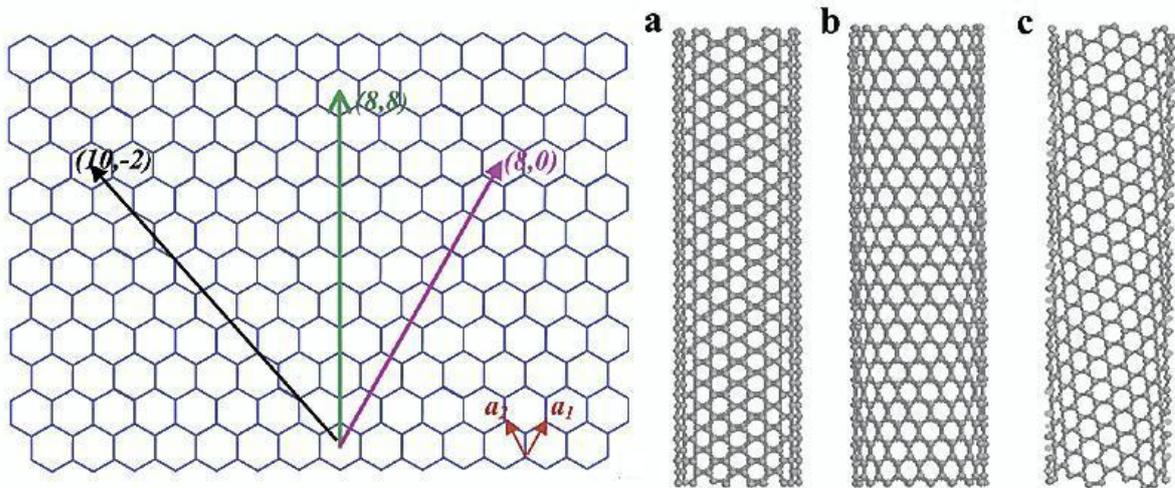


Figura 14. Tipos de tubos: (a) *armchair* (8,8), (b) *zigzag* (8,0) e (c) *quiral* (10,2), respectivamente (SCHNORR & SWAGER, 2011)

A diversidade de combinações de configuração (n,m,θ) , realmente é encontrada na prática e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em MWCNTs, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, podendo ser *armchair*, *zigzag* ou *quiral*.

As propriedades dos CNTs são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente, as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a folha de grafeno foi enrolada, influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas.

As várias simetrias e estruturas que podem ser obtidas para os SWCNTs podem gerar propriedades eletrônicas unidimensionais do tipo metálicas ou semicondutoras. Tubos com elevada densidade eletrônica no *band-gap*, ou seja, tipo metálicos satisfazem a condição $n-m = 3i$, um múltiplo de 3. Portanto, os SWCNTs com simetria *armchair* ou que sejam múltiplos de 3 têm uma condutividade do tipo metálica ou apresentam um *band-gap* tão pequeno que se comportam como materiais quasi-metálicos. Todos os demais tubos apresentam caráter semicondutor intrínseco, cuja energia de *band-gap* é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo independente da sua quiralidade $(1/d)$.

Muitos tipos de SWCNTs podem estar presentes na constituição de um MWCNT ou nos feixes de SWCNTs, além da presença de interações eletrônicas entre os mesmos. Os SWCNTs são frequentemente encontrados na forma de feixes agrupados (Figura 16), e não na forma de tubos isolados. Devido à estrutura dos

nanotubos, ser semelhante a da grafite, eles interagem entre si por forças do tipo van der Waals, de maneira semelhante a existente entre as camadas de grafeno na grafite.

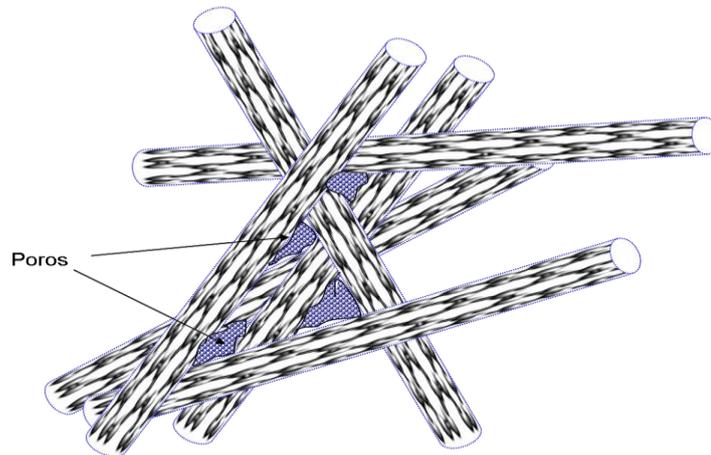


Figura 15. Ilustração mostrando nanotubos aglomerados de forma aleatória. A aglomeração pode gerar poros entres os tubos

Do ponto de vista eletrônico a condutividade eletrônica de um feixe depende da condutividade de cada um dos tubos e o caráter unidimensional costuma ser mantido. Os elétrons presentes nos feixes de CNTs apresentam condutividade tipo balística como ocorre em tubos individuais, pelo fato da condução elétrica se estender por grandes extensões, sem espalhamento.

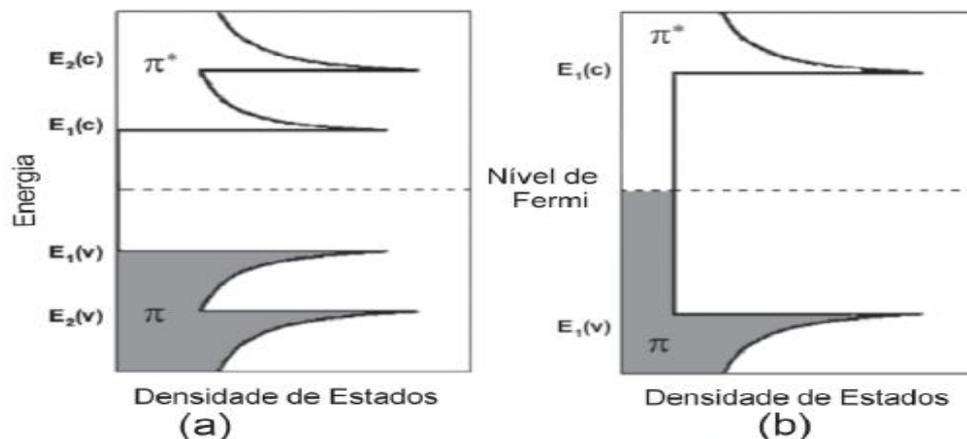


Figura 16. Densidade de estados eletrônicos para SWCNTs semicondutores (a) e metálicos (b) (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007)

Os tubos metálicos (b) apresentam uma densidade de estados ocupados até próximo ao nível de Fermi ($E = 0$) não existindo uma separação (*gap*) entre os níveis vazios e preenchidos, enquanto que nos semicondutores (a) a densidade de estados preenchidos (estados de valência π) estão localizados abaixo do nível de Fermi ($E = 0$) existindo um *gap* entre os estados preenchido da banda de valência e os estados vazios da banda de condução (estados de valência π^*).

No caso dos MWCNTs normalmente a maioria dos tubos observados apresentam diâmetros da ordem de 10 a 100 nm e um comprimento que também pode atingir centenas de microns e do ponto de vista eletrônico os MWCNTs têm um comportamento do tipo metálico, mas que se altera significativamente quando os planos de grafenos apresentam defeitos (falta de carbono nos hexágonos, presença de pentágonos, camadas de grafenos incompletas) ou algum tipo desorganização em sua estrutura.

Suas propriedades físico-químicas atraentes, entre as quais destacamos a elevada condutividade térmica, comportamento metálico ou semicondutor, leveza, elevada área superficial e alta resistência mecânica, fazem dos CNTs materiais com grande potencial de aplicação nas mais diversas áreas.

Além das propriedades eletrônicas e morfológicas, os CNTs podem sofrer transferência de carga com várias espécies químicas ou partículas (GAO & ZHAO, 2010; BANHART, 2009; VOGGU, et al., 2008; 2010; MORROW & STRIOLO, 2009). Esta propriedade associada com a morfologia do tubo permite o desenvolvimento de materiais compósitos baseados em nanomateriais ancorados à superfície dos CNTs, que acabam apresentando propriedades híbridas oriundas desta transferência de carga como, por exemplo, as NPs metálicas.

Abaixo se apresenta a Tabela 5 com algumas das propriedades e características dos CNTs.

Tabela 5. Propriedades e características dos CNTs

Propriedades	Características
Mecânicas	<ul style="list-style-type: none"> - Um dos materiais mais “duros” conhecidos (similar ao diamante) - Apresenta resistência mecânica altíssima - Capaz de suportar peso - Alta flexibilidade
Elétricas	<ul style="list-style-type: none"> - Transporta bem a corrente elétrica - Podem atuar com características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras

Térmicas

- Apresenta altíssima condutividade térmica na direção do eixo do tubo

Os CNTs podem ser incorporados sobre outros materiais por mistura ou crescimento constituindo um material compósito.

Os CNTs na formação de materiais compósitos podem atuar também como dissipadores de calor, pois são excelentes condutores de calor e são extremamente flexíveis capazes de suportar grandes pressões mecânicas, além de serem extremamente resistentes a ataques químicos. Os vários tipos de CNTs são materiais que vem sendo estudados para muitas aplicações tecnológicas. A Tabela 6 abaixo reúne várias dessas aplicações ou linhas de pesquisas que tratam do tema.

Tabela 6. Algumas aplicações dos CNTs

Aplicações	Áreas
Eletrodos	- Eletrodos transparentes - Eletrodos para baterias de íons lítio
Capacitores	- Capacitores baseados em CNTs puros - Capacitores CNT/Metal - Capacitores CNT/Polímeros
Componentes eletrônicos	- <i>Nanowires</i> - Contato em transistores orgânicos - Transistores de efeito de campo
Catálise	- Células à combustível - Catálise heterogênea - Imobilização de biomoléculas
Filtros e Membranas	- Transporte de pequenas moléculas através CNTs - Filtros baseados em CNTs
Sensores	- Sensores baseados em CNTs puros - Metal e óxidos metálicos - Polímeros - Biomoléculas
Mecânica	- alto reforço - <i>actuators</i> contendo CNTs

Fica evidente que em nanotecnologia, os CNTs aparecem como uma das nanoestruturas mais importantes para o desenvolvimento de compósitos porque pode ser efetivamente visualizada e combinada a uma série de espécies químicas.

Diferentemente de outros nanomateriais, os CNTs têm a particularidade de poder ser produzido de forma idêntica, com mesmo tamanho, com estrutura tanto na forma de pó quanto na forma nanoestrutura sobre vários substratos.

Para produzir CNTs existem muitas metodologias de crescimento. O crescimento de CNTs em reatores não é uma tarefa simples de ser monitorada, principalmente do ponto de vista químico.

A geometria do reator, gradientes de temperatura, tipo de atmosfera de crescimento, fluxo, dimensão dos catalisadores no momento do crescimento dos tubos, tempo são variáveis que determinam pureza, estrutura, comprimento e diâmetro dos CNTs.

Dentre os diversos métodos de preparação de CNTs é importante mencionar que é muito difícil produzir CNTs livres de outras formas de carbono, tais como *ônions*, carbono amorfo, fulerenos, nanopartículas de grafite, além dos catalisadores utilizados no crescimento que são de natureza metálica. Estas impurezas acabam tendo implicações importantes nas várias aplicações mencionadas anteriormente. O carbono amorfo particularmente é uma impureza que é encontrada também nas paredes dos CNTs, ou seja, reveste a superfície dos tubos. Portanto, trata-se de uma impureza que tem implicações importantes nos processos de adsorção de outras espécies químicas e nas propriedades eletrônicas dos CNTs associadas à condutividade. Outra impureza que também costuma alterar as propriedades dos CNTs são as partículas catalíticas usadas no crescimento que são de natureza metálica ou óxido podendo ser encontradas nas extremidades da ponta dos tubos revestidos ou não por carbono e no interior dos tubos dependendo do método de crescimento utilizado. Como estão ligadas aos carbonos dos CNTs as mesmas trocam carga com os CNTs e, portanto, afetam toda estrutura eletrônica, modificando as regiões situadas próximas as mesmas. A possibilidade de mudança de propriedades eletrônicas é tão significativa que, por exemplo, partículas de ouro ou platina podem converter tubos SWCNT semicondutores em metálicos (VOGGU, 2008).

Basicamente, o crescimento de nanotubos de carbono requer à existência de uma atmosfera de carbono elementar e a presença de superfícies catalíticas ou regiões que permitam agrupar os átomos de carbonos na forma de hexágonos e pentágonos.

Os métodos clássicos de preparação de CNTs são: métodos de descarga por arco elétrico e o da deposição química de vapores (CVD), porém existem outras metodologias de produção, inclusive técnicas contínuas (YING, et al.; 2011).

No caso do método do arco-elétrico (KRÄTSCHMER et al., 1996) uma atmosfera gasosa de gás hélio (He) contida no reator que consiste de dois eletrodos de grafite sendo que um deles é totalmente desintegrado para formar carbono elementar e partículas catalíticas. Se não são utilizados catalisadores o reator de arco-elétrico produz C_{60} e MWCNTs na região do arco que pulveriza o eletrodo de grafite. Por outro lado quando catalisadores são inseridos, SWCNTs são encontrados em várias regiões do reator. O rendimento, pureza, a distribuição de diâmetro dos tubos é controlada por vários parâmetros com destaque para o tipo de catalisador utilizado no crescimento, a pressão de gás no reator, e a temperatura do plasma.

Existem muitos tipos de catalisadores que podem ser utilizados no crescimento de SWCNTs nos reatores de arco com destaque para o Fe, Ni e Co, que geram tubos relativamente livres de defeitos estruturais. Um típico reator de arco-elétrico que trabalha em atmosfera gasosa é mostrado na Figura 17 onde é possível obter alguns gramas de CNTs com poucos minutos de operação.

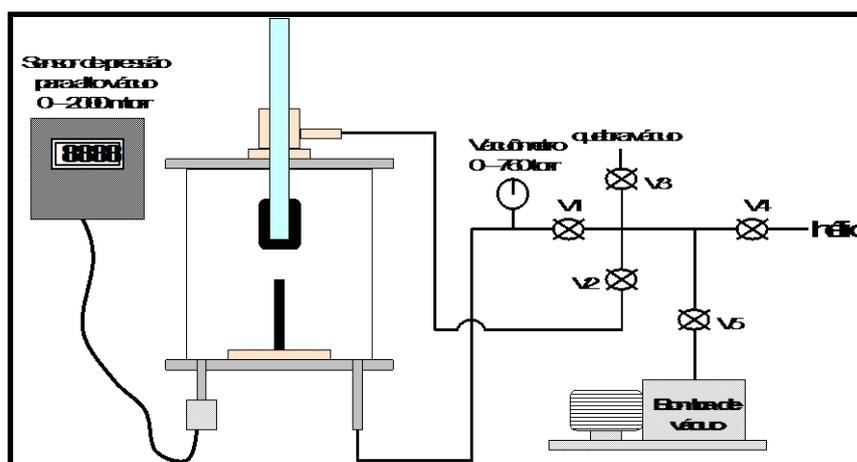


Figura 17. Reator de arco-elétrico para atmosferas gasosas (MONTORO, 2005)

A temperatura necessária para pulverização da barra de grafite em fonte elementar de carbono é superior a 2000°C . Nesta temperatura partículas catalíticas são fundidas, evaporam e se condensam na atmosfera de crescimento promovendo o crescimento dos SWCNT.

Outra rota importante de crescimento de CNTs (YACAMÁN et al., 1993) são baseadas em reatores que geram uma deposição de vapores químicos (CVD). Estes

reatores basicamente são compostos por fornos tubulares na qual uma fonte de carbono pode ser uma gama grande de gases ou vapores que contém carbono, como por exemplo, o gás metano, gás natural, CO, vapores de álcoois (metanol e etanol) são exemplos de precursores de carbono utilizados em reatores CVD. Nos reatores tipo CVD a temperatura onde se observa o crescimento de CNTs ocorre na faixa de 500 a 850 °C. No método CVD a temperatura, rampa de aquecimento, pressão, fluxo, tempo, geometria do forno são variáveis que precisam ser bem controlados devido à influência das mesmas sobre o crescimento dos tubos.

O método CVD permite o crescimento de CNTs sobre vários substratos, ou seja, materiais onde se depositam catalisadores e que são capazes de suportar a faixa de temperatura de crescimento. A possibilidade de crescer CNT com o método CVD é também de utilidade para a produção de materiais compósitos nanoestruturados, ou seja, com os métodos CVD é possível estabelecer geometrias, circuitos, caminhos contendo CNTs crescidos de forma organizada. Exemplos de substratos utilizados no crescimento de CNTs pela metodologia CVD são Si/SiO₂, carbonos, óxidos, sais, zeólitas, alumina, vários metais e filmes finos de metais e óxidos de metais de transição.

Do ponto de vista tecnológico o método CVD é grandemente promissor porque permite a produção de CNTs tanto na forma de pó quanto na forma estruturada sobre vários tipos de substrato. No método CVD a distribuição de diâmetro dos CNTs é fortemente dependente das dimensões e tipo de partículas catalíticas. Em termos de produção em maior escala a metodologia CVD é a mais importante para área de CNTs.

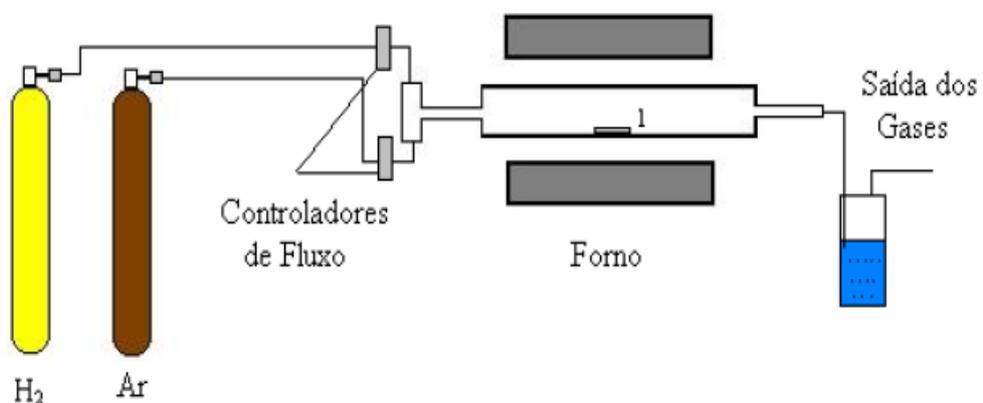


Figura 18. Esquema de um reator para crescimento de CNTs pela metodologia da deposição de vapores químicos (CVD)

Para que os tubos possam crescer é necessário que ocorra a nucleação dos CNTs, ou seja, o início da formação do tubo antes requer a formação de uma semi-esfera de fulereno ou de uma estrutura rica de ligações pendentes que irão receber carbono elementar promovendo assim o crescimento dos tubos.

No caso do crescimento de SWCNTs a nucleação somente ocorre se existir um catalisador, independente dos métodos como o arco-elétrico ou CVD. No método CVD também é necessário uma partícula catalítica para produzir os MWCNTs. A estrutura eletrônica e a geometria do catalisador têm influência na nucleação que promoverá a formação de SWCNTs ou MWCNTs dependendo do tamanho da partícula catalítica. SWCNTs são obtidos sempre com partículas catalíticas de menor tamanho do que aquelas que geram MWCNTs. Na Figura 19 pode ser visto alguns mecanismos de crescimento de CNTs.

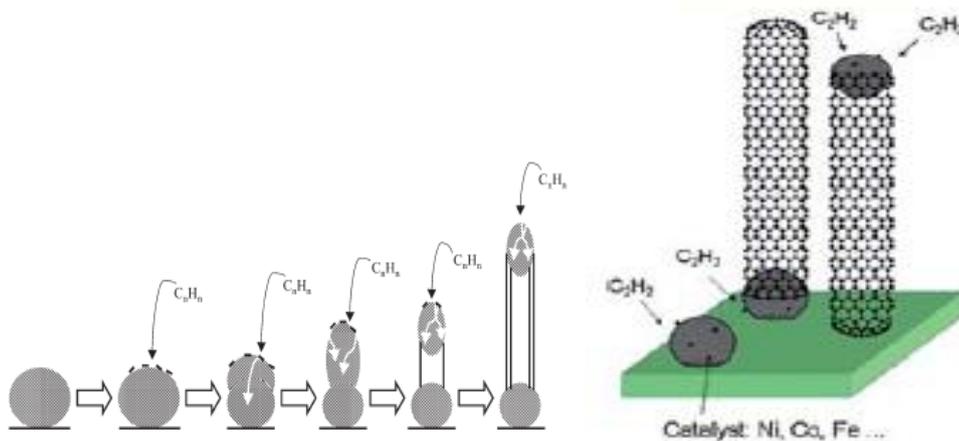


Figura 19. Esquema de mecanismos que ilustram o crescimento de nanotubos de carbono

Na Figura 19, apresenta-se que na superfície ativa do catalisador onde ocorre a nucleação dos tubos, parte cinza, ocorre a adsorção de moléculas do precursor de carbono e depois a decomposição da mesma, formando uma camada de carbono que deveria ser rica de ligações pendentes (AJAYAN, 1999).

Tubos podem crescer horizontalmente, ou seja, caminhando pela superfície, e costumam ser obtidos de partículas que tem maiores interações com o substrato. Já as partículas catalíticas que interagem menos com o substrato acabam sendo elevadas para a extremidade do tubo.

O número de paredes que irão se formar sobre a superfície catalítica ou de feixes de SWCNTs depende fortemente do tamanho da partícula, ou seja, controlando-se o tamanho do catalisador é possível para uma mesma atmosfera de crescimento obter *single*, *double* e *multi-wall*, cujo número de camadas aumenta com o tamanho da partícula. Após a nucleação cada tubo apresentará paredes que irão alongar-se até que a fonte de carbono se extingue.

No caso dos tubos MWCNTs e feixes de SWCNTs interações e várias faces estão presentes para promover o crescimento dos mesmos, como pode ser observado na Figura 20.

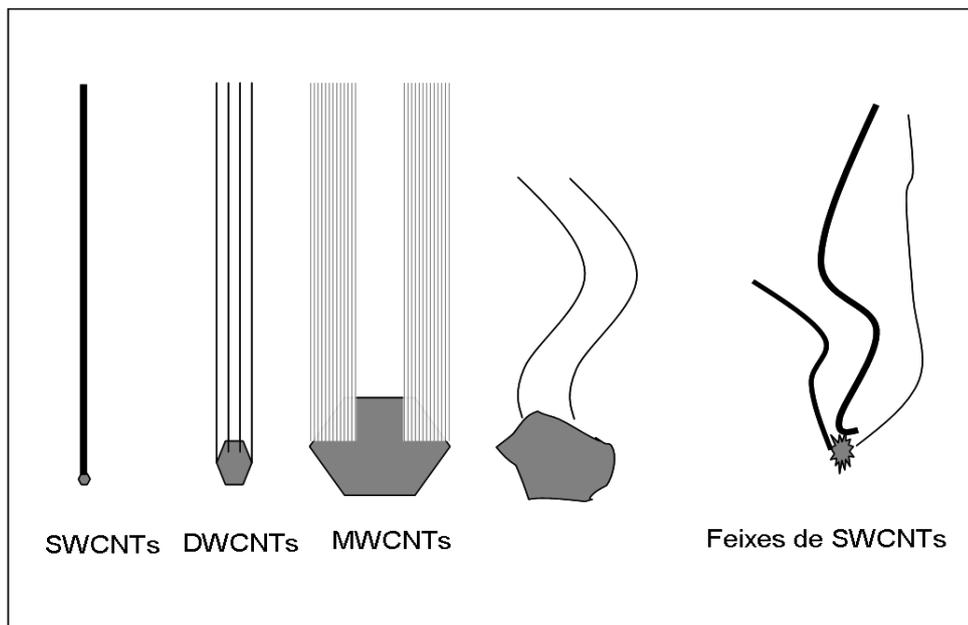


Figura 20. Ilustração da influência do tamanho e faces de catalisadores não encapsulados no crescimento de CNTs

Portanto, os catalisadores desempenham um papel muito importante no crescimento dos nanotubos de carbono: alongamento da sua estrutura, alinhamento, diâmetro, densidade de tubos obtidos, criação de defeitos.

3.3. Nanotubos de carbono em catálise

Atualmente os catalisadores na forma suportada são os mais utilizados industrialmente. A atividade desses catalisadores está relacionada à estabilidade térmica e química, assim como a facilidade de separação dos produtos da reação do catalisador e também pela possibilidade de regeneração do catalisador, questão esta imprescindível para aplicação industrial. Essas características são as principais vantagens dos catalisadores heterogêneos em relação aos demais, pois estas características baixam os custos para as indústrias.

Neste contexto, os nanotubos de carbono (CNTs) surgem como um suporte diferenciado para catálise heterogênea, devido às suas excepcionais propriedades físicas e químicas, por exemplo, elevada área superficial, porosidade controlada, inércia química, resistência a ácidos e bases fortes e à sinterização, tornando-os excelentes materiais para uso em catálise heterogênea (SERP et al., 2003; SERP & CASTILLEJOS, 2010; SCHNORR & SWAGER, 2011).

Os CNTs possuem uma morfologia que produz uma grande superfície externa e extremidades à adsorção reativa e cavidade interna para o confinamento de nanopartículas (NPs), uma vez que a curvatura facilita os processos de adsorção, confinamento e dispersão com várias espécies de partículas metálicas (SERP & CASTILLEJOS, 2010; WANG, et al., 2002; GRAHAN, et al. 2009; FRIEDRICH, ET al. 2011).

Seu tamanho, geometria oca e natureza mesoporosa (resultam em uma baixa resistência de transferência de massa interna) em relação aos usuais carvões ativados, podem tornar-se extremamente atraentes como suportes catalíticos.

As interações efetivas entre as NPs metálicas e CNTs dependerá tanto das propriedades das NPs quanto dos CNTs. A natureza do metal, da sua estrutura eletrônica e de tamanho das partículas, bem como da estrutura dos nanotubos, o grau de grafitação, da curvatura e diâmetro dos tubos (BANHART, 2009; ZHENG, et al., 2010; CHEN, et al., 2008; GAO & ZHAO, 2010; MORROW & STRIOLO, 2009; YOO, et al., 2008; CASTILLEJOS, et al., 2009; RANCE, 2010).

Os defeitos da superfície provocados durante o crescimento dos CNTs, ou posteriormente por meio do ataque de agentes oxidantes (LAURSEN & LINIC, 2006), juntamente com a grande curvatura dos CNTs afetam fortemente a interação

com as NPs metálicas, devido às tensões de tração e compressão formados em áreas de curvaturas.

Em áreas onde há curvatura (como na superfície externa dos CNTs), a tensão de tração a força da hibridização entre os orbitais "p" do carbono e os orbitais "d" do metal, facilitando a interação eletrônica do suporte com o metal, aumentando a barreira energética para uma possível difusão superficial das NPs. Isso deve diminuir o tamanho dos *clusters* e aumentar a estabilidade das NPs suportadas sobre os CNTs.

Também é esperado que as partículas metálicas quando suportadas não apresentem grande mobilidade e como consequência aglomeração podendo apresentar problemas de lixiviação após sucessivos ciclos catalíticos. A mobilidade de NPs metálicas sobre os suportes catalíticos resultam numa aglomeração levando a uma perda da atividade catalítica em condições experimentais, sob altas temperaturas e pressão, diminuindo a vida útil do catalisador.

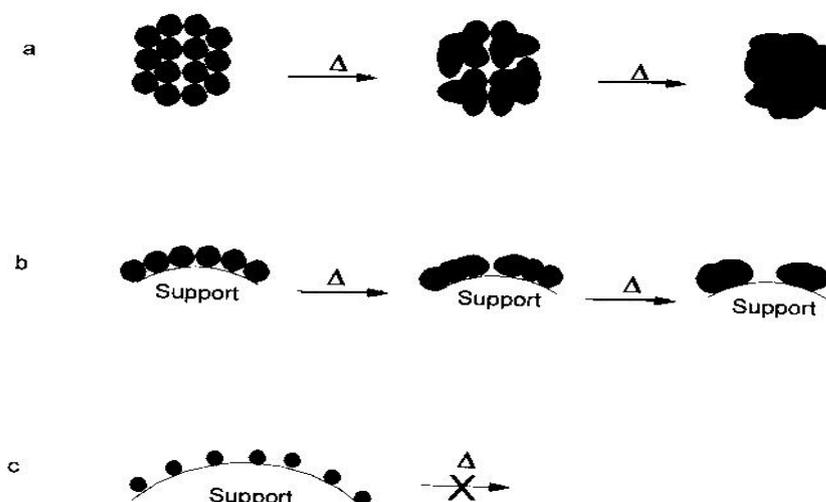


Figura 21. Efeito da quantidade de catalisador e do suporte nos processos de aglomeração: (a) catalisador não suportado, (b) alto carregamento do catalisador sobre o suporte e (c) baixo carregamento do catalisador sobre o suporte

Sabe-se que o coeficiente de difusão de NPs metálicas sobre CNTs são extremamente baixos, levando a uma baixa aglomeração, aumentando o tempo de vida das NPs quando comparados a outros suportes, como o grafite e o carbon black (MORROW & STRIOLO, 2007; 2008).

Outra característica inerente dos CNTs é a sua alta condutividade térmica, que permite uma rápida homogeneização da temperatura em toda a estrutura do suporte, evitando a sinterização do catalisador quando se utiliza alta temperatura nas reações.

Muitos dos resultados baseados em análises estruturais sugerem que os CNTs têm interações eletrônicas de transferência de carga e efeitos de dispersão com um número grande de partículas metálicas, especialmente aquelas de transição, tais como Pt, Ru e Pd, resultando em possíveis alterações da energia de ativação e cinética dos processos catalíticos (ZHOU, et al., 2009; SANGEETHA, et al., 2009; LI, et al., 2008; CORMA, et al., 2005; TANG, et al., 2009; TABOADA, et al., 2009; FUKAHORI, et al., 2010; ROSSI & MACHADO, 2009; GUILLÉN, et al., 2009; PHAM-HUU, et al., 2001; ZHANG, et al., 1998; CHUN, et al., 2008).

A principal vantagem de utilizar os CNTs como materiais suportes para catálise é devido ao fato de possuírem uma grande área superficial (grande razão comprimento-diâmetro), presença de mesoporos que facilita os processos de transferência de massa e uma boa condutividade elétrica, quando comparados aos usuais materiais de carbono convencionais, o que faz com que tenha um papel fundamental na sua aplicação como suporte catalítico devido a sua habilidade em interagir e dispersar partículas metálicas evitando aglomerações e consequentemente melhorando a eficiência das reações catalíticas.

Apesar das centenas de estudos publicados que investigam o comportamento catalítico de CNTs como suportes, ainda existem dificuldades para o uso efetivo desses materiais em processos de grande escala. Uma vez que os CNTs são encontrados geralmente na forma de pó, estes possuem algumas desvantagens quanto à sua aplicação comercial ou industrial. Partículas nanométricas não podem ser usadas em reatores de leito fixo, pois seria muito difícil de ser recuperada quando usado em reatores de fase líquida (ZHOU, et al., 2009; CHEN, et al., 2007). Uma das principais dificuldades é o comprometimento do fluxo que os nanotubos podem causar quando estão empacotados em colunas, havendo ainda dificuldades relacionadas à separação dos CNTs dos produtos da reação, já que até agora nenhuma tecnologia eficiente e de baixo custo possa ser aplicada para a filtração de grandes quantidades de CNTs. Outro aspecto que também dificulta a aplicação em grande escala de CNTs está relacionado com a metodologia da incorporação de NPs metálicas nos CNTs.

Uma maneira de realizar a incorporação de metais é por meio da dispersão dos CNTs em soluções. No entanto, a sua dispersão pode exigir o uso de grandes quantidades de solventes e a aplicação de energia mecânica para evitar que eles acabem se aglomerando, reduzindo assim, o número de CNTs disponíveis para a adsorção das NPs. Além disso, existe um risco para a saúde humana quando os CNTs estão soltos na forma de pó o que podem ser facilmente aspirados.

Uma alternativa para superar essas dificuldades e criar perspectivas para a utilização eficaz dos CNTs em processos catalíticos industriais é o uso de materiais micrométricos capazes de sustentar adequadamente os CNTs.

Os CNTs apoiados em materiais numa escala micrométrica (como por exemplo os carvões ativados) abre uma interessante alternativa que tem sido pouco investigada. Materiais micrométricos com superfície nanoestruturada podem ser facilmente filtrados e, dependendo do seu tamanho, permite o uso em reatores tubulares onde o fluxo de reagentes podem ser mantidos sem grande dificuldade, pois não são aglomerados ou compactos como no caso dos nanomateriais. Obtenção de materiais micro-nanoestruturados de carbono é particularmente interessante porque geram materiais onde os CNTs podem apresentar uma interação com o substrato de carbono, permitindo uma melhora em suas propriedades funcionais criando efeitos sinérgicos entre os materiais (CHEN, et al., 2007; TZENG, et al., 2006; GU, et al., 2010; SU, et al., 2005).

A fixação dos CNTs sobre o substrato de carvão ativado pode ser explicado pelo fato dos nanotubos de carbono crescerem por meio um mecanismo de “polvo” a partir de um único cristal de cobalto ou manganês e, assim, parte dos nanotubos podem penetrar profundamente na estrutura porosa do carvão levando a interações intensas entre os carbonos do compósito. Uma propagação de entrelaçadas formas de nanotubos, permitem uma rápida cobertura e recheio da superfície do carvão ativado, podendo inclusive ocorrer o crescimento no núcleo oco do carvão ativado. aumentando simultaneamente a resistência mecânica da estrutura global. Essa melhor resistência mecânica é enfatizada pela formação de inúmeras pontes micro-nanométricas ao longo da rede tortuosa dos nanotubos de carbono em relação ao substrato de carbono. Os CNTs depositados desempenham um papel de "cola", que entrelaçam na estrutura do substrato conferindo uma maior rigidez ao compósito final. Este método de síntese permite a geração de uma estrutura micro-nanoestrutura com total controle sobre a forma.

Sendo assim, esses materiais apresentam uma geometria superficial em três dimensões com escala micrométrica e propriedades superficiais de materiais nanoestruturado, o que os torna atraente para várias aplicações tecnológicas, como em suportes catalíticos (GU, et al., 2010), armazenamento de hidrogênio (LIU, et al., 1999) e supercapacitores (KO, et al., 2007). Neste trabalho, nós mostramos a obtenção de um material micro-nanoestruturado de carvão ativado a partir de casca de coco, cuja superfície é recoberta com CNTs que se mostrou um excelente material para aplicações catalíticas.

3.4. Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Os CNTs apresentam estrutura e propriedades notáveis, entretanto, um obstáculo a ser superado para que haja efetivas aplicações é contornar a sua agregação em feixes ou *bundles*, devido às fortes forças intermoleculares do tipo van der Waals que faz com que os CNTs se aglomerem (SUN, et al., 2006). Como resultado dessa aglomeração, os CNTs se mostram insolúveis em vários solventes, gerando muita dificuldade em serem aplicados em processos que necessitem que eles estejam dispersos como é o caso da área da catálise. A dispersão dos CNTs pode ser conseguida modificando / funcionalizando a superfície dos CNTs.

A funcionalização ou a modificação de nanotubos de carbono através de suas paredes, suas pontas ou extremidades ou por encapsulamento ou *filling* tem sido vista como uma forma de utilização potencial dos nanotubos de carbono na nanotecnologia.

A funcionalização dos CNTs é caracterizada por uma modificação superficial, e no caso dos CNTs externa e internamente que de forma geral podem ser agrupadas em duas categorias:

(a) funcionalização covalente onde se estabelece a formação de uma ligação química do tipo covalente (quimissorção) com certos grupamentos químicos, através de reações sobre a estrutura conjugada dos CNTs;

(b) por meio da adsorção física não-covalente (fisissorção) ou pelo enrolamento de várias moléculas sobre os tubos.

A funcionalização covalente dos CNTs permite que grupos modificadores possam ser ligados nas paredes externas dos tubos e em suas extremidades (KAROUSIS, et al., 2010; BANERJEE, et al., 2005; TESIS, et al., 2006). Certamente, a

técnica de funcionalização covalente mais utilizada consiste no tratamento com ácidos oxidantes como na mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico, ou ainda pelo ataque de fortes agentes oxidantes como KMnO_4 e H_2O_2 , o que provoca a abertura dos tubos criando grupos funcionais contendo oxigênio principalmente os grupamentos carboxílicos nas extremidades (planos de extremidade), além de gerar defeitos e alguns grupamentos oxidados no corpo dos tubos (planos basais) estabelecendo sítios potenciais para coordenar nanopartículas metálicas. O estabelecimento de uma ligação do tipo covalente na superfície dos tubos está associada com uma troca da hibridização de sp^2 para sp^3 para os carbonos dos planos grafíticos dos CNTs. Essa metodologia por meio do tratamento com ácidos é muito interessante, uma vez que proporciona também a purificação dos CNTs, eliminando partículas de catalisador e outras formas de carbono remanescentes do processo de síntese.

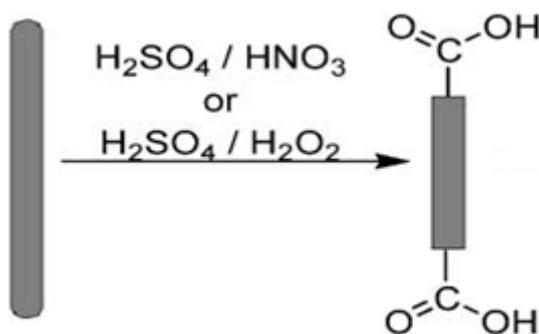


Figura 22. Rota de funcionalização covalente de CNTs por fortes agentes oxidantes

Esta rota relativamente simples de funcionalização é muito interessante, por que abre a possibilidade de substituir a função OH dos grupamentos carboxílicos por um cloro, por meio de tratamento com cloreto de tionila ou oxalila, que é um bom grupo abandonador sendo susceptível a sua troca por outros grupamentos, como por exemplo, aminas.

A Figura 23 mostra uma rota considerada altamente estável para incorporação de moléculas de $-\text{NH}_2$ em nanotubos de carbono através de reações com grupos carboxílicos.

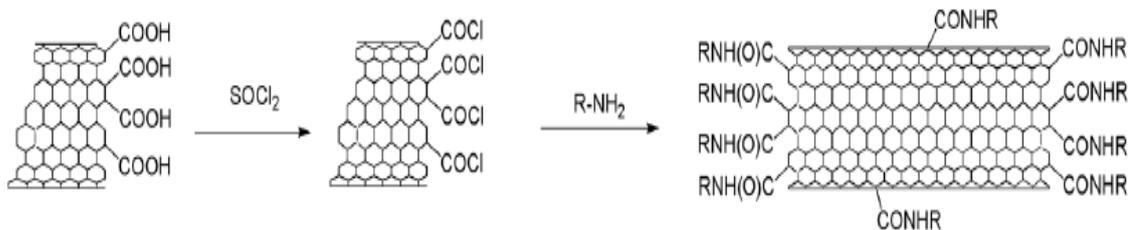


Figura 23. Rota química usada para substituir os grupamentos carboxílicos ligados covalentemente aos CNTs e subseqüentemente conversão em -NH₂ (VÁZQUEZ & PRATO, 2010)

Este tipo de interação através de grupos carboxílicos abre possibilidades muito interessantes para ancorar moléculas mais complexas como aminoácidos, DNA, enzimas ou mesmo fármacos com fins específicos. Outra rota comumente utilizada para funcionalizar covalentemente CNTs com modificadores é a eletroquímica. A técnica eletroquímica é poderosa para a deposição de metais de forma rápida e fácil, pois permite um controle de nucleação e de crescimento das nanopartículas metálicas. A Figura 24 mostra a funcionalização de CNTs pela redução eletroquímica de sais de aril diazônio (HOLZINGER, et al., 2001).

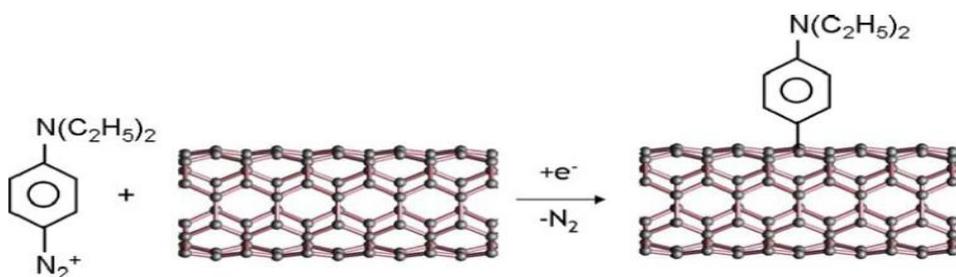


Figura 24. Eletrofuncionalização covalente utilizando sais de aril diazônio (BURGHARD, ET al. 2007)

Inúmeras rotas de funcionalizações pelo estabelecimento de uma ligação covalente são várias e um resumo é apresentado na Figura 25 abaixo.

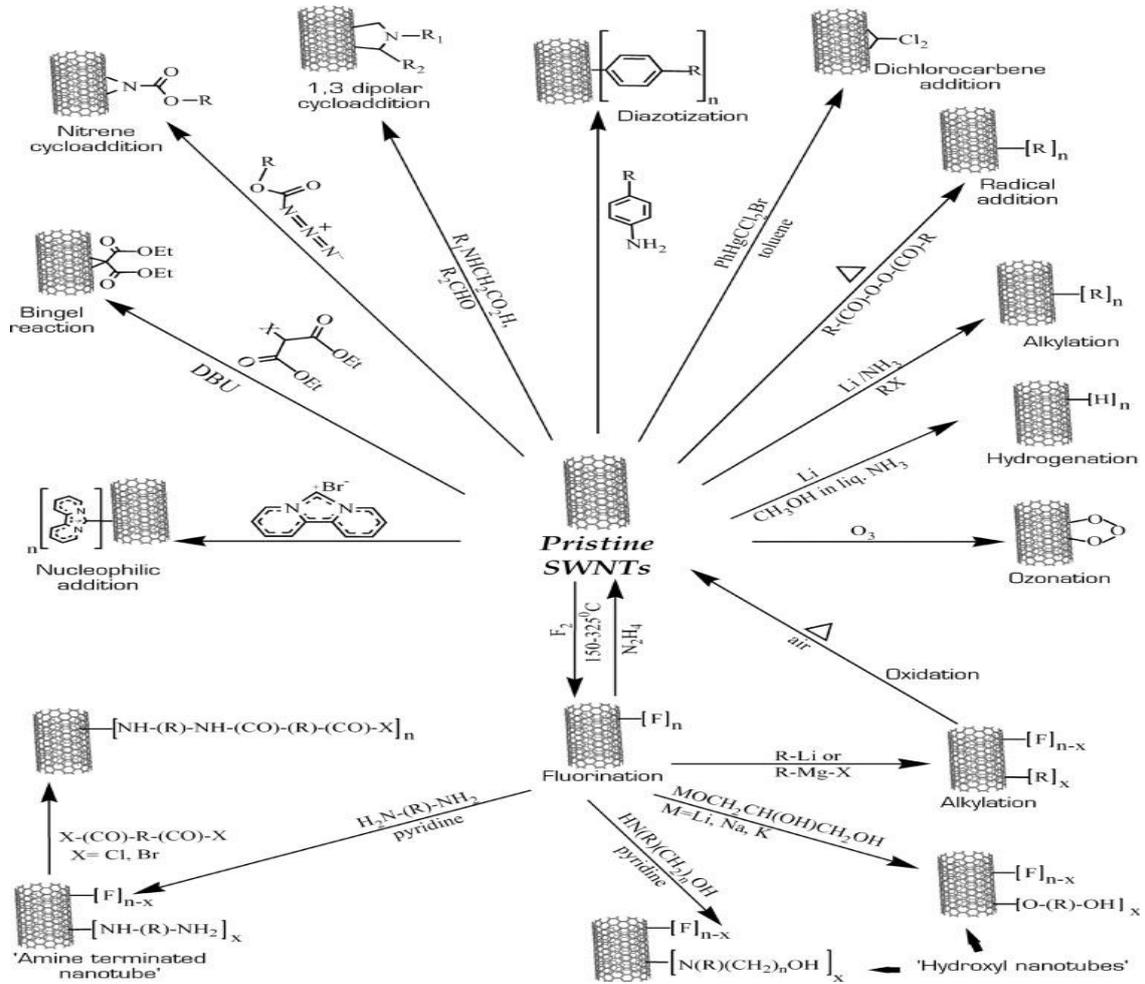


Figura 25. Rotas gerais de funcionalização covalente de CNTs (BANERJEE, et al. 2005)

Desta forma, em linhas gerais, a Figura 26 abaixo apresenta um diagrama com os vários tipos de funcionalização de CNTs (KAROUSIS, et al., 2010).

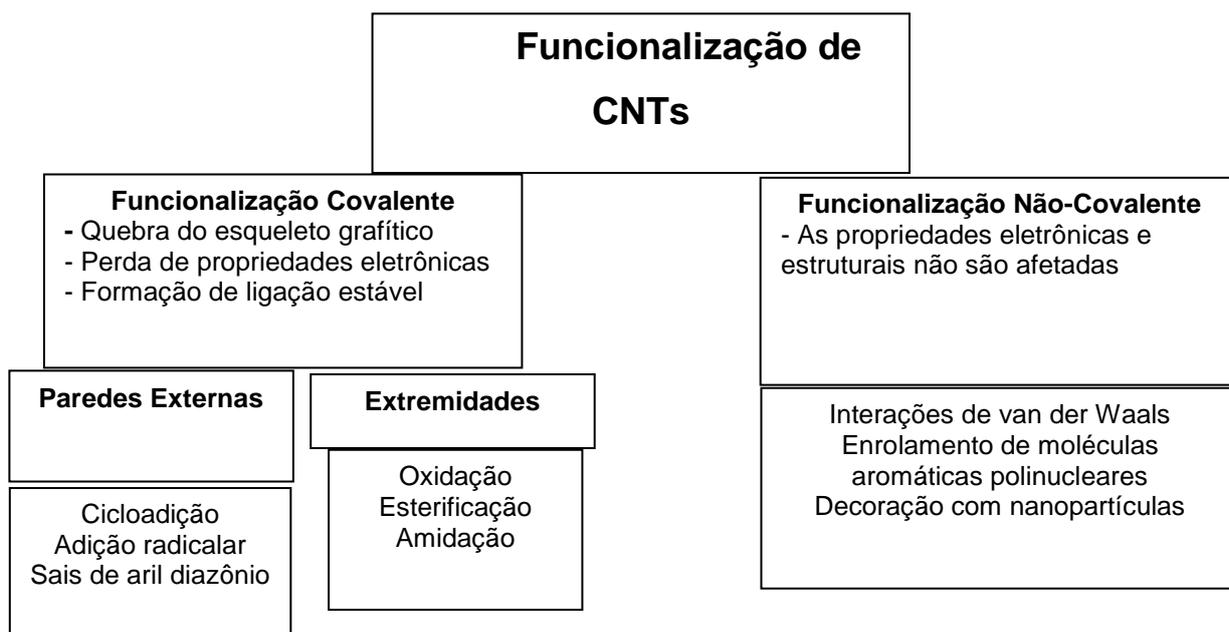


Figura 26. Diagrama de blocos que exemplifica algumas rotas de funcionalização

Já as funcionalizações baseadas nas interações não-covalentes entre moléculas modificadoras e CNTs enfatiza processos adsortivos mantidos por forças do tipo de van der Walls, pelas interações π com moléculas aromáticas, eletrostáticas e hidrofóbico-hidrofílico (KAROUSIS, et al., 2010; TESIS, 2006). A grande vantagem desta técnica de modificação reside no fato que a estrutura grafítica é mantida intacta, fato este de extrema importância em processos eletródicos.

Entre as possíveis interações não covalentes de funcionalização, a simples adsorção é a uma das mais utilizadas e é apresentada na Figura 27.

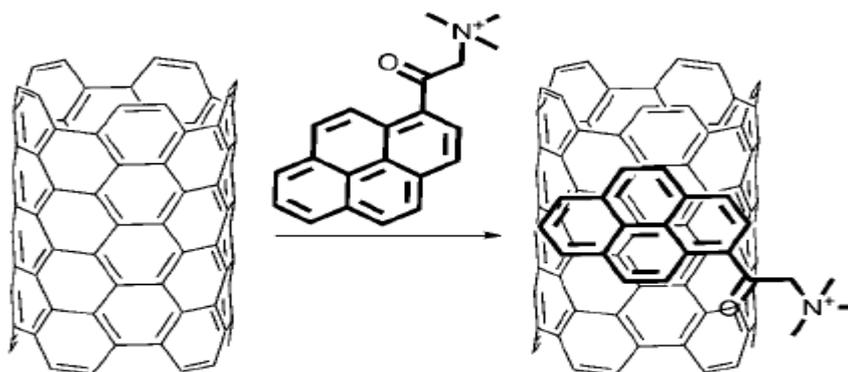


Figura 27. Adsorção de uma molécula com anéis aromáticos (KAROUSIS & TAGMATARCHIS, 2010)

Nanopartículas metálicas podem ser imobilizadas sobre a “estrutura grafítica” dos CNTs por técnicas diversas. A combinação dos CNTs com nanopartículas metálicas geram propriedades de interesse em aplicações nanotecnológicas, com destaque para a área da catálise. A funcionalização de CNTs com nanopartículas pode ser conseguida via covalente, por deposição eletroquímica e por interações do tipo não-covalente.

De uma maneira geral, os compósitos entre CNTs e NPs podem ser obtidos através de duas maneiras: i) as nanopartículas são diretamente crescidas ou depositadas sobre a superfície dos nanotubos funcionalizados, e ii) as nanopartículas são previamente sintetizadas e funcionalizadas, seguido da sua conexão aos nanotubos, através de ligações covalentes.

O tamanho das partículas influencia tanto no número de coordenação da superfície quanto na extensão da interação partícula-suporte. Partículas menores possuem mais ângulos, cantos e imperfeições expostos (por unidade de massa) do que partículas maiores (BECK, 2004; SERGEEV, 2006).

A atividade e a seletividade são fortemente afetadas pelo tamanho da partícula. As nanopartículas metálicas são muito sensíveis a mudanças no ambiente e, na ausência de reagentes estabilizantes, forças termodinâmicas podem causar a agregação. Nanopartículas metálicas são apenas cineticamente estáveis (DUPONT, 2002), assim a preparação e a estabilização destes materiais de forma não aglomerada a fim de evitar precipitação e perda da área superficial é ainda um desafio. Em solução, são empregados agentes estabilizantes para promover a estabilização eletrostática, estérica ou ambas (ROUCOUX et al., 2002).

Outra possibilidade para a estabilização de nanopartículas metálicas é a sua imobilização em suportes sólidos. Dentre os diversos tipos de suporte adequados para a ancoragem e/ou a imobilização de partículas metálicas (ERTL et al., 2009) estão a sílica, a alumina, as zeólitas, o carbono e os alumino silicatos. A sílica, a alumina e o carbono na forma do carvão ativado são os mais frequentemente utilizados. Todos apresentam elevadas temperaturas de fusão e decomposição além de importantes características físicas específicas tais como elevada área superficial, distribuição de tamanho de poros, volume de poro, densidade e resistência mecânica que podem ser facilmente estabelecidas.

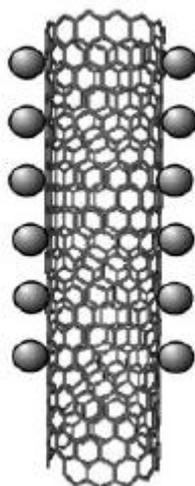


Figura 28. Esquema de um CNT funcionalizado com NPs (WILDGOOSE, et al. 2006)

A natureza do suporte pode influenciar a atividade catalítica tanto indiretamente, pela modificação do tamanho da partícula metálica dispersa na superfície, ou diretamente podendo alterar o curso ou a eficiência da reação, ou em um caso extremo, impedir que a reação ocorra. Alguns fatores devem ser considerados na escolha do suporte tais como a área superficial, o tamanho do poro (diâmetro, distribuição de tamanho) e acidez-basicidade (CLARK, 1994; PANPRANOT, 2004 e HAGEN, 2006).

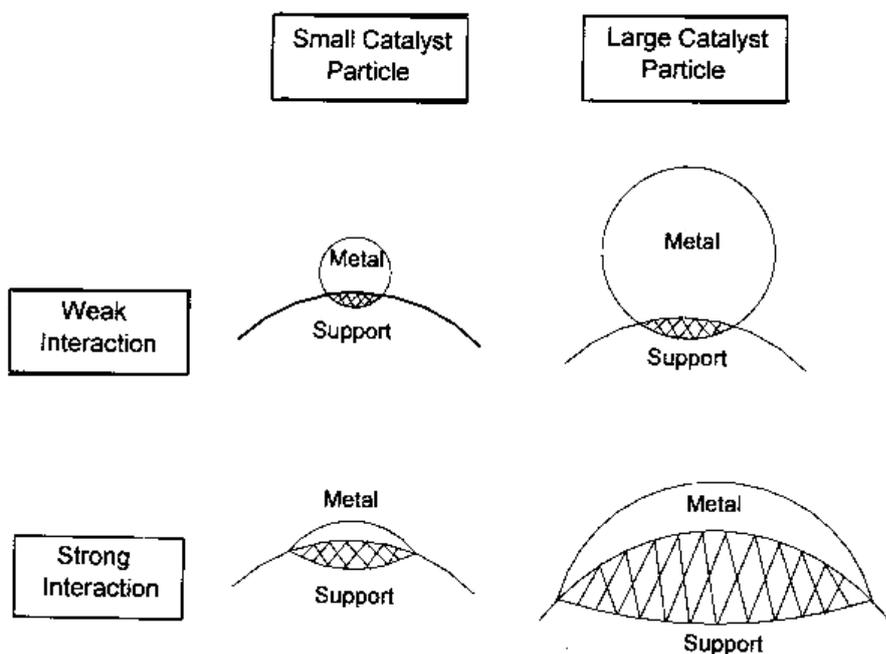


Figura 29. Efeito do tamanho da partícula e da força de interação do metal com o suporte: área de contato

Para conseguir uma máxima atividade por área de suporte é importante alcançar a máxima dispersão das nanopartículas metálicas, assegurando que o reagente esteja fixo no suporte que não seja facilmente removido pelo substrato ou pelo produto da reação. A lixiviação do componente ativo, a decomposição do catalisador suportado, o envenenamento dos sítios ativos, o bloqueio dos poros da estrutura do suporte, a formação de produtos não voláteis na superfície do catalisador, sinterização ou crescimento de cristais no material ativo podem causar a perda da atividade do catalisador. A interação entre os sítios da superfície do suporte e o composto metálico governa a distribuição do tamanho da partícula final sendo muito mais difícil obter um catalisador suportado com partículas maiores (maior que 1 nm em diâmetro), mantendo uma distribuição de tamanho de partícula monomodal do que com partículas menores. Após tratamentos, como secagem, calcinação, e redução em diferentes atmosferas (úmida, redutiva, e oxidativa) são bastante estudados a fim de controlar o processo de sinterização e consequentemente, manter as propriedades das partículas suportadas (UKISU, 2008).

O uso de catalisadores suportados ou heterogêneos tem a maior parcela do mercado, sendo que, na indústria química, 75% dos processos sintéticos envolvem pelo menos uma etapa catalítica (HAGEN, 2006). O tipo mais comum de catalisador heterogêneo utilizado na indústria consiste em um suportes inorgânicos ou poliméricos, que pode ser inerte ou ter um grupo funcional ácido ou básico, impregnado com um metal, normalmente Rd, Pd, Pt, Ni, Co ou Ru (LUO, et al., 2000; YANG, et al., 2010; KNUPP, et al., 2008; VILLA, et al., 2010; LIU, et al., 2009; LIU, et al., 2001). A escolha do suporte, tanto por sua natureza ou estrutura, influencia na atividade catalítica, seletividade, reuso, manejo do material e reprodutibilidade do catalisador (HAGEN, 2006; PANPRANOT, 2004).

Na área de nanotubos de carbono também existem várias linhas de pesquisas dedicadas ao estudo da ancoragem, decoração de CNT com moléculas e nanomateriais. Isto ocorre porque trata-se de um caminho natural para o desenvolvimento de materiais compósitos cujos constituintes são estruturas nanométricas. Exemplos de rotas de funcionalização de CNTs com NPs são indicadas na Figura 30 apresentada abaixo.

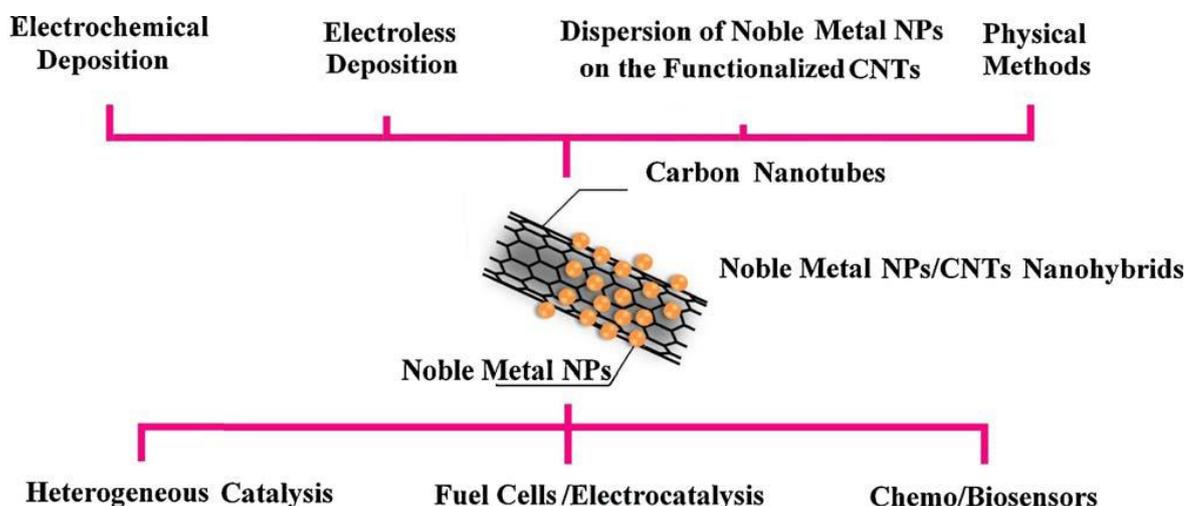


Figura 30. Metodologias de preparação e áreas de aplicação de CNTs funcionalizados com nanopartículas metálicas (WU, 2011)

3.5. Catalisadores Nanométricos

A preparação de catalisadores metálicos usando os princípios da nanotecnologia abre novas perspectivas para a melhoria da eficiência e seletividade em reações catalíticas heterogêneas e contribuem decisivamente para o futuro da área da catálise (DOYLE, 2003). O resultado imediato do emprego da nanotecnologia em catálise é um ganho na razão área/volume, além de outras propriedades oriundas do tamanho reduzido, principalmente as eletrônicas. A melhor atividade catalítica apresentada por materiais em dimensões nanométricas, por exemplo, nanopartículas metálicas, é previsível, pois a redução de tamanho implica num aumento de números de átomos metálicos expostos e, portanto, num aumento dos sítios catalíticos disponíveis para que a reação ocorra (CUENYA, 2010).

LAI & GOODMAN (2000) sugeriram a alta atividade de nanopartículas estaria relacionada a um efeito quântico em função do tamanho nanométrico gerado por elétrons confinados em seu pequeno volume.

A relação de área superficial e volume ou átomos superficiais, e o diâmetro das partículas em escala nanométrica pode levar ao desenvolvimento de novos

dispositivos e tecnologias fundamentadas em suas propriedades (RAO, et al., 2004; BECK, 2004).

As vantagens da utilização de materiais em escala nanométrica vão muito além da possibilidade de miniaturização de componentes e dispositivos, sendo que a principal motivação para o rápido desenvolvimento e utilização dos nanomateriais é justamente a alteração nas propriedades físico-químicas destes materiais. Uma análise destas propriedades, indica uma estreita dependência das propriedades com o tamanho. Com relação a propriedade eletrônica, verifica-se que nanopartículas apresentam um “*band gap*” entre as bandas de valência e condução, onde cada nível de energia se desdobra em um conjunto de subníveis próximos um aos outros, formando uma banda de energia quase-contínua. Já em maiores *clusters* e até ampliando para os sólidos estendidos, observa-se que há um aumento na densidade de estados eletrônicos e conseqüentemente uma diminuição da energia de transição entre as bandas quando comparados com átomos e nanopartículas com poucos átomos (SCHMID, 1992).

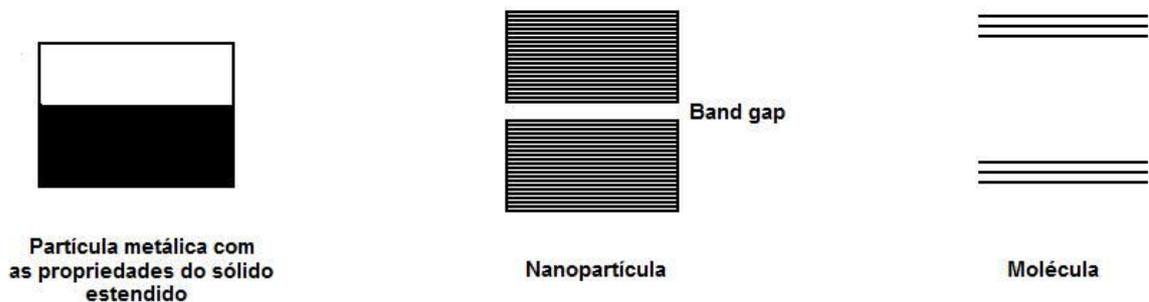


Figura 31. Representação esquemática da densidade de estados e dos *band gap* entre as bandas de valência e de condução com relação ao tamanho, desde um sólido estendido (a), nanopartícula (b) e uma simples molécula em (c)

Observa-se no esquema, que o *band gap* para uma molécula ou átomo é maior que para um conjunto de poucos átomos como é o caso das nanopartículas, o que não ocorre para um sólido estendido.

Nanopartículas metálicas, por apresentarem uma elevada área superficial são termodinamicamente instáveis, e uma maneira de minimizar essa energia é justamente diminuindo a área superficial, ou seja, as partículas tendem a se aglomerar. Além disso, as nanopartículas atraem-se mutuamente, mesmo a longas

distâncias, sendo mais um fator que favorece a condensação em maiores *clusters* (LEWIS, et al., 2000).

Diante dos fatores termodinâmicos que acompanham a formação das nanopartículas, podemos afirmar que o crescimento assim como a coalescência e a difusão de nanopartículas é praticamente inevitável sem a presença de um agente estabilizante, que pode ser um surfactante adicionado durante o seu crescimento ou a sua ancoragem em suportes que apresente interações adsorptivas com as nanopartículas, de modo a evitar grandes migrações e em consequência grandes aglomerações. Além de controlar o tamanho das nanopartículas, a presença de um agente estabilizante pode levar à mudanças no comportamento químico (como a solubilidade, por exemplo).

Os átomos na superfície de uma nanopartícula têm menor número de átomos coordenados que num material estendido, isso implica que esses átomos da superfície possuem um número de coordenação menor. Como consequência direta, os átomos são menos estáveis termodinamicamente, apresentando elevada energia, e com isso são mais susceptíveis a formar ligações.

Já é bem conhecido também que nanopartículas metálicas apresentam propriedades catalíticas muito superiores quando comparadas com o mesmo material em escala de tamanho maior (*bulk*). Este fenômeno é decorrente da elevada relação superfície/volume apresentada pelas NPs, ou seja, quanto menor a nanopartícula, maior a relação superfície/volume e conseqüentemente a topologia da superfície destas partículas se torna mais defeituosa, aumentando o número de sítios reativos (AIKEN & FINKE, 1999).

Como as reações catalíticas em química orgânica são reações de adsorção de espécies na superfície dos catalisadores, sua atividade catalítica é fortemente dependente do tamanho de partícula, da uniformidade da distribuição do metal sobre o suporte, da forma, da área e da estrutura e composição superficiais do suporte. Tais dependências justificam os recentes esforços no desenvolvimento de novos métodos de preparação de nanopartículas, e que estas pudessem ser ancoradas em diversos suportes catalíticos. Suportes contendo grupamentos oxidados e defeitos superficiais promovem a ativação do O₂ aumentando a taxa de reação de oxidação. LAURSEN & LINIC, 2006 sugerem uma transferência de carga nas vacâncias-O, em função da deslocalização dos elétrons nos sítios oxidados nos CNTs alterando a adsorção e a difusão superficial das nanopartículas. A estrutura eletrônica das NPs é

influenciada por uma transferência de carga com o substrato (PILLAY & HWANG, 2005).

Sendo desta forma, as indústrias químicas empregam catalisadores metálicos suportados em seus processos. A atividade destes catalisadores está relacionada à estabilidade térmica e química, assim como a facilidade de separação dos produtos da reação do catalisador e também pela possibilidade de regeneração do catalisador. Estas características são as principais vantagens dos catalisadores heterogêneos em relação aos demais, pois estas características baixam consideravelmente os custos operacionais.

Os catalisadores heterogêneos são aplicados em vários tipos de reações orgânicas, no entanto, busca-se uma melhoria na eficiência catalítica destes compostos há vários anos. Uma alternativa seria a busca por catalisadores com características diferenciadas em relação ao tamanho, forma e dispersão das partículas metálicas.

Os métodos de preparação de nanopartículas de metais nobres podem ser divididos em métodos físicos e métodos químicos sendo que os principais métodos físicos ocorrem através da atomização dos metais sob vácuo, por evaporação térmica ou por “*sputtering*”. Nestes métodos é mais difícil se obter nanopartículas de tamanho uniforme, distribuídas sobre o suporte catalítico, principalmente quando são necessárias altas cargas de metais. Para a preparação de nanopartículas contendo mais de um metal por estes métodos, pode-se não obter distribuições uniformes desses metais nas nanopartículas obtidas. Outra desvantagem dos métodos físicos é a deposição destes metais em suportes porosos de alta área superficial, como a maiorias dos carvões ativados o que não possibilita a penetração das nanopartículas geradas nas regiões internas destes suportes. Os métodos químicos utilizam um precursor metálico, ou no estado iônico ou molecular, os quais são convertidos em átomos metálicos, que se agregam formando as nanopartículas. Estas podem ser estabilizadas por um suporte ou por um agente protetor que inibe a sua aglomeração em grandes *clusters*. Os precursores metálicos geralmente estão dissolvidos em uma fase aquosa ou orgânica. A etapa química da redução do precursor metálico dissolvido para sólido metálico é promovida pela ação de um agente redutor.

Entre os métodos usuais de preparação de catalisadores metálicos suportados, destacamos:

- Método da Impregnação seguida de redução química: onde os íons ou precursores metálicos são impregnados em um suporte antes de sua redução. A redução química dos íons ou dos precursores metálicos pode ser feita em solução geralmente de borohidreto de sódio (NaBH_4) ou em fluxo de hidrogênio em alta temperatura.
- Métodos Coloidais: Onde se restringe o crescimento das nanopartículas, ou por impedimento eletrostático ou pela adição de um agente protetor que adere à superfície das nanopartículas assim que estas se formam impedindo a sua aglomeração.
- Método da microemulsão: Onde a reação de redução química dos íons ou precursores metálicos é confinada dentro de uma micro-emulsão, que são compostas de gotículas da ordem de micro ou nanômetros constituídas de um líquido contendo o precursor metálico circundado por moléculas de surfactante. A reação química e o processo de transferência de massa são confinados dentro das gotículas e o crescimento das nanopartículas é limitado por suas dimensões.

O método da impregnação é bastante simples que consiste inicialmente na impregnação de um suporte com um precursor metálico dissolvido e a posterior redução do precursor formando as nanopartículas metálicas (TANG, et al., 2009). A etapa da redução pode ser química ou eletroquímica. Os redutores químicos mais comuns são a hidrazina, o borohidreto e o gás hidrogênio. No caso da redução por hidrogênio normalmente é necessário o uso de temperatura acima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A morfologia do suporte catalítico e a distribuição do tamanho dos poros exercem papel importante na penetração e na molhabilidade do precursor metálico além de confinar e limitar o crescimento das partículas. O principal problema deste método de impregnação é a falta de controle do tamanho de partículas, exceto quando o substrato poroso apresenta uma distribuição de tamanho de poros regular, como um substrato de carbono poroso altamente ordenado. Normalmente observa-se uma distribuição de tamanho de partículas desde a escala micrométrica até a nanométrica. Usando-se métodos eletroquímicos na etapa de redução, o tempo de reação e o crescimento das partículas podem ser controlados pela intensidade e pelo tempo da corrente elétrica utilizada.

Já o método coloidal é amplamente utilizado na síntese de nanopartículas metálicas com tamanho controlado e tem por base a redução química de um precursor metálico na presença de um agente protetor (SPERLING & PARAK, 2010). Colóides metálicos podem se formar tanto em meio orgânico quanto em meio aquoso. Nestes métodos pode-se obter uma distribuição do tamanho de partículas bem estreita através da estabilização das nanopartículas por impedimento estérico ou por cargas eletrostáticas. Nanopartículas de metais de transição podem apresentar um estado intermediário entre um sistema molecular e um sistema metálico. Desta forma, as propriedades físicas e químicas das nanopartículas diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido ou aglomerado metálico. Estas diferenças nas propriedades influenciam o desempenho do catalisador, o qual pode ser fortemente dependente do tamanho, forma, estrutura da superfície e composição das partículas. O controle do crescimento das nanopartículas só é possível cineticamente, e por meio de agentes estabilizantes, sendo que, os mais utilizados são os sais de amônio quaternário, polímeros e os surfactantes. A estabilização pode ser provida de 2 formas principais e são mostradas na Figura 32 :

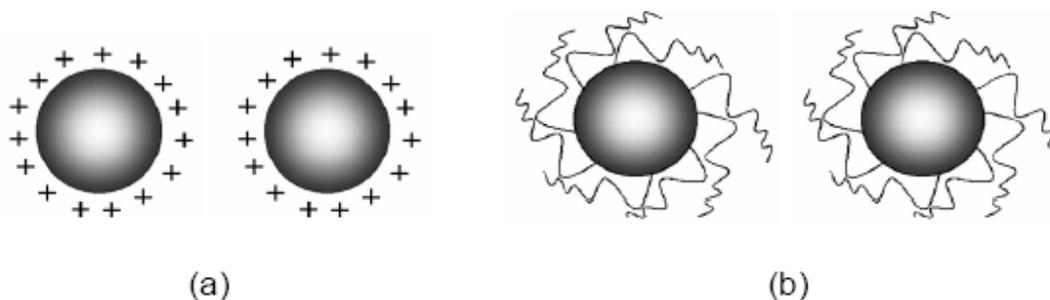


Figura 32. Estabilização de NPs por: (a) eletrostática e (b) estérica (OLIVEIRA, 2005 apud CASTRO, 2009)

A estabilização por efeito estérico é exercida pela cobertura das nanopartículas com moléculas orgânicas, como por exemplo, sais de alquil-amônio quaternário (NR_4^+), fosfinas (PPh_3), polivinilpirrolidona (PVP) e polivinilalcool (PVA). Embora os métodos coloidais possam fornecer uma distribuição de tamanho de partículas bem estreita, a principal desvantagem destes métodos é que a presença de agentes protetores ligados às nanopartículas, que podem dificultar a função catalítica das mesmas. A proteção orgânica pode ser removida pela lavagem em um

solvente apropriado ou por decomposição em atmosfera inerte a alta temperatura. Antes da remoção do agente protetor, recomenda-se que as nanopartículas sejam adsorvidas no suporte catalítico de interesse, para que se evite uma grande aglomeração.

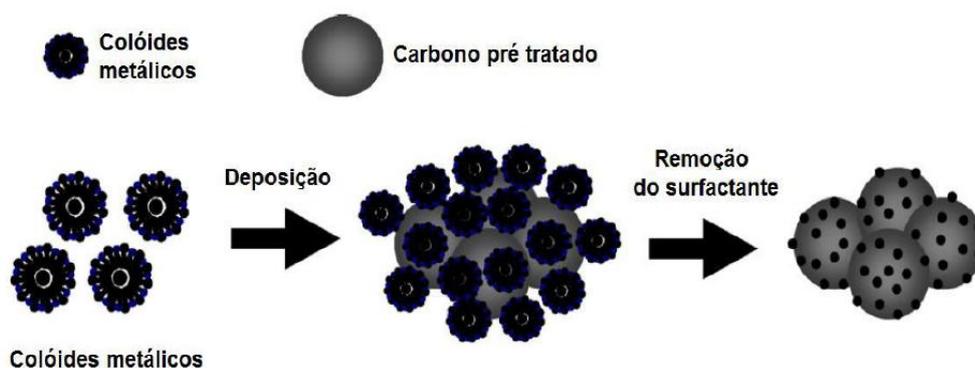


Figura 33. Representação esquemática da incorporação de NP por colóide (LIMA, 2008 apud CASTRO, 2009)

O termo microemulsão foi definido primeiramente por SCHULMAN & COCKBAIN. em 1940. Desde este tempo, a microemulsão é utilizada na obtenção de nanopartículas metálicas para diversas aplicações na área de catálise heterogênea (ERIKSSON, et al., 2004).

Com este método, há possibilidade de preparar partículas metálicas pequenas, entretanto há elevada dificuldade pra se obter uma estreita distribuição do tamanho das partículas. Devido à estrutura específica de uma microemulsão, esta é esperada para ser um apropriado ambiente para produção de partículas metálicas pequenas de estreita distribuição de tamanho assim como para partículas bimetalicas de composição controlada.

Uma microemulsão é definida como um sistema de água, óleo e um surfactante (anfifílico). Em escala macroscópica, uma microemulsão se parece com uma solução homogênea, mas numa escala molecular, ela parece ser heterogênea. A estrutura interna de uma microemulsão, em uma dada temperatura, é determinada pelo raio dos seus constituintes. A estrutura consiste em gotículas nanoesféricas de tamanhos semelhantes ou uma fase bicontínua. Na Figura 34 abaixo, apresenta-se a estrutura de uma microemulsão.

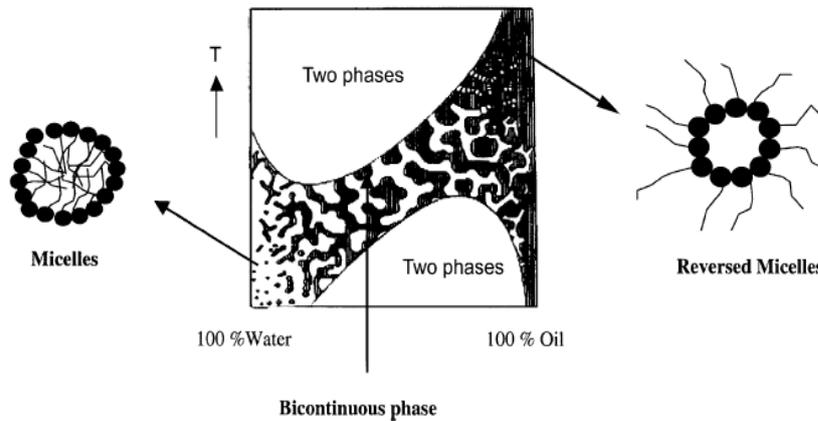


Figura 34. Estrutura e componentes de uma microemulsão (ERIKSSON, et al. 2004)

Em altas concentrações de água, a estrutura interna da microemulsão consiste de pequenas gotículas de óleo sobre uma contínua fase de água (micelas). Com o aumento da concentração de óleo, uma fase bicontínua sem nenhuma forma definida é formada. Em altas concentrações de óleo, a fase bicontínua é transformada entre uma estrutura de pequenas gotículas de água sobre uma fase contínua de óleo (micela reversa), também conhecida como microemulsão (w/o). Os tamanhos de diferentes gotículas variam de 10 a 100 nm dependendo do tipo de surfactante.

Este mostra ser que o sistema é fortemente sensível com respeito à temperatura. Na figura acima é possível ver que aumentando a temperatura pode-se destruir as gotículas de óleo enquanto com o passar do tempo as gotículas de água podem ser destruídas pela diminuição da temperatura. Na área externa correspondendo a solução da microemulsão, um sistema de duas fases existe.

Estruturalmente, as microemulsões podem ser de óleo em água (o/w) ou água em óleo (w/o). Assim, as microemulsões w/o (também chamadas de micelas ou microemulsões invertidas) são formadas por gotas nanométricas de água (ou solução aquosa) dispersas em um meio contínuo de óleo e estabilizadas por moléculas de um surfactante acumulado na interfase óleo-água.

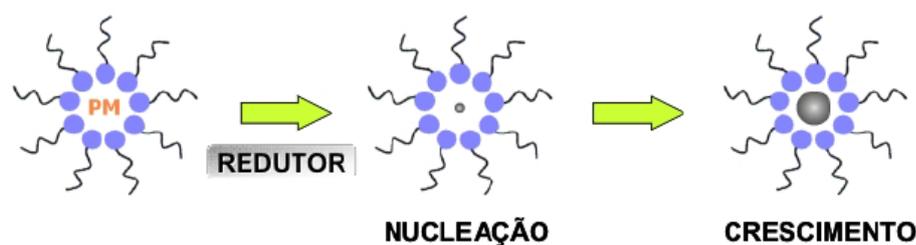


Figura 35. Esquema da formação de nanopartículas por microemulsão (GANGULI & GANGULI, 2003 apud GODOI, 2006)

Uma micela invertida contendo uma solução aquosa de um precursor metálico pode atuar como um reator nanométrico onde ocorreria a reação química que leva à formação da partícula metálica. A formação das partículas procede em dois estágios, primeiro ocorre o processo de nucleação no interior das gotículas, então ocorre o processo de agregação para formar a partícula final. A taxa de crescimento das partículas é controlada pela presença do surfactante, que previne estericamente o núcleo de crescer muito rapidamente. Conseqüentemente a partícula poderia crescer até certa razão, favorecendo a formação de partículas com uma distribuição de tamanho homogêneo. O resultado é uma suspensão de pequenas partículas estabilizadas pelas moléculas do surfactante proibindo a coalescência que diferentemente podendo favorecer a aglomeração. O tamanho das gotículas pode influenciar o tamanho dos núcleos, mas o tamanho das partículas finais podem ser controladas pelas moléculas de surfactantes vizinhas.

Uma maneira de realizar a ancoragem das nanopartículas sobre suportes catalíticos é promovendo uma agitação da solução das partículas junto com o suporte, aumentando consideravelmente a possibilidade de se obter uma distribuição mais homogênea das partículas sobre o suporte. Baseado em experiências, esta é a dificuldade da tarefa e o sucesso do método irá depender muito das propriedades do suporte. As principais características da técnica da microemulsão para a preparação de catalisadores são:

- As partículas metálicas são reduzidas diretamente na microemulsão que pode ser usada como um catalisador homogêneo em suspensão sem qualquer tratamento térmico;
- Uma estreita distribuição de tamanho de partículas pode ser obtida;
- Partículas bimetálicas podem ser obtidas em temperatura ambiente;
- Nenhum efeito do suporte sobre a formação das partículas;

O grande desafio para a tecnologia das microemulsões antes da sua implantação como rota para a preparação de catalisadores industriais são:

- A quantidade de catalisador preparado numa microemulsão;
- Recobrimento e reciclagem da fase líquida;

A etapa de redução pode ser realizada adicionando-se um agente redutor (por exemplo, N_2H_4 e $NaBH_4$) diretamente à microemulsão, ou misturando-se a microemulsão que contém os precursores metálicos à outra que contenha o agente redutor. Como a reação de redução se processa exclusivamente no interior da gotícula aquosa, o tamanho das partículas formadas pode ser facilmente controlado pela dimensão da gotícula que pode ser ajustada pela razão molar, w , entre a água e o surfactante. Ao alcançar o tamanho final, as moléculas de surfactante se ligam à superfície das nanopartículas conferindo estabilidade e evitando o crescimento adicional, podendo ainda evitar a aglomeração.

A maior vantagem do método de microemulsão é a facilidade no controle, por meio da variação das condições de síntese, da composição metálica e do tamanho das nanopartículas metálicas o qual se apresenta com estreita distribuição.

A técnica das duas microemulsões tem sido aplicada na preparação de nanopartículas bimetálicas de Pt-Co e Pt-Ru. A composição final das nanopartículas bimetálicas podem ser facilmente controladas pela razão dos metais nas soluções precursoras (ZHANG, et al., 2003).

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes e os solventes utilizados nesta tese, são todos de grau analítico, e suas respectivas procedências, são relacionados abaixo:

Carvão Ativado Pulverizado (85% - 325 mesh) - Alfa Carbon;

Acetato de Cobalto dihidratado - Alfa Aesar;

Acetato de Manganês tetrahidratado - Acros Organics;

Álcool Etilico - Synth;

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich;

Borohidreto de sódio - Aldrich;

n-Heptano - Aldrich;

BRIJ 30 - Aldrich

Tolueno - F Maia;

1,4-Dioxano- Aldrich

Álcool Benzílico- Reagen;

Trans - Cinamaldeído- Acros Organics;

Nitrogênio – Linde (99,9%)

Oxigênio – medicinal – White Martins

Hidrogênio – Air Liquide

4.2. Procedimentos de preparação

4.2.1. Preparação do suporte catalítico baseado no material compósito micro-nanoestruturado de carvão ativado com nanotubos de carbono (CNT/AC)

Os CNTs crescidos sobre substratos de carbono constitui um material compósito micro-nanoestruturado de grande importância que representam uma interessante alternativa aos suportes catalíticos convencionais. O suporte catalítico foi obtido utilizando-se o método da deposição de vapores químicos (CVD) detalhado na Figura 36:

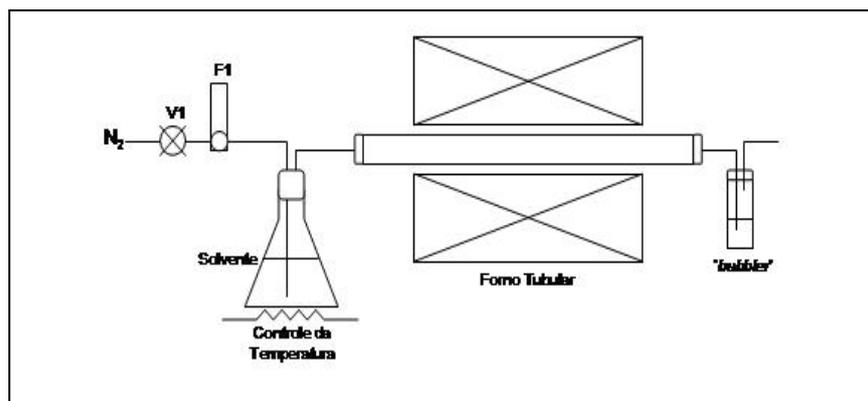


Figura 36. Esquema do reator CVD usado no crescimento dos CNTs e do material compósito micro-nanoestruturado

Nanotubos de carbono do tipo paredes-múltiplas (MWCNTs) são crescidos pela decomposição de etanol na presença de Co e Mn conforme relatado por MONTORO (2007). O crescimento de CNTs sobre carvão ativado de casca de coco, com teor de 85% de carbono com uma granulometria de 325 mesh, constituindo um material compósito micro-nanoestruturado de carbono, representa uma alternativa interessante para os suportes catalíticos convencionais, pois associa as características dos carvões ativados às dos nanotubos de carbono. O suporte catalítico micro-nanoestruturo foi obtido em um forno tubular a uma temperatura de 650 °C por um tempo de 30 minutos, utilizando o método de CVD, que utilizou o etanol como fonte de carbono e nitrogênio como gás de arraste. Os catalisadores utilizados no crescimento dos nanotubos foram os sais de metais (acetatos de cobalto e manganês em uma proporção de 1:1 m/m) que foram obtidos por meio de uma microemulsão e estabilizada em etanol.

4.2.2. Preparação das nanopartículas metálicas de rutênio

As nanopartículas metálicas de rutênio foram obtidas a partir da redução do íon metálico (Ru^{3+}) com NaBH_4 , na presença de um surfactante que leva a formação de uma microemulsão reversa de água em óleo e surfactante.

Composição total da microemulsão preparada (w/o = 10)

H_2O : 12% (percentagem em massa)

BRIJ 30: 23%

n-Heptano: 65%

Temperatura foi controlada em 40 °C exatamente com o auxílio de um banho termostático e um termômetro para aferição.

Os catalisadores de Ru/CNT/AC foram preparados pelo método da microemulsão invertida ou reversa, utilizando-se duas soluções exatamente iguais, sendo que a primeira contendo o metal precursor ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) numa concentração de 0,122 mol.L⁻¹ e na segunda o NaBH_4 numa concentração 25 vezes maior que a do metal, ou seja, cerca de 3 mol.L⁻¹. Utilizou-se BRIJ 30 como surfactante e *n*-heptano como fase óleo. As microemulsões foram preparadas adicionando-se 5,1 g de solução aquosa do precursor ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) na concentração de 0,122 mol.L⁻¹ à uma mistura de *n*-heptano (28,2 g) e BRIJ 30 (10g) sob agitação constante numa temperatura controlada exatamente em 40 °C com o auxílio de um banho termostático e um termômetro para aferição. De forma semelhante, a solução do agente redutor foi preparada nas mesmas condições do sal de rutênio. Adicionou-se então com todo cuidado a solução contendo o agente redutor à solução contendo o sal do metal, sob agitação constante na temperatura acima citada, e a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos.

A ancoragem das nanopartículas de rutênio sobre o suporte catalítico foi realizada por impregnação em solução alcoólica com diferentes percentagens (*loading*) de rutênio. Para isso, uma massa de 0,5 g do compósito micro-nanoestruturado foi adicionada a volumes distintos da microemulsão contendo as nanopartículas de rutênio, deixando-se sob agitação por aproximadamente 30 minutos. Os catalisadores (Ru/CNT/AC) com teores distintos de rutênio foram filtrados (membrana Millipore-PVDF 0,22 mm), lavados exaustivamente com etanol para a remoção do surfactante e secos a 60 °C sob vácuo por duas horas, antes de

serem caracterizados e aplicados nos testes catalíticos nas reações de oxidação do álcool benzílico e hidrogenação do cinamaldeído.

4.3. Técnicas de caracterização

São apresentadas nesta seção, as técnicas e métodos de investigação utilizadas na análise e caracterização dos materiais compósitos micro-nanoestruturado, das nanopartículas de rutênio e dos produtos finais dos ensaios catalíticos.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é uma importante ferramenta para a caracterização morfológica do compósito micro-nanoestruturado o seu recobrimento e as características dos CNTS produzidos, como o seu diâmetro, comprimento, organização e distribuição sobre o suporte de carvão ativado.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado nesta caracterização foi um modelo de alta resolução EVO 50 da *Carl Zeiss*, operando entre 0,1 a 25 KV, sendo que as amostras foram fixadas sobre um substrato cilíndrico de alumínio utilizando uma fita dupla face.

4.3.2. Espectroscopia Raman

A caracterização das amostras dos materiais carbonosos foi realizada pela técnica de espectroscopia raman foram realizadas em um sistema *Microprobe, ISA – Jobin Yvon - mod. Labram*, equipado com um detector CCD. Os espectros foram coletados utilizando-se um laser He-Ne com emissão em 632,8 nm (1,96 eV) e potência nominal de 20 mW.

4.3.3. Adsorção de nitrogênio

O nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido (-167 °C) é o adsorbato mais utilizado em análises de adsorção. As análises dos materiais utilizando adsorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento NOVA 1200 da *Quantachrome Corporation*. Utilizou-se nitrogênio de alta pureza como adsorbato e nitrogênio líquido como banho refrigerante. As amostras analisadas foram previamente submetidas a aquecimento (150 °C) sob vácuo por 3 horas. O tratamento dos dados obtidos foi feito utilizando-se o software, *NOVA Gás Sorption Analyser - versão 5.01*. Os resultados de adsorção de nitrogênio obtidos foram analisados a partir das isotermas de adsorção pelo método BET.

4.3.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos a partir das amostras preparadas neste trabalho foram realizados no modo de transmissão utilizando-se um espectrômetro *Nicolet 5ZDX*, com 64 varreduras em resolução de 2 cm⁻¹, abrangendo a faixa de comprimento de onda de 400 – 4000 cm⁻¹ (*beam-splitter* de KBr). Os espectros coletados utilizando-se duas metodologias diferentes, estabelecidas em função das características da amostra. Para as amostras sólidas utilizou-se o método das pastilhas de KBr, onde uma pequena quantidade da amostra misturada a brometo de potássio (KBr) é triturada utilizando-se um almofariz de ágata. Pastilhas desta mistura foram obtidas utilizando-se um pastilhador com 12.0 mm de diâmetro e uma pressão de 10⁷ Pa. As análises foram padronizadas utilizando-se sempre a mesma proporção amostra: KBr e a mesma massa de mistura no pastilhador, para as amostras líquidas dos produtos das reações foram gotejadas em janelas de KBr para a formação de um filme líquido.

4.3.5. Espectroscopia de difração de raios X

Esta técnica é baseada no princípio que utiliza a diferença de caminho ótico entre dois feixes difratados por planos adjacentes. Obtêm-se através do método, informações a respeito da estrutura e composição de materiais cristalinos, no que diz respeito a totalidade da amostra.

A difração de raios-X parte do princípio de que os cristais são formados por átomos regularmente espaçados, que atuam como centros de difração, para os raios-X que são ondas eletromagnéticas com comprimentos da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais. O difratograma resultante da análise por incidência do feixe de raios-X, onde se pode observar a intensidade do sinal refletido pela amostra em função do ângulo de incidência da radiação. As raias de difração observadas correspondem à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas refletidas, aumentando a intensidade do sinal emitido.

Os espectros de difração de raios-x apresentados neste trabalho foram obtidos em um Difratômetro de Raios-X - *Siemens D-5005*, com monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}_\alpha=1,5418 \text{ \AA}$. Os espectros foram coletados um passo de 0.02° com 5.0 segundos de integração. Os valores de 2θ utilizados na varredura foram de $10^\circ - 90^\circ$. As amostras foram preparadas, para a obtenção dos espectros, em substratos de vidro e presa com uma fita *Kapton*.

4.3.6. Análises térmicas

Na caracterização por análise térmica dos materiais utilizaram-se as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Estas análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com uma velocidade de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram utilizados neste estudo os equipamentos *Shimadzu TG-50* (análise termogravimétrica) e *DTA-50* (análise térmica diferencial).

A massa do catalisador sólido utilizada nos ensaios foi de 10 mg sendo empregada uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nos experimentos. Outros parâmetros observados na execução das análises foram:

- distribuição da amostra uniformemente no porta-amostra;
- faixa de temperatura da análise entre 20 °C e 900 °C;
- Vazão do gás (ar sintético) com fluxo de 50 mL.min⁻¹;

4.3.7. Espectrometria de absorção atômica em chama

A técnica da espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) foi utilizada neste trabalho com ferramenta para a quantificação dos teores de rutênio nas amostras dos catalisadores testados neste trabalho. O método tem como base a absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de absorver as radiações com comprimento de ondas iguais aos das que ela, quando excitada aos níveis de energia mais altos, emite. Foi construída uma curva de calibração para o rutênio.

O equipamento utilizado nesta análise, foi um espectrômetro de absorção atômica de chama modelo contrA 700 (HR-CS) da marca *AnalytikJena* com lâmpada de rutênio com corrente de lâmpada de 10 mA e combustível acetileno.

4.3.8. Cromatografia em Fase Gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas (MS)

A determinação quantitativa dos produtos obtidos nas reações de oxidação do álcool benzílico e na hidrogenação do cinamaldeído foram realizadas pelo método de cromatografia em fase gasosa. A área observada em cromatografia gasosa é proporcional à massa dos produtos volatilizados. As análises quantitativas foram empregadas utilizando o método de comparação de áreas obtidas como resposta da integração dos picos do cromatograma.

As alíquotas do meio reacional foram coletadas periodicamente para a determinação dos teores do material de partida e do produto da reação, em intervalos de tempo de acordo com a taxa de consumo de oxigênio na reação, de modo a possibilitar a construção de uma curva de conversão e rendimento para a reação de oxidação do álcool benzílico. Tais amostras foram submetidas a

quantificações por cromatografia gasosa, empregando-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca *Shimadzu*, modelo GCMS-QP 2010 Plus, equipado com uma coluna capilar (SGE) BP1 de sílica fundida, com 30 metros de comprimento e diâmetro de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm .

4.4. Testes Catalíticos

4.4.1. Aplicação do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC na reação de oxidação seletiva do álcool benzílico à benzaldeído

Em geral, para a reação de oxidação do álcool benzílico, o meio reacional trifásico é composto por uma fase gasosa (oxigênio), uma fase líquida contendo substâncias orgânicas (álcool benzílico, solvente e o produto da reação) e uma fase sólida composta pelo catalisador.

As reações de oxidação do álcool benzílico foram conduzidas num reator de vidro tipo pyrex, com capacidade para 125 mL, no qual foi adicionado o catalisador. Adicionou-se na sequência 3 mL do material de partida (álcool benzílico) e em seguida 50 mL do solvente (tolueno). Ao reator instalou-se uma mangueira com fluxo de gás oxigênio com uma pressão de 1 atm ou 0,1 MPa. A temperatura reacional foi mantida em 70 °C sob agitação magnética constante. Um esquema do aparato reacional é mostrado na Figura 37 abaixo:

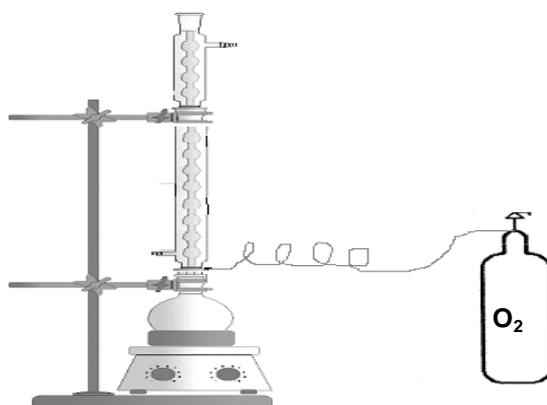


Figura 37. Aparato experimental utilizado na reação de oxidação do álcool benzílico

4.4.2. Aplicação do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC na reação de hidrogenação do cinamaldeído

O material compósito micro-nanoestruturado contendo um carregamento de 3% de rutênio, foi utilizado como catalisador em outra reação clássica da química orgânica a hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados.

A reação de hidrogenação foi conduzida num reator de aço inox, ao qual foi adicionado a seguinte mistura reacional: 500 mg de cinamaldeído; 50 mg de catalisador (Ru/CNT/AC 3,2%) ou Ru/C comercial (5%) e 10 mL de 1,4 – dioxano.

A reação foi realizada na temperatura de 80 °C, com uma pressão de 3 MPa durante um tempo de 4 horas. Misturaram-se todos os reagentes num frasco reacional. Em seguida, ele foi colocado dentro do reator de aço inox. Utilizando um banho de água a temperatura é ajustada para 80 °C, posteriormente a atmosfera interna do reator é substituída por hidrogênio e em seguida a pressão é ajustada para 3 MPa. Deixou-se a reação nessas condições por 4 horas sob agitação magnética. Após esse tempo, a agitação foi interrompida, o reator foi então resfriado e a pressão foi liberada. A mistura reacional foi passada em uma coluna contendo sílica e o agente filtrante celite para garantir a retirada do catalisador. Eliminou-se o solvente em evaporador rotativo sob pressão reduzida. As amostras foram então preparadas para injeção no GC/MS numa concentração de 10 mg/ mL.

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do compósito micro-nanoestruturado (CNT/AC)

5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

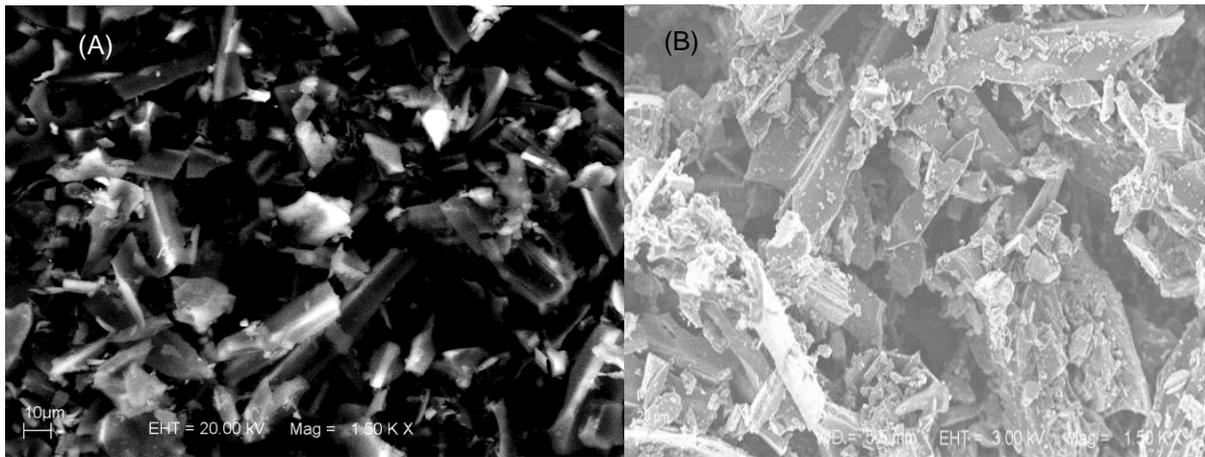


Figura 38. Imagens SEM das amostras do carvão ativado (A) e do compósito micro-nanoestruturado (B) sob a magnificação de 1.5KX

A Figura 38 apresenta uma imagem típica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do carvão ativado (AC) e do compósito micro-nanoestruturado (CNT/AC), onde é possível observar em baixa ampliação (1.5KX) que tanto o carvão ativado quanto o material compósito micro-nanoestruturado mostra-se na forma de placas irregulares, flocos, partículas cujas dimensões podem ser encontradas em uma variedade de microns.

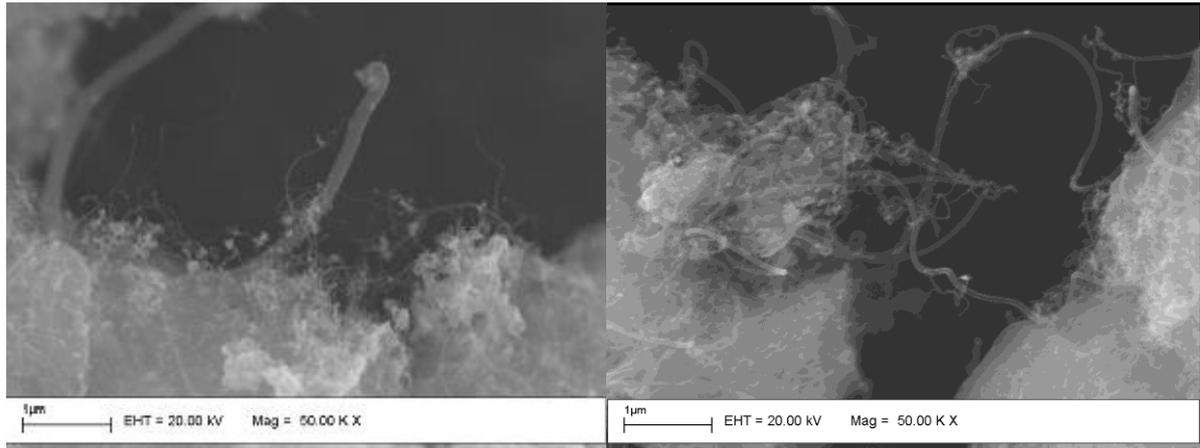


Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura em 50 KX do compósito micro-nanoestruturado destacando os nanotubos de carbono revestindo o carvão ativado

Em maior ampliação (50 KX), a micrografia de varredura da Figura 39 revela um emaranhado de CNTs sobre a superfície do carvão ativado com a presença de tubos mais finos com diâmetro externo de 20 nm e outros com maiores diâmetros com cerca de 200 nm, sendo que estes últimos se apresentam em baixa concentração.

5.1.2. Espectroscopia de energia dispersiva

Com o objetivo de caracterizar a morfologia do carvão ativado e do compósito micro-nanoestruturado, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com mapeamento químico por espectroscopia dispersiva de energia (EDS), que permitiu a obtenção da composição química em alguns pontos na amostra que são apresentados na Figura 40.

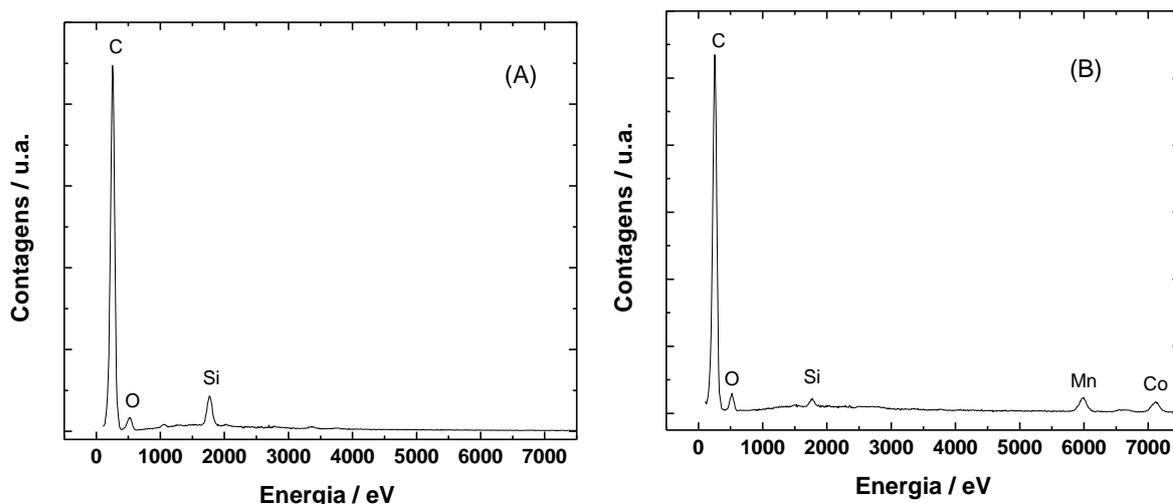


Figura 40. Espectroscopia de energia dispersiva das amostras: carvão ativado (A) e do compósito micro-nanoestruturado (B)

Por meio do espectro de EDS é possível verificar a presença dos seguintes elementos químicos na composição das amostras - carbono em 250 eV, oxigênio em 500 eV, e silício em 1800 eV para as amostras de carvão ativado, já para o compósito micro-nanoestruturado observam-se ainda a presença dos metais de crescimento ou de nucleação dos nanotubos de carbono, Mn e Co em 6,0 e 7,2 KeV respectivamente, além de carbono, oxigênio e silício.

É possível explicar a presença dos elementos oxigênio e silício na amostra, pelo fato do carvão ativado utilizado como substrato para o crescimento dos nanotubos de carbono ser de origem vegetal (casca de coco) apresentando silício, e o oxigênio devido aos processos de combustão e ativação para dar origem ao carvão ativado, que explicam a presença de espécies oxidadas.

5.1.3. Adsorção de nitrogênio

A determinação da área superficial é uma análise importante na área da catálise heterogênea, pois está relacionada à porosidade dos materiais utilizados como suporte que está associada à acessibilidade dos reagentes até a superfície do catalisador ativo. As áreas superficiais específicas dos compostos analisados mostram uma diminuição de $944 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão ativado (AC) para menos de $782 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o compósito micro-nanoestruturado (CNT/AC). A diminuição da área

superficial específica para o compósito CNT/AC em relação ao AC, pode ser atribuída à diminuição da quantidade de microporos após o crescimento dos nanotubos de carbono sobre a superfície porosa dominadas por microporos do carvão. ativado Para que haja o crescimento dos CNTs é necessário incorporar os catalisadores de nucleação dos tubos que são dispersos sobre a superfície dos carvões se alojando nos poros onde irão crescer os CNTs, tendo como consequência a diminuição da área pelo crescimento dos tubos. Na Figura 41 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção para as amostras de carvão ativado e do compósito micro-nanoestruturado.

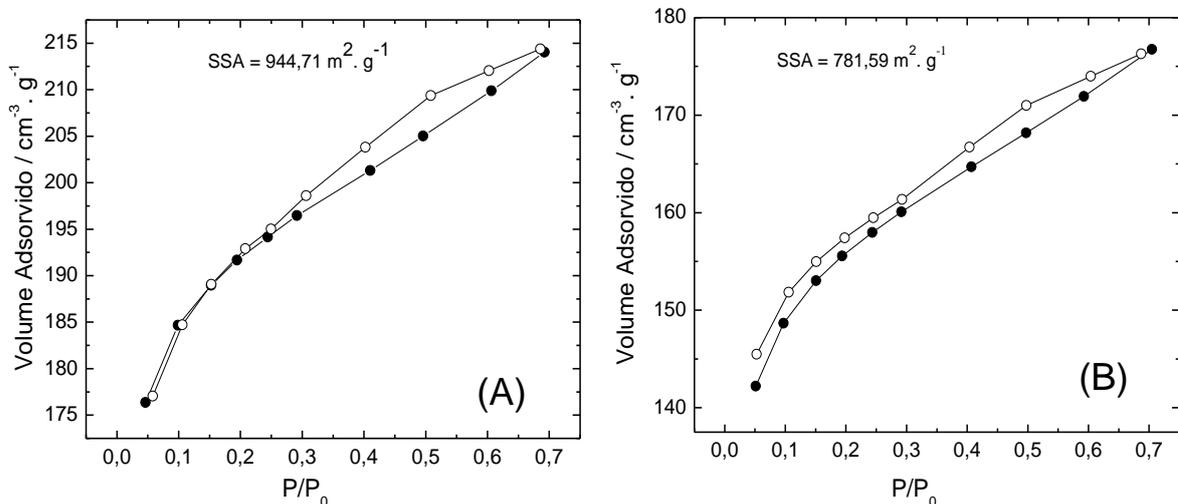


Figura 41. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras: (A) AC e (B) CNT/AC

As curvas das isotermas são obtidas a partir dos valores do volume de nitrogênio adsorvido no material em função da pressão relativa P/P_0 e foram comparadas com o método B.D.D.T., que são curvas padrões classificadas por (BRUNAUER, et al.; 1940). Tanto o AC quanto o CNT/AC apresentam semelhante perfil das curvas que se enquadram no tipo II caracterizado por materiais não porosos em que certas condições apresentam porosidade. A natureza do processo de adsorção sobre os materiais analisados indica condensação capilar, em cujas isotermas de adsorção/dessorção das amostras verifica-se a presença de histerese, que é um indicativo da presença de mesoporos nas amostras.

5.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

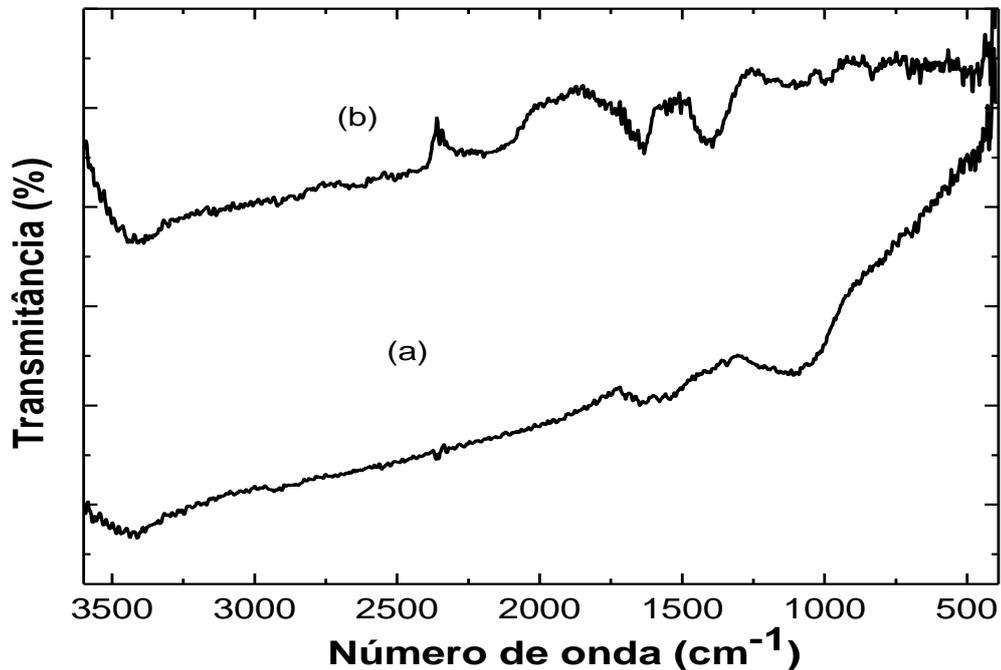


Figura 42. Espectros de absorção na região do infravermelho para o AC (a) e CNT/AC (b)

Na Figura 42, apresentam-se as bandas características dos materiais de carbono - em 3.400 cm^{-1} observa-se a banda característica do estiramento O-H de grupos hidroxílicos, de 1.750 até 1.630 cm^{-1} a banda referente ao estiramento C=O de grupos carboxílicos, anidridos, lactônicos e cetônicos e na região em torno 1.100 cm^{-1} também característica dos estiramentos C-O presentes nos compostos lactônicos, fenólicos e éteres que caracterizam os materiais oxidados superficialmente.

Na região entre 1.600 e 1550 cm^{-1} estão os estiramentos C=C característico do esqueleto carbônico grafitizado que se apresentam de baixa intensidade, em função da complexidade da amostra.

5.1.5. Espectroscopia Raman

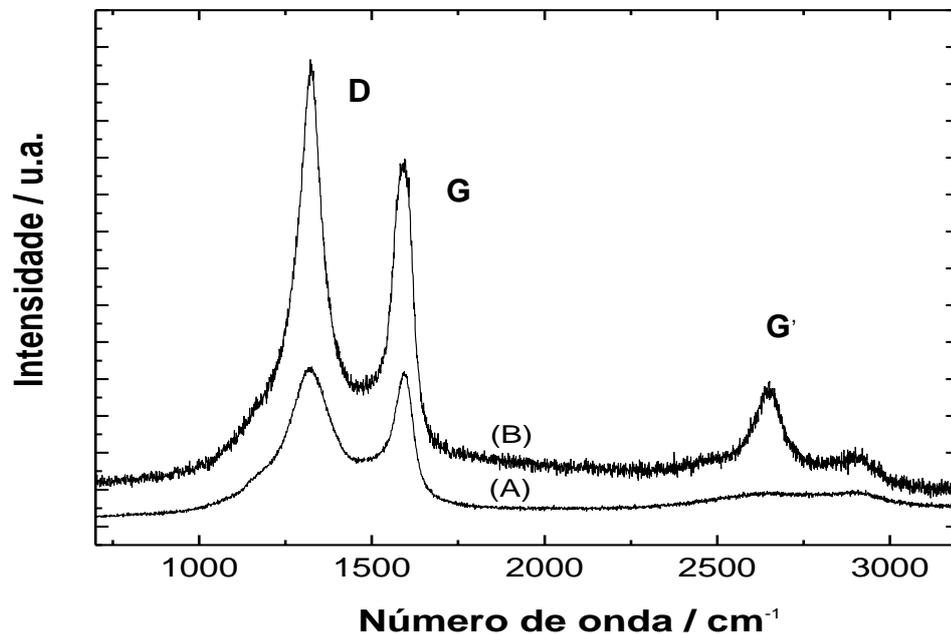


Figura 43. Espectros Raman das amostras: AC (A) e CNT/AC (B)

O espectro Raman característico de amostras de carbono é constituído pelas bandas atribuídas a banda-*D*, a banda tangencial (*G*) de primeira-ordem e pelas bandas de segunda-ordem que envolvem os modos de combinação e “*overtones*”.

Os espectros do carvão ativado (A) e do compósito micro-nanoestruturado (B) apresentam as seguintes bandas características dos materiais alótropos do carbono:

Na região entre 1280 - 1330 cm⁻¹ encontra-se a chamada banda-*D* que é geralmente atribuída à presença de carbonos desordenados do tipo amorfos não grafitizados e com defeitos.

A banda tangencial se localiza na região entre 1500 - 1600 cm⁻¹ e é chamada de banda-*G*; em analogia com as bandas observadas na grafite com hidridização sp².

A banda na região entre 2540 - 2620 cm⁻¹, são as chamadas banda-*G'* um “*overtone*” da banda-*D* que aparece melhor resolvida na amostra contendo nanotubos de carbono, que podem ser visualizadas no espectro do material compósito (B) na Figura 43.

5.2. Caracterização das nanopartículas metálicas de rutênio

5.2.1. Caracterização das nanopartículas de rutênio por microscopia eletrônica de força atômica (AFM)

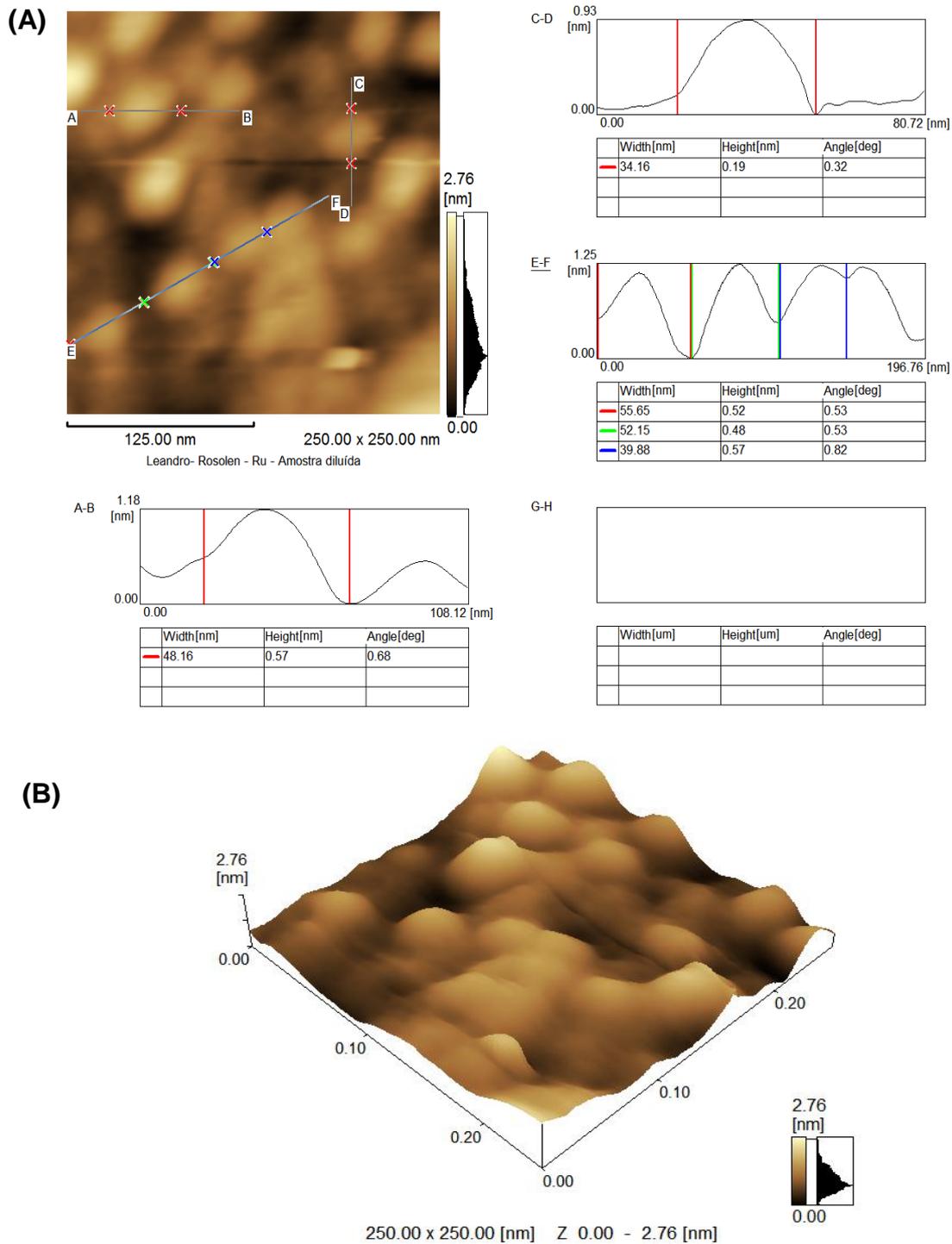


Figura 44. AFM das nanopartículas de rutênio preparadas pela técnica da microemulsão sobre silício (A) e em 3D (B) com mapeamento do tamanho de partícula

As imagens de microscopia de força atômica foram realizadas com o objetivo de ilustrar a morfologia das nanopartículas. A micrografia indica a presença de nanopartículas de rutênio que variam de 30 a 70 nm de diâmetro. Observa-se que as partículas estão agregadas, em função da grande força de atração que são interações metal-metal, reforçada pelas dimensões nanométricas. Uma possível explicação do tamanho expressivo das nanopartículas obtidas por microemulsão, é em razão do procedimento da quebra das micelas que estabilizavam e que mantinham as nanopartículas dispersas. Com o rompimento do efeito estérico, as nanopartículas se aglomeraram em maiores *clusters*, fato este que não apresentou problemas quando utilizadas nos ensaios catalíticos.

5.3. Caracterização do catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC)

5.3.1. Espectrometria de absorção atômica em chama

A espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) foi utilizada com o objetivo de avaliar o teor de rutênio nas amostras dos catalisadores. Trata-se de uma técnica de extrema sensibilidade, capaz de fornecer a concentração de metais em solução.

A determinação do teor ou do carregamento de rutênio nos catalisadores micro-nanoestruturado após digestão foi realizada, antes e após os testes catalíticos e os resultados são apresentados na Tabela 7:

Tabela 7. Resultados da análise por FAAS das amostras dos catalisadores após a digestão em HCl (37%) sob aquecimento por 30 minutos. A análise foi realizada em triplicata antes e após dos testes catalíticos

Catalisadores	Carregamento Ru (%)	
	Antes	Após
Ru/C (comercial)	5,5±0,1	4,1±0,1
Ru/CNT/AC (amostra 1)	1,3±0,1	1,1±0,1
Ru/CNT/AC (amostra 2)	2,3±0,1	2,17±0,1
Ru/CNT/AC (amostra 3)	3,2±0,1	3,13±0,1

Os resultados relacionados a perda ou a lixiviação das nanopartículas de rutênio após os ciclos catalíticos indicam que os catalisadores micro-nanoestruturados apresentaram menores perdas de espécie ativa quando comparado com o catalisador comercial de Ru/C, isto pode ser atribuído ao fato das nanopartículas de rutênio interagirem com os nanotubos de carbono que recobrem o carvão ativado com maior efetividade, pois os CNTs possuem a propriedade de estabilizar e adsorver com maior intensidade aos planos grafitizados dos CNTs em função da sua grande curvatura que apresentam menores valores de energia de adsorção quando comparados com os carvões ativados.

Tabela 8. Parâmetros da curva de calibração analítica obtida para a determinação do teor de rutênio presente nas amostras dos catalisadores por FAAS

Coeficiente de correlação r^2 (n=3)	0,9885
Equação de regressão linear	$Y = 9,74 \cdot 10^{-5} + 1,9034 \cdot 10^{-3} x$
Limite de detecção ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,8214
Limite de quantificação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2,9747
Desvio Padrão para as amostras 1, 2 e 3	5,2; 3,5 e 1,9%
Faixa linear de trabalho ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1-6
Diluição da amostra (v/v)	1:49

5.3.2. Espectroscopia Raman

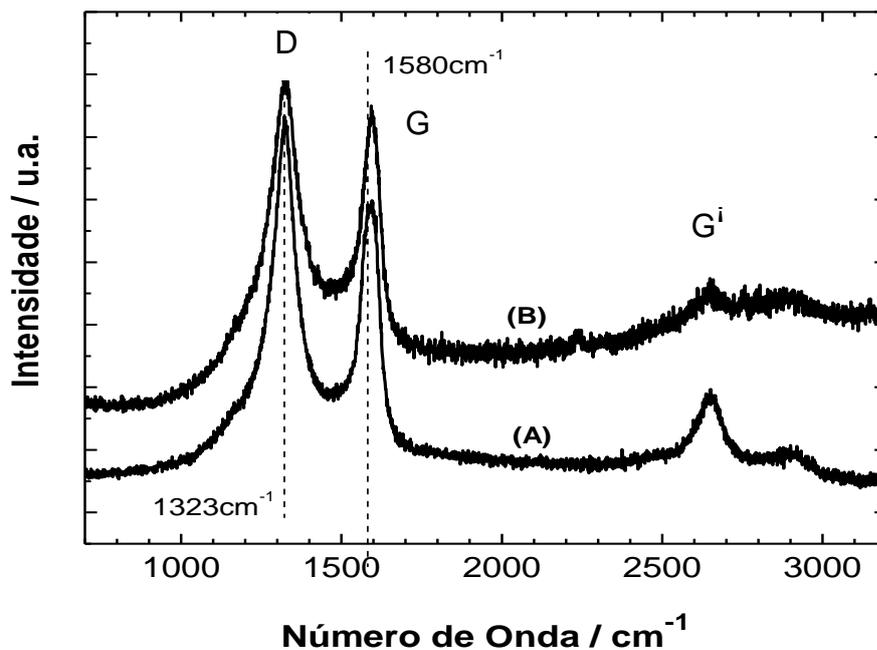


Figura 45. Espectro Raman do material compósito micro-nanoestruturado (A) e (B) catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 1,3% m/m)

Sabe-se que quando os CNTs são dopados com metais, ocorre uma flutuação da banda tangencial (banda-G) para maiores ou menores comprimentos de onda, referentes aos processos de transferência de carga entre os CNTs e os metais dopantes.

A espectroscopia Raman foi empregada para detectar a transferência de carga entre as NPs de rutênio e os CNTs presentes no catalisador micro-nanoestruturado com um carregamento de rutênio de 1,3% m/m (Ru/CNT/AC 1,3%). No caso de nanotubos de carbono, é bem conhecido que a mudança para cima ou para baixo na banda G (1580 cm^{-1}) que é atribuída aos carbonos sp^2 ordenados ou grafíticos, tem sido muitas vezes associada a uma modificação na densidade de elétrons e condutividade elétrica das paredes dos CNTs através de um processo de transferência de carga. Um espectro típico de nanotubos de carbono de paredes múltiplas contém a banda tangencial G associadas aos modos de estiramento da ligação sp^2 em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$. Outra banda típica muitas vezes presente em torno de $\sim 1321\text{-}1325\text{ cm}^{-1}$ está associada com defeitos na estrutura dos CNTs ou distúrbio na estrutura de grafite chamada de banda D. Dependendo dos defeitos estruturais é possível encontrar também um ombro na banda G ou o defeito induzido pela chamada banda D' em $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, que é geralmente associada com alta densidade de defeitos a partir do final dos planos de grafeno. Na faixa de 2500 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , é possível encontrar uma banda de segunda ordem (ou banda de overtone) das bandas D e G, cuja intensidade diminui com o aumento da intensidade das bandas D e G. Nanotubos de carbono com elevada quantidade de defeitos (sp^2 , defeitos piridina) deve ter uma intensa banda D e outra muito pequena de segunda ordem (LEMOS, 2005; VOGGU, 2008).

O espectro Raman do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (1,3% m/m), do compósito micro-nanoestruturado CNT/AC são mostrados na Figura 45. As bandas D e G do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC, e do material compósito CNT/AC não estão relacionados apenas aos nanotubos de carbono, porque o AC também apresenta as bandas D e G. As bandas D e G das amostras tanto do catalisador quanto do compósito são uma soma de contribuições provenientes dos nanotubos de carbono e do carvão ativado. Por outro lado, o espectro de Ru/CNT/AC e CNT/AC contém a banda de segunda ordem das D e bandas G, devido à presença de nanotubos de carbono (banda-G'). A incorporação das nanopartículas de Ru provoca modificações claras nos

espectros Raman do compósito CNT/AC, ou o aumento da intensidade da banda D ou a diminuição da banda de segunda ordem da banda D. O segundo efeito é a diminuição da largura de banda G da amostra do compósito CNT/AC com a incorporação das nanopartículas de Ru devido a uma ligeira mudança da banda G em 2 eV, valor que foi determinado pela instalação da banda G, com duas funções gaussianas.

5.3.3. Espectroscopia de difração de raios-X

Após a incorporação das nanopartículas de rutênio no compósito micro-nanoestruturado com um teor de rutênio de 1,3% m/m, realizou-se a medida de difração de raios – X do catalisador desenvolvido que é apresentado na Figura 46.

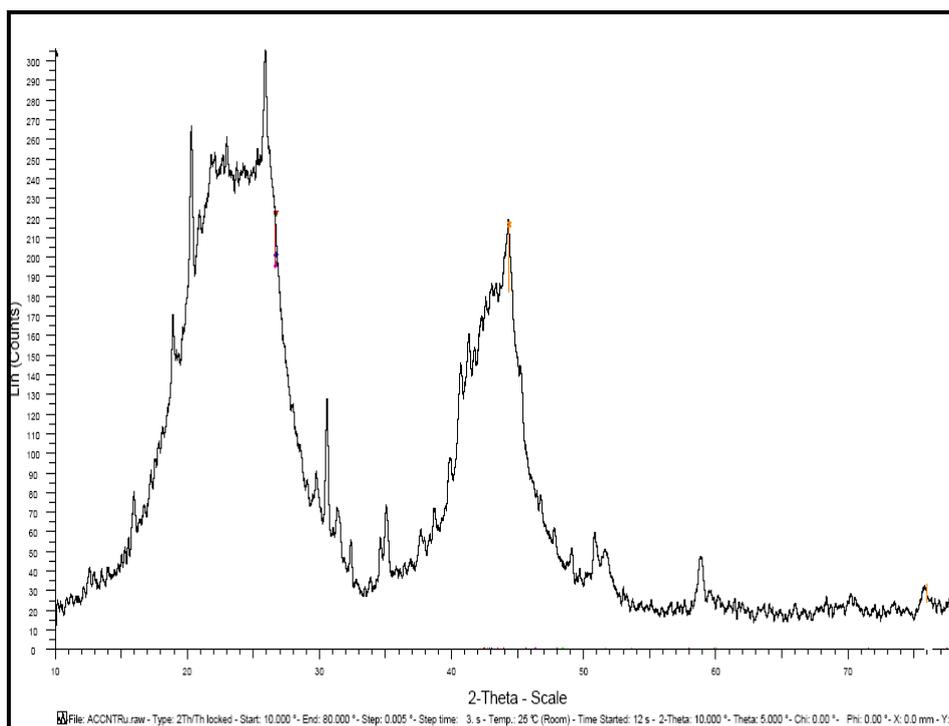


Figura 46. Espectro de DRX da amostra do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC com carregamento de 1,3% de rutênio

O espectro de difração de raios - X indica a presença das reflexões de Bragg observadas para 2θ característicos de materiais de carbono em $26,5^\circ$, 43° e 52° . As reflexões correspondentes do rutênio são de pequena intensidade, em função da

quantidade insuficiente do metal para mostrar a difração ou ainda pelo fato das nanopartículas de rutênio estarem bem dispersas sobre a superfície do material compósito micro-nanoestruturado. Por meio de um banco de dados com padrões de difração do equipamento, podemos inferir picos referentes as indexações dos planos cristalinos do Ru(0): 38° (100), 42° (101), 59° (102), 68° (110) e 76° (103). Observando atentamente o difratograma pode-se verificar a presença destes picos de pouca intensidade entre outros, indicando que o rutênio presente na amostra do catalisador micro-nanoestruturado é de natureza metálica.

5.3.4. Análise termogravimétrica e térmica diferencial

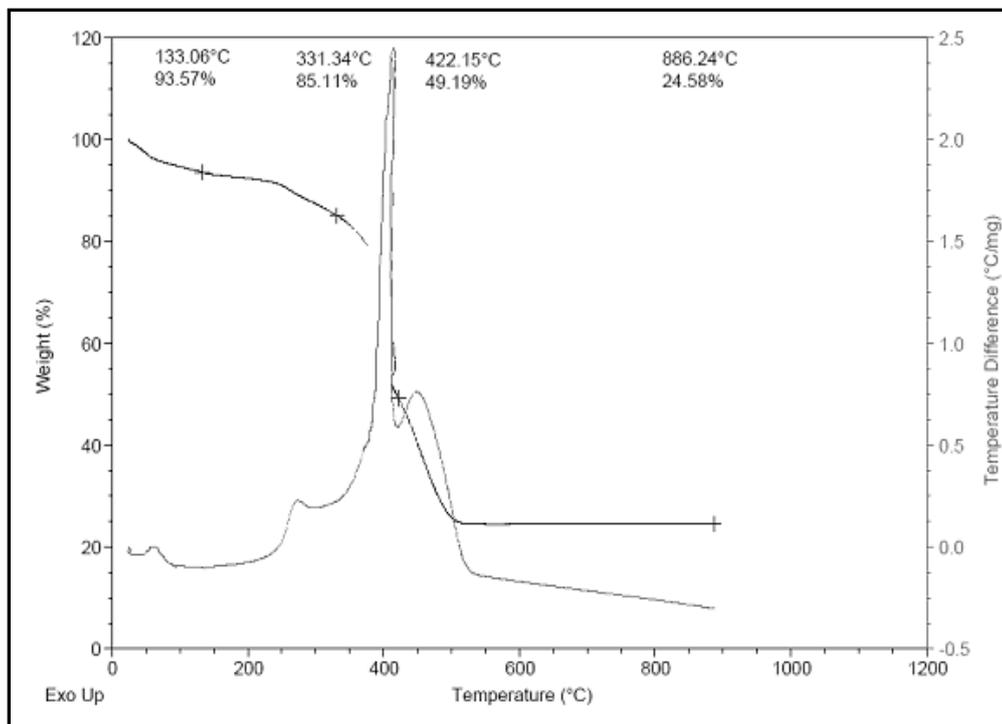


Figura 47. Curvas termogravimétricas e térmica diferencial da amostra do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (1,3% m/m)

Observa-se na Figura 47 que a faixa de temperatura que vai de 20 - 300 °C apresenta a presença de dois picos exotérmicos que são atribuídos à presença de uma mistura de etanol e água presente na amostra, sendo que o primeiro patamar próximo a 100 °C faz referência ao solvente que recobre a amostra externamente e o segundo pico a mistura que está dentro dos tubos e no interior dos inúmeros poros

do carvão ativado, explicando a presença destes dois picos de natureza exotérmica. O maior pico que se inicia numa temperatura próxima a 380 °C é atribuído a reação de combustão do carvão ativado da amostra onde se observa que quase 40% de perda de peso da amostra e o último pico observado em 480 °C é referente à reação de combustão dos nanotubos de carbono. Ao término das reações de combustão, observa-se que o resíduo permanece com cerca de 25% da massa inicial da amostra, sendo constituído por metais como rutênio, cobalto e manganês que necessitam temperaturas mais altas para se decomporem.

5.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

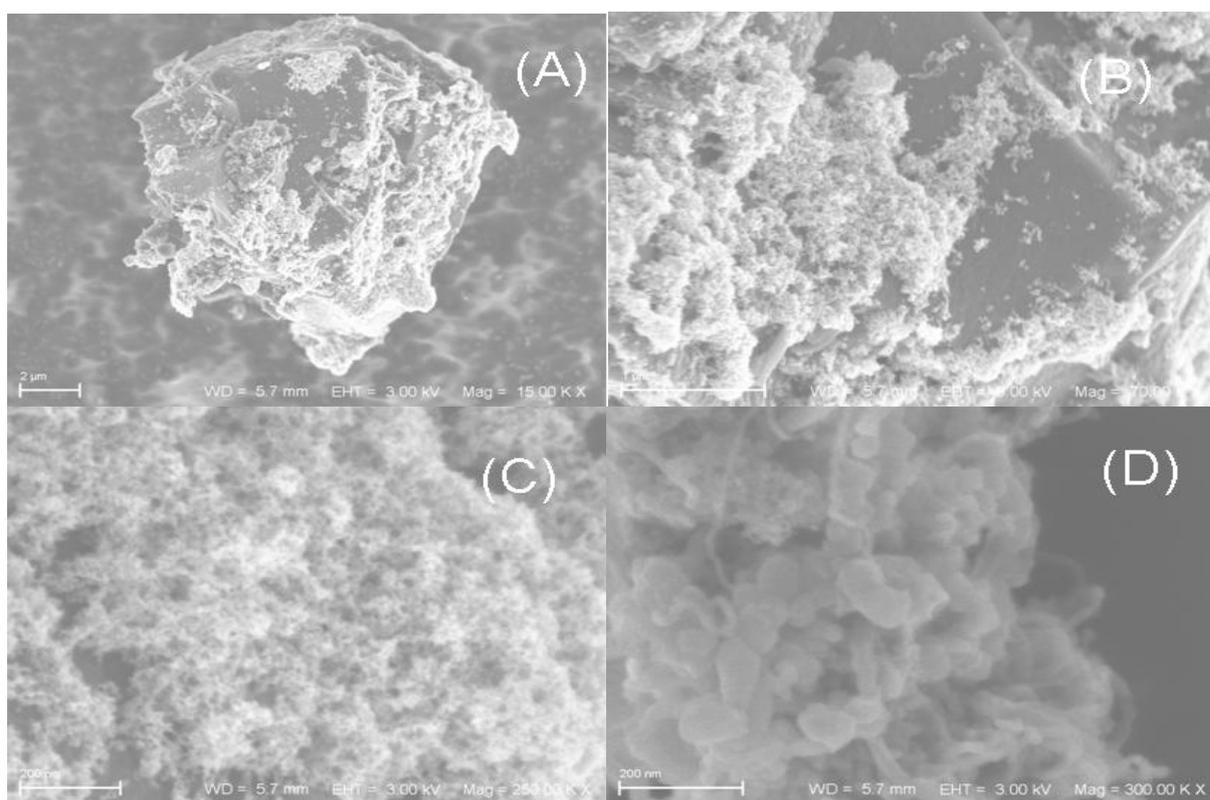


Figura 48. Imagens SEM da amostra do catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC (3,2% m/m) sob diferentes magnificações após os testes catalíticos (A), (B), (C), e (D)

A Figura 48 apresenta uma imagem típica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC com carregamento de 3,2% de rutênio após a realização de um ensaio catalítico. É

possível observar em baixa ampliação (A e B) que o carvão ativado mostra-se na forma de placas irregulares, flocos, partículas cujas dimensões podem ser encontrados em uma variedade de microns recobertos pelos CNTs. Observa-se em (A) que os CNTs não recobrem completamente a superfície dos AC. Em maior ampliação (C) é possível observar que a maior parte destas partículas têm uma camada sobre a superfície irregular do carvão ativado, que correspondem aos nanotubos de carbono revestindo os grãos de carvão. Na verdade, as imagens SEM tomadas em ampliação de 300KX (D) mostram que as nanopartículas de rutênio apresentam diâmetro na faixa de 20 a 40 nm e estas estão ancoradas preferencialmente sobre a superfície dos CNTs, que são constituídos por tubos com dimensão média de 30 nm, podendo se observar tubos de maiores dimensões.

A Figura 49 apresentada abaixo, indica que os nanotubos de carbono estão sobre a superfície do carvão ativado com a presença das nanopartículas de rutênio que são adsorvidas preferencialmente sobre os tubos em função da forte interação entre NPs metálicas - CNTs (M-C).

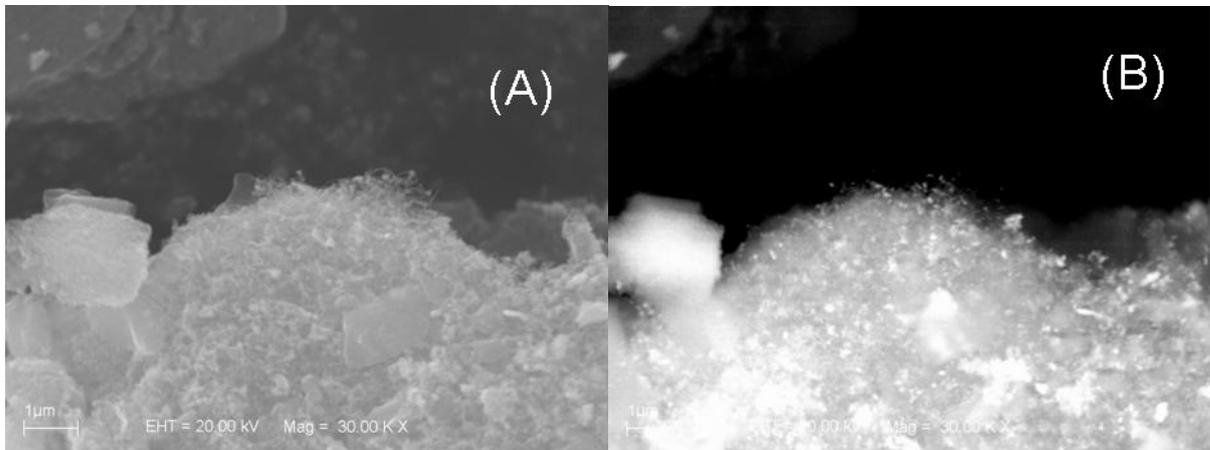


Figura 49. Imagens SEM da amostra do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (A, B), magnificação de 30KX no modo secundário e retroespalhado, respectivamente. As zonas brilhantes (A e B) são devidas a presença de nanopartículas de rutênio em grande concentração

Assim, as partículas brancas mais brilhantes que podem ser observados na Figura 49 (A) e (B) são efetivamente os nanotubos de carbono decorados com nanopartículas. Este é um resultado interessante para o material compósito CNT/AC, porque as imagens mostraram que, quando microemulsão é usada para

impregnação de partículas metálicas estas não se perdem na superfície do carvão ativado, sugerindo que há uma forte interação entre os CNTs e a gota de microemulsão que contém as nanopartículas de rutênio. Estes resultados também foram corroborados pelas imagens SEM coletados no modo retroespalhado (Figura 49), onde é evidente a presença de nanopartículas de rutênio, cobalto e manganês na superfície que é mapeada por pontos brilhantes na imagem. Vale a pena notar que o brilho só aparece na superfície do carvão vegetal que contém nanotubos de carbono. No caso da amostra comercial Ru/C, nanopartículas de rutênio não foram observadas por SEM, mesmo em maior ampliação, sugerindo que o rutênio deve estar na forma iônica não reduzida. Os grãos da amostra do catalisador comercial também estão irregulares, não-uniformes e composto por várias dimensões, como no caso do catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC). Esse quadro revela que os nanotubos de carbono na superfície do carvão ativado são os locais preferenciais para adsorção das nanopartículas de rutênio, quando esta foi imersa em solução de microemulsão. Podemos concluir ainda, que as nanopartículas de rutênio não foram capazes de anexar de forma efetiva na superfície vazia do carvão ativado, sendo os CNTs os responsáveis pela estabilização e dispersão das NPs.

5.3.6. Espectroscopia de energia dispersiva

Com o objetivo de caracterizar a morfologia do catalisador micro-nanoestruturado quanto à distribuição das nanopartículas de rutênio incorporadas, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com mapeamento por espectroscopia dispersiva de energia (EDS), que permitiu a obtenção da composição química em alguns pontos na amostra.

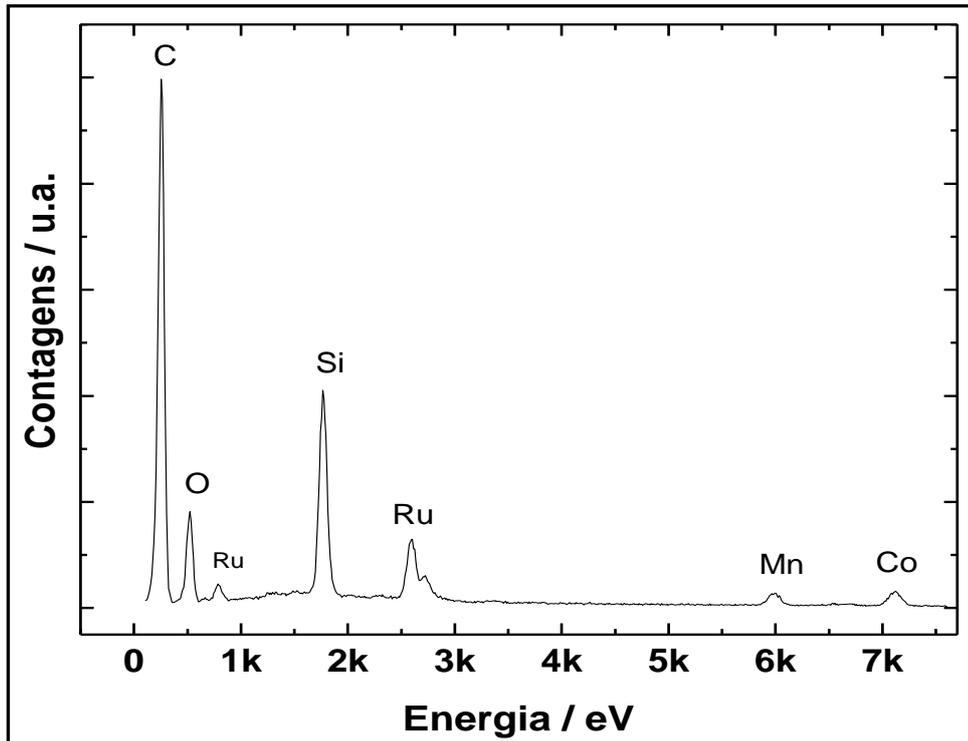


Figura 50. Espectros de EDS da amostra do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (3,2% m/m)

Através do espectro de EDS da amostra do catalisador micro-nanoestruturado contendo 3,2% de rutênio é possível verificar a presença dos seguintes elementos químicos na composição da amostra: carbono em 0,25 KeV, oxigênio em 0,5 KeV, o elemento rutênio é evidenciado em 0,8 e 2,65 KeV. O silício apresentado resultante da presença de matéria orgânica (casca de coco) na amostra aparece em 1,8 KeV além dos metais de crescimento ou de nucleação dos nanotubos de carbono, Mn e Co em 6 e 7,2 KeV respectivamente. A presença dos catalisadores de crescimento na amostra é devido ao não tratamento do material compósito com ácidos.

Na Tabela 9 apresentada adiante, traz uma relação entre os elementos carbono e rutênio presentes na amostra, ela indica uma proporção entre estes dois elementos em percentagem atômica e em concentração (m/m).

Tabela 9. Razão entre os elementos carbono e rutênio presentes na amostra do catalisador micro-nanoestruturado

Elemento	Linha	Intensidade	Erro	% Atômica	Concentração
C	Ka	324,00	2,1	97,7	96,6 m/m
Ru	La	113,00	1,0	2,3	3,4 m/m

A razão entre os elementos carbono e rutênio está de acordo com os dados apresentados pela técnica da FASS utilizada para a determinação dos teores de rutênio presentes nas amostras dos catalisadores.

5.3.7. Adsorção de nitrogênio

Foi observado que a após a ancoragem das nanopartículas de rutênio sobre o compósito micro-nanoestruturado houve uma diminuição da área superficial específica dos materiais, indicando que parte das nanopartículas podem estar alojadas nos poros resultantes do carvão ativado que não foram recobertos pelos CNTs. Na Figura 51 é apresentado o perfil das isotermas de adsorção/dessorção para os catalisadores micro-nanoestruturados com vários carregamentos de rutênio.

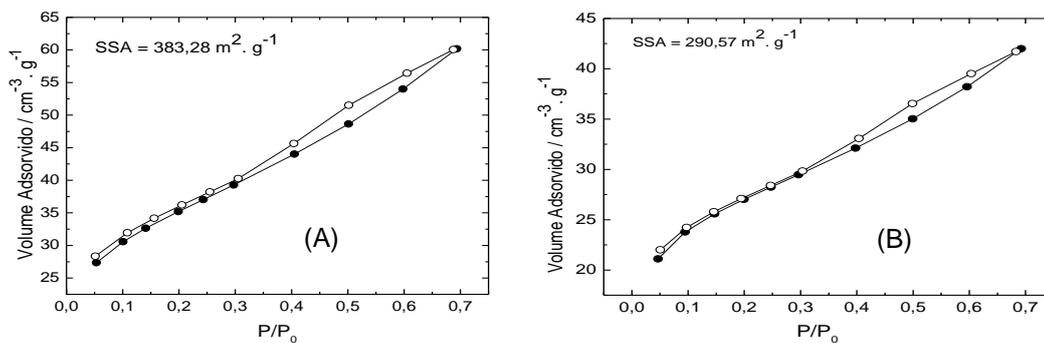


Figura 51. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras dos catalisadores desenvolvidos: Ru/CNT/AC 1,3% (A), Ru/CNT/AC 2,3% (B)

As isotermas de adsorção/dessorção das amostras do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC com vários carregamentos de rutênio são típicos de materiais mesoporosos e podem ser encaixados corretamente na equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Uma análise das áreas superficiais específicas (SSA) das amostras dos catalisadores micro-nanoestruturados Ru/CNT/AC que

indicaram SSA de 383 e 290 m².g⁻¹ para os catalisadores micro-nanoestruturados em função dos carregamentos de rutênio de 1,3 e 2,3 respectivamente. De fato, no caso do material composto CNT/AC a SSA é definida principalmente pelos CNTs e pelo carvão vegetal, não pelas nanopartículas de rutênio. Assim, a SSA das amostras contendo nanopartículas de rutênio, apresentam uma redução linear com o aumento do carregamento de rutênio, porque estão associadas ao encolhimento dos sítios adsorção de nitrogênio na superfície do composto micro-nanoestruturado a base de CNTs quando as nanopartículas de rutênio estão quimissorvidas.

5.4. Testes Catalíticos

As reações orgânicas de oxidação do álcool benzílico e de hidrogenação do cinamaldeído na presença do composto (CNT/AC) sem a presença das nanopartículas de rutênio, não indicaram qualquer sinal de conversão de álcool benzílico e do cinamaldeído, sendo considerado como um ensaio “branco”.

Com base nos resultados da análise por cromatografia gasosa a partir das alíquotas coletadas durante os testes catalíticos e baseando-se nas áreas dos cromatogramas, construíram-se tabelas que deram origem as curvas de conversão dos reagentes e de rendimento dos produtos.

5.4.1. Ensaio catalítico da reação de oxidação do álcool benzílico

5.4.1.1. Caracterização do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

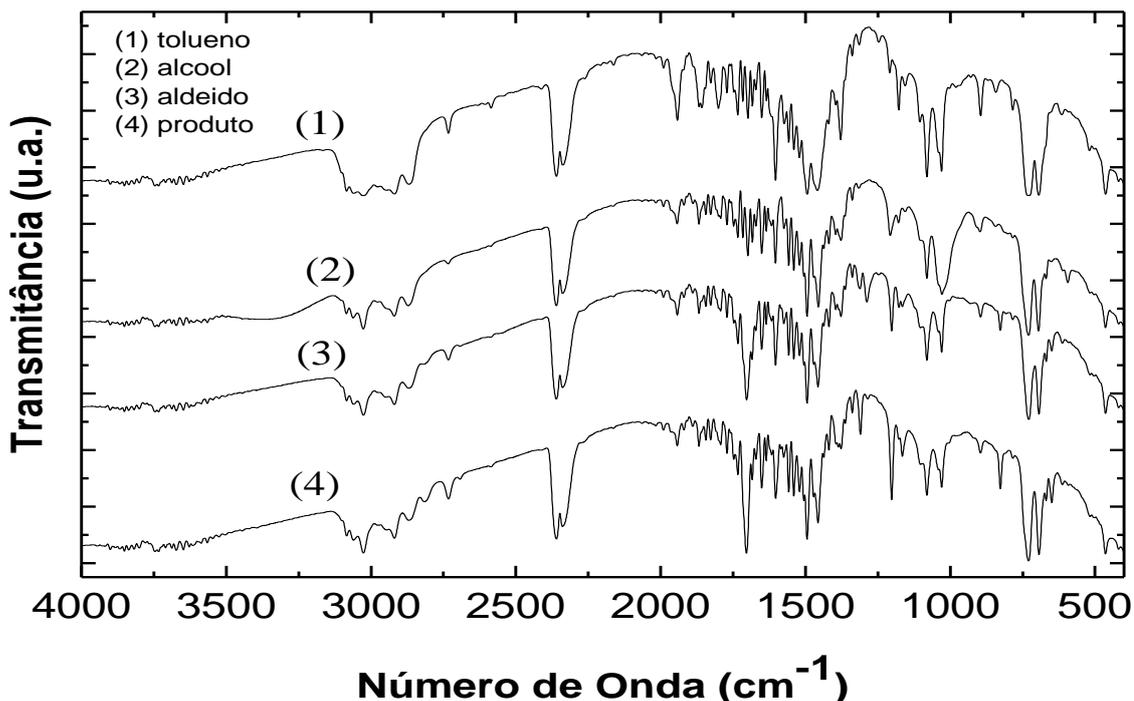


Figura 52. Espectros de absorção na região do infravermelho do solvente, reagente e produto da reação de oxidação utilizando: em (1) o solvente tolueno, em (2) o álcool benzílico padrão, em (3) um padrão de benzaldeído em (4) o produto final da reação de oxidação utilizando o catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (3,2% m/m)

Na Figura 52, apresentam-se os espectros na região do infravermelho dos componentes da mistura reacional: (1) tolueno, (2) álcool benzílico padrão, (3) benzaldeído e (4) o produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador desenvolvido neste estudo Ru/CNT/AC com carregamento de 3,2% m/m.

Observa-se que a banda característica do aldeído pode ser verificada na região em torno de 1.700 cm^{-1} (C=O) podendo ser reconhecida nos espectros do benzaldeído padrão (3) e no produto da reação (4) atribuída ao estiramento C(O)H. A banda característica do álcool benzílico (2) pode ser encontrada em 3.400 e 1050

cm^{-1} característica do grupamento $-\text{OH}$, ausente nos demais espectros. Desta forma, o conjunto de espectros acima indicam a formação do benzaldeído de forma seletiva como o produto final da reação de oxidação utilizando o catalisador desenvolvido.

5.4.1.2. Ressonância magnética nuclear (^1H)

a. padrão de álcool benzílico

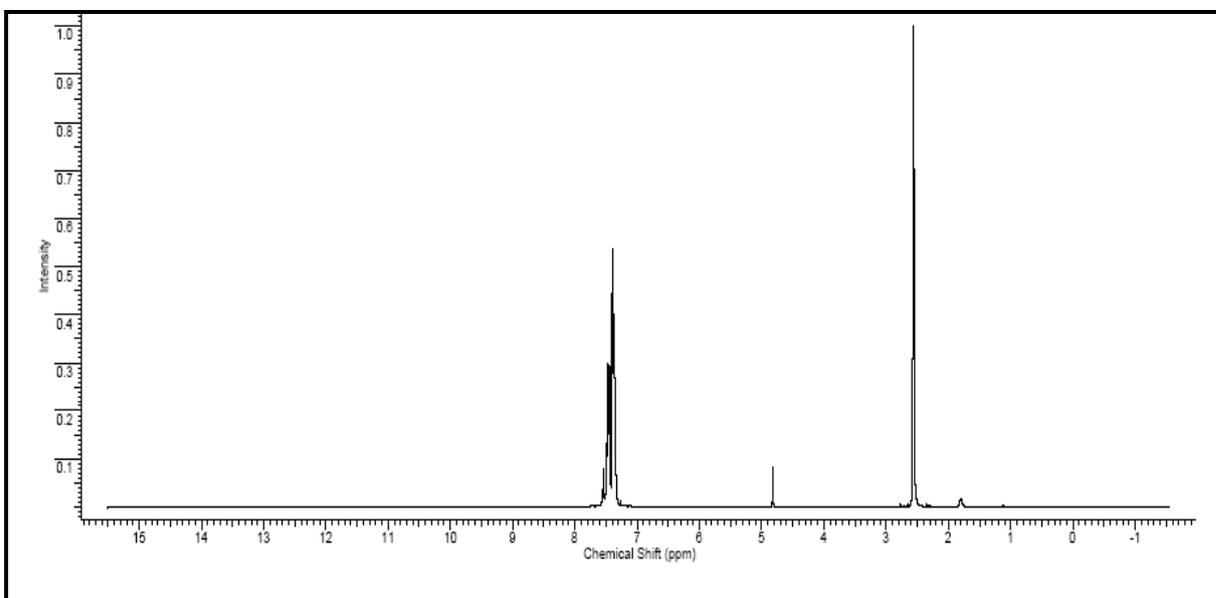
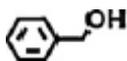
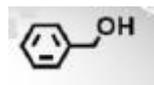


Figura 53. Espectro de RMN ^1H do álcool benzílico em tolueno

Os deslocamentos químicos observados na Figura 53 na região de δ 2,5 e entre δ 7 e 8 são relativos ao tolueno que foi utilizado como o solvente da reação. Para o material de partida da reação o álcool benzílico, o deslocamento químico é observado em δ 4,8, caracterizando o material de partida da reação de oxidação.



b. padrão de benzaldeído

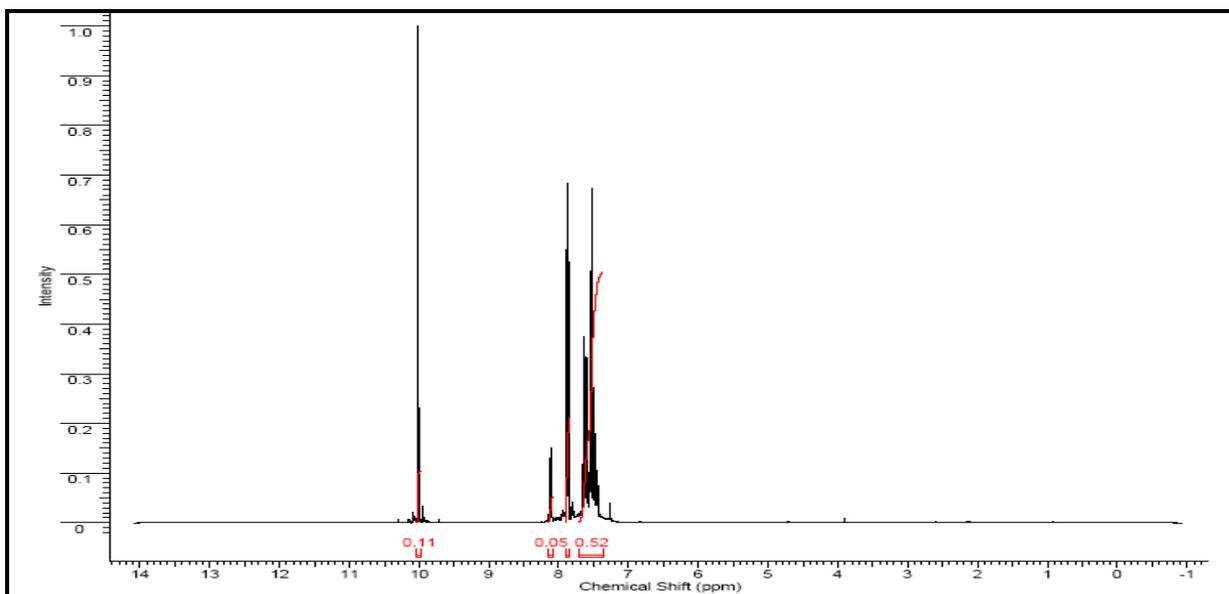


Figura 54. Espectro de RMN ^1H do benzaldeído

Um espectro de RMN ^1H para o benzaldeído padrão é apresentado na Figura 54, e ele indica que o deslocamento químico em δ 10 é característico do benzaldeído.

c. padrão de ácido benzoico

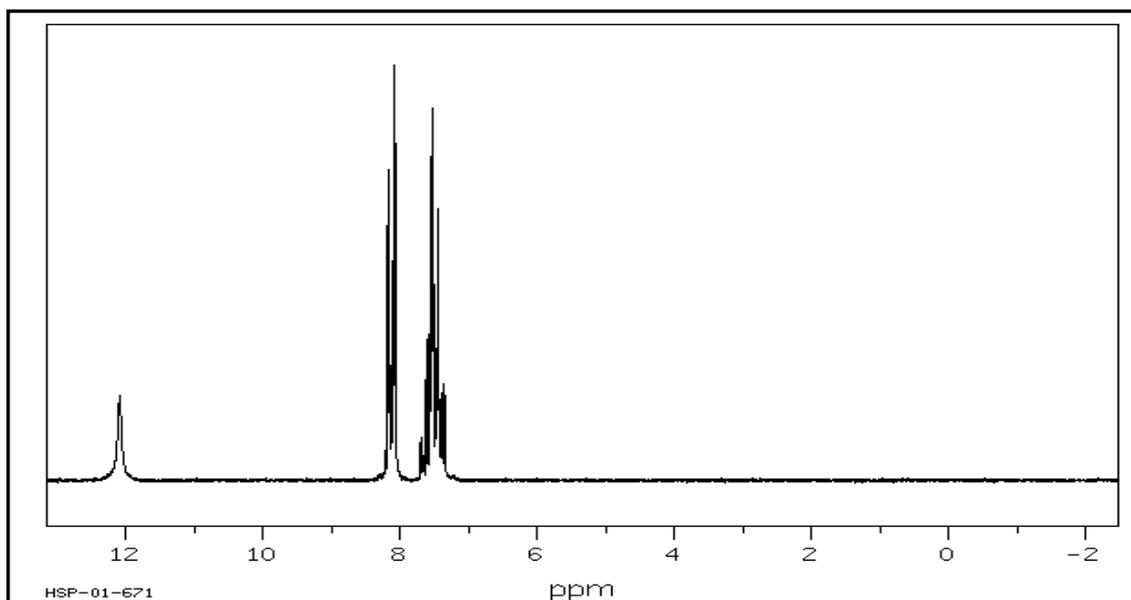


Figura 55. Espectro de RMN ^1H para o ácido benzóico

Teoricamente, a reação de oxidação do álcool benzílico tem como produto final o ácido benzóico, passando pelo intermediário benzaldeído. Um espectro do ácido benzoico de RMN ^1H é apresentado na Figura 55 em que podemos observar que o deslocamento químico relativo a este composto é observado em δ 12,1.

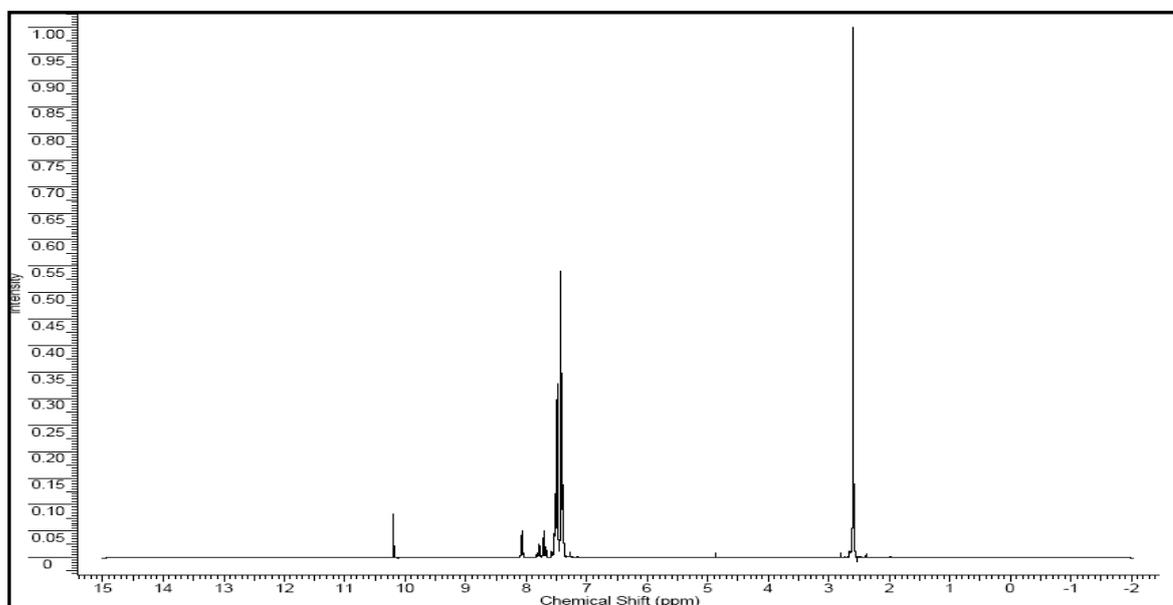
5.4.1.3. RMN ^1H do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador comercial (C/Ru) após 30 horas de reação

Figura 56. Espectro de RMN ^1H dos produtos finais da reação de oxidação do álcool benzílico após 30 horas utilizando o catalisador comercial (C/Ru 5%) em tolueno

O produto final da reação seletiva de oxidação do álcool benzílico é o benzaldeído, em que observa-se um deslocamento químico δ 10,2, caracterizando a seletividade do catalisador comercial ao benzaldeído. Observa-se ainda que após 30 horas de reação o material de partida (álcool benzílico) ainda se encontra no meio reacional, podendo ser observado no deslocamento de δ 4,8.

5.4.1.4. RMN ^1H do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (3,2% m/m) após 30 horas de reação

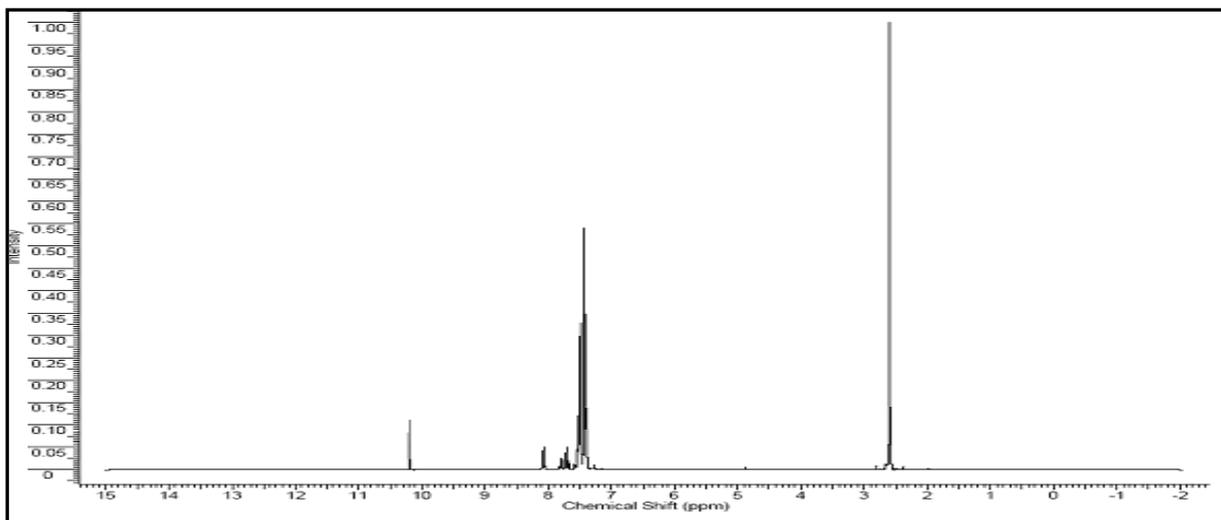


Figura 57. Espectro de RMN ^1H do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico após 30 horas utilizando o catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 3,2%) em tolueno

De maneira análoga ao espectro anterior da reação de oxidação obtido a partir do catalisador comercial, a Figura 57 apresenta o espectro do produto final da reação seletiva da oxidação do álcool benzílico ao aldeído correspondente, porém agora utilizando o catalisador desenvolvido com um carregamento de 3,2% de rutênio (Ru/CNT/AC 3,2% m/m).

No espectro da Figura 57 observam-se os deslocamentos químicos relativos ao solvente da reação em δ 2,5 e na região que vai de δ 7 a 8. Observa-se ainda com uma pequena intensidade o pico do material de partida em δ 4,8 (álcool benzílico) e um pico de maior intensidade em δ 10,2 referente ao benzaldeído formado seletivamente como produto da reação.

5.4.1.5. Cromatografia gasosa

a. padrão de álcool benzílico

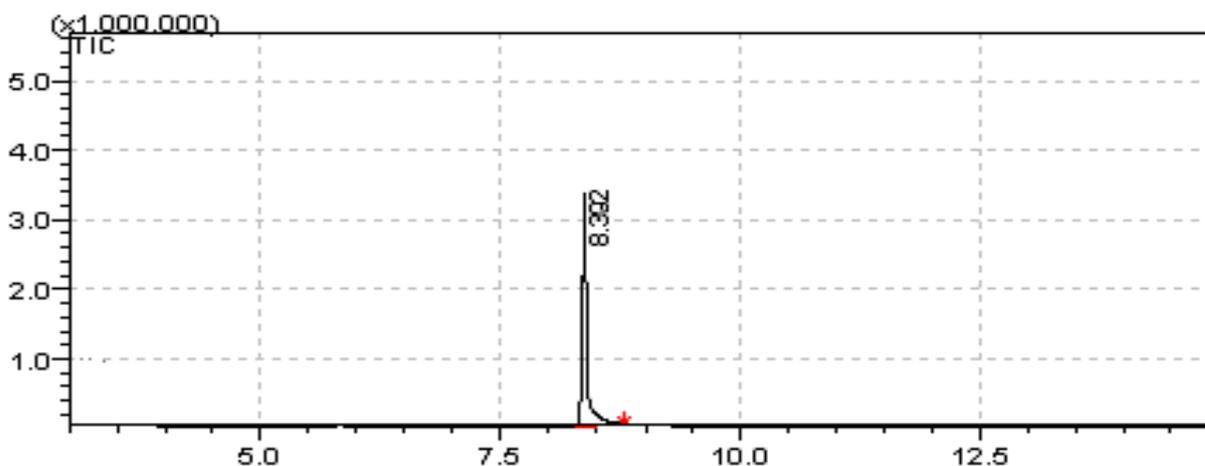


Figura 58. GC/MS para o padrão de álcool benzílico

Na Figura 58 apresenta-se o cromatograma para uma amostra padrão de álcool benzílico e este apresenta um tempo de retenção em 8,4 minutos. O espectro de massas para o álcool benzílico foi consultado e apresenta os seguintes íons fragmentos de m/z : 108, 79, 51; caracterizando o substrato da reação de oxidação.

b. padrão de benzaldeído

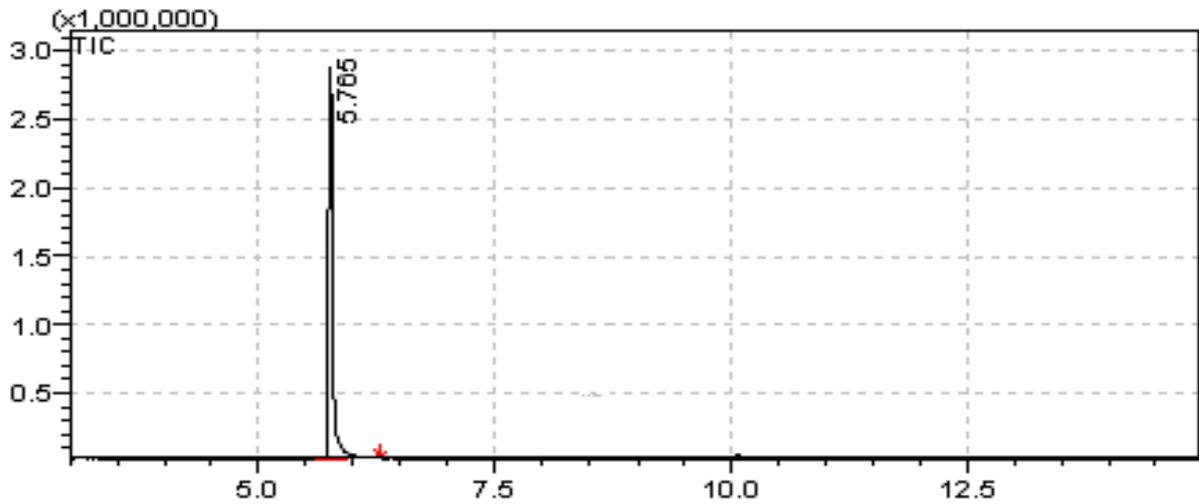


Figura 59. GC/MS para o benzaldeído padrão

Para o benzaldeído padrão podemos verificar que ele apresenta um tempo de retenção de 5,8 minutos apresentado no cromatograma da Figura 59, e seu espectro de massa apresenta os íons fragmentos de m/z : 106, 77 e 51.

c. ácido benzóico padrão

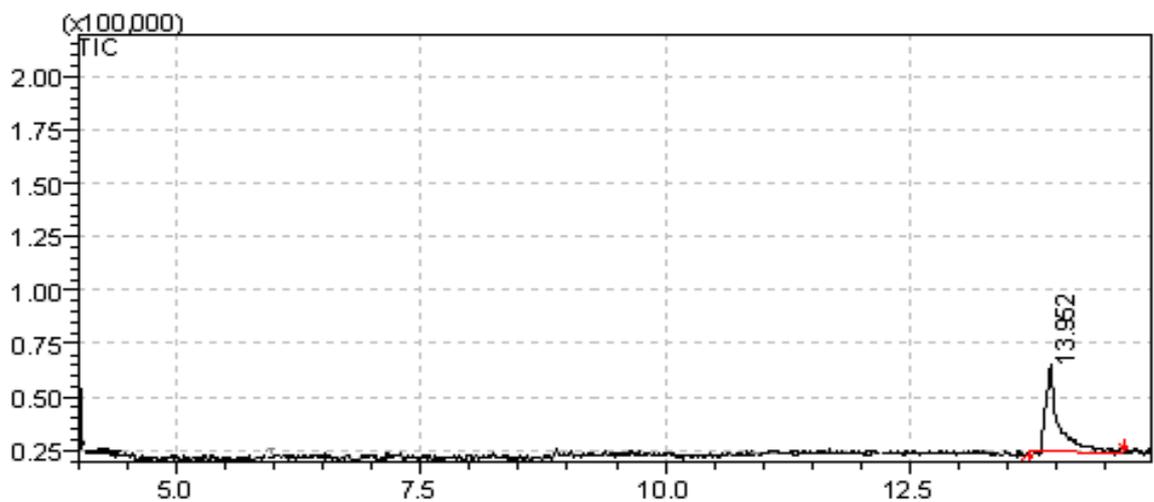


Figura 60. GC/MS o ácido benzoico padrão

Caso a reação de oxidação do álcool benzílico pudesse prosseguir até o estágio final, este apresentaria como produto final o ácido benzóico, este apresenta um tempo de retenção de retenção próximo a 14 minutos e os íons fragmentos de m/z : 105, 77 e 51.

5.4.1.6. Cromatografia gasosa do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico utilizando o catalisador comercial Ru/C (5%) após 30 horas de reação

A conversão seletiva do álcool benzílico à benzaldeído foi acompanhado por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (GC/MS).

Abaixo são apresentados os perfis cromatográficos dos compostos presentes na mistura reacional em relação ao tempo de retenção (TR) de cada composto.

O TR do substrato da reação de oxidação (álcool benzílico) pode ser verificado em 8,4 minutos. O TR do produto da reação de oxidação seletiva do álcool benzílico é o benzaldeído que pode ser evidenciado em 5,7 minutos.

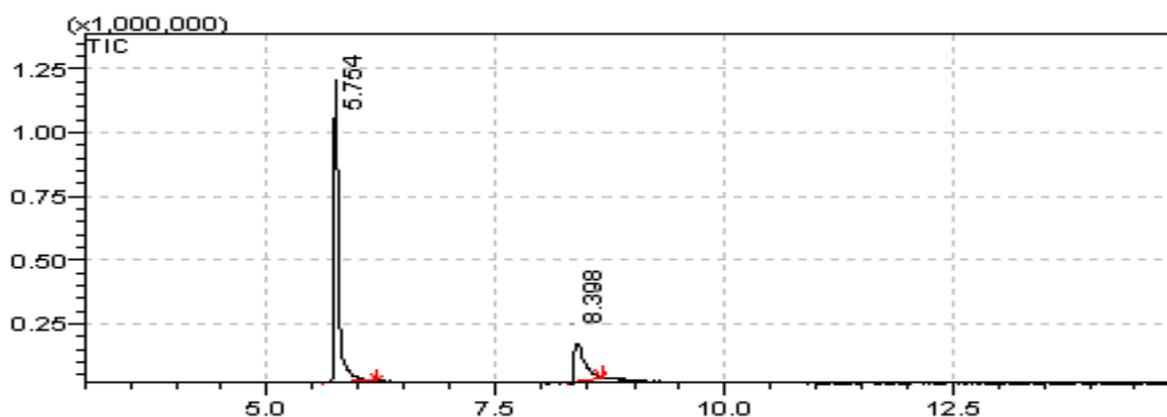


Figura 61. Cromatograma do produto final da reação após 30 horas utilizando o catalisador comercial (C/Ru 5%)

Por meio do cromatograma da Figura 61, observa-se que este apresenta a presença de dois compostos e como consequência dois picos no cromatograma, o primeiro com um tempo de retenção de 5,7 minutos e outro em 8,4 minutos, caracterizando a formação seletiva do benzaldeído que apresenta um tempo de retenção de 5,7 minutos e do álcool benzílico que é o material de partida ainda

presente na amostra final após 30 horas de reação. Nenhum traço de ácido benzóico foi identificado como produto da reação. Todos os compostos foram caracterizados em relação ao seus espectros de massas.

5.4.1.7. Cromatografia gasosa da reação de oxidação seletiva do álcool benzílico utilizando os catalisadores micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (1,3; 2,3 e 3,2 % m/m) após 30 horas de reação

- Ru/CNT/AC com carregamento de 1,3 % (m/m) de rutênio

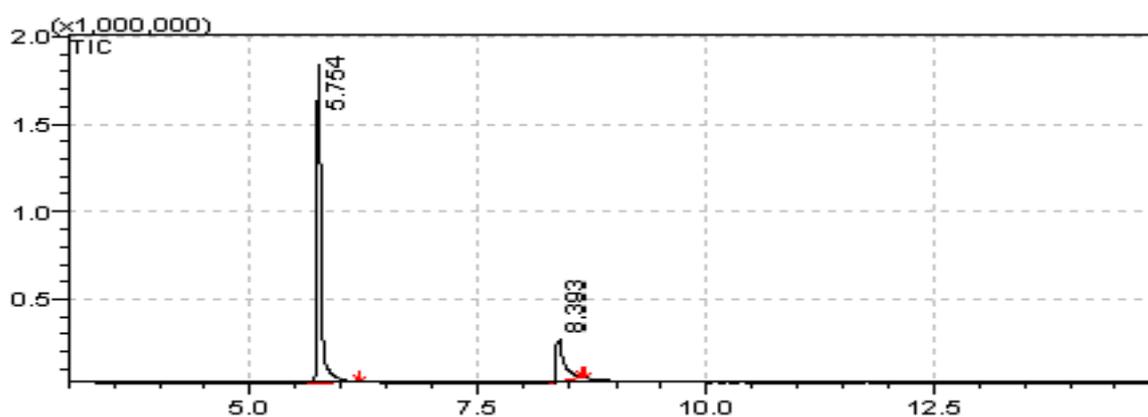


Figura 62. Cromatograma do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico após 30 horas utilizando o catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 1,3%)

- Ru/CNT/AC com carregamento de 2,3 % (m/m) de rutênio

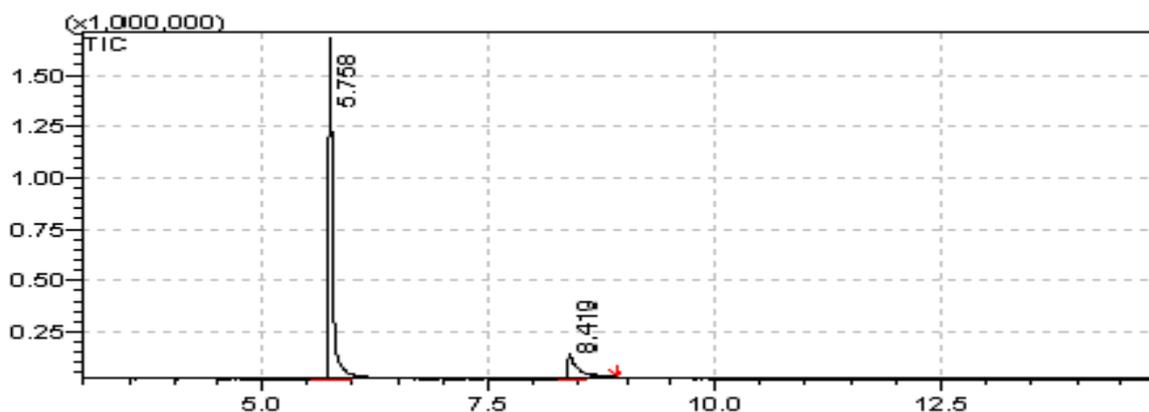


Figura 63. Cromatograma do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico após 30 horas utilizando o catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 2,3%)

- Ru/CNT/AC com carregamento de 3,2 % (m/m) de rutênio

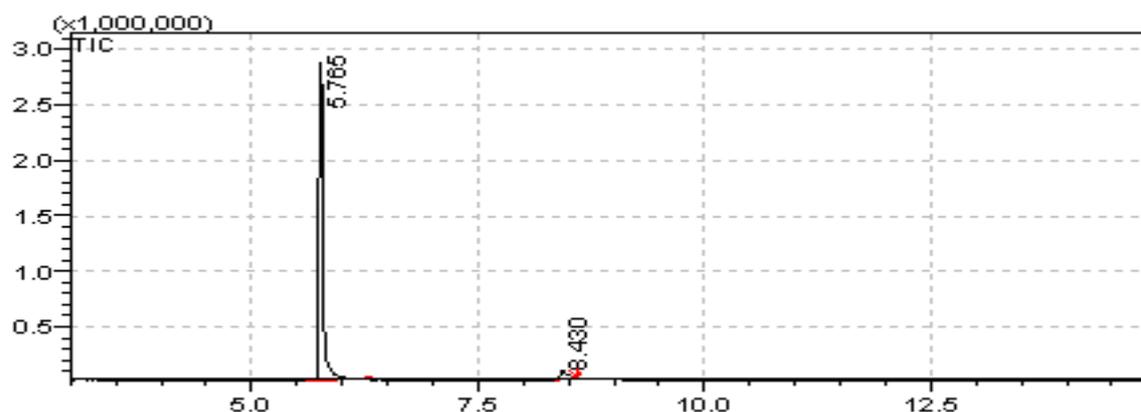


Figura 64. Cromatograma do produto final da reação de oxidação do álcool benzílico após 30 horas utilizando o catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 3,2%)

De forma análoga às atribuições realizadas ao produto final da reação de oxidação utilizando o catalisador comercial (5% de rutênio) apresentado na Figura 61, um resultado semelhante é observado nas Figuras 62, 63 e 64. Utilizando agora os catalisadores micro-nanoestruturados (Ru/CNT/AC) apresentam como produto final da reação de oxidação do álcool benzílico somente o benzaldeído. Os

cromatogramas indicam ainda, um maior rendimento de benzaldeído quando utilizado estes catalisadores a base de nanotubos de carbono em relação ao comercial, que será fundamentado posteriormente com a construção das curvas de conversão e do rendimento, e que podem ser previamente atribuídos a uma melhora nos processos de transferência de carga entre o substrato – catalisadores - CNTs; e os processos de massa entre os substratos e os catalisadores ancorados na superfície externa dos CNTs..

5.4.1.8. Determinação da taxa de conversão do álcool benzílico

A Tabela 10 apresenta uma comparação entre os catalisadores utilizados neste trabalho na conversão seletiva do álcool benzílico.

Tabela 10. Comparação entre a atividade catalítica para a reação de oxidação do álcool benzílico em tolueno com O₂ após 30 horas de reação. Massa de catalisador, 50 mg; solvente (tolueno) 50 ml e substrato (álcool benzílico), 3 ml; taxa de agitação constante; 70 °C; 0,1 MPa O₂

Catalisadores Metal									
Catalisadores	Metal (%)	T (°C)	P O ₂ (MPa)	Tempo (Horas)	Conversão (%)	Álcool benzílico (%)	Benzaldeído (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
AC	-	70	0,1	30	-	100	-	-	-
CNT/AC	-	70	0,1	30	-	100	-	-	-
Ru/C(5%) comercial	5	70	0,1	30	91	9	91	1092	36,4
Ru/CNT/AC(1,3%)	1,3	70	0,1	30	80,1	20	80,1	3734	124,5
Ru/CNT/AC(2,3%)	2,3	70	0,1	30	95,8	4,3	95,8	2456	81,9
Ru/CNT/AC(3,2%)	3,2	70	0,1	30	99,6	0,4	99,6	1891	63,3

A reação de oxidação do álcool benzílico na presença do compósito micro-nanoestruturado (CNT/AC) sem a presença de rutênio, não indicou qualquer sinal de conversão de álcool benzílico, sendo considerado como um ensaio “branco”. Os resultados indicam ainda a total ausência do ácido benzóico nas amostras analisadas neste trabalho. A Tabela 10 apresenta uma comparação entre as atividades dos catalisadores testados nos ensaios catalíticos em relação às conversões e aos rendimentos dos catalisadores. Por meio dos dados apresentados, construíram-se alguns gráficos que expressam algumas tendências. A Tabela 11

apresentada logo abaixo, é relativa às concentrações do substrato álcool benzílico consumidos durante as reações catalíticas.

Tabela 11. Comparação entre a atividade catalítica para a reação de oxidação do álcool benzílico em tolueno com O₂ em tempos distintos. Massa de catalisador, 50 mg; solvente (tolueno) 50 ml e substrato (álcool benzílico), 3 ml; taxa de agitação constante; 70 °C; 0,1 MPa O₂

Oxidação seletiva de álcool benzílico ao benzaldeído							
Catalisadores	Teores de benzaldeído (%)						
	1 (hr)	2 (hrs)	4 (hrs)	7 (hrs)	15 (hrs)	24 (hrs)	30 (hrs)
Ru/C (wt.5%) comerc.	10	17	27	40	59,9	80	91
Ru/CNT/AC (wt.1,3%)	17,8	26,9	40,1	51,1	63,1	75	80,1
Ru/CNT/AC (wt.2,3%)	21	29,5	49,1	62,8	77,1	89,9	95,7
Ru/CNT/AC (wt.3,2%)	23	34	56	69,6	83	94	99,6

Com os dados da Tabela 11, construiu-se a Figura 65 relativa ao rendimento de benzaldeído em função da conversão do álcool benzílico.

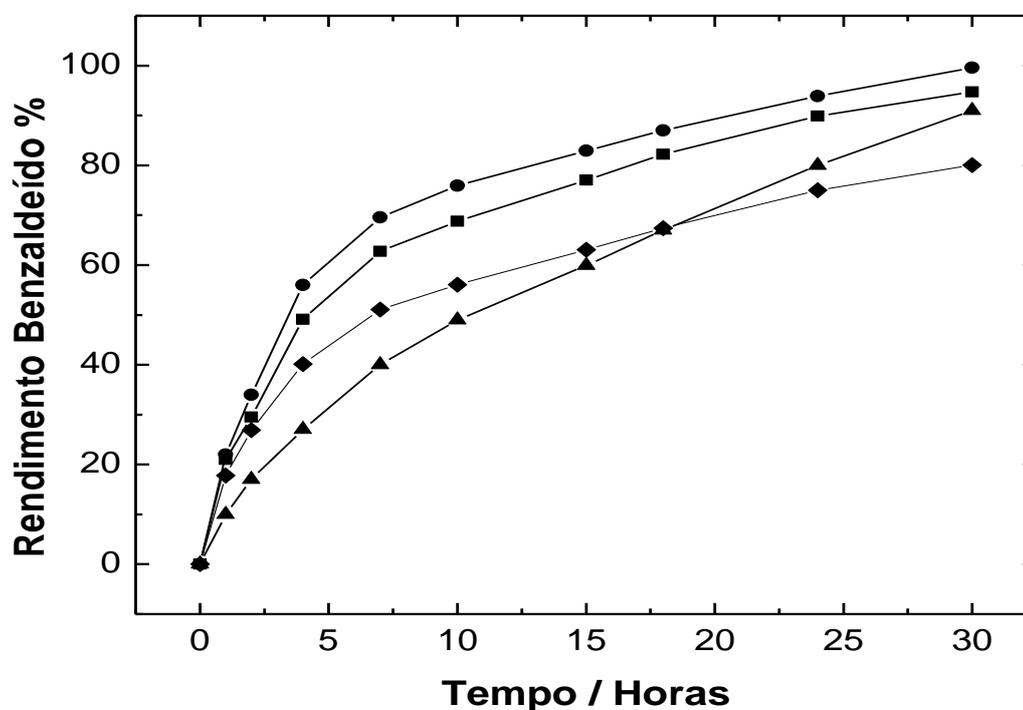


Figura 65. Curvas do rendimento de benzaldeído pelos catalisadores: Ru/C (5%) comercial (▲), Ru/CNT/AC 1,3% (◆), Ru/CNT/AC 2,3% (■) e Ru/CNT/AC 3,2% (●)

Observa-se que a inclinação das curvas na Figura 65 para os catalisadores micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono apresentam o mesmo comportamento em tempos iniciais menores que 5 horas, ou seja, observa-se a construção de praticamente uma reta, indicando que a cinética da reação não depende da concentração de álcool benzílico nos períodos iniciais da reação, sugerindo que a ordem da reação seja zero. Realizou-se então um experimento retirando alíquotas do meio reacional a cada 10 minutos de reação até 70 minutos, para que pudesse determinar a velocidade da reação e a constante de velocidade da reação que serão apresentadas na seção 5.2. a seguir.

A Figura 66, expressa a conversão do álcool benzílico em função do tempo.

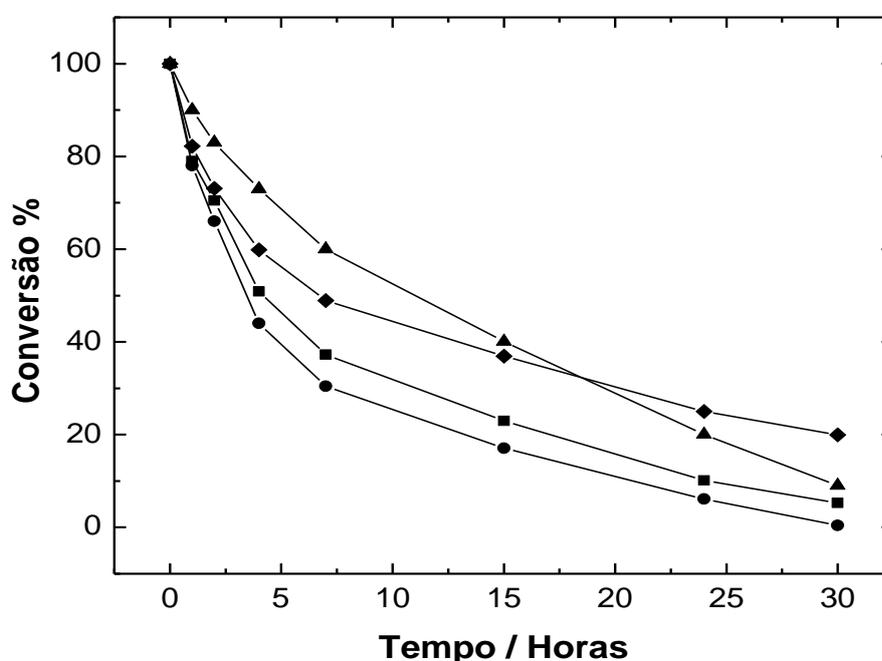


Figura 66. Curvas de conversão do álcool benzílico utilizando os catalisadores: Ru/C (5%) comercial (▲), Ru/CNT/AC 1,3% (◆), Ru/CNT/AC 2,3% (■) e Ru/CNT/AC 3,2% (●)

Os resultados apresentados até o momento, indicam uma maior eficiência do catalisador à base de nanotubos de carbono na conversão seletiva de álcool benzílico a benzaldeído quando comparado com o catalisador comercial com um carregamento de rutênio bem superior. Esse resultado indica que a presença dos nanotubos de carbono podem melhorar os processos de transferência de carga entre as nanopartículas de rutênio e os nanotubos de carbono ancorados sobre o

carvão ativado, além dos processos de transferência de massa do substrato (álcool benzílico) até os centros ativos das nanopartículas, aumentando a eficiência dos catalisadores desenvolvidos. Além disso, a disponibilidade das nanopartículas de rutênio quando dispersas em nanotubos é maior em função da extensa área superficial dominada por mesoporos, quando comparados aos catalisadores comerciais baseados em carvão ativado, que possuem uma extensa porosidade dominada por microporos, sendo que em certas condições a espécie ativa pode estar confinada no interior dos poros acarretando problemas de difusão até o interior dos menores poros. A natureza mesoporosa dos nanotubos indica uma redução nas limitações de transferência de massa desde a adsorção do substrato até a dessorção do produto melhorando consideravelmente o tempo de conversão do material de partida.

5.4.1.9. Aspectos cinéticos da reação de oxidação do álcool benzílico

A atividade dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho foi verificada por meio da velocidade média de desaparecimento do reagente (álcool benzílico), que é definida pela diminuição da concentração do reagente por unidade de tempo. A velocidade de reação mede quão rapidamente um reagente é consumido ou um produto é formado, durante uma reação, ou seja, é a mudança de concentração de um dos reagentes dividida pelo intervalo de tempo no qual a mudança ocorre.

A velocidade da reação pode ser expressa, por exemplo, em função da velocidade média da reação de desaparecimento do álcool benzílico, que é representada pela mudança da concentração molar do álcool benzílico $\sim \Delta[A]$ num certo intervalo de tempo dado por Δt , ou seja:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de álcool benzílico} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

(Equação 1)

Onde os colchetes indicam a concentração molar da espécie que está representado no seu interior. Observa-se na expressão acima, que $\Delta[A]$ é negativo, devido o

reagente ser consumido no decorrer da reação, no qual, a concentração molar do álcool benzílico decresce com o tempo.

A Tabela 12 apresenta as concentrações de álcool benzílico em função do tempo. Com o desenvolvimento da reação, a concentração de álcool benzílico decresce, como é mostrado na curva da Figura 67. O tempo total dessa reação foi de 70 minutos.

Tabela 12. Tempo em função da concentração de álcool benzílico na reação de oxidação do álcool benzílico em tolueno com O₂ em tempos iniciais. Massa de catalisador, 50 mg; solvente (tolueno) 50 ml e substrato (álcool benzílico), 3 ml; taxa de agitação constante; 70 °C; 0,1 MPa O₂. O catalisador utilizado neste ensaio foi o micro-nanoestruturado com carregamento de 3,2% de rutênio (Ru/CNT/AC 3,2%).

Tempo (min)	[Álcool benzílico] (mol.L ⁻¹)
0	0,600
10	0,576
20	0,554
30	0,512
40	0,508
50	0,488
60	0,471
70	0,456

A partir dos dados apresentados na Tabela 12, construiu-se uma curva do consumo de álcool benzílico em função do tempo.

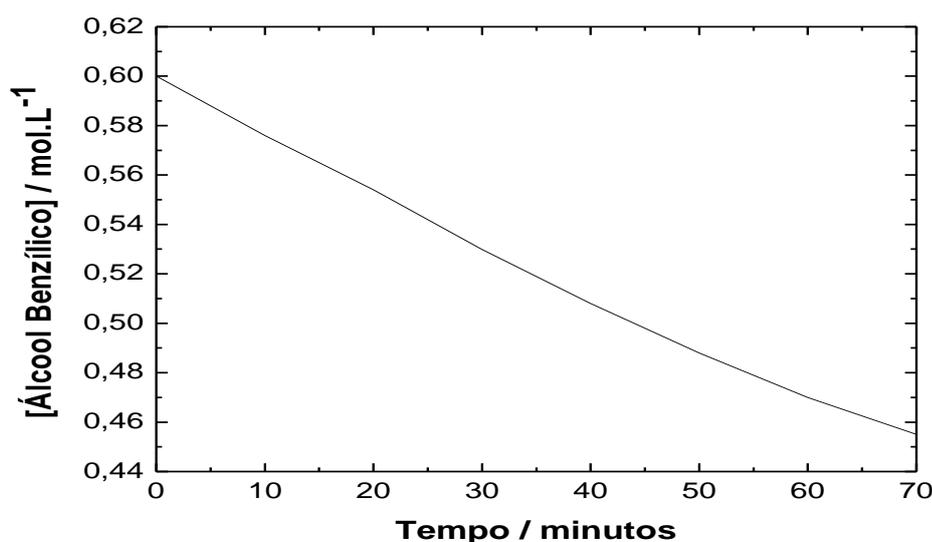


Figura 67. Gráfico da diminuição da concentração de álcool benzílico em função do tempo, utilizando o catalisador Ru/CNT/AC com carregamento de 3,2% m/m de rutênio

Pode-se então a partir da Figura 67, calcular a velocidade da reação baseado na Equação 1, para uma temperatura reacional de 70 °C:

$$v = - (0,456 - 0,600) / 70-0$$

$$v = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Cada reação tem sua lei de velocidade e constante de velocidade k característica. A constante de velocidade k é independente da concentração dos reagentes, mas depende da temperatura e da presença do catalisador. No início da reação, quando a velocidade da reação não depende da concentração do álcool benzílico, assume-se que reação seja de ordem igual a zero. E através da Equação 2 para a lei de velocidade para uma reação de ordem zero é expressa:

$$v = k [A]^0 \Rightarrow v = k \quad \text{(Equação 2)}$$

Considerando, a reação de oxidação do álcool benzílico como sendo de ordem zero em menores tempos, implica em:

$$v = - \Delta[\text{álcool}] / \Delta t = k \Delta[\text{álcool}]^0 \approx k$$

Logo: $k = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a reação de oxidação do álcool benzílico.

Realizou-se então um novo experimento, variando-se a temperatura da reação para verificar o comportamento das constantes de velocidade, cujos dados da conversão do álcool benzílico utilizando o catalisador micro-nanoestruturado com teor de 3,2% de rutênio é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração de álcool benzílico em função do tempo para várias temperaturas de reação

Tempo (min)	[álcool benzílico] (mol.L ⁻¹)		
	25 °C	50 °C	100 °C
0	0,600	0,600	0,600
10	0,585	0,580	0,564
20	0,580	0,573	0,530
30	0,576	0,564	0,504
45	0,563	0,547	0,459
75	0,549	0,516	0,407
120	0,536	0,468	0,344

Utilizando-se dos valores da conversão de álcool benzílico em diferentes temperaturas reacionais, construiu-se a Figura 68 abaixo, que representa o consumo do substrato em função do tempo da reação nas temperaturas testadas, cujas condições reacionais que foram as mesmas utilizadas nos ensaios a 70 °C.

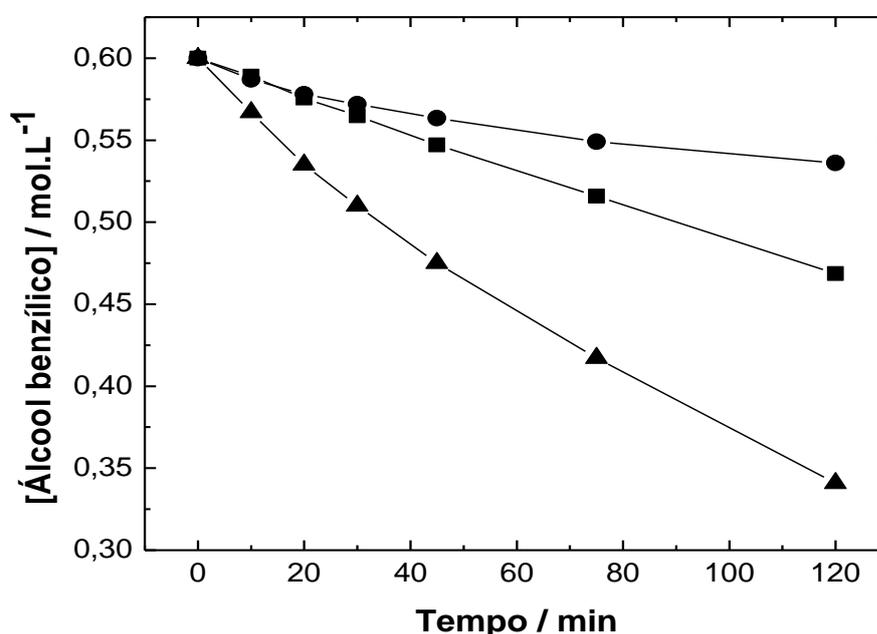


Figura 68. Decréscimo da concentração de álcool benzílico em função do tempo em diferentes temperaturas: (●) 25 °C; (■) 50 °C e (▲) 100 °C

Observa-se que o consumo da concentração de álcool benzílico é mais acentuada com o aumento da temperatura conforme indicado na Figura 68.

Podemos determinar então as velocidades e as constantes de velocidades da reação, nas temperaturas estudadas baseando-se nas Equações 1 e 2 de maneira análoga à realizada para a temperatura de 70 °C:

25 °C:

$$v = - (0,549 - 0,600) / 75 - 0 = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ logo:}$$

$$k = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

50 °C:

$$v = - (0,5159 - 0,600) / 75 - 0 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ logo:}$$

$$k = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

100 °C:

$$v = - (0,344 - 0,600) / 75 - 0 = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}, \text{ logo:}$$

$$k = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

A partir dos valores das velocidades e das constantes de velocidades, construiu-se a Tabela 14 que expressa os valores das constantes de velocidades em função da temperatura reacional.

Tabela 14. Valores das constantes de velocidades em função da temperatura

Temperatura (°C)	Constantes de velocidade (min. ⁻¹)
25	$6,8 \cdot 10^{-4}$
50	$1,1 \cdot 10^{-3}$
70	$2,06 \cdot 10^{-3}$
100	$3,4 \cdot 10^{-3}$

A taxa de reação ou a velocidade intrínseca da reação de oxidação do álcool benzílico pode ser determinada como a velocidade de consumo do álcool benzílico em função do tempo e da quantidade de espécie ativa. Na Tabela 15, é apresentado os valores das velocidades intrínsecas que levam em consideração a quantidade de catalisadores nas amostras.

Tabela 15. Atividades dos catalisadores na reação de conversão do álcool benzílico

Catalisadores	Velocidade intrínseca (V_s) [moles álcool consumidos / min.g. (metal)]
Ru/C (5%) comercial	0,02
Ru/CNT/AC (1,3%)	0,13
Ru/CNT/AC (2,3%)	0,10
Ru/CNT/AC (3,2%)	0,08

Os resultados dos valores da taxa de reação na forma da velocidade intrínseca dos catalisadores utilizados neste estudo indicam que os catalisadores a base de nanotubos de carbono são mais eficientes na conversão do álcool benzílico. O catalisador micro-nanoestruturado com carregamento de rutênio de 1,3% apresentou o melhor resultado, quando comparado com os catalisadores com carregamentos maiores de rutênio.

5.4.1.10. Análise de vários ciclos catalíticos: Reciclagem do catalisador micro-nanoestruturado

Tabela 16. Comparação da atividade do catalisador Ru/CNT/AC (3,2%) em vários testes de reciclagem para a reação de oxidação do álcool benzílico em tolueno com O_2 . A massa do catalisador foi de 50 mg; solvente (tolueno) 50 ml e substrato (álcool benzílico), 3 ml; taxa de agitação constante; 70 °C; 0,1 MPa O_2

Catalisador	Metal (%)	Temperatura (° C)	P O_2 (MPa)	Tempo (Horas)	Conversão (%)	Álcool Benzílico (%)	Benzaldeído (%)
Ru/CNT/AC(3,2%)novo	3,2	70	0,1	30	99,6	0,4	99,6
Ru/CNT/AC(3,2%)reuso1	3,13	70	0,1	30	97,5	2,5	97,5
Ru/CNT/AC(3,13%)reuso2	3,05	70	0,1	30	96,1	3,9	96,1
Ru/CNT/AC(3,05%)reuso3	3,01	70	0,1	30	95,1	4,9	95,1

Após os testes de reuso dos catalisadores, os mesmos foram analisados por FAAS para a verificação do teor de rutênio e os resultados podem ser observados na Tabela acima. Verifica-se que entre os testes o teor de rutênio diminui

gradativamente, explicando a diminuição dos valores das conversões do álcool benzílico. Com os dados listados na Tabela 16, construiu-se a curva da Figura 69 abaixo do rendimento do benzaldeído em função do tempo para vários reusos utilizando o catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (3,2%).

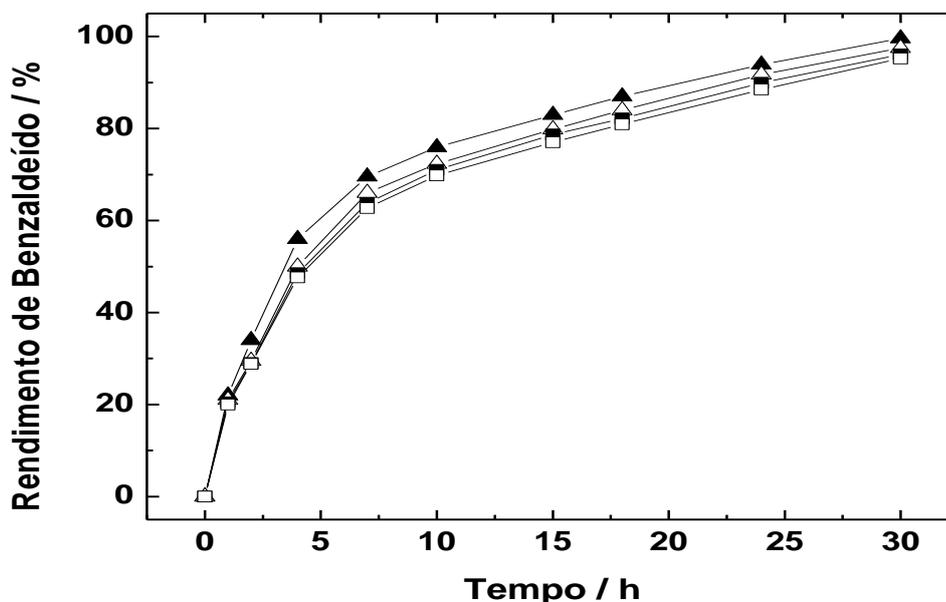


Figura 69. Curvas de rendimento do benzaldeído obtidos com o catalisador micro-nanoestruturado com o carregamento inicial de 3,2% em vários reusos: *fresh* (▲), reutilizado uma vez (△), reutilizado duas vezes (■) e reutilizado três vezes (□).

A Figura 69 indica que o catalisador micro-nanoestruturado apresenta uma pequena perda de eficiência no rendimento do benzaldeído, quando submetido a vários reusos.

O resultado ainda indica que a reação de oxidação do álcool benzílico é altamente seletiva para o benzaldeído tanto para o catalisador recém preparado (>99%) quanto após os 4 ensaios de reuso (>95%).

O comportamento do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC foi sondado sobre a reação de oxidação do álcool benzílico usando nanotubos de carbono com o canal central fechado, isto é, as amostras ainda continham os metais de crescimento/ou nucleação (Mn/Co) dos CNTs. Estas nanoestruturas de carbono têm uma concha que protege o Co/Mn das moléculas do solvente. As partículas metálicas de Co/Mn inseridas no interior dos nanotubos de carbono não induziu

qualquer atividade catalítica do catalisador micro-nanoestruturado, uma vez que a amostra do material compósito CNT/AC sem os catalisadores de rutênio não foram capazes de reagir com álcool benzílico nas mesmas condições das amostras Ru/CNT/AC e Ru/C. Infelizmente, a cromatografia gasosa não detectou qualquer tipo de oxidação do álcool benzílico no caso do material compósito CNT/AC. Por outro lado, para as amostras contendo as nanopartículas de rutênio foram encontradas atividade catalítica com seletividade superior a 99%.

A atividade ou rapidez (quantidade de produtos formados por unidade de tempo, em função da quantidade do catalisador), a seletividade (capacidade de formar um produto específico) e a estabilidade (a quantidade de produtos obtidos na presença do catalisador até a sua desativação) são propriedades importantes dos catalisadores e são observados no catalisador desenvolvido neste estudo.

A Tabela 17 mostra os dados coletados durante os testes catalíticos de oxidação seletiva de álcool benzílico a benzaldeído, com a amostra do catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC novo e em vários reusos.

Tabela 17. Conversão do álcool benzílico à benzaldeído utilizando o catalisador micro-nanoestruturado Ru/CNT/AC (3,2% m/m) à formação do benzaldeído em vários testes de reuso

Tempo (h)	Temperatura (° C)	Conversão (%)							
		Ru/CNT/AC 3,2%(novo)		Ru/CNT/AC 3,2%(reuso1)		Ru/CNT/AC 3,2%(reuso2)		Ru/CNT/AC 3,2%(reuso3)	
		%	TOF (h ⁻¹)	%	TOF (h ⁻¹)	%	TOF (h ⁻¹)	%	TOF (h ⁻¹)
1	70	22,31	418	21,12	399	20,50	390	19,98	380
2	70	33,10	323	32,10	304	31,10	295	30,12	285
4	70	56,21	266	51,21	242	48,13	228	47,60	226
7	70	69,54	189	66,13	179	63,80	173	62,70	170
10	70	75,95	145	72,30	138	71,20	135	70,21	134
15	70	82,96	105	79,81	101	78,71	100	77,21	98
18	70	87,12	92	84,11	89	82,20	87	80,94	85
24	70	93,91	75	91,20	72	89,92	72	88,53	70
30	70	99,60	63	97,51	61,7	96,12	60,8	95,11	60,2

A partir dos dados de conversão apresentados na Tabela 17, os resultados são discutidos em relação aos valores obtidos para a frequência de rotação (TOF) e conversão em função do tempo, para o catalisador micro-nanoestruturado com teor de 3,2% de rutênio em vários reusos, que são apresentados na Figura 70.

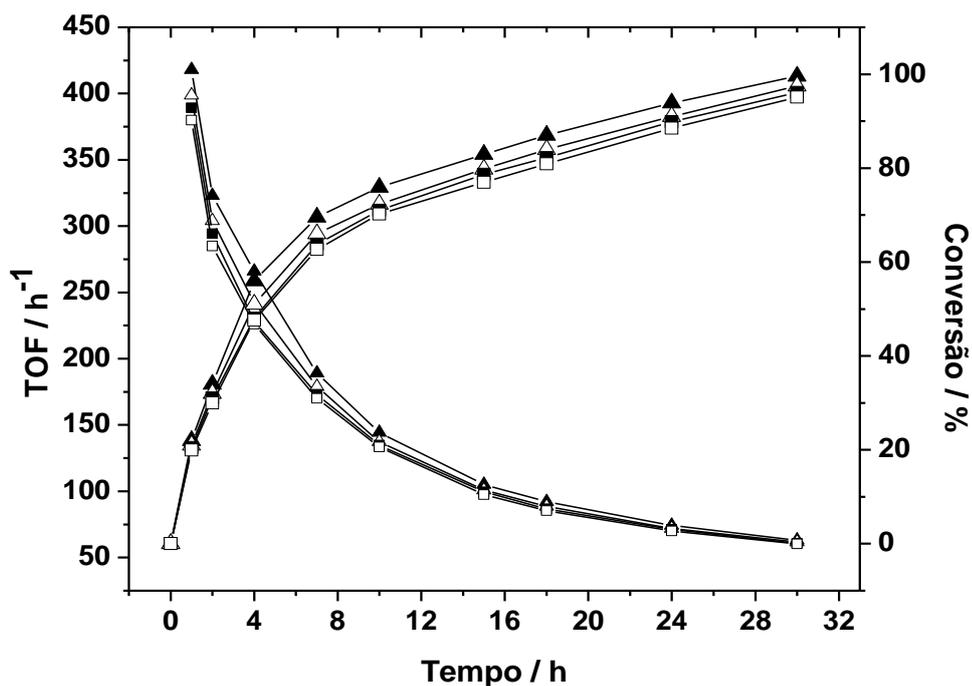


Figura 70. Curvas da frequência de rotação (TOF) e da conversão em função do tempo para as amostras do catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 3,2% m/m) após seus reusos: novo (\blacktriangle), reutilizado uma vez (\triangle), reutilizado duas vezes (\blacksquare) e reutilizado três vezes (\square)

A Figura 70 expressa o comportamento do catalisador micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC) com um carregamento de 3,2% m/m após vários ensaios catalíticos, e os dados revelam que o catalisador desenvolvido apresenta boa conversão nos estudos de sua reutilização, mantendo-se a seletividade acima dos 95%.

Os elevados valores tanto para o número de rotação (TON) quanto da frequência de rotação (TOF) refletem a elevada estabilidade do catalisador desenvolvido. Esta vantagem torna o catalisador desenvolvido interessante para a aplicação industrial.

Esta figura comprova uma maior eficiência do catalisador a base de nanotubos de carbono na conversão seletiva do álcool benzílico ao aldeído correspondente baseado nas áreas dos cromatogramas em diversas alíquotas em tempos distintos. O resultado indica que a presença dos nanotubos de carbono melhora a resposta catalítica em função dos processos redox de transferência de carga acontecer com uma melhor eficiência. Além disso, a disponibilidade das nanopartículas quando dispersas nos nanotubos de carbono é aumentada, quando

comparada ao catalisador comercial, que possui elevada porosidade onde as partículas de rutênio podem estar alojadas, podendo não estar disponíveis para a reação catalítica.

5.4.1.10. Ensaio catalítico utilizando o carvão ativado (AC) com nanopartículas de rutênio preparadas por microemulsão

Com o objetivo de investigar a ação nos nanotubos de carbono como mediadores no processo de transferência de carga com as nanopartículas de rutênio, realizou-se um ensaio catalítico nas mesmas condições reacionais anteriores, utilizando agora, catalisadores baseados apenas no carvão ativado contendo as nanopartículas de rutênio preparadas por microemulsão com dois carregamentos 3 e 5% m/m. Os dados dos ensaios catalíticos estão expressos na Tabela 18.

Tabela 18. Comparação da conversão e seletividade para os catalisadores baseados em carvão ativado com nanopartículas de rutênio (Ru/AC) na reação de oxidação do álcool benzílico em tolueno com O₂. A massa do catalisador foi de 50 mg; solvente (tolueno) 50 ml e substrato (álcool benzílico), 3 ml; taxa de agitação constante; 70 °C; 0,1 MPa O₂

Catalisador	Metal (%)	Temperatura (° C)	P O ₂ (MPa)	Tempo (Horas)	Conversão (%)	Benzaldeído Seletividade (%)	Ácido Benzóico Seletividade (%)
Ru/AC (3%)	3	70	0,1	30	78	100	-
Ru/AC (5%)	5	70	0,1	30	83	100	-

Os resultados apresentados na Tabela 18 evidencia que as nanopartículas de rutênio são as responsáveis pela alta seletividade dos catalisadores desenvolvidos.

Pode-se ainda, atribuir aos nanotubos de carbono o comportamento da maior eficiência na conversão do álcool benzílico, quando participantes dos processos de transferência de carga e massa nas reações de oxidação seletiva do álcool benzílico.

Na Tabela 19 abaixo apresenta-se um resumo das seletividades dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Tabela 19. Seletividade dos catalisadores utilizados frente à reação de oxidação do álcool benzílico após 30 horas de reação

Catalisadores	Taxa de conversão (%)	Seletividade (%)	
		Benzaldeído	Ácido benzóico
Ru/C (5%) comercial	91	100	-
Ru/AC (3%)	78	100	-
Ru/AC (5%)	83	100	-
Ru/CNT/AC (1,3%)	80,05	100	-
Ru/CNT/AC (2,3%)	95,71	100	-
Ru/CNT/AC (3,2%)	99,4	100	-

Com os resultados apresentados na Tabela 19, pode-se inferir que os CNTs presentes nas amostras dos catalisadores micro-nanoestruturados são os responsáveis pela maior atividade destes catalisadores frente à reação de oxidação do álcool benzílico, em função de uma possível e efetiva transferência de carga entre as nanopartículas de rutênio e os nanotubos de carbono, e do acesso facilitado do álcool benzílico até a superfície ativa das nanopartículas, podendo contribuir também efetivamente no processo de transferência de massa, pois que estes apresentam uma morfologia que facilitam a adsorção do substrato e a dessorção dos produtos.

Construiu-se uma curva do rendimento de benzaldeído comparando-se os catalisadores desenvolvidos Ru/CNT/AC (1,3; 2,3 e 3,2%), o catalisador comercial Ru/C (5%) com os carvões ativados contendo as nanopartículas de rutênio preparadas pela metodologia da microemulsão, e são apresentadas na Figura 71.

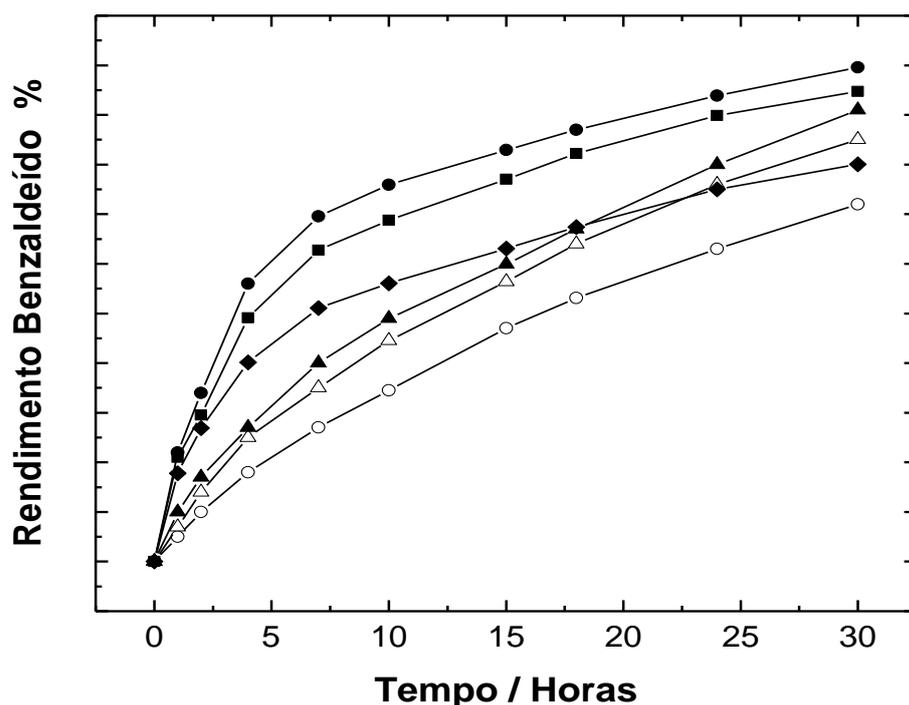


Figura 71. Rendimento de benzaldeído utilizando os catalisadores: Ru/AC 3% (O); Ru/AC 5% (Δ); Ru/C comercial 5% (\blacktriangle); Ru/CNT/AC 1,3% (\blacklozenge); Ru/CNT/AC 2,3% (\blacksquare) e Ru/CNT/AC 3,2% (\bullet)

5.4.2. Ensaios catalíticos da reação de hidrogenação do cinamaldeído

A hidrogenação do cinamaldeído ou aldeído cinâmico (ALDC) pelo catalisador desenvolvido neste trabalho (Ru/CNT/AC) com carregamento de 2% de rutênio, assim como o catalisador comercial provocou a hidrogenação nas duas posições da molécula do cinamaldeído formando três produtos finais.

Quando a ligação dupla etilênica é alvo da hidrogenação o aldeído hidrocínâmico ou 3-fenilpropanal (ALDHC) é o produto favorecido, quando a carbonila é hidrogenada, o produto da reação é o álcool cinâmico (ALCC), entretanto quando as duas posições são alvo da hidrogenação o álcool hidrocínâmico ou 3-fenilpropanol (ALCHC) é o produto majoritário.

5.4.2.1. Cromatografia gasosa dos produtos finais da reação de hidrogenação do cinamaldeído

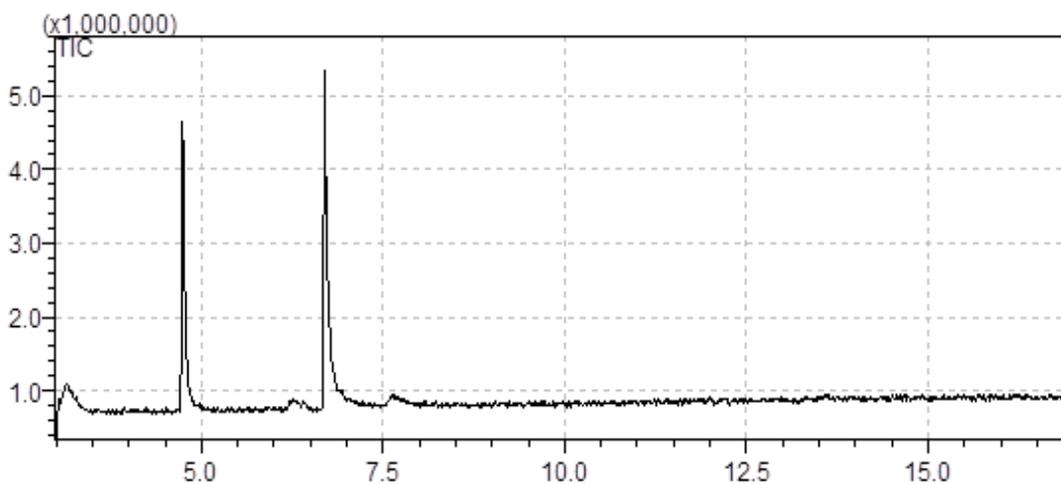


Figura 72. Cromatograma do produto final da reação de hidrogenação do cinamaldeído após 4 horas utilizando o catalisador comercial (Ru/C 5%)

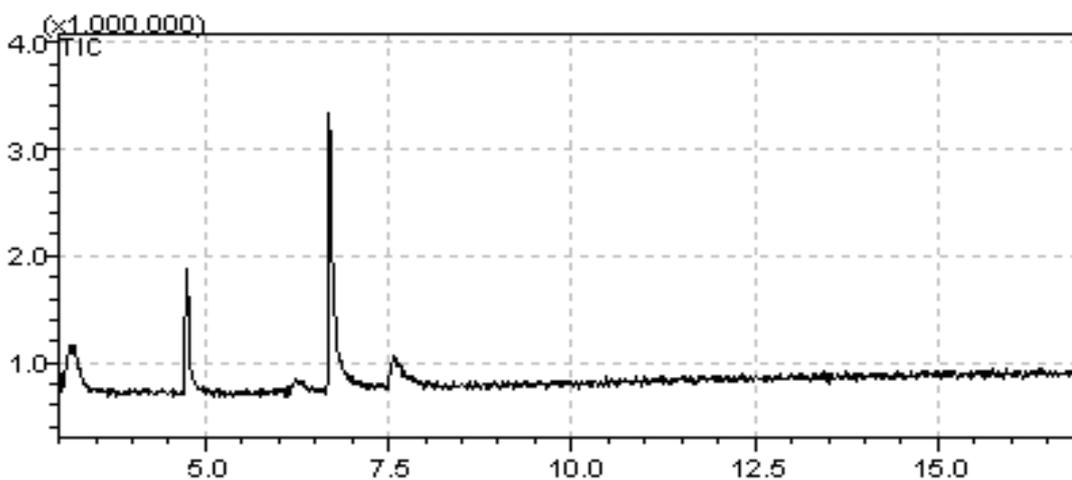


Figura 73. Cromatograma do produto final da reação de hidrogenação do cinamaldeído após 4 horas utilizando o catalisador micro-nanoestruturado contendo 2% de rutênio (Ru/CNT/AC 2%)

As Figuras 72 e 73 apresentam o mesmo comportamento da cromatografia gasosa em relação à separação dos compostos da mistura reacional da hidrogenação do cinamaldeído utilizando os catalisadores contendo rutênio de

procedência comercial contendo 5% de rutênio (Figura 72) e o catalisador baseado no compósito micro-nanoestruturado contendo 2% de rutênio (Figura 73).

O pico de maior intensidade com tempo de retenção de 6,7 minutos é atribuído ao material de partida da reação. Os três produtos formados na reação de hidrogenação do cinamaldeído, aparecem nos respectivos tempos de retenção – TR: 4,7 minutos é atribuído ao produto da hidrogenação da ligação dupla-etilênica (hidrocinamaldeído); TR: 6,2 minutos caracteriza o produto quando a carbonila é hidrogenada formando o álcool cinâmico; e quando as duas posições são hidrogenadas, o álcool hidrocinâmico é formado como produto da reação com TR de 7,6 minutos.

Os resultados das hidrogenações do cinamaldeído pelos catalisadores micro-nanoestruturado (Ru/CNT/AC 2,3%) e comercial (Ru/C 5%) são apresentados na Tabela 20, que traz uma comparação entre os catalisadores.

Tabela 20. Seletividade para a reação de hidrogenação de cinamaldeído em 1,4-dioxano com H₂ após 4 horas de reação. Massa de catalisador, 50 mg; solvente (1,4-dioxano) 10 ml e substrato (cinamaldeído), 500 mg; taxa de agitação constante; 80 °C; 3 MPa H₂

Catalisadores	Metal (%)	T (°C)	P H ₂ (MPa)	Tempo (Horas)	Conversão (%)	ALCC (%)	ALDHC (%)	ALCHC (%)
Ru/C(5%)comercial	5	70	3	4	43,7	3,3	3,4	37
Ru/CNT/AC(2%)	2,3	70	3	4	45,1	4,5	14,6	26

O resultado apesar de ser preliminar para a hidrogenação do cinamaldeído utilizando o catalisador baseado no compósito micro-nanoestruturado com carregamento de 2,3% de rutênio foi satisfatório na conversão do cinamaldeído com valor em percentagem de 45,1% de conversão após 4 horas de reação, e seletividade ficando distribuída entre o hidrocinamaldeído ou 3-fenilpropanal com (26%) quando a dupla ligação é hidrogenada; o álcool hidrocinâmico ou 3-fenilpropanol (14,5%) quando a dupla ligação quanto a carbonila são hidrogenadas e o álcool cinâmico com (4,5%).

Já para o catalisador comercial a conversão é um pouco menor com 43,7% após 4 horas de reação, entretanto o produto majoritário é obtido quando a dupla ligação é favorecida pela hidrogenação, formando o hidrocinamaldeído com uma

percentagem acima dos 37%, quando a carbonila é hidrogenada o álcool cinâmico apresenta uma seletividade de 3,3% e quando a hidrogenação atinge as duas posições o álcool hidrocínâmico aparece com seletividade de 3,4%.

Quando comparado com trabalhos similares que utilizam nanofibras de carbono (CNFs) com 40 nm de diâmetro como suporte para a ancoragem de nanopartículas de rutênio com 2 nm de diâmetro e teor de 5% de rutênio a conversão foi de 60% e a seletividade para o hidrocínamaldeído foi superior a 70%, entretanto, quando se utilizou nanofibras de carbono sem qualquer tipo de tratamento com ácidos oxidantes nas CNFs, a seletividade para o álcool cinâmico é melhorada substancialmente para valores próximos a 50% de seletividade (TOEBES et al.; 2003).

De forma geral, os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade da proposta inicial, que era o desenvolvimento e o estudo do material compósito micro-nanoestruturado a base de nanotubos de carbono que foi utilizado para a ancoragem de nanopartículas de rutênio e a aplicação em reações catalíticas de interesse para química orgânica sintética. Os ensaios catalíticos se mostraram positivos, entretanto, há ainda muitas possibilidades de estudos, de modo que este trabalho possui ainda possibilidades de exploração do sistema micro-nanoestruturado para ancoragem de outros tipos de nanopartículas, inclusive as bimetálicas e suas aplicações em outras reações de interesse da química orgânica.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES

Em conclusão deste estudo, foram produzidos nanotubos de carbono do tipo paredes múltiplas pela metodologia CVD utilizando etanol como fonte de carbono. Os nanotubos de carbono foram crescidos sobre o substrato de carvão ativado de casca do coco de dimensões micrométricas que constituem materiais compósitos micro-nanoestruturados. Sobre a superfície mesoporosa do compósito micro-nanoestruturado, nanopartículas metálicas de rutênio obtidas pela metodologia da microemulsão em fase reversa foram ancoradas constituindo um novo material portador de novas propriedades, que foi utilizado como catalisador nas reações de oxidação do álcool benzílico e na hidrogenação do cinamaldeído.

Após a preparação do compósito micro-nanoestruturado realizou-se a caracterização por várias técnicas. A microscopia eletrônica de varredura indicou que os nanotubos de carbono possuem diâmetro médio de 40 nm podendo chegar a 200 nm, e que estes não recobrem totalmente a superfície do carvão ativado. As isotermas de adsorção/dessorção das amostras do compósito e do carvão apresentam área superficial específica de $944 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão ativado que diminuiu sensivelmente após o recobrimento com os nanotubos de carbono apresentando uma área superficial específica de $780 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o compósito micro-nanoestruturado. A esta diminuição de área superficial é atribuída à ocupação ou o preenchimento de parte dos poros do carvão, principalmente os microporos, pelo crescimento dos nanotubos de carbono apresentando uma porosidade final dominada por mesoporos, característico da presença de histerese nas isotermas. Uma vez que os nanotubos são crescidos sobre a superfície e no interior dos poros do carvão ativado, uma forte interação entre os carbonos pode ter sido estabelecida. A fixação dos nanotubos de carbono sobre o substrato de carvão ativado pode ser explicada pelo fato de que CNTs crescem por um mecanismo de “polvo” a partir de um único cristal de cobalto ou manganês e, assim, os nanotubos podem penetrar na estrutura porosa do carvão ativado, levando a sistemas com interação forte entre os carbonos do compósito. Propagação de entrelaçadas formas de carbono, permite a rápida cobertura e o recheio da superfície de carvão ativado, podendo inclusive ocorrer o crescimento de nanotubos no núcleo oco do carvão ativado, aumentando

simultaneamente a resistência mecânica da estrutura global. A espectroscopia Raman indicou que quando os nanotubos recobrem o carvão ativado, as bandas na região entre 2540 - 2620 cm^{-1} de segunda ordem, que são as chamadas banda-G' um "overtone" da banda-D, aparecem melhores resolvidas nas amostras contendo nanotubos de carbono.

As nanopartículas metálicas de rutênio produzidas por microemulsão em fase reversa, que são estabilizadas por micelas, foram lavadas com etanol com o objetivo de remover alguns dos componentes da microemulsão que pudessem gerar algum efeito nas reações catalíticas. As micrografias de AFM e SEM das NPs indicam que o diâmetro das nanopartículas está entre 30 e 50 nm; contudo o tamanho avantajado das NPs não impediu que estas apresentassem boa atividade catalítica satisfatória nas reações escolhidas para este trabalho.

Uma vez que as nanopartículas de rutênio foram incorporadas sobre a superfície mesoporosa do compósito micro-nanoestruturado por impregnação, o catalisador resultante foi caracterizado por FASS que indicou um carregamento de 1,3; 2,3 e 3,2% de rutênio nos catalisadores desenvolvidos, os quais após sucessivos testes catalíticos não apresentaram uma perda considerável de nanopartículas, mantendo-se os expressivos valores de conversão do material de partida. Os teores de rutênio contidos nos catalisadores desenvolvidos foram também determinados por EDS, que apresentaram resultados próximos aos verificados por FAAS. A atividade dos catalisadores desenvolvidos pode ser discutida em relação à estrutura eletrônica das nanopartículas que são modificadas pela interação existente entre os CNTs e as NPs, podendo inclusive ser estabilizadas durante as reações onde ocorre transferência de elétrons entre o substrato com as nanopartículas e entre estas com os nanotubos de carbono. A microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores indicam que as nanopartículas de rutênio estão preferencialmente ancoradas sobre os nanotubos de carbono, podendo ser inclusive evidenciadas após os testes de reuso, indicando que há uma interação específica entre as nanopartículas e os nanotubos de carbono. A espectroscopia Raman confirma um deslocamento da banda G característica de nanotubos de carbono grafitizados (sp^2) em 2 eV indicando existir um processo de transferência de carga entre os CNTs e as NPs, além de uma diminuição expressiva da banda G' após a incorporação das nanopartículas. As isotermas de adsorção/dessorção indicam também que a área superficial específica diminui com o

aumento do carregamento de rutênio nas amostras analisadas, e que os mesoporos estão presentes em maior quantidade, explicando os altos valores para as taxas das reações para a oxidação do álcool benzílico melhorando o processo de transferência de massa do substrato até as superfícies ativas das nanopartículas, tendo consequência na velocidade da conversão do álcool benzílico.

Finalmente o catalisador micro-nanoestruturado foi aplicado na reação de oxidação do álcool benzílico apresentando excelentes valores de conversão (99,6%) para o catalisador a base de nanotubos de carbono contendo 3,2% de rutênio e seletividade de 100% ao benzaldeído, mesmo utilizando-se menores temperaturas, menores teores de rutênio e pressão relatados em estudos similares. Em comparação a um catalisador comercial com um carregamento de rutênio de 5%, este apresentou uma conversão de 91% do álcool benzílico e uma seletividade também de 100% ao benzaldeído, sem apresentar qualquer traço de ácido benzóico na mistura reacional. Nessa parte do trabalho foi utilizado um processo eficiente e ecologicamente correto de oxidação aeróbica de álcoois modelos, que apresenta água como subproduto na reação de oxidação do álcool benzílico na presença de oxigênio molecular.

Na reação catalítica da hidrogenação do cinamaldeído utilizando o catalisador micro-nanoestruturado com um carregamento de rutênio de 2%, os resultados apresentados não foram tão expressivos quanto na reação de oxidação do álcool benzílico, entretanto eles demonstram uma maior atividade quando comparado com o catalisador comercial com um carregamento de 5% de rutênio. A conversão do cinamaldeído é de 45%, contra uma conversão de 43% apresentado pelo catalisador comercial (Ru/C) de 5%. A seletividade dos dois catalisadores foram também bastante semelhante, ou seja, verifica-se que há a formação de 3 produtos principais: o hidrocinaldeído (26%), o álcool hidrocinâmico (14,6%) e o álcool cinâmico com 4,5% de seletividade quando se utiliza o catalisador baseado no compósito micro-nanoestruturado. Para o catalisador comercial a seletividade ao hidrocinaldeído foi de 37%, para o álcool hidrocinâmico (3,4%) e para o álcool cinâmico com 3,3%.

Desta forma, atribui-se a maior atividade do catalisador a base de nanotubos de carbono ao acesso facilitado do substrato aos centros ativos das nanopartículas que estão dispostas sobre a superfície livre dos nanotubos dominada por mesoporos; além dos processos de transferência de carga entre os nanotubos e as

nanopartículas, podendo os CNTs injetar ou retirar elétrons das nanopartículas metálicas, auxiliando nos processos redox que envolvem as reação de oxidação do álcool benzílico e redução do cinamaldeído. Este fator é muito relevante quando se apresentam os resultados catalíticos.

REFERÊNCIAS

- AIKEN J.D. & FINKE, R.G.; A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.145, p. 1-44, 1999.
- AJAYAN, P.M.; Nanotubes from carbo. **Chemistry Review**, v. 9, p. 1787-1799, 1999.
- ASTRUC, D.; **Nanoparticles and catalysis**, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- AUGUSTINE, R.L.; **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist**. New York, Marcel Dekker, Inc., 1995.
- BANERJEE, S. et al.; Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, p. 17-29, 2005.
- BANHART, F.; Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials. **Nanoscale**, v. 1, p. 201–213, 2009.
- BANSAL, R.P. et al.; **Active Carbon**, New York, Marcel Dekker, 1988.
- BECK, A. et al.; Roadmap new catalysts system: Palladium nanoparticles In: ZHOU, B. et al.; **Nanotechnology in catalysis**. New York, Kluwer, 2004.
- BERZELIUS, J.J.; **Jahresberichte für Chemie**, v. 15, p. 237, 1836.
- BRUNAUER, S. et al.; A theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- BURGHARD, M. et al.; Electrochemically modified single-walled carbon nanotubes. **Phys. Stat. Sol.**, v. 244, n.11, p. 4021-4025, 2007.
- CASTILLEJOS, E. et al.; An efficient strategy to drive nanoparticles into carbon nanotubes and the remarkable effect of confinement on their catalytic performance. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 14, p. 2529-2533, 2009.
- CASTRO, E. G.. **Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades**. Tese Doutorado. UFPR, Curitiba, 2009.
- CHEN, X.W. et al.; The morphology, porosity and productivity control of carbon nanofibers or nanotubes on modified activated carbon. **Carbon**, v. 45, n. 4, p. 892-902, 2007.
- CHEN, W. et al.; Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 29, p. 9414-9419, 2008.

- CIOLA, R.; **Fundamentos da catálise**. São Paulo, Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1981.
- CLARK, J.H. **Catalysis of organic reactions by supported Inorganic reagents**. New York, Wiley-VCH, 1994.
- COLLINS, T.J.; Essays on science and society: Toward sustainable chemistry. **Science**, v. 291,n. 5501, p. 48-49, 2001.
- CORMA, A.; GARCIA, H.; LEYVA, A. Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon Study of the Heck and Suzuki couplings, aerobic alcohol oxidation and selective hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** , v. 230, n. 1-2, p. 97-105, 2005.
- CUENYA, B.; Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3127–3150, 2010.
- CHUN, Y.S. et al.; Palladium nanoparticles supported onto ionic carbon nanotubes as robust recyclable catalysts in an ionic liquid. **Chemical Communications**, v. 8, n. 8, p. 942-944, 2008.
- DAI, L. & MAU, A.W.H.; Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. **Advanced Materials**, v. 13, n. 12-13, p. 899-913, 2001.
- DOYLE, A.M. et al.; Hydrogenation on metal surface: Why are nanoparticles more active than single crystals ?. **Angewandte Chemie International Editions**, v. 42, p. 4240-4243, 2003.
- DRESSELHAUS, M.S. et al.; **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. San Diego, Academic Press: San Diego, 1996.
- DUPONT, J. et al.; Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquid: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p. 4228, 2002.
- EISSEN, M. et al.; 10 years after Rio - concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. **Angewandte Chemie International Edition.**, v.41, n. 3, p. 414-436, 2002.
- ERIKSSON, S. et al.; Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 207-219, 2004.
- ERTL, G. et al; **Preparation of Solid Catalysts**. Weinheim, Wiley-Liss, 2009.
- FRIEDRICH, H. et al.; A quantitative electron tomography study of ruthenium particles on the interior and exterior surfaces of carbon nanotubes.

- ChemSusChem**, v.4, p. 957-963, 2011.
- FUJITA, S. et al.; Supported liquid-phase catalysts containing ruthenium complexes for selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehyde: importance of interfaces between liquid film, solvent, and support for the control of product selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 95-104, 2004.
- FUKAHORI, S.; MORIKAWA, M.; NINOMIYA, J. Preparation of ruthenium-containing sheet composites using a papermaking technique for selective oxidation of alcohol. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 311-315, 2010.
- GANGULI, D. E. & GANGULI, M. **Particle formation from microemulsions: a survey. Inorganic particle synthesis via macro- and microemulsions: A micrometer to nanometer landscape**. New York, Kluwer Academic, 2003.
- GAO, H & ZHAO, J.; First-principles study of Ru atoms and clusters adsorbed outside and inside carbon nanotubes. **The journal of chemical physics**, v. 132, p. 234704, 2010.
- GODOI, D.R.M. et al. Preparação de nanopartículas de Pt-Ru suportadas em carbono pelo método da microemulsão. 17º CBECIMat. Foz do Iguaçu, 2006.
- GRAHAN, A.P. et al.; How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap? **Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.** v. 80, p. 1141-1151, 2005.
- GRAHAN, U.M. et al.; Carbon nanotube docking stations: A new concept in catalysis, **Catalysis Letters**, v. 129, p. 39–45, 2009.
- GU, J.Y. et al.; Control growth of carbon nanofibers on Ni/activated carbon in a fluidized bed reactor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1-3, p. 393-400, 2010.
- GUILLÉN, E et al.; Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, n. 1-2, p. 113-120, 2009.
- HAGEN, J.; **Industrial catalysis: A practical approach.**, Weinheim, Wiley-VCH, 2ed, 2006.
- HAMADA, N. et al.; New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Phys. Rev. Lett.**, v.68, p. 1579-1581, 1992.
- HAO, Y. et al.; Deactivation and regeneration of RuO₂·xH₂O/CNT catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Communications**, v.10, p. 1752–1756, 2009.
- HOLZINGER, M. et al.; Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 4002-4005, 2001.
- IJIMA, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

- KAROUSIS, N. & TAGMATARCHIS, N.; Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 5366-5397, 2010.
- KNUPP, S.L. et al.; The effect of experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber supported platinum by polyol processing techniques. **Carbon**, v. 46, p. 1276-1284, 2008.
- KO, T.H. et al.; Carbon nanofibers grown on activated carbon fiber fabrics as electrode of supercapacitors. **Physica Scripta**, v. 129, p. 80–84, 2007.
- KRÄTSCHMER, W. et al.; Solid C60: a new form of carbon. **Nature**, v.347, n. 6291, p. 354-358, 1990.
- KROTO, H.W. et al.; C60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042 p. 162-163, 1985.
- LANCASTER, M.; **Principles and concepts of Green Chemistry**, Cambridge, RCS, 2002.
- LAI, X.F. & GOODMAM D.W.; Structure–reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. **Journal of Molecular Catalysis: A**, v. 162, p. 33-50 , 2000.
- LAURSEN, S. & LINIC, S.; Oxidation Catalysis by Oxide-Supported Au Nanostructures: The Role of Supports and the Effect of External Conditions. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 026101/1-026101/4, 2006.
- LE MOS, V.C. et al.; Li-inserted carbon nanotube Raman Scattering. **Microelectronics Journal**, v. 36, pp.1020-1022, 2005.
- LEWIS, L.J. et al.; Diffusion of gold nanoclusters on graphite. **Physical Review B**, v. 61, p. 16084-16090, 2000.
- LI, Y. et al.; Bimetallic Pt-Co catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol: Preparation and characterization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, p. 140–146, 2008.
- LIMA, D-H. et al.. Preparation of platinum nanoparticles on carbon black with mixed binary surfactants: Characterization and evaluation as anode catalyst for low-temperature fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 159-165, 2008.
- LINDSTRÖM, B. & PETERSON, L.J.A Brief History of Catalysis.**Cattech**, v. 7, p. 130-138, 2003.
- LIU, C. et al.; Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature **Science**, v. 286, p. 1127-1129, 1999.

- LIU, P. et al.; Carbon nanofibers supported nickel catalyst for liquid phase hydrogenation of benzene with high activity and selectivity. **Reaction Kinetics Catalysis Letters**, v. 97, n. 1, p. 101–108, 2009.
- LIU, Z.J. et al.; Cyclohexanol dehydrogenation over Co/carbon nanotube catalysts and the effect of promoter K on performance. **Catalysis Letters**, v. 72, n. 3-4, p. 203-206, 2001.
- LUO, J.Z. et al.; The decomposition of NO on CNTs and 1 wt% Rh/CNTs. **Catalysis Letters**, v. 66, p. 91–97, 2000.
- MIZUNO, N. & MISONO, M.; Heterogeneous catalysis. **Chemical Review**, v.98, p. 199-217, 1998.
- MONTORO, L.A.; **Nanotubos de carbono: Preparação, desenvolvimento, estudos e aplicação em baterias recarregáveis**. Tese (Doutorado em Química), FFCLRP, USP, Ribeirão Preto, 2005.
- MONTORO, L.A., et al.; A comparative study of alcohols and ketones as carbon precursor for multi-walled carbon nanotube growth. **Carbon**, v. 45, p. 1234-1241, 2007.
- MORI, S. et al.; A simple and efficient oxidation of alcohols with ruthenium on carbon. **Chemistry Communication**, p. 5159-5161, 2009.
- MORROW, B.H.; STRIOLO, A. Morphology and diffusion mechanism of platinum nanoparticles on carbon nanotube bundles. **The Journal Physical Chemistry C**, v. 111, n. 48, p. 17905-17913, 2007.
- MORROW, B.H.; STRIOLO, A. Platinum nanoparticles on carbonaceous materials: the effect of support geometry on nanoparticle mobility, morphology, and melting. **Nanotechnology**, v. 19, n.19, p. 195711-195721, 2008.
- MORROW, B.H. & STRIOLO, A.; Assessing how metal-carbon interactions affect the structure of supported platinum nanoparticles. **Molecular Simulation**, v. 35, p. 795-803, 2009.
- MOYA, S.A.; **Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea**, Zaragoza, Ciencia y tecnología para el desarrollo, 2000.
- OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: Síntese, caracterização e propriedades**. Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba, 2005.
- PANPRANOT, J. et al.; A comparative study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 583-590, 2004.
- PHAM-HUU, C. et al.; Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions an active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde

- into hydrocinnamaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.170, p. 155-163, 2001.
- PILLAY, D. & HWANG, G.S.; Growth and structure of small gold particles on rutile TiO₂(110). **Physical Review B**, v. 72, p. 205422/1-205422/7, 2005.
- RANCE, G.A. et al.; van der Waals interactions between nanotubes and nanoparticles for controlled assembly of composite nanostructures. **ACS Nano**. v. 4, p. 492-4928, 2010.
- RAO, C.N.R. et al.; **The chemistry of nanomaterials: Synthesis, properties and applications**. Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
- REINOSO, F.R.; The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v.38, p.159, 1998.
- ROSSI, L.M. & MACHADO, G. Ruthenium nanoparticles prepared from ruthenium dioxide precursor: Highly active catalyst for hydrogenation of arenes under mild conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 298, n. 1-2, p. 69-73, 2009.
- ROUCOUX, A. et al.; Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.
- SAMORJAI, G. A. & PARK, J. Y.; Evolution of the surface science of catalysis from single crystals to metal nanoparticles under pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, p. 182504, 2008.
- SANGEETHA, P. et al.; Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts - Effect of support. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p.160-165, 2009.
- SANSEVERINO, A.M.; Clean organic synthesis. **Química Nova**, v.23, p.102-107, 1999.
- SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 337-358, 2003.
- SERP, P.; CASTILLEJOS, E. Catalysis in carbon nanotubes. **ChemCatChem**, v. 2, p. 41-47, 2010.
- SCHMID, G., Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, **Chemical Reviews**, v. 92, p. 1709-1727, 1992.
- SCHNORR, J.M. & SWAGER, T.M.; Emerging Applications of Carbon Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 646-657, 2011.
- SERGEEV, G.B.; **Size effect in nanochemistry**, Amsterdam, Elsevier, 2006.
- SHELDON, R.A.; Organic synthesis: past, present and future. **Chem. Ind.**, v.23, p.

903-906, 1992.

SHELDON, R.A.; Consider the environmental quotient. **Chemtech**, v.24, p. 38-47, 1994.

SCHULMAN, J.H. & COCKBAIN, E.G.; Molecular interactions at oil-water interfaces. I. Molecular complex formation and the stability of oil-in-water emulsions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 36, p. 651-61, 1940.

SMITH, G. & NOTHEIZ, F.; **Heterogeneous Catalysis in organic chemistry**, Elsevier, 1999.

SOLOMONS, T.W.G.; **Fundamental of organic chemistry**, Wiley & Sons, 1997.

SOUZA FILHO, A.G. & FAGAN, S.B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n.7, p. 1695-1703, 2007.

SPERLING, R.A. & PARAK, W.J.; Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, p. 1333-1383, 2010.

SU, D.S. et al.; Hierarchically structured carbon: Synthesis of carbon nanofibers nested inside or immobilized onto modified activated carbon. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 34, p. 5488–92-5492, 2005.

SUN, C.H. et al.; Simple approach to estimating the van der Waals interaction between carbon nanotubes. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 73, p. 195414-1-5, 2006.

TABOADA, C.D. et al.; Preparation, characterization and catalytic properties of carbon nanofiber-supported Pt, Pd, Ru monometallic particles in aqueous-phase reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 375–382, 2009.

TAHARA, K. et al.; Liquid-phase hydrogenation of carboxylic acid on supported bimetallic Ru/Sn alumina catalysts. **Applied Catalysis A:General**, v.154, p.75-86, 1997.

TANG, T. et al.; High activity in catalytic oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over carboxylic-functionalized carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts. **Catalysis Letters**, v. 127, p. 400-405, 2009.

TASIS, D.; Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chem. Rev.**, v. 106, p. 1105-1136, 2006.

TEDDY, J. et al.; Influence of particles on the performances of Pt-Ru/CNT catalysts for selective hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 278, p. 59-70, 2001.

- TOEBES, M.L. et al.; Synthesis of supported palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, p. 75-98, 2001.
- TOEBES, M.L. et al.; Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 78-87, 2003.
- TZENG, S.S. et al.; Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. **Carbon**, v. 44, (2006) n. 5, p. 859-865, 2006.
- TROST, B.M.; The atom economy: A search for synthetic efficiency. **Science**, v. 254, p. 1471-1477, 1991.
- UKISU, Y.; Highly enhanced hydrogen-transfer hydrodechlorination and hydrogenation reactions in alkaline 2-propanol/methanol over supported palladium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, p. 229-232, 2008.
- VÁZQUEZ, E. & PRATO, M. Functionalization of carbon nanotubes for applications in materials science and nanomedicine. **Pure Appl. Chem.**, v. 82, n.4, p. 853-861, 2010.
- VILLA, A. et al.; Pd on carbon nanotubes for liquid phase alcohol oxidation. **Catalysis Today**, v. 150, n. 1-2, p. 8-15, 2010.
- VOGGU, R. et al.; New strategies for the enrichment of metallic single-walled carbon nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 4102-4108, 2010.
- VOGGU, R. et al.; Semiconductor to metal transition in SWNTs caused by interaction with gold and platinum nanoparticles. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 20, p. 215211 (5pp), 2008.
- YACAMÁN, M.J. et al.; Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Appl. Phys. Lett.**, v.62, p. 202-204, 1993.
- YANG, X. et al.; Aerobic oxidation of alcohols over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, p. 131-137, 2010.
- YING, L.S.; et al.; Continuous production of carbon nanotubes – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 367-376, 2011.
- YOO, E. et al.; Effect of carbon substrate materials as a Pt–Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 221-226, 2008.
- YU, H. et al.; Deactivation and regeneration of RuO₂.xH₂O/CNT catalyst for aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 10, p. 1752-1756, 2009.

- WANG, M.W.; Li, F.Y.; PENG, N.C. Carbon nanotubes: A new catalyst support. **New Carbon Materials**, v. 17, n. 3, p. 75-79, 2002.
- WIDEGREN, J.A. & FINKE, R.G.; A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 198, n. 1-2, p. 317-341, 2003.
- WILDGOOSE, G.G. et al.; Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes: Methods and Applications. **Small**, v. 2, n. 2, p.182-193, 2006.
- WU, B. et al., Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications. **Nano Today**, v.6, p.75-90, 2011.
- ZHANG, L. et al.; Studies on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/C catalysts. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, p. 264-272, 1998.
- ZHANG, X. et al.; Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v.15, p. 451-459, 2003.
- ZHENG, W. et al.; Structure–function correlations for Ru/CNT in the catalytic decomposition of ammonia. **ChemSusChem**, v. 3, n. 2, p. 226-230, 2010.
- ZHOU, J.H. et al.; Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol. **Catalysis Today**, v. 147, p. 225-229, 2009.