

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE MICRO E NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E  
NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS EM SÍLICA  
EMPREGANDO CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO**

Autor: Alexander Junges

Orientadores: Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

J95s Junges, Alexander

Síntese de micro e nanopartículas de sílica e nanopartículas de paládio suportadas em sílica empregando CO2 pressurizado / Alexander Junges ; orientação [de] Prof.Elton Franceschi, Silvia Maria Egues Dariva.-- Aracaju, SE : UNIT, 2016.

97 p.: il.; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos ) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2016

Inclui bibliografias

1. Sílica. 2. Dióxido de carbono. 3. Fluido supercrítico. 4. Hexafluoracetilacetato de paládio. I.Franceschi, Elton. II.Dariva, Silvia Maria Egues. III.Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 621.039

SÍNTESE DE MICRO E NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E NANOPARTÍCULAS DE  
PALÁDIO SUPORTADAS EM SÍLICA EMPREGANDO CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO

Alexander Junges

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

---

Elton Franceschi, D.Sc.

---

Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

---

Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

---

Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

---

Marcos Hiroiuqui Kunita, D.Sc.

---

Ronaldo Santos da Silva, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

## *Agradecimentos*

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado à oportunidade de estar no mundo, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Meu agradecimento em especial aos meus pais, Ercílio e Carmen, minha irmã Lauren por todo o amor, carinho, apoio, compreensão, motivação, amizade e paciência, nessa longa caminhada em busca de um sonho pessoal e profissional que hoje se concretiza.

À minha esposa Cátia, que sempre acreditou em mim e me deu muito apoio, amparo, amizade, carinho, amor e alegrias que me trouxe, nos meus momentos mais difíceis, soube ser paciente e que me aconselhou quando mais precisei.

Ao meu amigo, professor e orientador Elton Franceschi por seu apoio, paciência e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e acima de tudo pela amizade e companheirismo, que me levaram a execução e conclusão deste trabalho. Agradeço, do mesmo modo, a sua família, Andréia e Ana Clara, que se tornaram uma extensão da minha família.

A professora, orientadora Sílvia Maria Egues Dariva que através de seu conhecimento e jeito sereno de ser, soube transmitir tranquilidade na medida certa, bem como seu comprometimento, contribuíram para o pleno desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas, Gustavo e Juliana, parceiros de longa data, que pude ver crescer, idealizar e executar seus projetos de vida pessoal e profissional, e que de certa forma sempre me serviram de inspiração.

Aos colegas do laboratório Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Sou muito grato a todos vocês que se tornaram minha família ao longo do curso, lembrarei-me de vocês por toda minha vida.

À UNIT – Universidade Tiradentes, FAPITEC, CNPq e CAPES por disponibilizarem a infraestrutura e o apoio financeiro para realização deste trabalho.

A todos, que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste sonho.

A vocês, o meu muito obrigado por tudo!

*“Há tantos quadros na parede, há tantas formas de ser o mesmo quadro. Há palavras que nunca são ditas, há muitas vozes repetindo a mesma frase. Ninguém é igual a ninguém.”*  
*(Humberto Gessinger)*

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

## SÍNTESE DE MICRO E NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS EM SÍLICA EMPREGANDO CO<sub>2</sub> PRESSURIZADO

Alexander Junges

Com grandes interesses em obter nanopartículas metálicas, diferentes métodos vêm sendo desenvolvidos e modificados na procura de obter nanopartículas metálicas suportadas mais ativas, seletivas e estáveis. Neste contexto, a presente tese de doutorado tem como objetivo principal a síntese de suporte de sílica e de nanopartículas de paládio suportadas empregando CO<sub>2</sub> pressurizados. Foram obtidos dados experimentais de transição de fases de hexafluoracetilacetato de paládio (Pd(hfac)<sub>2</sub>) em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na faixa de temperatura de 35 a 60 °C e pressões de até 115 bar e foi conduzida a impregnação do (Pd(hfac)<sub>2</sub>) em sílica (SiO<sub>2</sub>) comercial em CO<sub>2</sub> supercrítico em um reator do tipo batelada. Foi empregada a técnica SEDS (Dispersão da Solução Aumentada por Fluidos Supercríticos) para a precipitação de SiO<sub>2</sub> e Pd/SiO<sub>2</sub> utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como anti-solvente e empregando líquido iônico prótico como adjuvante. Os experimentos foram realizados com variação de parâmetros de processo como: tempo de envelhecimento da solução, vazão de solução e de CO<sub>2</sub>, e temperatura, enquanto, a pressão de operação foi mantida constante. Os resultados mostraram que a adição de Pd(hfac)<sub>2</sub> no sistema leva a mudanças na pressão de transição. Os dados experimentais de impregnação do precursor na SiO<sub>2</sub> empregando CO<sub>2</sub> foram bem correlacionados (valores de R<sup>2</sup> de 95 a 99 %) com os modelos de adsorção para as duas isotermas. Micropartículas esféricas de SiO<sub>2</sub> com diferentes distribuições de tamanhos foram obtidas utilizando a técnica de SEDS, apresentando morfologia esférica e aparência aglomerada. Nanopartículas de paládio precipitadas com SiO<sub>2</sub> empregando a técnica SEDS foram bem dispersas, com tamanho médio de 5,72 ± 0,65 nm. Com emprego do líquido iônico na síntese, foram obtidas nanopartículas esféricas de sílica empregando a técnica SEDS e houve aumento da área superficial em relação à sílica sintetizada sem o uso de líquido iônico.

**Palavras-chave:** sílica, hexafluoracetilacetato de paládio, dióxido de carbono, fluido supercrítico.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF SILICA MICRO- AND NANO-PARTICLES AND PALLADIUM  
NANOPARTICLES SUPPORTED ON SILICA USING PRESSURIZED CO<sub>2</sub>

Alexander Junges

With great interest in obtaining metal nanoparticles, different methods have been developed and modified seeking to get supported metallic nanoparticles more active, selective and stable. In this context, the present doctoral thesis aims to silica support synthesize and silica supported palladium nanoparticles using pressurized CO<sub>2</sub>. Transition experimental data were obtained stages of palladium hexafluoroacetylacetonate (Pd(hfac)<sub>2</sub>) with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) temperature range from 35 to 60 °C and pressures up to 115 bar and impregnating the Pd(hfac)<sub>2</sub> commercial SiO<sub>2</sub> using CO<sub>2</sub> the impregnation technique supercritical fluid in a batch type reactor. The SEDS technique was used (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids) for the precipitation of SiO<sub>2</sub> and Pd/SiO<sub>2</sub> used supercritical CO<sub>2</sub> as antisolvent. The experiments were performed using a variation of parameters: the solution aging time, solution flow and CO<sub>2</sub> and temperature. The operating pressure was kept constant. The results showed that the addition of Pd(hfac)<sub>2</sub> in the system lead to changes in the pressure transition. The experimental data precursor impregnation on SiO<sub>2</sub> using CO<sub>2</sub> were well correlated (R<sup>2</sup> highest value of 95 to 99 %) with the adsorption isotherms for the two models. Microparticles of spherical SiO<sub>2</sub> with different size distributions were obtained using the SEDS technique, showing spherical morphology and agglomerated appearance. Palladium nanoparticles precipitated on SiO<sub>2</sub> using the SEDS technique were well dispersed, with an average size of 5.72 ± 0.65 nm. With use of the ionic liquid synthesis, spherical nanoparticles of silica were obtained using the SEDS technique and there was an increase in surface area relative to silica synthesized without the use of ionic liquid.

**Keywords:** silica, palladium hexafluoroacetylacetonate, carbon dioxide, supercritical fluid.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>5</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 NANOMATERIAIS EM CATÁLISE .....	5
2.1.1 <i>Suportes</i> .....	5
2.1.2 <i>Nanopartículas Metálicas Suportadas</i> .....	6
2.1.3 <i>Aplicação das Nanopartículas Metálicas Suportadas</i> .....	8
2.2 SÍNTESE DE NANOMATERIAIS – SUPORTE E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPORTADAS.....	9
2.2.1 <i>Métodos Tradicionais</i> .....	10
2.2.2 <i>Métodos Empregando Fluidos Pressurizados</i> .....	11
2.2.2.1 <i>Deposição/Impregnação em Fluidos Pressurizados</i> .....	14
2.2.2.2 <i>Secagem/Extração empregando fluidos pressurizados</i> .....	19
2.2.2.3 <i>Técnicas Empregando Fluidos Pressurizados</i> .....	20
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>27</b>
<b>3 IMPREGNAÇÃO DO PRECURSOR METÁLICO EM SÍLICA EMPREGANDO DIÓXIDO DE CARBONO</b> .....	<b>27</b>
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.2 MEDIDAS DE TRANSIÇÃO DE FASES DO PRECURSOR METÁLICO EM DIÓXIDO DE CARBONO ....	27
3.3 IMPREGNAÇÃO DO PRECURSOR METÁLICO EM SÍLICA EMPREGANDO DIÓXIDO DE CARBONO .	29
3.4 CARACTERIZAÇÃO .....	31
3.4.1 <i>Análise química por ICP-OES</i> .....	31
3.4.2 <i>Análise termogravimétrica (ATG)</i> .....	32
3.4.3 <i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	32
3.4.4 <i>Medida de área superficial específica (SBET) e porosidade</i> .....	32
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
3.5.1 <i>Medidas de transição de fases do precursor metálico em dióxido de carbono</i> .....	32
3.5.2 <i>Impregnação do precursor metálico em sílica empregando dióxido de carbono</i> .....	35
3.5.3 <i>Caracterização</i> .....	42

3.5.3.1	Análise termogravimétrica (ATG).....	42
3.5.3.2	Difração de raios X (DRX).....	44
3.5.3.3	Medida de área superficial específica (SBET) e porosidade.....	45
3.6	CONCLUSÕES.....	46
<b>CAPÍTULO 4.....</b>		<b>48</b>
<b>4 SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS DE SÍLICA E NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO EM SÍLICA EMPREGANDO A TÉCNICA SEDS .....</b>		<b>48</b>
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1.1	Reagentes utilizados.....	48
4.1.2	Preparo da solução.....	49
4.1.3	Precipitação.....	49
4.2	CHARACTERIZAÇÃO.....	52
4.2.1	Análise química por ICP-OES.....	52
4.2.2	Análise termogravimétrica (ATG).....	52
4.2.3	Difratometria de raios X (DRX).....	52
4.2.4	Medida de área superficial específica (SBET).....	52
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.2.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	53
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.3.1	Precipitação.....	53
4.3.1.1	Efeito de tempo de envelhecimento da solução.....	57
4.3.1.2	Efeito da vazão de solução.....	57
4.3.1.3	Efeito da temperatura.....	57
4.3.1.4	Efeito na adição de Pd(hfac) <sub>2</sub> na solução.....	57
4.3.1.5	Efeito na adição do líquido iônico (m-2HEAB) na solução.....	59
4.3.2	Caracterização.....	59
4.3.2.1	Análise termogravimétrica (ATG).....	59
4.3.2.2	Difração de raios X (DRX).....	61
4.3.2.3	Medida de área superficial específica (SBET).....	62
4.4	CONCLUSÕES.....	62
<b>CAPÍTULO 5.....</b>		<b>63</b>
<b>5 SÍNTESE E CHARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO COMO ADJUVANTE USANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO COMO ANTI-SOLVENTE.....</b>		<b>63</b>
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63

5.1.1	<i>Reagentes utilizados</i> .....	63
5.1.2	<i>Preparo da solução</i> .....	63
5.1.3	<i>Precipitação</i> .....	64
5.2	<b>CARACTERIZAÇÃO</b> .....	65
5.2.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	65
5.2.2	<i>Medida de área superficial específica (SBET)</i> .....	65
5.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)</i> .....	65
5.2.4	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	65
5.3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	66
5.3.1	<i>Precipitação</i> .....	66
5.3.2	<i>Caracterização</i> .....	68
5.3.2.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	68
5.3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)</i> ..	69
5.3.2.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	71
5.4	<b>CONCLUSÕES</b> .....	73
	<b>CAPÍTULO 6</b> .....	74
	<b>6 PERPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	74
	<b>CAPÍTULO 7</b> .....	75
	<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: O aumento do interesse em nanopartículas metálicas.....	7
Figura 2: Interesse em metais nobres na preparação de nanopartículas nos anos de 2010 até 2016.....	7
Figura 3: Diagrama de fases pressão versus temperatura, típico de um componente puro. (Adaptada de BESNARD et al., 2006 e SANLI et al., 2012). ....	13
Figura 4: Diagramas esquemáticos das diferentes técnicas de síntese de partículas utilizando fluidos pressurizados ou supercríticos. (Adaptado MISHIMA, 2008). ....	21
Figura 5 Diagrama de blocos das diferentes técnicas de síntese de partículas empregando fluidos pressurizados.....	25
Figura 6: Diagrama esquemático do aparato experimental (LANZA, 2004).....	28
Figura 7: (A) Imagem do suporte de teflon poroso (Marca Scientific Systems, características: 20 µm de diâmetro de poro; 2,55 cm de altura; 0,22 cm de espessura de parede; 0,92 e 0,48 cm de diâmetros, externo e interno respectivamente), (B) Imagem do suporte fixado na haste de agitação empregado para colocar o suporte (SiO <sub>2</sub> ). ....	30
Figura 8: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para impregnação. 1: cilindro de dióxido de carbono, 2: válvula agulha para alimentação do gás na bomba, 3: bomba de líquido a alta pressão, 4: unidade de refrigeração, 5: válvula agulha para alimentação do gás no reator, 6: manômetro, 7: motor do agitador mecânico, 8: manta de aquecimento, 9: reator a alta pressão com volume de 100 cm <sup>3</sup> , 10: suporte de teflon poroso, 11: agitador mecânico, 12: transdutor, 13: termoresistência (PT-100), 14: válvula agulha para despressurização, 15: unidade de controle de temperatura da manta de aquecimento e controle de agitação e monitoramento da pressão.....	30
Figura 9: Diagrama pressão versus temperatura para o sistema binário [CO <sub>2</sub> ](1) + [Pd(hfac) <sub>2</sub> ](2). Dados experimentais deste trabalho em comparação com dados da literatura.	33
Figura 10: Diagrama P-x-y experimental para o sistema binário [CO <sub>2</sub> ](1) + [Pd(hfac) <sub>2</sub> ](2). Imagens capturadas dos sistemas com uma câmera de infravermelho 1.3 M Pixel (Marca Agama, Modelo V-1325R).....	34
Figura 11: Quantidade de Pd(hfac) <sub>2</sub> impregnada na SiO <sub>2</sub> comercial determinada por ATG, ICP-OES e por diferença de massa para a isoterma de 60 °C.....	36

Figura 12: Diferença da quantidade de Pd(hfac) <sub>2</sub> impregnada na SiO <sub>2</sub> determinada por ICP-OES para as duas isotermas.....	37
Figura 13: Impregnação de Pd(hfac) <sub>2</sub> em SiO <sub>2</sub> comercial a 60 °C/101,6 bar com tempo de 8 horas. Dados experimentais em comparação com os modelos. Imagem da SiO <sub>2</sub> e do precursor Pd(hfac) <sub>2</sub> impregnado na SiO <sub>2</sub> comercial. Ocorre a mudança de cor à medida que aumenta o Pd(hfac) <sub>2</sub> impregnado (12,41 a 43,06 mg) para cada reação.....	40
Figura 14: Impregnação de Pd(hfac) <sub>2</sub> em SiO <sub>2</sub> comercial a 80 °C/120,8 bar com tempo de 8 horas. Dados experimentais em comparação com os modelos. ....	41
Figura 15: Curvas de TG e DTA do precursor Pd(hfac) <sub>2</sub> .....	43
Figura 16: Curvas de TG e DTA das amostras A6 (101,6 bar/60 °C) e B12 (120,8 bar/80 °C) do Pd(hfac) <sub>2</sub> impregnado na SiO <sub>2</sub> comercial e da SiO <sub>2</sub> comercial empregada como suporte. ....	44
Figura 17: Difratoogramas de raios X das amostras A6 (101,6 bar/60 °C) e B12 (120,8 bar/80 °C) do Pd(hfac) <sub>2</sub> impregnado na SiO <sub>2</sub> comercial e da SiO <sub>2</sub> comercial empregada como suporte. ....	45
Figura 18: Isotermas de sorção de nitrogênio a -196 °C, adsorção e dessorção. ....	46
Figura 19: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para técnica SEDS. 1: cilindro de dióxido de carbono, 2: válvula agulha para alimentação do gás na bomba, 3: bomba de líquido a alta pressão, 4: unidade de refrigeração, 5: válvula esfera para liberação do gás da bomba, 6: solução, 7: bomba de deslocamento positivo, 8: válvula agulha para alimentação do gás na câmara de precipitação, 9: termopar (tipo J), 10: válvula back pressure, 11: transdutor, 12: câmara de precipitação, 13: sistema de controle de temperatura da câmara, 14: válvula agulha e manta de aquecimento para despressurização, 15: indicador de temperatura, 16: indicador de pressão, 17: unidade de controle de temperatura da manta de aquecimento.....	51
Figura 20: Fotografia mostrando a câmara de precipitação com volume de aproximadamente de 635 cm <sup>3</sup> conectada as linhas da unidade experimental (A) e a SiO <sub>2</sub> na parte interna da câmara de precipitação (B).....	54
Figura 21 Imagens Micrograficas MEV de micropartículas de SiO <sub>2</sub> processadas pela técnica SEDS e a distribuição de tamanho da SiO <sub>2</sub> .....	56

Figura 22: Imagem de nanopartículas de Pd em SiO <sub>2</sub> (1,5% em massa de Pd em SiO <sub>2</sub> *) do experimento 5 sintetizado pela técnica SEDS e a distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd. (*A quantidade de Pd foi determinada por ICP-OES) .....	58
Figura 23 Imagem das micropartículas SiO <sub>2</sub> (experimento 6) com emprego de líquido iônico pela técnica SEDS.....	59
Figura 24: Análise termogravimétrica do líquido iônico m-2HEAB (Butirato de n-metil-2-hidroxietilamonio hidroxietilamina). .....	60
Figura 25: Curvas de TG das amostras de SiO <sub>2</sub> (experimento 4), SiO <sub>2</sub> + Pd(hfac) <sub>2</sub> (experimento 5) e SiO <sub>2</sub> + líquido iônico (experimento 6).....	60
Figura 26: Difratomogramas de raios X dos experimentos realizados empregando a técnica SEDS em comparação com o difratograma de raios X da SiO <sub>2</sub> comercial. ....	61
Figura 27: Análises de BET de micropartículas de SiO <sub>2</sub> dos experimento 2 e 6 mostrando a área superficial.....	62
Figura 28: Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis estudadas.....	68
Figura 29: Difratomogramas de raios X dos experimentos de precipitação de SiO <sub>2</sub> com líquido iônico realizados empregando a técnica SEDS. ....	69
Figura 30: Imagens Micrográficas FEG-MEV de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> dos experimentos 1 e 3 sintetizadas pela técnica SEDS com líquido iônico como adjuvante e a distribuição de tamanho das partículas de SiO <sub>2</sub> . ....	70
Figura 31: Imagens Micrográficas FEG-MEV de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> dos experimentos 5, 6, 7 e 11 sintetizadas pela técnica SEDS com líquido iônico como adjuvante. ....	71
Figura 32: Imagens Micrográficas MET de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> dos experimentos 2, 4, 5 e 6 sintetizadas pela técnica SEDS com líquido iônico como adjuvante e a distribuição de tamanho das partículas de SiO <sub>2</sub> . ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades críticas dos fluidos puros mais empregados.	12
Tabela 2 – Magnitudes características das propriedades termofísicas dos fluidos.	13
Tabela 3 – Deposição e/ou impregnação de nanopartículas metálicas empregando dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).	16
Tabela 4 – Aplicação de CO <sub>2</sub> supercrítico na secagem de materiais	19
Tabela 5 – Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas empregando fluidos pressurizados.	21
Tabela 6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário [CO <sub>2</sub> ](1) + [Pd(hfac) <sub>2</sub> ](2).	33
Tabela 7 – Resultados experimentais de impregnação de Pd(hfac) <sub>2</sub> em CO <sub>2</sub> supercrítico	35
Tabela 8 – Parâmetros de ajuste para impregnação do Pd(hfac) <sub>2</sub> em SiO <sub>2</sub> a 60 °C e 80 °C, para diferentes modelos.	39
Tabela 9 – Propriedades texturais da SiO <sub>2</sub> e das amostras A6 a 60 °C e A12 a 80 °C.	45
Tabela 10 – Condições experimentais empregando a técnica SEDS	50
Tabela 11 – Condições experimentais e os tamanhos médios das partículas dos materiais	54
Tabela 12 – Condições experimentais empregando a técnica SEDS	64
Tabela 13 – Planejamento fatorial, valores codificados e originais das variáveis de estudo (temperatura, vazão de CO <sub>2</sub> e concentração de líquido iônico) e área superficial.	66
Tabela 14 – Coeficientes de regressão para a resposta área superficial.	67

# Capítulo 1

## 1 INTRODUÇÃO

Um aumento de interesse e de investimento no domínio da nanociência e da nanotecnologia, devido à crescente habilidade de manipular materiais em escala nanométrica em diversas áreas do conhecimento, tem atraído atenção da comunidade científica ao longo dos últimos dez anos (SALERNO *et al.*, 2008).

Materiais em escala nanométrica, como por exemplo, as nanopartículas metálicas são usadas em diversas áreas: eletrônicos, magnéticos, biomédicos, farmacêuticos, energia, catálise e materiais (JAIN *et al.*, 2007; GUO e WANG, 2011; WATT *et al.*, 2013). Por definição, um material que tem uma estrutura na qual pelo menos uma de suas fases tem uma ou mais dimensões na faixa de tamanho nanométrico (1-100 nm) é considerado um nanomaterial (POMOGAILO e KESTELMAN, 2005).

As características específicas das nanopartículas metálicas (tamanho, forma, área, estrutura cristalina e morfologia) estão entre os fatores mais importantes necessários para controlar as propriedades destas partículas necessárias para diferentes aplicações (LIU *et al.*, 2015); por exemplo, um material magnético como o ferro pode se comportar como um ímã ao ser preparado sob a forma de nanopartículas, com tamanho da ordem de 10 nm. Por outro lado, as nanopartículas esféricas de sílica presentes em um material, apesar de incolores, ao assumirem arranjos cristalinos bem empacotados, podem difratar a luz visível tornando-se um material colorido (TOMA, 2004; TANSIL e GAO, 2006), com cores estruturais ao longo de um amplo espectro visível do vermelho ao violeta (GAO *et al.*, 2016).

Em geral, a morfologia pode influenciar na estabilidade física e química. Além disto, áreas metálicas ativas são de fato fortemente relacionadas com o tamanho, e partículas muito pequenas (menores que 100 nm) são caracterizadas por uma área interfacial elevada. É ideal em processos que ocorrem na interface das partículas (por exemplo, processos catalíticos) uma grande área interfacial (200 a 800 m<sup>2</sup>/g), porém grandes desafios existem para estabilizar, prevenir ou controlar a agregação das partículas (ESPÍ *et al.*, 2012).

As nanopartículas metálicas são instáveis e tendem a se aglomerar, resultando na perda da sua atividade catalítica (KAWAGUCHI *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2008). ZHOU *et al.* (2013) mostraram que a presença de um suporte pode evitar a mobilização e agregação das nanopartículas metálicas, especialmente quando existem fortes interações entre as

nanopartículas e o suporte. Exemplo disto são nanopartículas de paládio suportadas em uma variedade de suportes orgânicos e inorgânicos (LAMBLIN *et al.*, 2010; MATEOS *et al.*, 2014; ZENG *et al.*, 2014) para serem extensamente empregados em vários processos catalíticos industriais de importância econômica, onde se destacam os processos de hidrogenação e oxidação permitindo agregar valor aos compostos provenientes da indústria química (SILVA e ROSSI 2014; KAMIUCHI *et al.*, 2015).

É muito comum em nanopartículas metálicas suportadas, se buscar uma alta dispersão do metal, de forma a aumentar o número de sítios ativos disponíveis para a reação. É aceito que a dispersão do metal depende fortemente da interação precursor-suporte, bem como sobre o tamanho da molécula do precursor (MAHATA e VISHWANATHAN, 2000). A atividade catalítica e seletividade dos sítios ativos de paládio dependem de propriedades como o tamanho das partículas metálicas, tipo de suporte e interação metal-suporte, as quais por sua vez dependem de condições de síntese como: temperatura, pressão, concentrações do precursor do metal, do suporte e de outros agentes (redutores, estabilizantes) (CHOO *et al.*, 2002; PANPRANOT *et al.*, 2005; EVANGELISTI *et al.*, 2010).

Com grande interesse em obter nanomateriais, diferentes métodos vêm sendo desenvolvidos e modificados visando à obtenção de nanopartículas metálicas suportadas mais ativas, seletivas e estáveis. Dentre os diferentes métodos, cabe destacar o método de síntese de nanopartículas metálicas suportadas empregando fluidos pressurizados em estado sub ou supercríticos. A utilização dos fluidos supercríticos na área de Ciência dos Materiais começou a partir do início da década de 1990 e está intimamente ligada ao surgimento de Nanociências e Nanotecnologias (CANSELL e AYMONIER, 2009).

Há certas características vantajosas de utilização deste método em processos de transformação de materiais empregando os fluidos supercríticos em relação aos sistemas tradicionais que utilizam solventes orgânicos (ADSCHIRI *et al.*, 2001; MARRE *et al.*, 2012): (1) a capacidade de formar nanopartículas; (2) a capacidade de controlar a morfologia (forma, estrutura, tamanho) das nanopartículas, em certa medida, dependendo da pressão e temperatura; (3) a capacidade de fornecer redução homogênea ou atmosferas oxidantes pela introdução de gases ou componentes adicionais ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ); (4) e por final talvez a mais importante, a quantidade de solventes orgânicos utilizados é baixa, o que torna a tecnologia atrativa e dentro dos preceitos da química verde. Assim, a rota de síntese de materiais em meio a fluidos pressurizados se mostra como uma alternativa bastante interessante do ponto de vista tecnológico.

## 1.1 Objetivo Geral

Dada a crescente demanda por produtos de alta qualidade, associado aos cuidados com o meio ambiente e, face ao exposto acima, a presente tese de doutorado tem como objetivo principal a utilização de uma tecnologia alternativa e ambientalmente correta para a síntese de suporte e nanopartículas de paládio suportadas, empregando CO<sub>2</sub> pressurizado.

## 1.2 Objetivos Específicos

Os seguintes objetivos específicos, com as respectivas etapas, estão traçados para o desenvolvimento desta tese de doutorado:

1. Estudar a impregnação do precursor metálico hexafluoracetilacetato de paládio [Pd(hfac)<sub>2</sub>] em sílica [SiO<sub>2</sub>] comercial empregando dióxido de carbono [CO<sub>2</sub>] supercrítico.

**Etapa 1.1:** Determinação experimental do comportamento de fases do precursor metálico em CO<sub>2</sub>.

**Etapa 1.2:** Estudo do efeito de temperatura e concentração de precursor sobre o teor de metal depositado.

**Etapa 1.3:** Caracterização físico-química do material gerado. Caracterizar os materiais sintetizados aplicando as técnicas de análise termogravimétrica (ATG), espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), difratometria de raios X (DRX), área superficial específica, dentre outras.

2. Síntese e caracterização de partículas de sílica e nanopartículas de paládio em sílica utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como anti-solvente.

**Etapa 2.1:** Avaliar o efeito de temperatura, vazão de solução, tempo de envelhecimento da solução e adição de precursor metálico no meio, sobre a morfologia, área superficial e tamanho das partículas de sílica.

**Etapa 2.2:** Caracterização físico-química do material gerado. Caracterizar os materiais sintetizados aplicando as técnicas de análise ATG, ICP-OES microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), DRX, área superficial específica.

3. Síntese e caracterização de partículas de sílica usando CO<sub>2</sub> supercrítico como anti-solvente e líquido iônico prótico como adjuvante.

**Etapa 3.1:** Avaliar efeito de variáveis de processo (temperatura, vazão de CO<sub>2</sub> e da adição de líquido iônico) sobre as características das partículas de sílica formadas, tais como tamanho, morfologia e área superficial.

**Etapa 3.2:** Caracterização físico-química do material gerado. Caracterizar os materiais sintetizados aplicando as técnicas de análise MEV, MET, DRX e área superficial específica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanomateriais em Catálise

A busca incessante por produtos de alta qualidade associada à alta tecnologia e a demanda por tecnologias “limpas” tem sido objeto de estudo e propulsor do desenvolvimento de novos processos e materiais nos últimos anos. Como decorrência, a nanociência e nanotecnologia tornaram-se um campo para pesquisa e desenvolvimento na última década em várias áreas do conhecimento (ADAMS e BARBANTE, 2013). Para explicar o seu potencial significado, a catálise heterogênea foi citada como uma aplicação bem sucedida que tem grandes benefícios para a sociedade. Assim, é de se esperar que um incremento no desenvolvimento em nanociência e nanotecnologia terá um impacto significativo sobre a compreensão, prática e aplicações da catálise (ZHOU *et al.*, 2007).

#### 2.1.1 Suportes

O suporte é uma matriz sólida em que, sobre ou no interior da qual, se encontra depositada a fase ativa (as nanopartículas metálicas), possuindo pequena ou nenhuma atividade em relação à reação de interesse (CIOLA, 1981). Os primeiros suportes eram obtidos a partir de matérias-primas naturais com grande área superficial. Atualmente os suportes sintéticos estão disponíveis com variadas faixas de área superficial, porosidade, forma, tamanho e pureza.

Os suportes exercem funções importantes no catalisador, tais como promover a estabilidade do catalisador, proteger as nanopartículas metálicas contra a sinterização; garantir a resistência mecânica e a sua estrutura porosa e permitir a dispersão dos metais em forma de nanopartículas (SATTERFIELD, 1980; ANDREW, 1981).

Uma variedade de materiais porosos tem sido utilizada como suporte para a preparação controlada de nanopartículas metálicas. Entre o vasto leque de suportes sólidos utilizados para a deposição de nanopartículas metálicas, encontram-se os materiais carbonáceos, óxidos metálicos e polímeros, as quais são as três principais famílias de suportes sólidos (WHITE *et al.*, 2009).

Os suportes possuem várias características que afetam a dispersão e a eficiente precipitação do metal. Além, dos parâmetros como tamanho e a estrutura dos poros, são

necessárias áreas de superfície específicas elevadas para a obtenção das nanopartículas metálicas altamente dispersas no suporte (ARVELA e MURZIN, 2013).

Um fator importante na preparação das nanopartículas metálicas suportadas é o tipo de suporte, dentre os quais se destaca a sílica, por apresentar elevada área superficial, alta estabilidade térmica e química, além de possuir baixo custo.

As partículas são preparadas usando várias técnicas que são as alterações de três processos básicos: evaporação do solvente ou extração das emulsões, separação de fase e secagem por spray-drying. A evaporação do solvente ou tecnologia da extração utiliza um simples vaso e agitação, mas pode apresentar dificuldades na produção de grandes quantidades de partículas de um modo robusto e de maneira bem controlada. A evaporação do solvente pode também exigir elevadas temperaturas ou pressões reduzidas para a completa eliminação do solvente (PORTA E REVERCHON, 2008).

Estas técnicas convencionais também demandam longos períodos de síntese (várias horas) para serem finalizadas, e como consequência, aglomerações de partículas com diferentes tamanhos são obtidas (YANG *et al.*, 2000).

### ***2.1.2 Nanopartículas Metálicas Suportadas***

Nanopartículas metálicas suportadas desempenham um papel importante na catálise, pois cerca de dois terços dos produtos químicos e aproximadamente 90% dos processos químicos envolvem a catálise (homogênea e heterogênea) (JIN, 2012). Catálise heterogênea pode ser a área mais antiga da nanotecnologia (HARUTA, 2003). A principal vantagem da utilização de catalisadores heterogêneos é a de reduzir a geração de resíduos devido à facilidade da recuperação destes catalisadores após a reação (BARRAULT *et al.*, 2002; COLE-HAMILTON, 2003; GRUNES *et al.*, 2003).

O interesse de materiais em forma de nanopartículas metálicas vem recebendo um impressionante grau de atenção (Figura 1) e a tendência é que ela continue aumentando nos próximos anos. Estas nanopartículas se destacam, devido à sua atividade química relativamente mais elevada e seletividade, além de uma grande relação entre superfície-volume das nanopartículas metálicas (WHITE *et al.*, 2009).

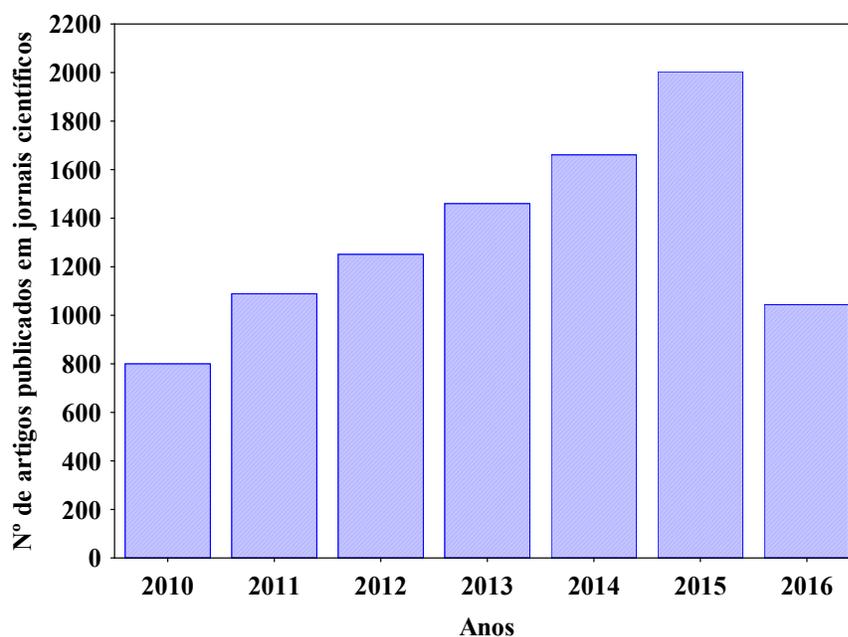


Figura 1: O aumento do interesse em nanopartículas metálicas.

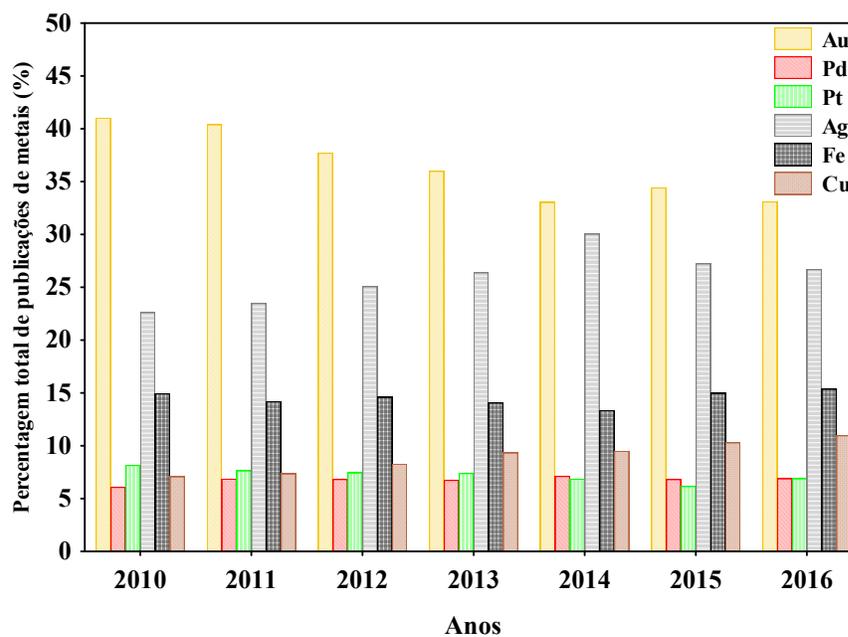


Figura 2: Interesse em metais nobres na preparação de nanopartículas nos anos de 2010 até 2016.

A montagem das Figuras 1 e 2 foram a partir de publicações pesquisadas em bases de dados: Science Direct (<http://www.sciencedirect.com>), Royal Society of Chemistry (<http://www.rsc.org>), Wiley Online Library (<http://onlinelibrary.wiley.com>), Springer Link

(<http://link.springer.com>) e ACS Publications (<http://pubs.acs.org>). Empregando as palavras-chave: metal nanoparticles, gold e Au nanoparticles, palladium e Pd nanoparticles, platinum e Pt nanoparticles, silver e Ag nanoparticles, iron e Fe nanoparticles, copper e Cu nanoparticles. A periodicidade da presente pesquisa foi realizada no mês de Abril de 2016.

Apesar do grande volume de trabalhos em nanopartículas metálicas, subsiste carência de conhecimento da atuação desses materiais e de técnicas experimentais que possam produzir materiais em larga escala, com características reprodutíveis, principalmente, relacionados ao paládio. Em geral por possuir versatilidade ele pode ser empregado em diversas reações químicas. Como se observa na Figura 2, o paládio é um dos metais nobres com menores percentagens de artigos publicados em jornais científicos. Assim sendo, o metal mencionado carece de maiores estudos, motivo pelo qual se tornou objeto de pesquisa deste trabalho.

Estimou-se que a partir do ano de 2010, o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados em nanotecnologia seria de 1 trilhão de dólares e, devido a este fato, o Brasil a eleger como uma das suas prioridades em ciência e tecnologia (LABIDI, 2010).

### **2.1.3 Aplicação das Nanopartículas Metálicas Suportadas**

Nanopartículas metálicas dispersas em suportes têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos devido às suas propriedades que permitem aplicações nas áreas da eletrônica (ZHAO *et al.*, 2012 e KIM *et al.*, 2014), medicina (GILLES *et al.*, 2014 e KWAN *et al.*, 2014), ambiental (ALVARO *et al.*, 2010 e WU *et al.*, 2015), materiais (LU *et al.*, 2013 e MAJOUGA *et al.*, 2015) e principalmente na catálise (HAMASAKI *et al.*, 2014; SARVARI *et al.*, 2014; ZHONG *et al.*, 2015 e WEI *et al.*, 2015).

As nanopartículas supramencionadas (Pt, Pd, Au, Rh etc.) suportadas em óxidos metálicos (CHENG *et al.*, 2014; BANERJEE *et al.*, 2015), estruturas de carbono (CAO *et al.*, 2015 e SHEN *et al.*, 2015), polímeros (JIANG *et al.*, 2014 e REN *et al.*, 2015), entre outros, são fortemente empregadas na catálise heterogênea devido à facilidade de separação no final do processo. Estes catalisadores são extensamente empregados em vários processos industriais de importância econômica, onde se destacam principalmente os processos de hidrogenação (MA *et al.*, 2014; PINILLA *et al.*, 2014 e KARAKHANOV *et al.*, 2015), desidrogenação (DU *et al.*, 2013 e MA *et al.*, 2014) e oxidação (ISAIFAN *et al.*, 2015 e WANG *et al.*, 2015), permitindo agregar valor aos compostos provenientes da indústria óleo-química. O exemplo disto são nanopartículas de paládio, dispersas em suportes, que têm sido amplamente estudadas ao longo dos últimos anos, em aplicações como sensores e

catalisadores, entre outros (HO e CHI, 2004; AOUADA, 2009; SINGH *et al.*, 2014; ERYÜREKA *et al.*, 2015; URBÁNA *et al.*, 2015; ZONG *et al.*, 2015).

Conforme CAMPELO e colaboradores (2009), a imobilização e a estabilização da forma das nanopartículas permitem a exploração das propriedades específicas (facilidade de sintetizar e funcionalizar, elevada área metálica e relação superfície-volume, alta resistência mecânica, propriedades catalíticas) que ocorrem no suporte. A fusão entre os materiais porosos (C, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) e tecnologia das nanopartículas é área exponencialmente atraente, bem como crescente para a pesquisa. O potencial de aumento da eficiência de catalisadores na forma de nanopartículas, em combinação com o suporte heterogêneo, aumenta o favorecimento do processo, com maior seletividade, conversão, rendimento e a recuperação dos catalisadores.

O controle de tamanho, forma e da distribuição das nanopartículas determinam as suas propriedades, que definem a natureza e intensidade de interação com outras nanopartículas. Uma forma de modificar as propriedades finais do nanomaterial é a escolha do tipo de suporte para as nanopartículas metálicas e condições de preparo dos materiais. As propriedades únicas das nanopartículas metálicas suportadas estão relacionadas com a formação das partículas específicas (tamanho e forma), à dispersão do metal, à concentração e às propriedades eletrônicas do metal na posição em que se encontra suportado (MIRKIN, 2005).

Em um catalisador metálico suportado, a dispersão do metal depende fortemente da interação precursor-suporte, bem como do tamanho do precursor (MAHATA e VISHWANATHAN, 2000). A compreensão das propriedades físico-químicas dos sítios ativos do metal, como o tamanho médio de partícula, interação metal-suporte, condições de pré-tratamento durante a síntese podem fornecer informações sobre o seu comportamento catalítico. O catalisador pode ser considerado uma das variáveis significativas do processo (temperatura, pressão e composição), pois permite controlar a velocidade e a direção de uma reação química.

Assim, a necessidade de estudar as nanopartículas metálicas suportadas é de grande importância na catálise heterogênea, sendo que o tamanho e a natureza da interação de uma partícula metálica com um suporte são fundamentais para determinar a atividade e seletividade catalítica (STEVENSON *et al.*, 1987).

## **2.2 Síntese de Nanomateriais – Suporte e Nanopartículas Metálicas Suportadas**

Um levantamento da literatura revela que vários métodos relatados para a preparação de nanopartículas metálicas são aplicáveis a um grande número de metais (SCHMID, 2004).

Diferentes métodos químicos, físicos e eletroquímicos têm sido utilizados para a obtenção de nanopartículas metálicas uniformes e bem dispersas no suporte.

Os métodos de preparação das nanopartículas metálicas suportadas para uma ampla gama de aplicações catalíticas foram bem desenvolvidos ao longo dos últimos anos. As nanopartículas metálicas devem ser preparadas com precursores menos tóxicos, em água ou solventes menos agressivos ao meio ambiente, utilizando o menor número de reagentes e temperatura de reação próxima à temperatura ambiente e com poucas etapas de síntese, bem como, minimizar a quantidade de resíduos gerados. Além disto, as nanopartículas devem estar dispersas na superfície do suporte e altamente ativas em suas aplicações catalíticas (DAHL *et al.*, 2007).

### **2.2.1 Métodos Tradicionais**

Existem diferentes métodos para sintetizar nanopartículas metálicas suportadas, incluindo a impregnação (RÍO *et al.*, 2014; STAKHEEV *et al.*, 2013), a deposição-precipitação (KITTISAKMONTREE *et al.*, 2013; KOO *et al.*, 2014), co-precipitação (SUBHAN *et al.*, 2015), a redução sonoquímica (AGUILERA *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013), deposição química em fase vapor (GUO *et al.*, 2015), sol-gel (DOUKKALI *et al.*, 2013; VOLOVYCH *et al.*, 2014) e microemulsões (TAVASOLI *et al.*, 2013; CYBULA *et al.*, 2014).

O controle sobre a formação das partículas, a distribuição de tamanho das partículas, ou a concentração de metal no suporte são os principais problemas para esses métodos. Por exemplo, os métodos tradicionais: impregnação, deposição-precipitação e de co-precipitação que utilizam as soluções líquidas como meio de síntese, podem causar não só a aglomeração de partículas, mas também o colapso dos suportes frágeis, tais como sílica aerogel ou outros aerogéis orgânicos devido à elevada tensão superficial das soluções líquidas (CUSHING *et al.*, 2004).

A rota convencional sol-gel pode ser utilizada para incorporar nanopartículas metálicas na estrutura de vários tipos de materiais porosos. Não obstante, os precursores metálicos em solução interferem na polimerização química, resultando em materiais com propriedades indesejáveis (ZHANG *et al.*, 2006).

As microemulsões água-em-óleo, que podem ser formadas utilizando agentes surfactantes, é outro meio utilizado para a síntese de nanopartículas metálicas suportadas. Todavia, os surfactantes podem interferir na formação das partículas no suporte, afetando as

interações metal-suporte e devido às altas temperaturas para a remoção do surfactante, pode resultar na aglomeração das partículas metálicas (YU *et al.*, 2003).

De maneira geral os métodos tradicionais de síntese de nanopartículas metálicas suportadas necessitam de um aparato experimental simples, podendo ser empregados diversos precursores metálicos e apresentam baixo custo de operação. Entretanto, quando a síntese das nanopartículas metálicas ocorre em escala industrial são empregadas grandes quantidades de solventes orgânicos e água, por sua vez os fabricantes normalmente não divulgam qualquer informação sobre a produção. Além do custo da preparação das nanopartículas metálicas, a eficiência de adsorção das nanopartículas metálicas no suporte é crucial quando se prepara nanopartículas a partir de metais nobres (BAATZ *et al.*, 2007).

Bem como à difusão lenta através do suporte pelos líquidos (BOURIKAS *et al.*, 2006), também a aglomeração das partículas metálicas no suporte pode ocorrer durante a evaporação do solvente e/ou das elevadas temperaturas utilizadas na calcinação ou de redução (BOZBAG *et al.*, 2012). Além de questões econômicas, as soluções contendo resíduos de metal, solvente orgânico e água são cargas extras para o meio ambiente quando não é otimizada a adsorção do metal no suporte.

De acordo com COOPER (2003) em seu trabalho relatou na época que cerca de 15 milhões de toneladas de solventes orgânicos eram produzidos no mundo a cada ano, sendo que o uso destes solventes orgânicos na fabricação e processamento em larga escala representa um dos principais problemas ecológicos.

Como alternativas necessárias para substituir processos contaminantes, livres de solventes, vários grupos de pesquisa propuseram alternativas para substituir os solventes convencionais orgânicos ou a água, pelo emprego de fluidos pressurizados (JESSOP e LEITNER, 1999; MUNSHI E BHADURI, 2009; MARRE *et al.*, 2012).

### **2.2.2 Métodos Empregando Fluidos Pressurizados**

Métodos de síntese de micropartículas de óxidos metálicos e nanopartículas metálicas utilizando técnicas alternativas vêm despertando o interesse significativo de pesquisadores. Uma destas técnicas é o de síntese de nanopartículas metálicas em fluidos pressurizados em estado sub ou supercríticos.

Os fluidos supercríticos são substâncias que estão em condições de temperatura e pressão acima de sua temperatura crítica e pressão crítica (Tabela1) (CLIFFORD, 1998). Estas substâncias têm frequentemente, densidade, capacidade de solvatação semelhante à de um líquido, mas têm viscosidade comparável aos gases, além de possuírem coeficientes de

difusão maiores que os líquidos e tensões superficiais próximas a zero (LIU *et al.*, 2009; MARRE *et al.*, 2012; SANLI *et al.*, 2012; WATANABLE *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2014) tornando-os solventes atraentes para a síntese de materiais metálicos nanoparticulados (Tabela 2).

A Tabela 1 apresenta as propriedades críticas e observações dos fluidos puros mais empregados.  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\rho_c$  são a temperatura, pressão e densidade crítica, respectivamente.

Tabela 1 – Propriedades críticas dos fluidos puros mais empregados.  $T_c$ ,  $P_c$  e  $\rho_c$  são a temperatura, pressão e densidade crítica, respectivamente (VARGAFTIK, 1975 e SANLI *et al.*, 2012).

Fluido	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)	$\rho_c$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Observações
Dióxido de Carbono	31,2	73,8	468	-
Amônia	132,4	112,9	235	Tóxica
Água	374,1	221	317	Alta $T_c$ , Corrosiva
Etileno	9,5	50,6	220	-
Etano	32,5	49,1	212	Inflamável
Propano	96,8	42,6	225	Inflamável
n-Pentano	196,6	33,7	232	Inflamável
Ciclohexano	279,9	40,3	270	Alta $T_c$
Metanol	240,0	79,5	275	Alta $T_c$
Etanol	243,1	63,9	280	Alta $T_c$
Isopropanol	235,6	53,7	274	Alta $T_c$
Acetona	235,0	47,6	273	Alta $T_c$

Em processos convencionais, a etapa crítica de formação das partículas ocorre na fase líquida. No entanto, sob condições supercríticas, a fase de formação das partículas ocorre sob condições intermediárias a da fase gasosa e da fase líquida (Tabela 2). Assim, as taxas de transferência de massa se aproximam as dos gases, enquanto as propriedades de solvatação assemelham aos de solventes líquidos convencionais. Mudanças na pressão e temperatura de um fluido em estado supercrítico alteram expressivamente a densidade do meio. Esta propriedade pode ser utilizada para melhorar muitos aspectos de formação das nanopartículas metálicas, tais como separações seletivas de tamanho, síntese e automontagem (ZIEGLER *et al.*, 2001).

Tabela 2 – Magnitudes características das propriedades termofísicas dos fluidos. (Adaptada de ECKERT *et al.*, 1996; CANSELL *et al.*, 1999 e ROMANG e WATKINS 2010).

	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (cP)	Coefficiente de difusão <sup>b</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
Gás <sup>a</sup>	1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
Fluido Supercrítico	100–800	0,03–0,1	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-4</sup>
Líquido	1000	1	10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup>Em condições ambientes. <sup>b</sup>Para pequena molécula do soluto em determinado fluido.

Com objetivo de compreender as propriedades dos fluidos supercríticos, se faz necessário compreender as condições de temperatura e pressão que são exigidos por uma substância para manter um estado termodinamicamente estável. Para ilustrar tais condições, um exemplo típico de um diagrama de fases de uma substância pura é mostrado na Figura 3.

A Figura 3 mostra que cada um dos três estados, sendo eles sólido, líquido e gasoso, é envolto por um limite de fase, que mostra a temperatura e pressão em que duas fases podem existir em equilíbrio. Ao final da curva gás-líquido o ponto crítico é encontrado. Para, além disto, a distinção entre o líquido e o gás já não existe e a substância é agora descrita como um fluido supercrítico (CLIFFORD, 1998). As coordenadas de pontos críticos encontram-se descritos pela temperatura crítica (T<sub>c</sub>) e pressão crítica (P<sub>c</sub>), que pode variar para diferentes substâncias.

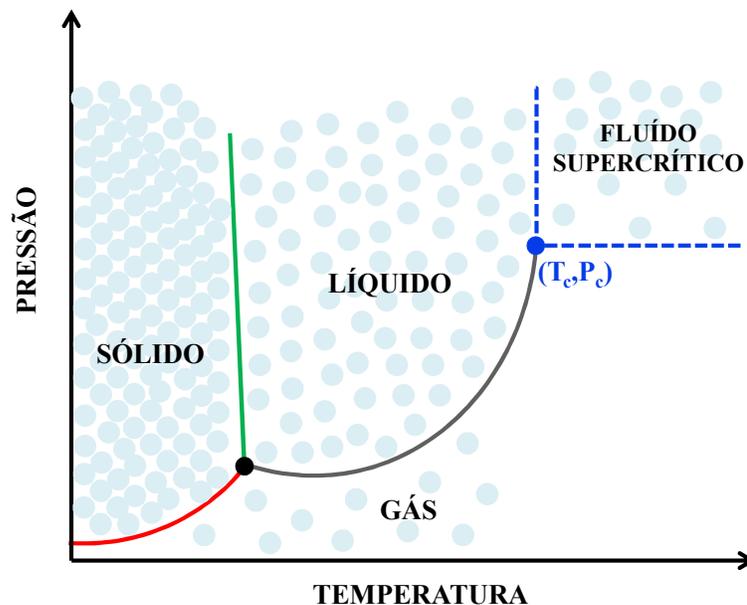


Figura 3: Diagrama de fases pressão versus temperatura, típico de um componente puro. (Adaptada de BESNARD *et al.*, 2006 e SANLI *et al.*, 2012).

O fluido supercrítico mais comumente mencionado nos trabalhos científicos é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Este emprego ocorre principalmente porque ele tem um ponto crítico facilmente alcançável de 31,2 °C e 73,83 bar (LIDE, 1992; MCHUGH e KRUKONIS, 1994; SMITH et al., 2000) e não é tóxico, baixo custo econômico, não-inflamável, ambientalmente aceitável e pode ser reciclado, especialmente se a produção é em escala industrial.

#### 2.2.2.1 Deposição/Impregnação em Fluidos Pressurizados

A técnica de deposição ou impregnação em fluido supercrítico tem sido empregada para sintetizar nanopartículas metálicas suportadas. A mesma envolve a dissolução do precursor metálico em fluidos supercríticos, a difusão e a impregnação da solução nos poros do suporte e a adsorção do precursor metálico sobre as paredes dos canais após a despressurização, seguido por um processo de redução química (Ex.: hidrogênio, álcool) ou térmica do material sólido (suporte + precursor metálico). Ao final, o teor de metal impregnado pode ser determinado pela diferença de massa do suporte, pela análise termogravimétrica ou pela análise de espectrometria de plasma indutivamente acoplado.

A baixa tensão superficial dos fluidos supercríticos acelera a penetração e a difusão dos precursores metálicos nos poros do substrato, em comparação com solventes líquidos, conduzindo a tempos de deposição muito curtos. Precursores organometálicos com ligantes do tipo -acac (acetilacetato), -hfac (hexafluoracetilacetato) entre outros são geralmente usados nos trabalhos científicos (CANGUL *et al.*, 2009; HASELL *et al.*, 2010; TENORIO *et al.*, 2012a; MASIKA *et al.*, 2013) . O emprego é devido à grande solubilidade destes precursores em CO<sub>2</sub> supercrítico, sendo um pré-requisito para a técnica de impregnação/deposição por fluidos supercríticos. (XU *et al.*, 2012).

Para sintetizar as nanopartículas metálicas em nanoescala empregando fluidos pressurizados, a escolha dos precursores metálicos apropriados é necessária devido à sua solubilidade no fluido, sendo este um critério essencial para a impregnação dos metais em suportes.

Medidas de solubilidade envolvendo diferentes precursores metálicos e CO<sub>2</sub> pressurizado estão disponíveis na literatura (ASCHENBRENNER *et al.*, 2007; YODA *et al.*, 2008; TEOH *et al.*, 2013), assim como, medidas de solubilidade envolvendo o precursor Pd(hfac)<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> estão brevemente reportadas por TENORIO e colaboradores (2012b).

Após uma busca na literatura referente à técnica de deposição ou impregnação empregado CO<sub>2</sub> na síntese das nanopartículas metálicas suportadas, constatou-se um grande

número de trabalhos desenvolvidos. Na Tabela 3 são apresentados trabalhos publicados de 2005 a 2015. Estes trabalhos apresentam os suportes, sais precursores, e as condições de síntese utilizadas no desenvolvimento destes materiais como temperatura, pressão e tempo.

Tabela 3 – Deposição e/ou impregnação de nanopartículas metálicas empregando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Referência	Metal	Solvente	Suporte	Pressão (bar) e Temperatura (°C)	Tempo	Tamanho (nm)
Bozbag <i>et al.</i> (2015)	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Nitrogênio Hidrogênio	Carbono	132 bar, 50 °C	12 h	1,7-6
Müller <i>et al.</i> (2015)	Au(acac)Me <sub>2</sub> Ag(cod)(hfac)	Hidrogênio	Óxidos metálicos Ciclodextrina Carbono	155 bar, 80 °C	20 h	2-28
Hunt <i>et al.</i> (2014)	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Não Informado	Estruturas de Sílica	414 bar, 85 °C	4 h	31-79
Iwai <i>et al.</i> (2014)	Pd(hfac) <sub>2</sub> Pd(acac) Pd(thd) <sub>2</sub>	Boro hidreto de sódio	Membrana	200 bar, 60 °C	4 h	20-100
Jin <i>et al.</i> (2014)	Cu(dibm) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Estruturas de Sílica	100 bar, 240 °C	15min	Não Informado
Rezayat <i>et al.</i> (2014)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Não Informado	Celulose	15-151,6 bar, 100 °C	2 a 17 h	6-13
Xu <i>et al.</i> (2014)	AgNO <sub>3</sub>	Etanol e Etilenoglicol	Estrutura de Sílica	85-200 bar, 50 °C	5 a 120 min	Não Informado
Wang <i>et al.</i> (2014)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Metanol Dimetilamina borano	Nanotubos de Carbono	100 bar, 50 °C	2 h	5
Wolff <i>et al.</i> (2014)	Precursores organometálicos de Pt	Hidrogênio	Óxidos metálicos	155 bar, 80 °C	20 h	2
Zhang <i>et al.</i> (2014)	RuCl <sub>3</sub> Ru(acac) <sub>3</sub>	Etanol	Carbono Ativado	100 bar, 45 °C	4 h	1,6-3,9
Masika <i>et al.</i> (2013)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Zeólita	100 bar, 80 °C	0,5 h	2-5
Bozbag <i>et al.</i> (2012)	Ni(acac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Carbono	300 bar, 60 °C	24 h	7-11
Castillejos <i>et al.</i> (2012)	Ru(cod)(cot) PtMe <sub>2</sub> (cod)	Hidrogênio	Nanotubos de Carbono	165-193 bar	24 h	1-2,5

Referência	Metal	Solvente	Suporte	Pressão (bar) e Temperatura (°C)	Tempo	Tamanho (mn)
Gendrineau <i>et al.</i> (2012)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Tolueno e Hidrogênio	Não Informado	250 bar, 100 °C	17 seg	3-4,2
Liao <i>et al.</i> (2012)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Polímero	101,3 bar, 90 °C	3 h	7-14
Tenorio <i>et al.</i> (2012)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Não Informado	Estruturas de Sílica	85-140 bar, 40-80 °C	8 h	5,2-7,9
Xu <i>et al.</i> (2012)	AgNO <sub>3</sub>	Etanol e Etilenoglicol	Estruturas de Sílica	140-260 bar, 50 °C	1 a 19 h	2-6
Watanabe <i>et al.</i> (2012)	Pt(hfac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Estruturas de Carbono	100 bar, 120-200 °C	0,5 a 1,5 h	1-3,6
Wu <i>et al.</i> (2012)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Metanol, Dimetilamina borano	Grafeno	100 bar, 50 °C	2 h	3
Zhang <i>et al.</i> (2012)	CuSO <sub>4</sub>	Metanol	Polímero	0-400 bar,	12 h	Não Informado
Zhao <i>et al.</i> (2012)	Pt(acac) <sub>2</sub> Ru(acac) <sub>3</sub>	Metanol	Grafite e Carbono	160 bar, 200 °C	2 h	3,11
Fu <i>et al.</i> (2011)	PdCl <sub>2</sub>	Etanol	Polímero	130 bar, 40 °C	0,5 a 3 h	10 e 20
Martinez <i>et al.</i> (2011)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Não Informado	Polímero	150 bar, 150 °C	0,5 a 4 h	Não Informado
Morere <i>et al.</i> (2011)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Não Informado	Estruturas de Sílica	85 bar, 40 °C	3 a 16 h	8
Zhu <i>et al.</i> (2011)	PtMe <sub>2</sub> (cod)	Nitrogênio	Estruturas de Carbono	241,2 bar, 70 °C	6 h	2-4
Hasell <i>et al.</i> (2010)	Pd(hfac) <sub>2</sub> Pd(acac) <sub>2</sub>	Não Informado	Polímero	55-276 bar, 40 °C	2 h	1-10
Hiramatsu <i>et al.</i> (2010)	MeCpPtMe <sub>3</sub>	Hexano	Estruturas de Carbono	90 bar, 70-170 °C	0,5 h	2
Liu <i>et al.</i> (2010)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Etanol	Membrana	Não Informado	10 h	10-30

Referência	Metal	Solvente	Suporte	Pressão (bar) e Temperatura (°C)	Tempo	Tamanho (nm)
Niu <i>et al.</i> (2010)	AgNO <sub>3</sub>	Glicose, Etanol	Estruturas de Carbono	120 bar, 65 °C	3 h	4-6 e 80
Cangul <i>et al.</i> (2009)	Pd(acac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Carbono	200 bar	12 h	3-100
Liao <i>et al.</i> (2009)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Não Informado	Polímero	101,3 bar, 90 °C	3 h	2-10
Kelly <i>et al.</i> (2008)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Alumina	7 bar, 28,5 °C	12 h	1,6 e 2,3
Silva <i>et al.</i> (2008)	Ag(cod)(hfac)	Não Informado	Polímero	121,6 e 152 bar, 60 e 80 °C	4 e 5 h	80
Wong <i>et al.</i> (2007)	Au(acac)Me <sub>2</sub> Au(hfac)Me <sub>2</sub>	Hidrogênio	Polímero e Sílica	275,7 bar, 40 °C	24 h	3,7 a 6,6
Lee <i>et al.</i> (2006)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Etanol, Tetrahidrifurano	Estruturas de Sílica	100 bar, 60 °C	5 h	6
Jiang <i>et al.</i> (2005)	Pd(hfac) <sub>2</sub>	Hidrogênio	Polímero	136 bar, 60 °C	12 h	5 a 10

Pd(hfac)<sub>2</sub> - Hexafluoroacetilacetato de paládio; Pd(acac)<sub>2</sub> - Acetilacetato de paládio; Pd(thd)<sub>2</sub> - Bis (2,2,6,6-tetrametil-heptano-3,5-dionato) de paládio; Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> - Tris (dibenzilidenoacetona) dipaládio; Ni(acac)<sub>2</sub> - Acetilacetato de níquel; Ru(acac)<sub>3</sub> - Acetilacetato de rutênio; Ru(cod)(cot) - (1,5-ciclooctadieno)(1,3,5-ciclooctatrieno) de rutênio; (RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) – Tricloreto de rutênio hidratado; Pt(acac)<sub>2</sub> - Acetilacetato de platina; Pt(hfac)<sub>2</sub> - Hexafluoroacetilacetato de platina; MeCpPtMe<sub>3</sub> - Metilciclopentadienol trimetil de platina; PtMe<sub>2</sub>(cod) - (1,5-ciclooctadieno) dimetil de platina; Ag(cod)(hfac) - (1,5-ciclooctadieno)(hexafluoroacetilacetato) de prata; AgNO<sub>3</sub> - Nitrato de Prata; Au(acac)Me<sub>2</sub> - Dimetilacetilacetato de ouro; Au(hfac)Me<sub>2</sub> - Dimetilhexafluoroacetilacetato de ouro; CuSO<sub>4</sub> – Sulfato de cobre; Cu(dibm)<sub>2</sub> - bis-diisobutirilmetanato de cobre.

Neste ínterim, observa-se na Tabela 3, os autores usaram a técnica de deposição/impregnação por fluido pressurizado, os suportes mais empregados costumam serem estruturas de carbono, óxidos metálicos e polímeros. Do mesmo modo, observa-se que o tamanho das nanopartículas metálicas sintetizadas varia de 1 a 100 nanômetros, bem como foram empregados solventes em tratamentos prévios para a formação de nanopartículas metálicas.

Apesar de inúmeros estudos dirigidos no desenvolvimento das nanopartículas metálicas em fluidos pressurizados, algumas questões referentes ao processo de preparação, são merecedoras de atenção, dentre as quais podemos destacar: (i) a natureza do precursor metálico; (ii) do suporte; (iii) do fluido pressurizado, (iv) o método de preparação; (v) as variáveis empregadas (temperatura, pressão, tempo e concentração do soluto) e (vi) as interações entre eles e algumas variáveis envolvidas na síntese.

#### 2.2.2.2 Secagem/Extração empregando fluidos pressurizados

Outra aplicação importante do CO<sub>2</sub> supercrítico é o emprego na geração de estruturas porosas por secagem/extração supercrítica na formação de poros de matrizes sólidas. Alguns dos estudos realizados recentemente usando a secagem com CO<sub>2</sub> supercrítico são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Aplicação de CO<sub>2</sub> supercrítico na secagem de materiais

<b>Referência</b>	<b>Material</b>
Ivanova <i>et al.</i> , (2015)	Sílica ionogel
Rueda <i>et al.</i> , (2014)	Sílica aerogel
Błaszczczyński <i>et al.</i> , (2013)	Sílica aerogel
Zhao <i>et al.</i> , (2013)	Ouro e Prata em sílica-quitalina aerogel
González <i>et al.</i> , (2012)	Sílica aerogel
Alnaief <i>et al.</i> , (2011)	Microesferas de alginato aerogel
Litschauer <i>et al.</i> , (2011)	Sílica–celulósicos aerogéis modificados
Matejová <i>et al.</i> , (2010)	Titânia organogel e titânia aerogel

Entre os estudos apresentados na Tabela 4, cabe realçar o trabalho de IVANOVA e colaboradores (2015), os quais sintetizaram ionogéis de sílica preparados pelo processo sol-gel usando líquidos iônicos contendo diferentes cátions e ânions, logo após os ionogéis foram secos empregando CO<sub>2</sub> supercrítico.

A influência positiva dos líquidos iônicos sobre o tempo de gelificação de sílica ionogel foi relatada na literatura por KAROUT e PIERRE (2009) mostrando que uma pequena quantidade de líquido iônico pode agir como um catalisador, conduzindo a tempos de gelificação mais curtos durante o processo sol-gel.

Resultados semelhantes foram relatados por GUPTA *et al.*, (2013) que utilizaram o processo sol-gel não hidrolítico para a síntese de ionogéis com TEOS como fonte de sílica. Neste estudo comprovou-se que o aumento da temperatura de síntese em combinação com o líquido iônico levava a uma redução do tempo de gelificação, considerando que os ionogéis apresentam área superficial específica entre 125,5 e 320,2 m<sup>2</sup>/g.

### 2.2.2.3 Técnicas Empregando Fluidos Pressurizados

As técnicas empregando fluidos pressurizados para a síntese de micro e nano partículas podem ser classificadas em quatro grandes categorias. A técnica Rápida Expansão de Soluções Supercríticas (RESS) que emprega o fluido como solvente. O processo compreende dois passos básicos: em primeiro lugar o material é dissolvido no fluido e, em seguida, a solução é expandida rapidamente para uma pressão mais baixa, conduzindo à formação de partículas de material sólido como precipitado (BERTUCCO e VETTER, 2001; REVERCHON e ADAMI, 2006; AYMONIER *et al.*, 2006; BYRAPPA *et al.*, 2008; MARTÍN e COCERO, 2008; MORIBE *et al.*, 2008; DAVIES *et al.*, 2008; DALVI e MUKHOPADHYAY, 2009;).

A Técnica PGSS (Partículas a partir de Soluções Saturadas de Gás) que utiliza os fluidos pressurizados como solutos é utilizada na geração de partículas a partir de soluções saturadas de gás, processo que elimina o uso de grande quantidade de gás e as limitações de solubilidade do processo RESS, uma vez que utiliza o fluido como um não-solvente (HAKUTA, *et al.*, 2003; BECKMAN, 2004; BAHRAMI e RANJBARIAN, 2007; MISHIMA, 2008).

A Técnica GAS (Gás Anti-Solvente) utiliza o fluido pressurizado como anti-solvente. A Técnica SAS (Anti-Solvente Supercrítico) possui algumas modificações, dependendo do modo com que o anti-solvente e a solução orgânica contendo o material a ser precipitado são postos em contato, gerando as técnicas PCA (Precipitação com Anti-solvente Comprimido), ASES (Sistema de Extração de Solvente em Aerossol); SEDS (Dispersão da Solução Aumentada por Fluidos Supercríticos) ou SFEE (Extração de Solvente em Emulsão por Fluido Supercrítico). A técnica GAS é operada em modo batelada enquanto que as demais

técnicas de anti-solvente são operadas em modo contínuo (REVERCHON E ADAMI, 2006; SANLI *et al.*, 2012).

Na Figura 4 estão apresentados diagramas esquemáticos das diferentes técnicas de síntese de partículas utilizando fluidos pressurizados ou supercríticos.

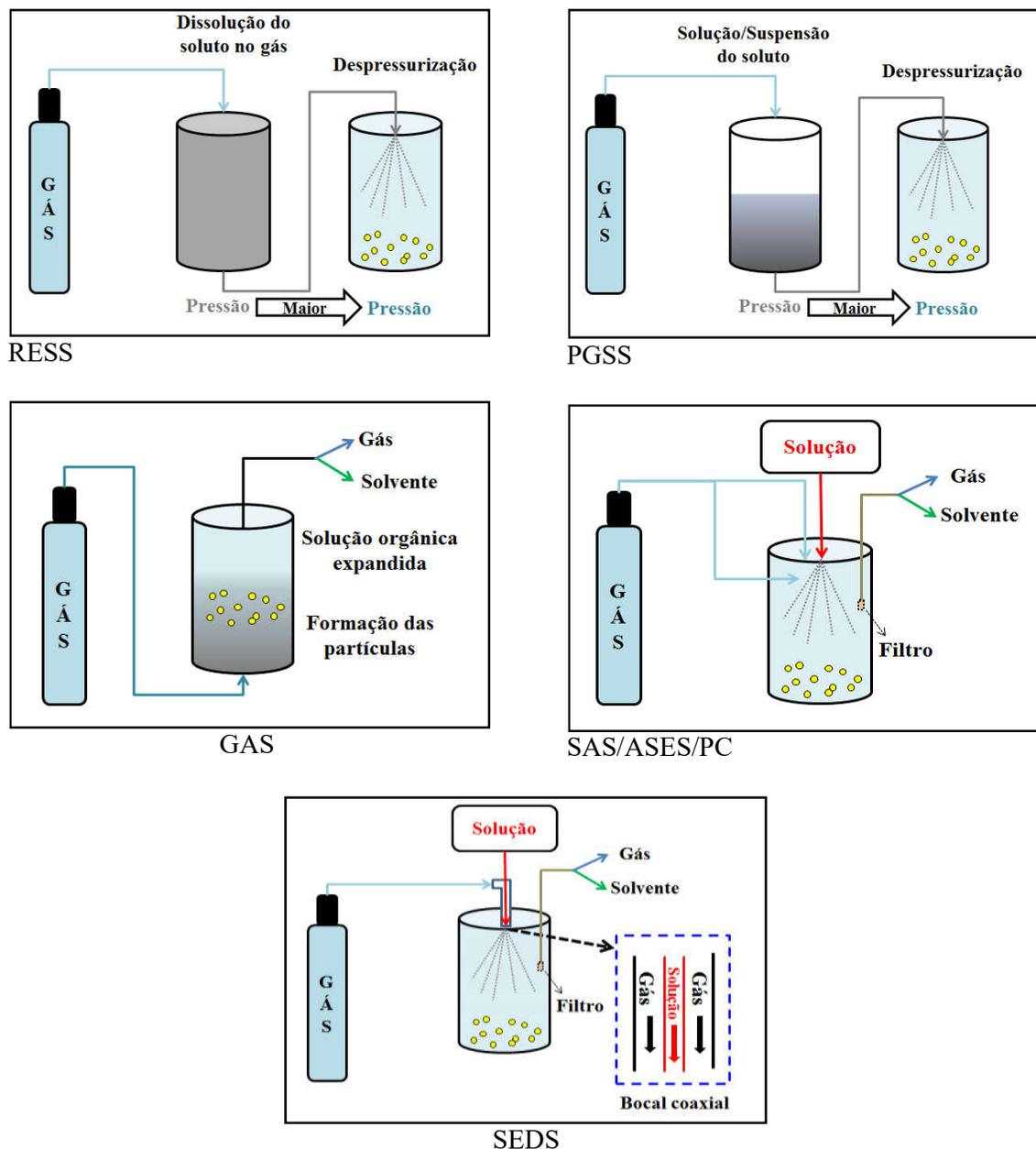


Figura 4: Diagramas esquemáticos das diferentes técnicas de síntese de partículas utilizando fluidos pressurizados ou supercríticos. (Adaptado MISHIMA, 2008).

Na Tabela 5 estão apresentadas algumas vantagens e desvantagens das diferentes técnicas empregando fluidos pressurizados.

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas empregando fluidos pressurizados.

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Referência
RESS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Os materiais produzidos com estreita distribuição de tamanho de partículas;</li> <li>• É um processo de passo único em que os solventes orgânicos são eliminados;</li> <li>• Ele reutiliza o fluido supercrítico no processo contínuo;</li> <li>• É simples e muito eficaz quando único bocal é usado;</li> <li>• Sem tensoativo ou meio de nucleação necessários para desencadear a nucleação;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo de alto consumo de fluido;</li> <li>• Agregação das partículas na câmara de precipitação;</li> <li>• Dificuldades no controle do tamanho das partículas;</li> <li>• Elevadas proporções de gás no caso do soluto com baixa solubilidade;</li> <li>• Elevadas pressões para condições supercríticas do fluido;</li> <li>• Dificuldades na separação de partículas muito finas a partir de grandes volumes de gases expandidos;</li> <li>• Exigência de equipamento pressurizado com grande volume;</li> </ul>	<p>Jung e Perrut, (2001); Yeo e Kiran, (2005); Sanli <i>et al.</i>, (2012); Bertucco e Vetter, (2001); Byrappa <i>et al.</i>, (2008); Moribe <i>et al.</i>, (2008); Davies <i>et al.</i>, (2008); Martín e Cocero, (2008)</p>
PGSS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É muito útil para a permeação dos materiais ativos nas matrizes de polímeros;</li> <li>• Requer muito menor pressão e consumo de líquidos do que RESS em condição operacional;</li> <li>• O custo de processamento é muito baixo comparado a outras técnicas;</li> <li>• Pode ser usado para a geração de partículas cheias de líquido.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É difícil controlar o tamanho das partículas;</li> <li>• Difícil produzir partículas de tamanhos submicrométricas;</li> </ul>	<p>Jung e Perrut, (2001); Bertucco e Vetter, (2001); Bahrami e Ranjbarian, (2007); Martín e Cocero, (2008)</p>

- Pode ser aplicada para processar materiais inorgânicos para fármacos;
  - Explora o grande efeito de resfriamento ao longo da despressurização e a capacidade do fluido para dissolver nos compostos orgânicos, em vez de a solubilidade dos compostos no fluido;
  - É passível de processamento contínuo, o que é muito importante para a produção em grande escala de partículas de tamanho micro e nano;
  - As partículas precipitadas podem facilmente serem recolhidas a partir da câmara de precipitação de alta pressão e o fluido supercrítico arrasta os solventes orgânicos que podem ser drenados continuamente a partir do sistema;
  - É possível controlar a morfologia das partículas de uma ampla gama de variedade de nanopartículas para micropartículas;
  - Emprega solventes orgânicos, fazendo com que uma ampla gama de solutos se dissolvam no solvente;
- SAS
- A lavagem é de longo prazo devido à aglomeração e agregação de partículas na câmara de precipitação;
  - A presença de solventes tóxicos residuais no produto final;
- Jung e Perrut, (2001); Yeo e Kiran, (2005); Byrappa *et al.*, (2008)
- Há flexibilidade na escolha do solvente que tem menos problemas operacionais em comparação com outras técnicas.
  - Existe uma falta de controle sobre a formação de partículas, que previnem a formação de mono partículas dispersas;
- GAS
- Fahim *et al.*, (2014)

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É possível o carregamento de grande quantidade de solutos ao mesmo tempo;</li> </ul>	
ASES	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A temperatura de funcionamento é baixa em comparação com outras técnicas;</li> <li>• Precipitação das partículas ocorre com pouco ou nenhum resíduo de solvente;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Complexo processo de transferência de massa é uma das principais limitações;</li> </ul> <p>Wenli <i>et al.</i>, (2008)</p>
SEDS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É adequado para polímeros porque a maioria dos polímeros não é solúvel em fluidos ou gases supercríticos.</li> <li>• É adaptável para operação em modo contínuo que é um fator importante para a produção de partículas em grande escala;</li> </ul>	<p>Fahim <i>et al.</i>, (2014)</p>
SFEE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É possível encapsular diversos materiais em diversos polímeros;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É necessário preparar emulsão;</li> <li>• Utiliza água, surfactantes, tensoativos, solventes orgânicos, que precisam serem removidos em uma próxima etapa;</li> </ul>

---

A principal vantagem para estas técnicas reside na eficiente separação do solvente e do fluido das partículas após a precipitação. É possível, então, evitar resíduos de solventes no produto e oferecer um reaproveitamento potencialmente vantajoso do solvente e do fluido (RANTAKYLÄ *et al.*, 2002). Assim, as investigações apontam para uma nova e interessante rota para a produção de partículas ou compósitos, sanando muitas das deficiências dos métodos convencionais.

Dentre as técnicas apresentadas na Tabela 5, cabe destacar as técnicas SAS e SEDS. Uma interpretação da técnica SAS tendo em conta a mistura de gás foi proposto por LENGSELD *et al.*, (2000) que estudaram a evolução da tensão superficial do líquido e desaparecimento em jatos imiscíveis, parcialmente miscíveis e miscíveis de fluidos injetados no anti-solvente subcrítico ou supercrítico. Na técnica de SAS, o fluido e a solução são separadamente e continuamente alimentados a uma câmara de precipitação a partir dos diferentes bocais (JUNG e PERRUT, 2001; BAHRAMI e RANJBARIAN, 2007; BYRAPPA *et al.*, 2008).

Diversos óxidos metálicos foram sintetizados empregando a técnica SAS (anti-solvente supercrítico), tais como: nanopartículas de acetato de zinco (AcZn) (REVERCHON *et al.*, 1999), nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) (CHATTOPADHYAY e GUPTA, 2003), nanocristais de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) (TANG *et al.*, 2007), micropartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>), óxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) e óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) (REVERCHON *et al.*, 2010), partículas de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), óxido de níquel (NiO), óxido de cobre (CuO) e óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (MARIN *et al.*, 2013), partículas de acetato de magnésio (AcMg) (RUEDA *et al.*, 2014), nanopartículas semicristalinas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (SILVA *et al.*, 2014), nanoesferas de manganês-cério (MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>) (WANG *et al.*, 2014).

A técnica SEDS é derivada da técnica de SAS, permite a introdução do fluido e a solução através de um bocal coaxial (JUNG e PERRUT, 2001; HAKUTA, *et al.*, 2003; BAHRAMI e RANJBARIAN, 2007; BYRAPPA *et al.*, 2008; CAPE *et al.*, 2008; MISHIMA, 2008; MORIBE *et al.*, 2008; REVERCHON *et al.*, 2009). O principal fator de diferenciação de SEDS para SAS é que o mesmo fluido é usado como o agente de dispersão e como anti-solvente (JUNG e PERRUT, 2001; BAHRAMI e RANJBARIAN, 2007; BYRAPPA *et al.*, 2008).

Na técnica SEDS, a formação das partículas é determinada pela transferência de massa do fluido supercrítico na gotícula pulverizada e pela taxa de transferência do solvente para a fase supercrítica. Em particular, a alta transferência de massa permite uma rápida nucleação e tamanhos de partículas pequenas com menos aglomeração (PALAKODATY *et al.*, 1998).

Aplicações recentes da técnica SEDS incluem o encapsulamento de astaxantina em copolímero PHBV (Poli(hidróxibutirato-co-valerato)), carotenóide aplicado com antioxidante (MACHADO *et al.*, 2014), síntese de micropartículas de poli (ácido L-láctico) (PLLA), utilizado para a liberação controlada de drogas solúveis em água (ZHANG *et al.*, 2012) e a precipitação de micropartículas de  $\beta$ -caroteno foram relatadas (FRANCESCHI *et al.*, 2009).

Vale enfatizar que após uma minuciosa busca de trabalhos na literatura, referente à síntese de óxidos metálicos, não foram encontrados trabalhos científicos que se reportam a síntese de partículas de  $\text{SiO}_2$  empregando a técnica SEDS. Foram encontrados alguns trabalhos publicados que reportam a técnica SAS, com destaque ao trabalho de MONTES e colaboradores (2013) onde eles sintetizaram pela técnica SAS, similar a SEDS, somente em uma condição experimental (pressão de 120 bar e temperatura de 40 °C) micropartículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  com tamanhos entre  $0,99\text{-}2,70\pm 1,16 \mu\text{m}$  com área superficial específica de  $53 \text{ m}^2/\text{g}$ . Assim sendo, ressalta-se a originalidade e a atualidade do presente estudo.

A Figura 5 mostra um diagrama de blocos para as técnicas de formação de suportes/partículas com nanopartículas metálicas encapsuladas/impregnadas empregando fluidos pressurizados.

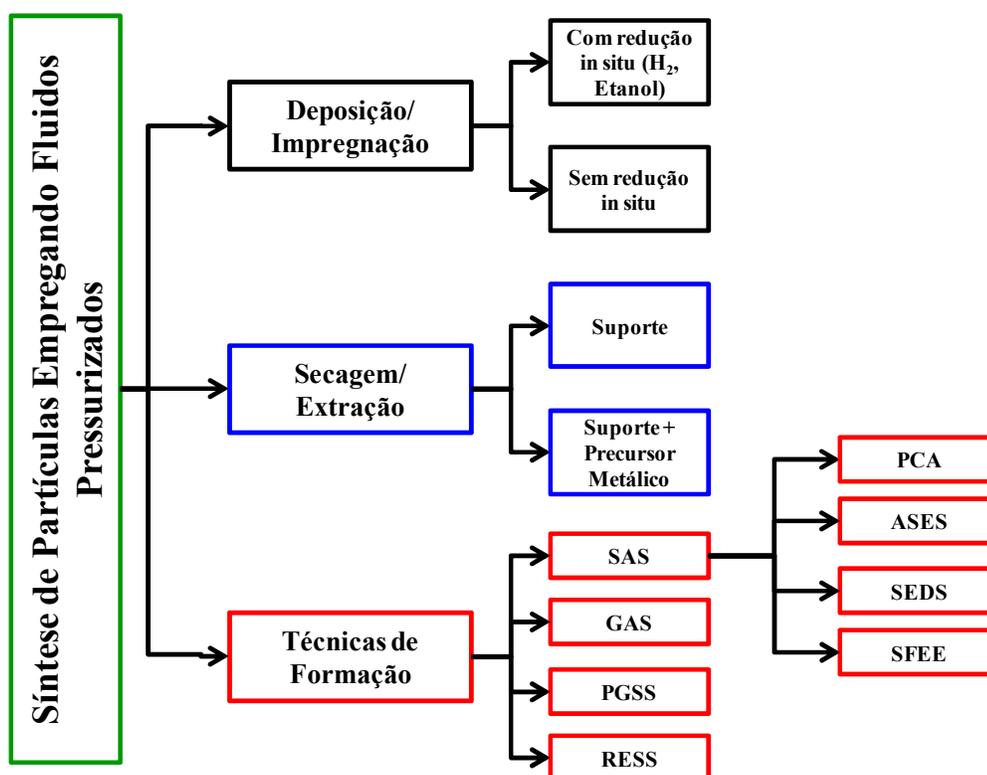


Figura 5 Diagrama de blocos das diferentes técnicas de síntese de partículas empregando fluidos pressurizados.

Este cenário mostra um grande potencial para o estabelecimento de síntese de novos materiais oriundos de métodos alternativos – fluidos supercríticos. Como resultados são esperados novas oportunidades e desafios existentes no aprimoramento da pesquisa, com tecnologias necessárias para obtenção de materiais catalíticos mais ativos e seletivos para conversão em produtos químicos de alto valor agregado.

## Capítulo 3

### 3 IMPREGNAÇÃO DO PRECURSOR METÁLICO EM SÍLICA EMPREGANDO DIÓXIDO DE CARBONO

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental e os resultados e discussão deste trabalho. Os presentes estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) e no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes e também no Laboratório de Termodinâmica do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim.

#### 3.1 Materiais e métodos

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados na síntese das nanopartículas de paládio suportadas em sílica comercial:

[SiO<sub>2</sub>] – Sílica (63 – 200 μm) (Sigma-Aldrich)

[Pd(hfac)<sub>2</sub>] – Hexafluoracetilacetato de Paládio 99% (Sigma-Aldrich)

[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH] – Etanol 99,9% (Merck)

[CO<sub>2</sub>] – Dióxido de Carbono 99,995% (White Martins)

A impregnação do precursor metálico em sílica comercial empregando CO<sub>2</sub> foi dividido em duas etapas: a primeira consiste nas medidas de transição de fases do sistema CO<sub>2</sub> + Pd(hfac)<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e composições para verificar a influência do precursor metálico e a segunda etapa consiste impregnação do precursor de paládio em SiO<sub>2</sub> comercial empregando CO<sub>2</sub>.

#### 3.2 Medidas de transição de fases do precursor metálico em dióxido de carbono

A primeira etapa consiste nas medidas de transição de fases do sistema CO<sub>2</sub> + Pd(hfac)<sub>2</sub> em diferentes temperaturas e composições. As medidas de transição de fases foram realizadas de acordo com o procedimento adotado por FRANCESCHI (2009).

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram realizadas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético, cujo uso está extensamente documentado na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2000; NDIAYE *et al.*, 2001; CORAZZA *et al.*, 2003; BORGES *et al.*, 2007; PINTO, 2011; LUCAS, 2013). Um diagrama esquemático da unidade é apresentado na Figura 6.

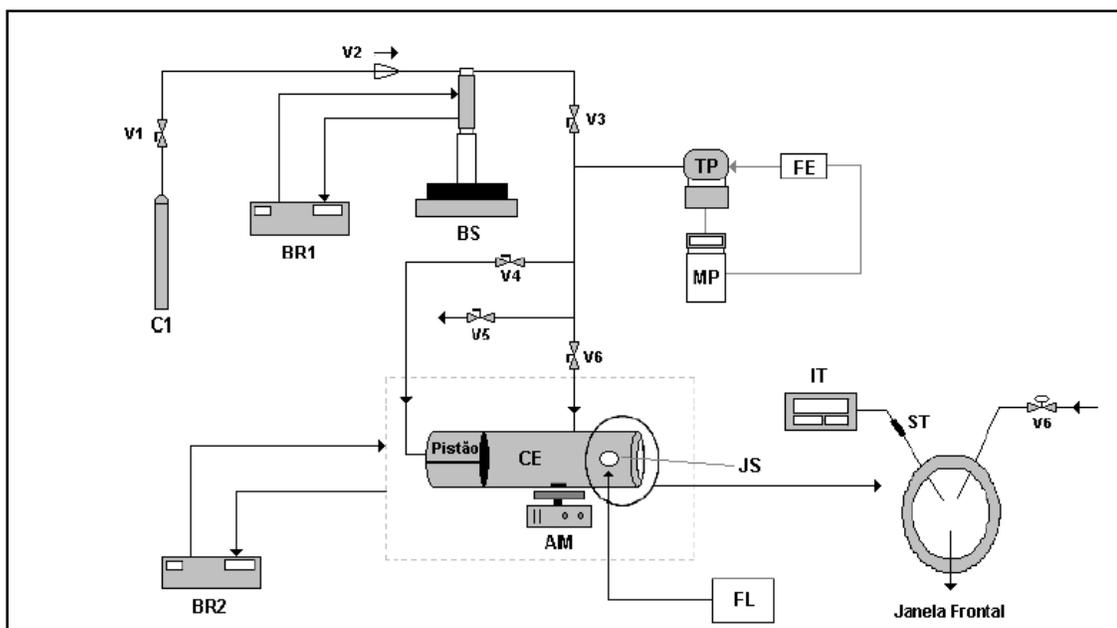


Figura 6: Diagrama esquemático do aparato experimental (LANZA, 2004).

A unidade é composta por cilindro de gás (C1), banhos de recirculação (BR1 e BR2), bomba seringa (BS), célula de equilíbrio (CE), janelas de safira lateral e frontal (JS), indicador de temperatura (IT) e transdutor de pressão (TP).

O procedimento consiste em:

1º) carregamento da célula de equilíbrio com quantidades conhecidas de soluto e solvente;

2º) ajuste da temperatura do sistema;

3º) pressurização do sistema até a obtenção de um sistema monofásico;

4º) redução gradativa da pressão até o surgimento de uma nova fase;

A redução gradativa da pressão foi realizada duas vezes para uma mesma temperatura, de forma a se ter duas leituras distintas do mesmo ponto (duplicatas). Para análise das pressões de transição em outras composições a célula foi descarregada e limpa, para ser então

carregada com uma nova composição global conhecida. Portanto, cada composição analisada corresponde a um experimento diferente.

Um ponto experimental é definido como ponto de bolha (PB) quando pequenas bolhas aparecem no topo da célula de equilíbrio. Já num ponto de orvalho (PO) uma fina névoa e/ou gotículas de líquido aparecem dentro da célula. Em ambos os casos, a composição da fase predominante (líquida se for PB ou vapor se for PO) é considerada igual à composição global da mistura.

As medidas experimentais de transição de fases foram realizadas nas temperaturas de 35, 40, 45, 50, 55 e 60 °C. Uma câmera de infravermelho 1.3 M Pixel (Marca Agama, Modelo V-1325R) foi empregada para visualizar as transição de fases.

### **3.3 Impregnação do precursor metálico em sílica empregando dióxido de carbono**

Na segunda etapa foi realizada a síntese das nanopartículas de paládio através da impregnação do precursor em SiO<sub>2</sub> empregando CO<sub>2</sub> supercrítico. O procedimento inicia com a alimentação da SiO<sub>2</sub> e do precursor metálico em um reator de aço inox (Parr Instrument Co.) com controles de temperatura, pressão e agitação. Em seguida, o fluido (CO<sub>2</sub>) foi bombeado utilizando uma bomba seringa para o reator até alcançar a pressão desejada. Então o precursor metálico foi dissolvido no fluido supercrítico. A mistura foi agitada e aquecida até as condições desejadas usando um elemento de aquecimento externo em torno do reator. Um sensor de pressão e um termopar, colocados dentro do reator, permitem monitorar ao longo do tempo as condições experimentais de temperatura e pressão. Depois aguarda-se tempo de residência para que ocorra a difusão e a impregnação da solução de fluido supercrítico nos poros do suporte e a adsorção do precursor metálico sobre as paredes dos canais. Posteriormente o reator foi resfriado e despressurizado. O material sólido resultante é então coletado e destinado para as caracterizações necessárias e calcinação.

A Figura 7 apresenta o suporte de teflon poroso empregado para colocar a SiO<sub>2</sub> e fixado na haste de agitação.

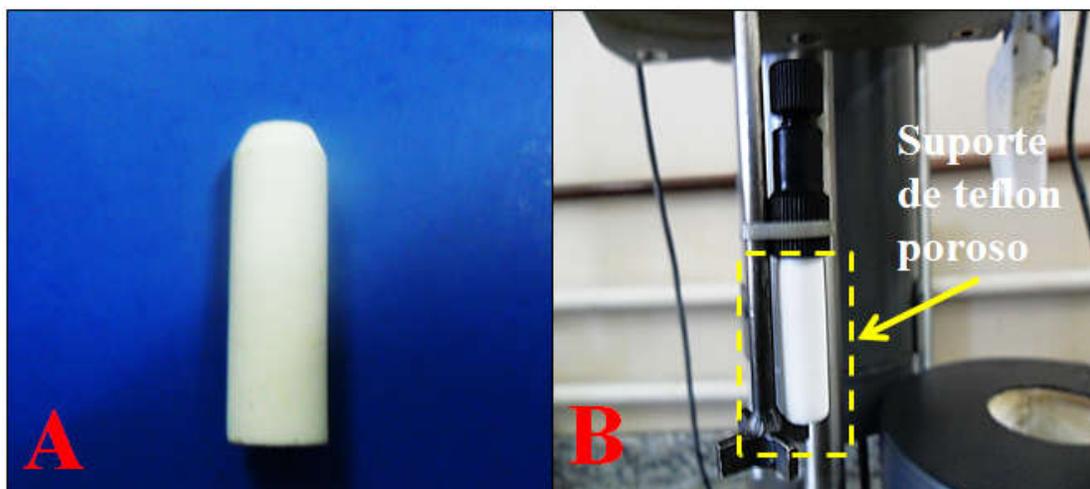


Figura 7: (A) Imagem do suporte de teflon poroso (Marca Scientific Systems, características: 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro; 2,55 cm de altura; 0,22 cm de espessura de parede; 0,92 e 0,48 cm de diâmetros, externo e interno respectivamente), (B) Imagem do suporte fixado na haste de agitação empregado para colocar o suporte ( $\text{SiO}_2$ ).

A Figura 8 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental empregado para impregnar nanopartículas de paládio em  $\text{SiO}_2$ .

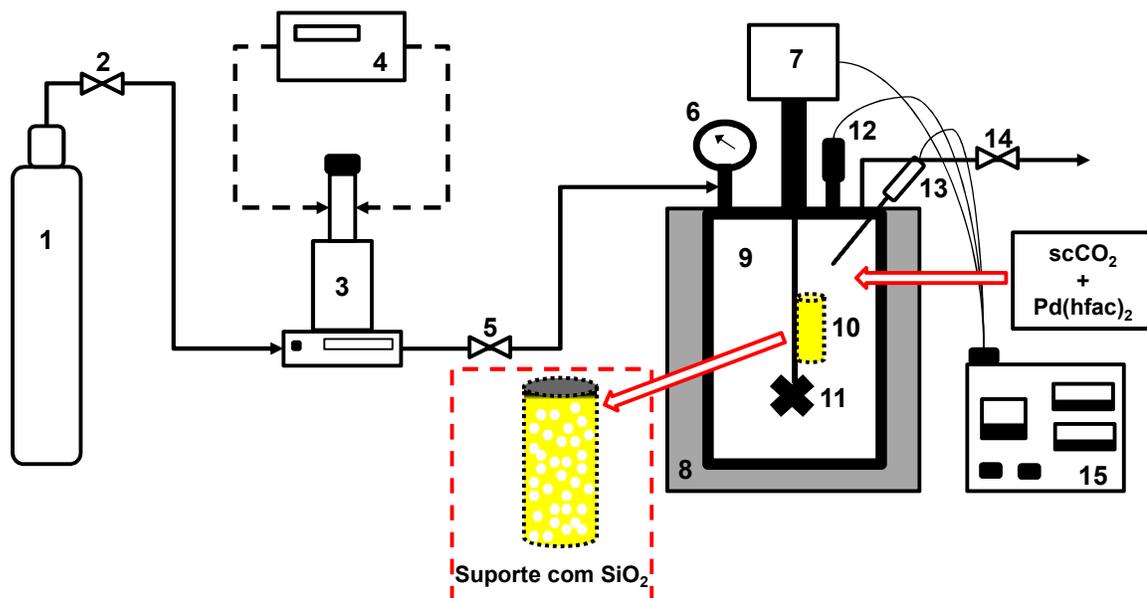


Figura 8: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para impregnação. 1: cilindro de dióxido de carbono, 2: válvula agulha para alimentação do gás na bomba, 3: bomba de líquido a alta pressão, 4: unidade de refrigeração, 5: válvula agulha para alimentação do gás no reator, 6: manômetro, 7: motor do agitador mecânico, 8: manta de aquecimento, 9: reator a alta pressão com volume de 100  $\text{cm}^3$ , 10: suporte de teflon poroso, 11: agitador mecânico, 12: transdutor, 13: termoresistência (PT-100), 14: válvula agulha para despressurização, 15: unidade de controle de temperatura da manta de aquecimento e controle de agitação e monitoramento da pressão.

O procedimento de impregnação do Pd(hfac)<sub>2</sub> em SiO<sub>2</sub> empregando CO<sub>2</sub> supercrítico iniciou com a alimentação da SiO<sub>2</sub> (150 mg) no suporte de teflon poroso fixado na haste de agitação (Figura 7) do reator. O Pd(hfac)<sub>2</sub> (entre 10,2 a 505,6 mg) foi carregado separadamente dentro do reator de aço inox (Parr Instrument Co.) com volume de 100 cm<sup>3</sup>. O reator foi fechado e aquecido até a temperatura de trabalho. Em seguida a mistura foi agitada até as condições desejadas usando um elemento de aquecimento externo em torno do reator (ver Figura 8). Posteriormente o reator foi pressurizado com deslocamento de CO<sub>2</sub> para o reator utilizando uma bomba seringa (Isco, Inc. Modelo 500D) até alcançar a pressão desejada. O precursor metálico foi dissolvido no CO<sub>2</sub>. Após 8 horas de reação, tempo necessário para que ocorra a difusão e a impregnação da solução nos poros do suporte e a adsorção do precursor metálico sobre as paredes dos canais, o reator foi despressurizado no tempo de meia hora.

Dois sensores de pressão (manômetro e transdutor) e uma termoresistência (PT-100), fixados ao reator, permitiram monitorar ao longo do tempo as condições experimentais de pressão e temperatura. O material sólido resultante foi então coletado e destinado para as caracterizações necessárias.

As condições de temperatura e tempo empregadas neste trabalho foram fundamentadas no trabalho de TENORIO *et al.* (2012a) e MORERE *et al.* (2011), respectivamente. Foram avaliadas duas isotermas de impregnação, a primeira foi a 60 °C e pressão de 101,6 bar e a segunda a 80 °C e pressão de 120,8 bar (ambas as isotermas a densidade e a viscosidade do CO<sub>2</sub> foram aproximadamente 0,3 g/cm<sup>3</sup> e 0,02 cP respectivamente) (NIST Chemistry WebBook) e agitação mecânica (300 rpm). Nestas condições de impregnação o sistema composto por Pd(hfac)<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> constitui uma fase homogênea.

### **3.4 Caracterização**

A caracterização das nanopartículas metálicas suportadas nos fornece informações de três naturezas distintas, porém inter-relacionadas, que são: a composição, estrutura química e propriedades texturais.

#### **3.4.1 Análise química por ICP-OES**

Para determinar o teor de paládio nas nanopartículas impregnadas foi utilizada a análise de espectrometria de plasma indutivamente acoplado, do inglês “inductively coupled plasma optical emission spectrometry” (ICP-OES) utilizando o equipamento da Spectro Analytical Instruments, modelo Spectro Ciros CCD. A técnica consiste na digestão da amostra por uma

mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrados e tratadas termicamente a 110 °C até a dissolução do sólido. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) do Instituto de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### **3.4.2 *Análise termogravimétrica (ATG)***

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento ATG (marca Shimadzu, modelo DTG-60H) para determinar a quantidade de precursor adsorvido na sílica e também para avaliar a estabilidade térmica e auxiliar na determinação da temperatura de calcinação dos materiais. As amostras foram aquecidas em fluxo de nitrogênio (30 cm<sup>3</sup>/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C.

### **3.4.3 *Difratometria de raios X (DRX)***

As nanopartículas metálicas suportadas sintetizadas foram analisadas por difração de raios X para verificar a cristalinidade das nanopartículas. Os difratogramas foram coletados no difratômetro Rigaku modelo Mini Flex II, utilizando radiação CuK $\alpha$ . O difratômetro foi operado a 40 KV e 40 mA, na faixa de 2 $\theta$  entre 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min e com passo de contagem de 0.05°.

### **3.4.4 *Medida de área superficial específica (SBET) e porosidade***

As medidas de área superficial total foram realizadas através da técnica de adsorção física de nitrogênio. As análises foram efetuadas em analisador volumétrico de adsorção NOVA 2200e. As amostras sofreram evacuação a 25 °C. Em seguida a temperatura foi elevada até 200 °C sob vácuo, por um período de 12 h. As amostras foram resfriadas e a análise por fisissorção de nitrogênio foi realizada a -196 °C. A área específica foi obtida pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), e o tamanho de poro pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

## **3.5 Resultados e Discussão**

### **3.5.1 *Medidas de transição de fases do precursor metálico em dióxido de carbono***

A Tabela 6 apresenta os resultados para o sistema binário CO<sub>2</sub> + Pd(hfac)<sub>2</sub> de cinco percentuais em massa de Pd(hfac)<sub>2</sub> investigados, onde pode ser observada a ocorrência somente de equilíbrio líquido-vapor, com transições do tipo orvalho (ponto de orvalho PO), caracterizadas pelo turvamento da solução.

Tabela 6 – Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário  $[\text{CO}_2](1) + [\text{Pd}(\text{hfac})_2](2)$ .

T (°C)	2,00 % em massa de $[\text{Pd}(\text{hfac})_2]$	3,60 % em massa de $[\text{Pd}(\text{hfac})_2]$	4,79 % em massa de $[\text{Pd}(\text{hfac})_2]$	10,06 % em massa de $[\text{Pd}(\text{hfac})_2]$	19,07 % em massa de $[\text{Pd}(\text{hfac})_2]$
	$P \pm \sigma(\text{bar})^a$	$P \pm \sigma(\text{bar})^b$	$P \pm \sigma(\text{bar})^a$	$P \pm \sigma(\text{bar})^a$	$P \pm \sigma(\text{bar})^a$
35	74,6±0,10	77,1±0,30	76,8±0,10	78,6±0,10	80,8±0,10
40	79,4±0,10	82,0±0,32	81,7±0,10	85,3±0,10	87,4±0,10
45	82,4±0,10	86,0±0,01	87,8±0,15	92,0±0,10	93,6±0,20
50	87,6±0,10	91,8±0,27	93,6±0,30	98,3±0,25	100,2±0,10
55	91,6±0,20	96,2±0,18	97,7±0,20	104,6±0,10	106,8±0,10
60	95,0±0,01	100,8±0,10	102,8±0,20	110,1±0,15	113,1±0,10

<sup>a</sup> Desvio padrão de medida experimental e <sup>b</sup> Desvio padrão de experimentos independentes

Para verificar se a presença de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  no sistema influencia o comportamento de fases, os dados experimentais da Tabela 6 foram plotados em um diagrama pressão *versus* temperatura e são apresentados na Figura 9. Nesta figura, também são plotados os resultados experimentais da literatura (TENORIO *et al.*, 2012b) para o sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{Pd}(\text{hfac})_2$ , com o propósito de comparar e verificar o efeito da presença de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  no sistema.

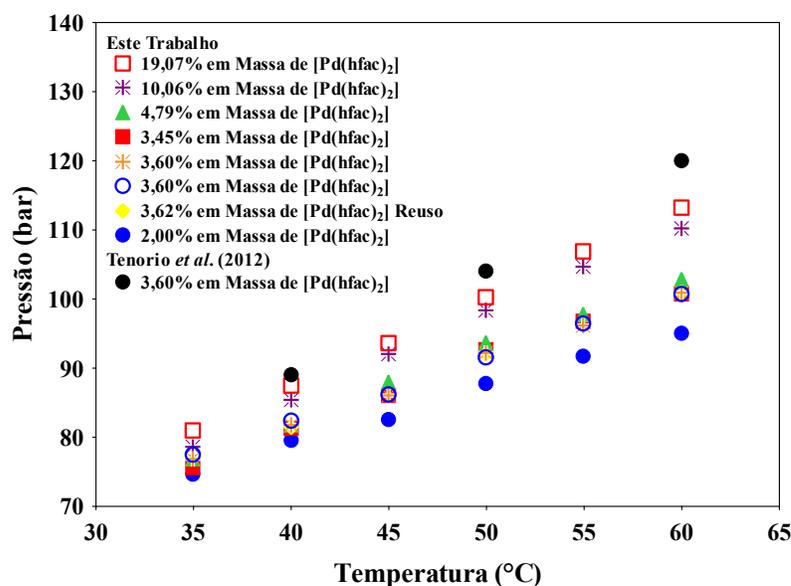


Figura 9: Diagrama pressão versus temperatura para o sistema binário  $[\text{CO}_2](1) + [\text{Pd}(\text{hfac})_2](2)$ . Dados experimentais deste trabalho em comparação com dados da literatura.

Como pode ser observado na Figura 9, para o sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{Pd}(\text{hfac})_2$ , aumentando a concentração de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  aumenta a pressão de transição. O  $\text{CO}_2$  dissolveu facilmente o precursor metálico  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ , em menos de uma hora. Com o aumento da concentração do precursor foram necessárias pressões mais elevadas para a miscibilidade completa do sistema, pois não foram visualizados aparecimentos de fase sólida durante as transições, em todos os percentuais em massa investigados. Este fato indica que o  $\text{CO}_2$  pode ser um fluido adequado, no que se refere ao processo de impregnação do  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  em suportes.

Uma observação detalhada da Figura 9 mostra que as pressões de transição para a composição de 3,60 % em massa de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  obtidos neste trabalho são bem menores em todas as temperaturas estudadas em comparação aos dados de 3,60 % em massa de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  reportados por TENORIO e colaboradores (2012b). Para a isoterma de 60 °C, por exemplo, a miscibilidade total do sistema ocorre aproximadamente acima de 100,8 bar enquanto que para o dado da literatura a miscibilidade total ocorre aproximadamente acima de 120 bar, levando a uma diferença de aproximadamente 20 bar.

Uma análise mais detalhada dos resultados pode ser feita na Figura 10, na qual os dados obtidos experimentalmente foram plotados em um digrama P-x-y (pressão *versus* fração molar de  $\text{CO}_2$ ) e as imagens capturadas dos sistemas com câmera de infravermelho.

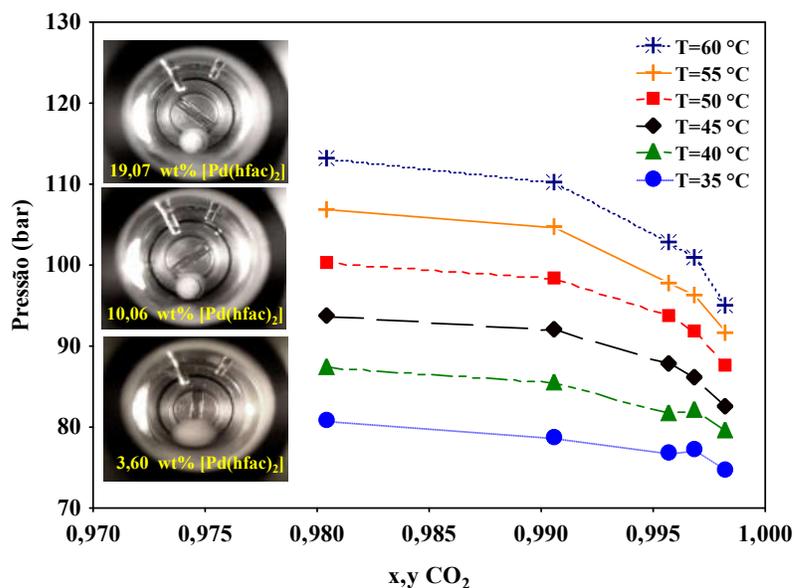


Figura 10: Diagrama P-x-y experimental para o sistema binário  $[\text{CO}_2](1) + [\text{Pd}(\text{hfac})_2](2)$ . Imagens capturadas dos sistemas com uma câmera de infravermelho 1.3 M Pixel (Marca Agama, Modelo V-1325R).

Como pode ser observado no diagrama P-x-y (Figura 10), as pressões de transição para a maior isoterma (60 °C) são mais influenciadas com a diminuição da concentração de CO<sub>2</sub>, sendo a diferença para as pressões de transição nas frações molares de 0,998 e 0,980 em CO<sub>2</sub> de aproximadamente 18,1 bar, enquanto para a menor isoterma (35 °C) as pressões de transição são bem menos influenciadas nas mesmas frações molares, na ordem de 6,2 bar. Este aumento mais pronunciado nas pressões de transição se deve a um aumento na concentração do soluto, o que sugere que é necessária uma pressão maior para que o sistema apresente-se totalmente miscível. Também é possível visualizar a aparência de somente uma fase (sem presença do precursor sólido) nas imagens capturadas dos sistemas.

### 3.5.2 Impregnação do precursor metálico em sílica empregando dióxido de carbono

Os resultados experimentais de impregnação e a quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnada na SiO<sub>2</sub> estão apresentados na Tabela 7. A quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnada em 150 mg de SiO<sub>2</sub> foi determinada por ATG, ICP-OES e por diferença de massa da SiO<sub>2</sub> inicial e após a impregnação. Para a determinação da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> determinada por ATG, foi considerando a perda de massa total entre 72 e 300 °C, assumindo apenas a sublimação do precursor.

Tabela 7 – Resultados experimentais de impregnação de Pd(hfac)<sub>2</sub> em CO<sub>2</sub> supercrítico

Amostra	Massa de Pd(hfac) <sub>2</sub> (mg)	Temperatura (°C)/Pressão (bar)	Massa de Pd(hfac) <sub>2</sub> (mg) ATG	Massa de Pd(hfac) <sub>2</sub> (mg) ICP	% massa de Pd ATG	% massa de Pd ICP
A1	20,4	60/101,6	8,44	12,41	0,17	0,25
A2	62,0		15,71	19,47	0,32	0,41
A3	62,6		13,09	19,35	0,26	0,37
A4	102,2		19,12	31,83	0,39	0,53
A5	301,9		31,86	39,83	0,65	0,81
A6	500,9		31,93	43,06	0,65	0,88
B1	10,2	80/120,8	11,70	8,65	0,24	0,17
B2	14,1		9,10	10,59	0,18	0,21
B3	31,4		10,61	19,33	0,22	0,39
B4	100,6		13,37	37,19	0,27	0,76
B5	202,5		17,02	53,96	0,35	1,10
B6	505,6		38,01	52,88	0,77	1,08

Após atingir o equilíbrio da reação em que ocorre a difusão e a impregnação da solução (precursor metálico + fluido supercrítico) nos poros e nas paredes dos canais do suporte, o precursor metálico residual não adsorvido se encontra na solução de CO<sub>2</sub> supercrítico (C<sub>e</sub>, concentração final ou de equilíbrio). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) (mg/g) foi determinada com a equação (1)

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

onde, C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> são as concentrações inicial e final na fase supercrítica (mg/L), respectivamente, m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

A Figura 11 apresenta a quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnada na SiO<sub>2</sub> comercial determinada por ATG, ICP-OES e por diferença de massa da SiO<sub>2</sub> inicial e após a impregnação para a isoterma de 60 °C.

Analisando a Figura 11, a qual apresenta a comparação da percentagem de paládio (%Pd) sobre os materiais impregnados determinados com as análises ICP-OES, ATG e diferença de massa, foi possível observar grande diferença entre as amostras impregnadas. A maior diferença da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> foi encontrada na análise por diferença de massa, sendo que isto devido os resultados terem sido estimados a partir desta análise. Na determinação de Pd(hfac)<sub>2</sub> por ATG, os resultados se mostraram mais realistas em relação à diferença de massa.

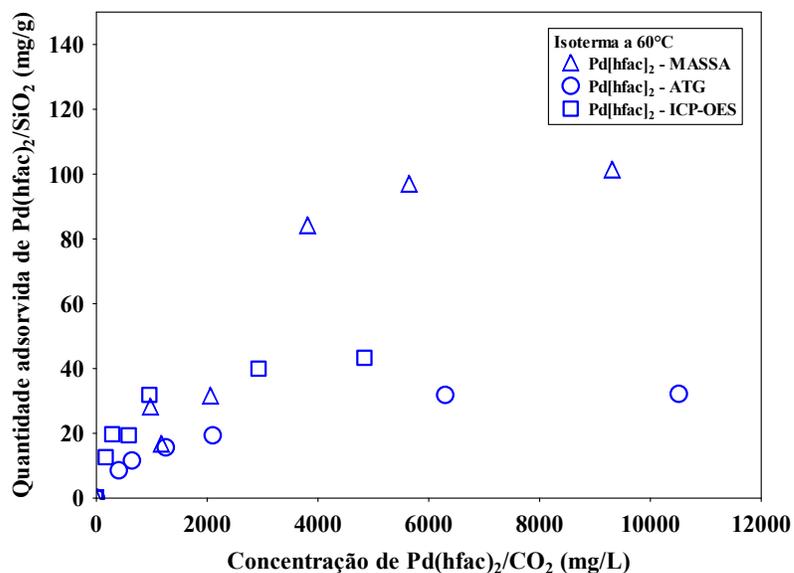


Figura 11: Quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnada na SiO<sub>2</sub> comercial determinada por ATG, ICP-OES e por diferença de massa para a isoterma de 60 °C.

A literatura apresenta trabalhos que mostram quantidades de paládio impregnado em suportes, as quais, foram determinadas por ATG (HASELL *et al.*, 2010; REZAYAT *et al.*, 2014) e por diferença de massa (CANGUL *et al.*, 2009). Em geral, o teor de Pd é estimado com análise de ATG a partir das massas (água e ligante orgânico do precursor metálico) degradadas com a temperatura. Já, o teor de Pd impregnado por diferença de massa é quantificado por meio da diferença da massa inicial e final do suporte de teflon poroso com sílica presente, utilizando uma balança analítica com quatro casas decimais. Entretanto, a análise por ICP-OES dentre estas técnicas é a mais coerente para determinar metais, devido à está ser fundamentada na identificação de elementos pela absorção ou emissão de radiação eletromagnética por espécies atômicas ou moleculares (VANDECASTEELE e BLOCK, 1993).

A Figura 12 apresenta a diferença da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnada na SiO<sub>2</sub> determinada por ICP-OES para as duas isotermas de impregnação empregando CO<sub>2</sub> supercrítico.

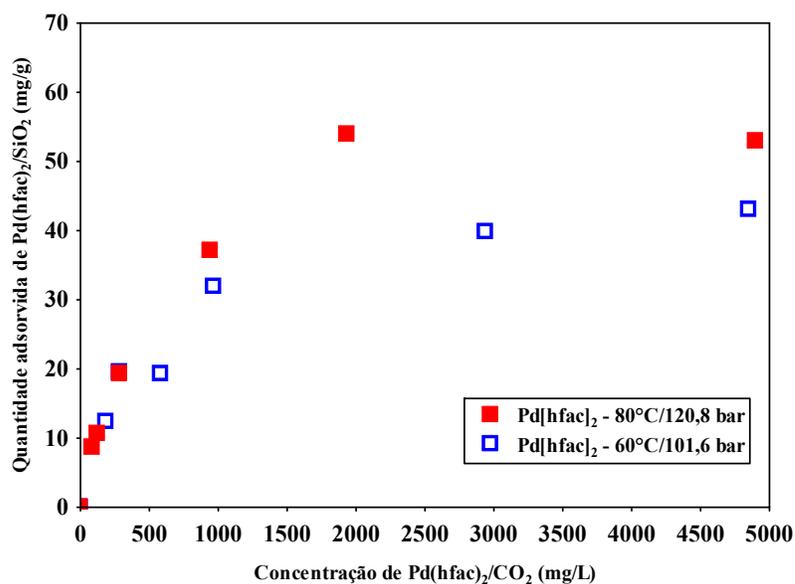


Figura 12: Diferença da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnada na SiO<sub>2</sub> determinada por ICP-OES para as duas isotermas.

Analisando a Figura 12 foi possível observar que a quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub> aumenta à medida que a temperatura aumenta. As maiores quantidades de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado em 150 mg de SiO<sub>2</sub> para as isotermas de 60 e 80 °C foram aproximadamente de

43,06 e 53,96 mg, respectivamente. O restante do Pd(hfac)<sub>2</sub> residual não impregnado na SiO<sub>2</sub> encontra-se na solução de CO<sub>2</sub> supercrítico podendo ser recuperado e reutilizado.

Para avaliar e determinar a capacidade de impregnação do precursor no suporte em fluido supercrítico, foram ajustados três modelos para a quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> determinada por ICP-OES: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson (TENORIO *et al.*, 2012a; XU *et al.*, 2012; BOZBAG *et al.*, 2011; CANGUL *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2008).

O modelo de Langmuir (Eq. (2)) considera que a adsorção ocorre em superfície homogênea, na qual a energia envolvida durante a acumulação em cada sítio seria igual (CIOLA, 1981).

$$q_e = \frac{K_1 q_0 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (2)$$

onde, K<sub>1</sub>, q<sub>0</sub> são parâmetros de ajuste; K<sub>1</sub> representa a constante relacionada à energia de ligação do metal no suporte (mg/L) e q<sub>0</sub> é um parâmetro relacionado com a capacidade de adsorção (mg/g). O produto K<sub>1</sub>q<sub>0</sub> é uma medida da afinidade relativa do soluto para o adsorvente.

O modelo de Langmuir pode também ser caracterizado pelo fator adimensional R<sub>L</sub> (Equação 3), que indica a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 C_0} \quad (3)$$

em que:

R<sub>L</sub> > 1 indica que o processo é desfavorável,

R<sub>L</sub> = 1 indica uma isoterma linear,

0 < R<sub>L</sub> < 1 indica que o processo é favorável e

R<sub>L</sub> = 0 indica que o processo é irreversível (DOTTO *et al.*, 2011).

Outro modelo frequentemente aplicado é a isoterma de Freundlich, empregada para descrever sistemas heterogêneos e representada pela equação empírica (4):

$$q_e = K_f C_e^{(1/n)} \quad (4)$$

onde, K<sub>f</sub> é a constante de Freundlich (mg/g), relacionada à capacidade de adsorção e n é o parâmetro de afinidade do suporte pelo precursor (adimensional).

A isoterma de Redlich-Peterson é outro modelo matemático empírico de adsorção (Eq. (5)) incorporando três parâmetros, que combina elementos de ambas as equações de Langmuir

e Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue monocamada ideal (REDLICH e PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^n} \quad (5)$$

onde,  $K_{RP}$  é a constante de adsorção de Redlich-Peterson (L/mg),  $a_{RP}$  é o coeficiente de afinidade (L/mg) e  $n$  é o parâmetro de heterogeneidade.

Os parâmetros das isotermas foram determinados através de regressão não linear utilizando o *software* Statistica 10.0 (StatSoft, USA.). A qualidade do ajuste foi verificada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Os parâmetros determinados para as isotermas de impregnação estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de ajuste para impregnação do Pd(hfac)<sub>2</sub> em SiO<sub>2</sub> a 60 °C e 80 °C, para diferentes modelos.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
	60 °C e 101,6 bar		
$K_L$ (mg/L)	0,00176		
$q_0$ (mg/g)	47,6817		
$R_L$	0,48942		
$K_f$ (mg/g)		2,87638	
N		3,08418	0,76529
$K_{RP}$ (L/mg)			0,23297
$a_{RP}$ (L/mg)			0,03694
$R^2$	0,98625	0,98129	0,98501
Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson
	80 °C e 120,8 bar		
$K_L$ (mg/L)	0,00172		
$q_0$ (mg/g)	62,7358		
$R_L$	0,56774		
$K_f$ (mg/g)		2,67005	
N		2,72926	1,18171
$K_{RP}$ (L/mg)			0,08300
$a_{RP}$ (L/mg)			0,00028
$R^2$	0,99172	0,95553	0,99502

Os resultados de adsorção de Pd(hfac)<sub>2</sub> em SiO<sub>2</sub> comercial foram ajustados satisfatoriamente para os três modelos de isotermas empregados. Segundo MACHADO *et al.*

(2015), a teoria utilizada no modelo de Langmuir admite que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula do precursor, indicando assim, que em ambas as isotermas os valores de  $R_L$  estão entre 0 e 1, demonstrando deste modo que os processos de adsorção utilizados neste trabalho foram favoráveis.

Conforme XING *et al.* (2009) o modelo de Freundlich é considerado de natureza empírica. No entanto, eles fundamentam em uma distribuição logarítmica dos sítios de adsorção, e  $n$  é um indicativo da energia ou intensidade de adsorção. Os resultados apresentados na Tabela 8 para os valores de  $n$  a 60 °C/101,6 bar e 80 °C/120,8 bar são 3,08 e 2,72, respectivamente, sugerindo que a adsorção de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  com  $\text{CO}_2$  em  $\text{SiO}_2$  é favorável.

As Figuras 13 e 14 mostram os dados experimentais de impregnação a 60 °C/101,6 bar e 80 °C/120,8 bar de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  em  $\text{SiO}_2$  comercial, juntamente com os modelos de adsorção.

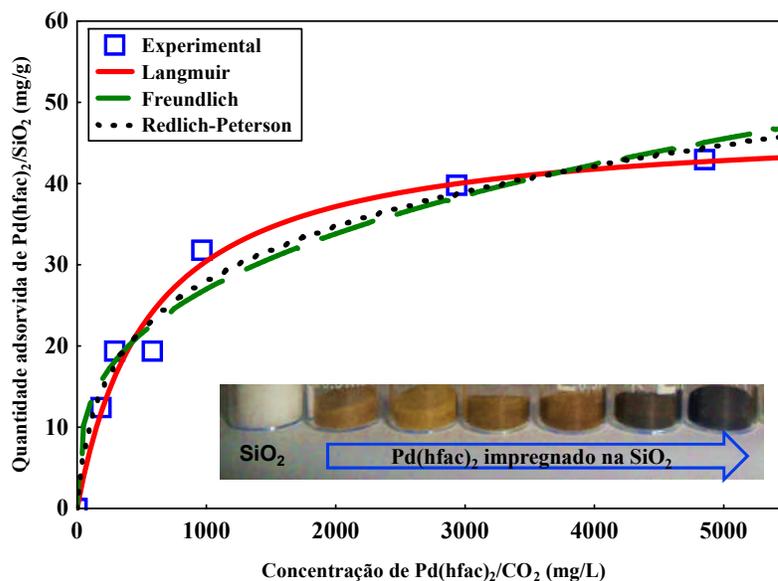


Figura 13: Impregnação de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  em  $\text{SiO}_2$  comercial a 60 °C/101,6 bar com tempo de 8 horas. Dados experimentais em comparação com os modelos. Imagem da  $\text{SiO}_2$  e do precursor  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  impregnado na  $\text{SiO}_2$  comercial. Ocorre a mudança de cor à medida que aumenta o  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  impregnado (12,41 a 43,06 mg) para cada reação.

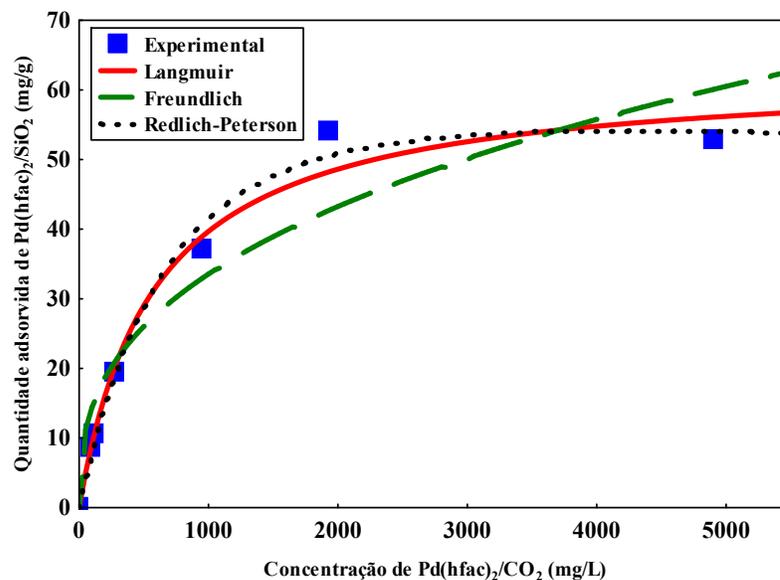


Figura 14: Impregnação de Pd(hfac)<sub>2</sub> em SiO<sub>2</sub> comercial a 80 °C/120,8 bar com tempo de 8 horas. Dados experimentais em comparação com os modelos.

Como podemos observar nas Figuras 13 e 14 em ambas isotermas de 60 °C e 80 °C os resultados experimentais foram bem correlacionados (valores de R<sup>2</sup> de 95 a 99%) com os modelos. A limitação da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub> comercial empregando dióxido de carbono supercrítico pode estar intimamente ligada à temperatura, o tempo de impregnação, bem como com a área superficial específica e o tamanho de poro disponível na SiO<sub>2</sub>. MORERE e colaboradores (2011) descreveram que o precursor pode ser decomposto termicamente na mistura supercrítica geralmente a temperaturas mais elevadas. Na Figura 13 também é possível observar a imagem da SiO<sub>2</sub> e do precursor Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub> comercial, ocorre a mudança de cor à medida que aumenta o Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado (12,41 a 43,06 mg) para cada experimento.

De acordo com TENÓRIO *et al.* (2012), a afinidade relativa do precursor entre o suporte e o fluido supercrítico, bem como a adsorção competitiva do fluido supercrítico e do precursor sobre o suporte deve ser considerado. Indicando que para este sistema em particular, a elevada solubilidade do precursor no fluido supercrítico controla o processo de adsorção, sendo que as forças de interação entre CO<sub>2</sub> e Pd(hfac)<sub>2</sub> são maiores do que as forças de interação entre Pd(hfac)<sub>2</sub> e a superfície da sílica.

### 3.5.3 Caracterização

#### 3.5.3.1 Análise termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica do precursor metálico, do suporte e das nanopartículas de paládio suportadas em SiO<sub>2</sub> foi investigada usando a análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) . As análises foram realizadas antes da calcinação das amostras. As amostras foram aquecidas em fluxo de nitrogênio a 30 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C, em pressão atmosférica.

Após avaliar a estabilidade térmica, as nanopartículas de paládio suportadas em SiO<sub>2</sub> foram calcinadas em fluxo de argônio a 30 mL/min e 300°C por 3 horas, com o objetivo de eliminar o restante dos compostos voláteis presentes, formar a estrutura e decompor o ânion do sal metálico (precursor) remanescente, formando óxido de paládio.

A Figura 15 mostra a curva de TG iniciada com a perda de massa devido a remoção de água do Pd(hfac)<sub>2</sub> em torno de 103 °C e após a principal perda de massa relacionada a sublimação completa e a decomposição do ligante do precursor metálico (-hfac, hexafluoracetilacetato) até 158,6 °C. O comportamento da decomposição térmica foi associado com efeitos endotérmicos e exotérmicos que foram representados na curva de DTA. Na curva de DTA (Figura 15) foram observados dois picos endotérmicos que foram causados pela diferença de temperatura entre a decomposição amostra e a do forno. Indicando que a decomposição térmica do precursor ocorre em duas etapas. O primeiro pico endotérmico em 30,6 a 118,7 °C, resultando da desidratação da água adsorvida. E um segundo pico endotérmico em 119,5 a 177,4 °C referente a decomposição do ligante do precursor.

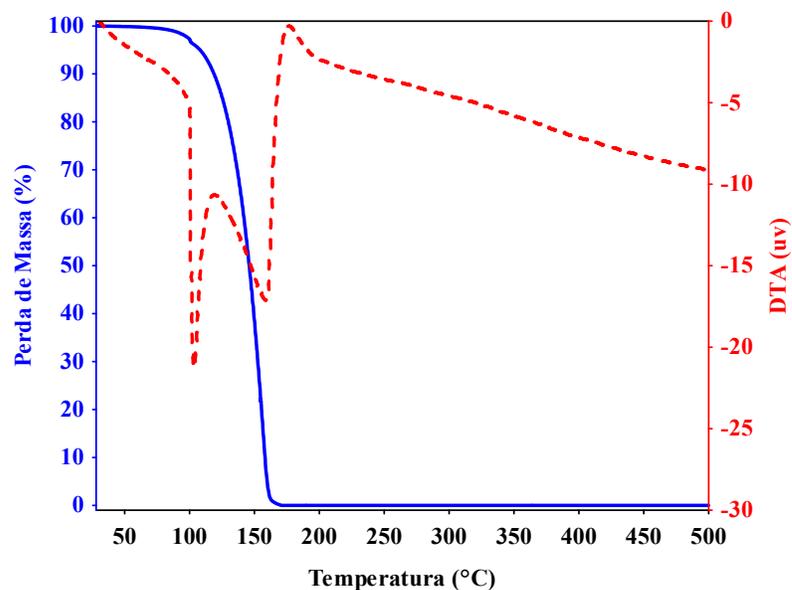


Figura 15: Curvas de TG e DTA do precursor Pd(hfac)<sub>2</sub>.

Os resultados da determinação da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub> e da temperatura ideal de calcinação são apresentados na Figura 16.

Segundo observado na Figura 16, as curvas A6 (101,6 bar/60 °C) e B12 (120,8 bar/80 °C) de TG exibem duas faixas de temperatura de perda de massa nas faixas de 28 a 72 °C e 72 a 300 °C, correspondente à perda de água e a possível decomposição principalmente do ligante (-hfac, hexafluoracetilacetato), respectivamente. Também é possível observar na Figura 16, a curva B12 teve a maior perda de massa em relação a A6, devido a maior quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub>. Para a curva TG da SiO<sub>2</sub> foi observada uma perda considerável até 100 °C, referente à água adsorvida. Nas curvas de DTA (Figura 16) foram observados dois picos endotérmicos para as amostras A6 e B12, primeiro pico de 25 a 72 °C resultando da desidratação da água adsorvida e o segundo pico de 130 a 182 °C referente a decomposição do ligante do precursor. Para a SiO<sub>2</sub> comercial um pico endotérmico entre 25 a 140 °C indicativo à água adsorvida.

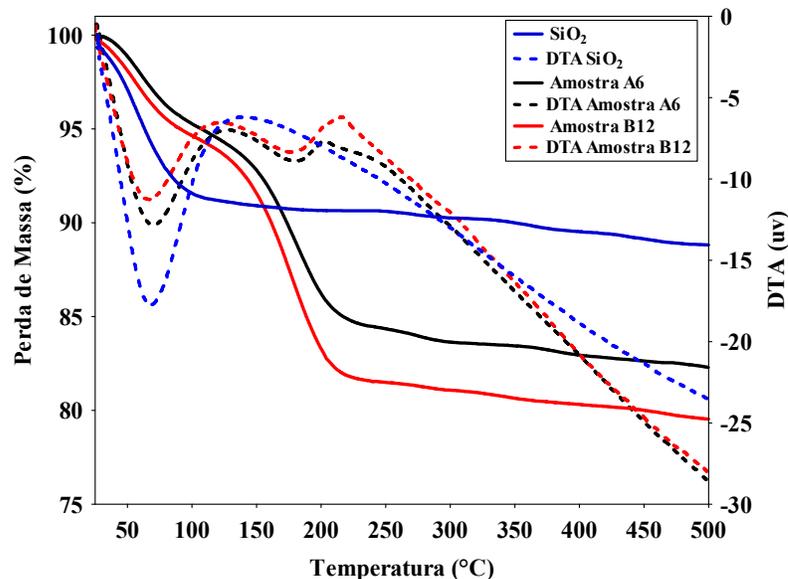


Figura 16: Curvas de TG e DTA das amostras A6 (101,6 bar/60 °C) e B12 (120,8 bar/80 °C) do Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub> comercial e da SiO<sub>2</sub> comercial empregada como suporte.

### 3.5.3.2 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 17 estão apresentados os difratogramas de raios X do suporte e das amostras calcinadas de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub>, nas temperaturas de 60 °C e 80 °C. Analisando a Figura 17, observa-se que os difratogramas de raios X das amostras A6 a 60 °C e A12 a 80 °C são similares aos difratogramas de raios X da amostra do suporte (SiO<sub>2</sub>). Nos difratogramas contendo Pd(hfac)<sub>2</sub> foi observado pico de difração em  $2\theta = 33.9^\circ$  atribuído ao plano (101) fase PdO tetragonal (JCPDS 00-043-1024) (LI *et al.*, 2008; PARK e McFARLAND, 2009).

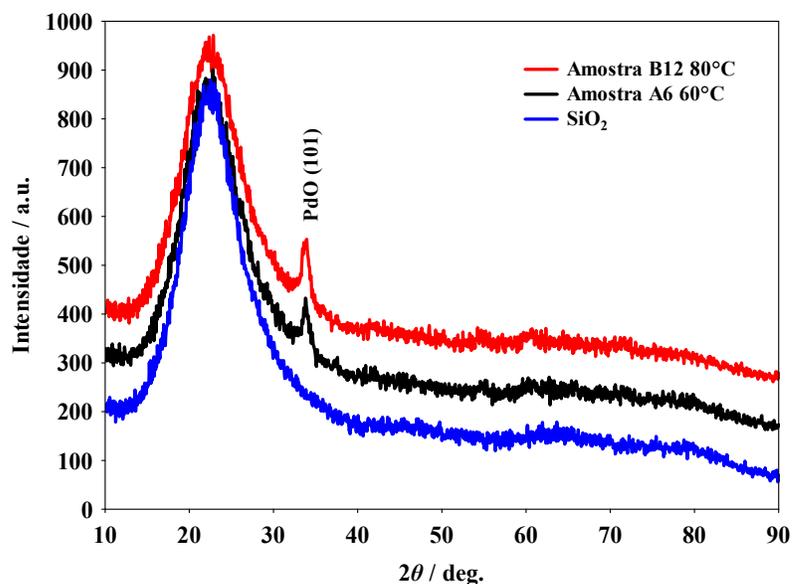


Figura 17: Difratoformas de raios X das amostras A6 (101,6 bar/60 °C) e B12 (120,8 bar/80 °C) do Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado na SiO<sub>2</sub> comercial e da SiO<sub>2</sub> comercial empregada como suporte.

### 3.5.3.3 Medida de área superficial específica (SBET) e porosidade

Foram realizadas análises das áreas superficiais e medidas de volume e tamanho de poro do suporte e das amostras A6 a 60 °C e A12 a 80 °C. Os resultados das propriedades texturais estão apresentados na Tabela 9 e as isotermas na Figura 18.

Tabela 9 – Propriedades texturais da SiO<sub>2</sub> e das amostras A6 a 60 °C e A12 a 80 °C.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho de Poro (nm)
SiO <sub>2</sub>	448,94	0,8373	7,46
Amostra A6 a 60 °C	439,18	0,8179	7,45
Amostra A12 a 80 °C	430,41	0,7991	7,43

As propriedades texturais das amostras de SiO<sub>2</sub> e das amostras A6 a 60 °C e A12 a 80 °C estão resumidas na Tabela 9. Como esperado, a área superficial e o volume de poros da SiO<sub>2</sub> foram reduzidas em virtude da quantidade de Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado; sendo que nos dois casos, a área superficial e o volume de poros das amostras com Pd(hfac)<sub>2</sub> são menores do que

as da amostra de  $\text{SiO}_2$ . Também é possível observar com a mudança da temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  para  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ocasionou uma diminuição da área superficial e do volume de poros, sendo este efeito atribuído a uma maior impregnação de Pd na  $\text{SiO}_2$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  em relação a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

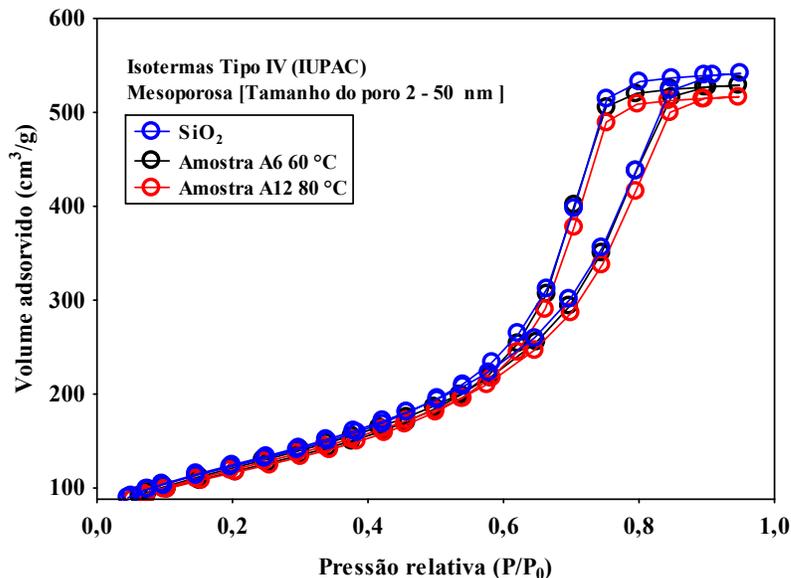


Figura 18: Isotermas de sorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , adsorção e dessorção.

Conforme observado na Figura 18, as isotermas de nitrogênio das duas amostras carregadas com  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  são muito semelhantes em forma à da amostra da  $\text{SiO}_2$  sem o precursor. De acordo com a IUPAC são classificados do tipo IV, indicando a presença de mesoporos ( $2 - 50\text{ nm}$ ). Conclui-se que este resultado só é possível considerando-se a pequena quantidade de paládio que foi impregnada. De acordo com MASIKA *et al.* (2013), o efeito de oclusão do precursor aparece apenas para a redução da quantidade total de nitrogênio adsorvido, mas sem efeito aparente sobre o tamanho de poro (Tabela 9).

### 3.6 Conclusões

Para o sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{Pd}(\text{hfac})_2$ , a presença de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  nos sistemas influenciou nas pressões de transições. À medida que aumenta-se a quantidade de precursor no sistema, aumenta-se a pressão de transição, contudo não foram visualizados aparecimentos de fase sólida durante as transições até a concentração de  $19,07\%$  em massa de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ .

Os resultados de quantidade de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  impregnado na  $\text{SiO}_2$  determinada por ATG, ICP-OES e por diferença de massa da  $\text{SiO}_2$ , mostraram diferenças significativas. Para este

caso ambas as análises de ATG e ICP-OES poderiam se utilizadas para determinar Pd(hfac)<sub>2</sub>. Entretanto, a análise mais adequada e precisa para determinar Pd(hfac)<sub>2</sub> impregnado foi a ICP-OES.

Os maiores percentuais em massa de paládio impregnados na SiO<sub>2</sub> (%Pd/SiO<sub>2</sub>) para as isotermas de 60 e 80 °C foram 0,88 e 1,10 % Pd, respectivamente. Mostrando que a técnica de impregnação do Pd(hfac)<sub>2</sub> em sílica empregando CO<sub>2</sub> pode ser utilizada para sintetizar nanopartículas de paládio suportadas.

Os dados experimentais de impregnação do precursor na sílica empregando CO<sub>2</sub> foram bem correlacionados (valores de R<sup>2</sup> de 95 a 99%) com os modelos de adsorção: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para as duas isotermas.

## Capítulo 4

### 4 SÍNTESE DE MICROPARTÍCULAS DE SÍLICA E NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO EM SÍLICA EMPREGANDO A TÉCNICA SEDS

No presente trabalho é proposto um novo método de preparação de SiO<sub>2</sub>, similar ao processo sol-gel utilizando a tecnologia dos fluidos supercríticos. A vantagem deste procedimento é a não utilização de polímeros e/ou surfactantes, o que o torna relativamente mais econômico e sem necessidade de purificação posterior. A metodologia utilizada baseia-se na técnica Dispersão da Solução Aumentada por Fluidos Supercríticos (SEDS), onde será utilizado o CO<sub>2</sub> supercrítico como anti-solvente.

O princípio básico das técnicas anti-solvente reside no fato que o soluto seja completamente miscível no solvente orgânico e imiscível ou muito pouco miscível no anti-solvente e ainda, que o solvente orgânico possua uma afinidade maior pelo anti-solvente do que pelo soluto. Desta forma, quando a solução contendo o soluto é colocada em contato com o anti-solvente, a solubilidade do soluto no solvente orgânico é drasticamente reduzida, devido ao anti-solvente causar um decréscimo no poder de solvatação do solvente orgânico, levando à precipitação do soluto na forma particulada (JUNG e PERRUT, 2001; YEO e KIRAN, 2005).

O procedimento experimental descrito a seguir é válido tanto para a síntese do suporte de sílica, quanto para a síntese simultânea das nanopartículas de paládio e suporte de sílica uma vez que a técnica SEDS empregada para a síntese é a mesma para ambos.

#### 4.1 Materiais e métodos

##### 4.1.1 Reagentes utilizados

Os seguintes reagentes e gases foram utilizados na síntese das nanopartículas suportadas:

- [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] – Tetraetilortosilicato (TEOS) 99% (Sigma-Aldrich)
- [Pd(hfac)<sub>2</sub>] – Hexafluoracetilacetato de Paládio 99% (Sigma-Aldrich)
- [m-2HEAB] – Butirato de n-metil-2-hidroxietilamonio hidroxietilamina

- [H<sub>2</sub>O] – Água Ultra Pura
- [HCl] – Ácido clorídrico 37% (Dinâmica)
- [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH] – Etanol 99,9% (Dinâmica)
- [CO<sub>2</sub>] – Dióxido de Carbono 99,995% (White Martins)

#### 4.1.2 *Preparo da solução*

O preparo da solução sol-gel seguiu o mesmo procedimento descrito por MONTES *et al* (2013). Brevemente, o preparo consiste na diluição de 7 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) em uma mistura ácida de água (água e ácido clorídrico, pH = 1), com uma razão molar de 1: 4 diluído em etanol (volume total de 100 ml). Com ou sem adição de Pd(hfac)<sub>2</sub> ou líquido iônico. Após a solução foi aquecida e agitada a 40 °C e 180 rpm, respectivamente por 90 minutos. A solução foi envelhecida durante 24 e 96 horas. Segundo CHOU *et al.* (2001), o envelhecimento da solução resulta em aumento das reações de condensação o que leva ao crescimento das cadeias poliméricas da sílica e a formação de uma rede (gel) mais rígida. A fim de formar a área superficial específica e moldar os poros.

#### 4.1.3 *Precipitação*

A técnica SEDS empregada para a precipitação de sílica (SiO<sub>2</sub>) e paládio em sílica (Pd/SiO<sub>2</sub>) foi a mesma descrita por FRANCESCHI *et al.* (2008). Os experimentos foram realizados em uma unidade de precipitação em escala laboratorial desenvolvida para a precipitação de sólidos empregando fluidos pressurizados por diferentes técnicas não convencionais, as quais se destacam, SAS (Anti-Solvente Supercrítico), SEDS (Dispersão da Solução Aumentada por Fluidos Supercríticos) ou SFEE (Extração de Solvente em Emulsão por Fluido Supercrítico). (REVERCHON E ADAMI, 2006; SANLI *et al.*, 2012).

Os experimentos de precipitação de SiO<sub>2</sub> com ou sem adição de Pd(hfac)<sub>2</sub> ou líquido iônico foram realizados através de uma variação de parâmetros: tempo de envelhecimento da solução (24 horas e 96 horas), vazão de solução (2 cm<sup>3</sup>/min e 5 cm<sup>3</sup>/min), e temperatura (40 °C e 50 °C), como mostra a Tabela 10. A pressão de operação e vazão de CO<sub>2</sub> foi de 85 bar e 50 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente para todos os experimentos.

Tabela 10 – Condições experimentais empregando a técnica SEDS.

Experimento	Adição de [Pd(hfac) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup> e/ou [m-2HEAB] <sup>b</sup> (mg)	Tempo de envelhecimento (horas)	Vazão de solução (cm <sup>3</sup> /min)	Temperatura (°C)
1	-	24	2	40
2	-	96	2	40
3	-	24	2	50
4	-	24	5	40
5	140,8 Pd(hfac) <sub>2</sub>	24	2	40
6	522,48 m-2HEAB	24	5	60

<sup>a</sup> Foi adicionado o precursor Pd(hfac)<sub>2</sub> na solução após o tempo de envelhecimento e colocado em banho de ultrassom em temperatura ambiente por 30 minutos para solubilizar o precursor. <sup>b</sup> Foi adicionado o líquido iônico m-2HEAB durante o preparo da solução. A secagem para todos os experimentos foram gastos 3 vezes o volume da câmara (V= 635 cm<sup>3</sup>) com dióxido de carbono.

Basicamente, a unidade é constituída por três bombas, duas do tipo seringa (marca Teledyne ISCO, modelo 1000D) para o deslocamento de um fluido pressurizado (CO<sub>2</sub>), e uma bomba de deslocamento positivo (marca Scientific Systems, modelo Série III) para o deslocamento de líquido (Ex.: solução, emulsão). Estas bombas foram conectadas a uma câmara de precipitação de aço inox com camisa para controle da temperatura de volume total em torno de 635 cm<sup>3</sup> (7,70 cm de diâmetro interno e 13,64 cm de comprimento). As bombas de seringa operam no modo de pressão constante, e a bomba de deslocamento no modo de vazão constante. A solução é injetada através de um tubo capilar coaxial (de sílica fundida com diâmetro interno de 100 µm) para dentro da câmara.

A Figura 19 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental para precipitação de materiais empregando a técnica SEDS.

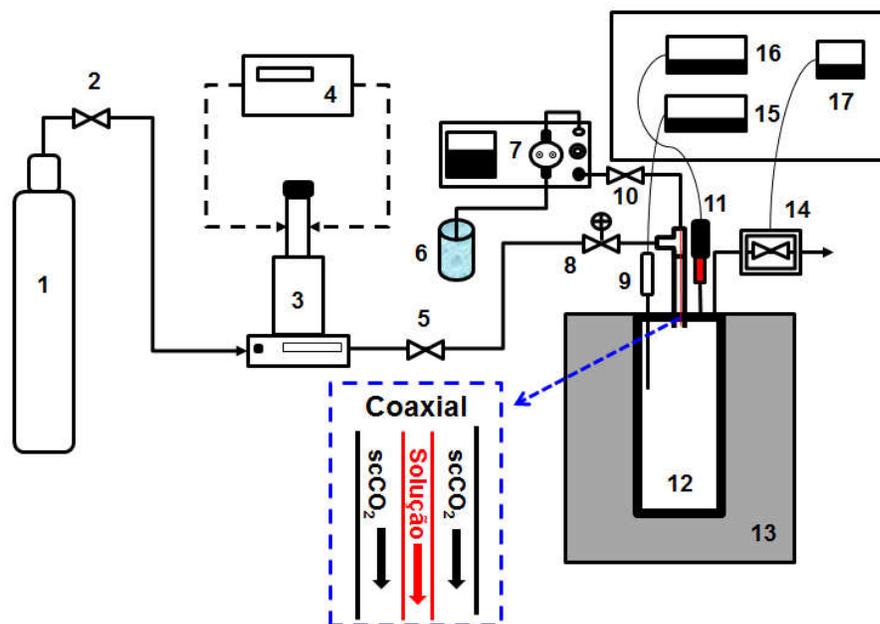


Figura 19: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para técnica SEDS. 1: cilindro de dióxido de carbono, 2: válvula agulha para alimentação do gás na bomba, 3: bomba de líquido a alta pressão, 4: unidade de refrigeração, 5: válvula esfera para liberação do gás da bomba, 6: solução, 7: bomba de deslocamento positivo, 8: válvula agulha para alimentação do gás na câmara de precipitação, 9: termopar (tipo J), 10: válvula back pressure, 11: transdutor, 12: câmara de precipitação, 13: sistema de controle de temperatura da câmara, 14: válvula agulha e manta de aquecimento para despressurização, 15: indicador de temperatura, 16: indicador de pressão, 17: unidade de controle de temperatura da manta de aquecimento.

O procedimento inicia com o aquecimento controlado da câmara, logo após  $\text{CO}_2$  supercrítico é bombeado para dentro da câmara de precipitação utilizando uma bomba seringa até alcançar a pressão desejada. Então, simultaneamente, a solução hidrolisada de TEOS e o  $\text{CO}_2$  supercrítico foram deslocados em um sistema coaxial para dentro da câmara de precipitação. Um sensor de pressão e um termopar, colocados dentro da câmara, permitiram monitorar ao longo do tempo as condições experimentais de temperatura e pressão. Dentro da câmara ocorreu o processo de extração do solvente (etanol) de dentro das gotas da solução gerando assim as partículas sólidas. Depois de uma quantidade de solução deslocada, a bomba de deslocamento positivo foi parada. Posteriormente foi realizada a lavagem do material precipitado com o  $\text{CO}_2$  supercrítico nas mesmas condições de operação a fim de remover o solvente orgânico residual. Ao final o sistema é despressurizado através de uma válvula para a retirada do  $\text{CO}_2$  e do solvente e as partículas formadas. O material sólido resultante foi então coletado e destinado para as caracterizações necessárias e calcinação.

## **4.2 Caracterização**

A caracterização das partículas metálicas suportadas e das partículas de SiO<sub>2</sub> nos fornece informações de três naturezas distintas, porém inter-relacionadas, que são: a composição e estrutura química e propriedades texturais.

### **4.2.1 Análise química por ICP-OES**

Para determinar o teor de paládio foi utilizada a análise de espectrometria de plasma indutivamente acoplado, do inglês “inductively coupled plasma optical emission spectrometry” (ICP-OES) utilizando o equipamento da Spectro Analytical Instruments, modelo Spectro Ciros CCD. A técnica consiste na digestão da amostra por uma mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrados e tratadas termicamente a 110 °C até a dissolução do sólido. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA) do Instituto de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### **4.2.2 Análise termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica foi empregada para auxiliar na escolha das condições adequadas para a calcinação dos materiais precipitados e investigar as temperaturas de remoção de alguns compostos indesejáveis. As amostras foram aquecidas em nitrogênio (50 cm<sup>3</sup>/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente até 500 °C. As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) em um equipamento ATG (marca Shimadzu, modelo DTG-60H).

### **4.2.3 Difractometria de raios X (DRX)**

Os materiais precipitados foram analisados por Difração de Raios X, para verificar a cristalinidade das nanopartículas. Os difratogramas foram coletados no difratômetro Rigaku modelo Mini Flex II, utilizando radiação CuK $\alpha$ . O difratômetro foi operado a 40 KV e 40 mA., na faixa de 2 $\theta$  entre 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min e com passo de contagem de 0.05°.

### **4.2.4 Medida de área superficial específica (SBET)**

As medidas de área superficial total foram realizadas através da técnica de adsorção física de nitrogênio. As análises foram efetuadas em analisador volumétrico de adsorção NOVA 2200e. As amostras sofreram evacuação a 25 °C, em seguida a temperatura vai ser

elevada até 200 °C sob evacuação, por um período de 12 h. As amostras foram então resfriadas e a análise por fisissorção de nitrogênio realizada a -196 °C, e a área específica foi obtida pelo método BET.

#### **4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os tamanhos e as características morfológicas das partículas de SiO<sub>2</sub> foram determinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Marca Shimadzu, modelo SS-550 Superscan). As amostras foram espalhadas sobre um probe de alumínio e recobertas com ouro antes da visualização por MEV. As análises foram feitas com aceleração de voltagem de 12 kV e abertura da probe de 4.0. O tamanho de partículas foi medido utilizando o software Size Meter (versão 1.1), e tamanho de partícula médio (avaliado pela maior dimensão característica da partícula). As análises de MEV foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá - PR.

#### **4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio da marca JEOL, modelo JEM-1400, através da aplicação de uma voltagem de aceleração de 120 kV. Para as imagens de MET, uma alíquota de uma suspensão agitada de nanopartículas em álcool isopropílico foi adicionada gota a gota para uma grade de cobre de 400 - mesh e coberta com uma fina camada de carbono. As análises de MET foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

### **4.3 Resultados e Discussão**

#### **4.3.1 Precipitação**

A Figura 20 apresenta a câmara de precipitação (A) com suas conexões e a SiO<sub>2</sub> precipitada empregando a técnica SEDS na parte interna da câmara de precipitação (B). De acordo com a Figura 20, ao final da precipitação a SiO<sub>2</sub> está dispersa em torno da parede interna da câmara de precipitação, em formato de pó e sem solventes residuais.



Figura 20: Fotografia mostrando a câmara de precipitação com volume de aproximadamente de 635 cm<sup>3</sup> conectada as linhas da unidade experimental (A) e a SiO<sub>2</sub> na parte interna da câmara de precipitação (B).

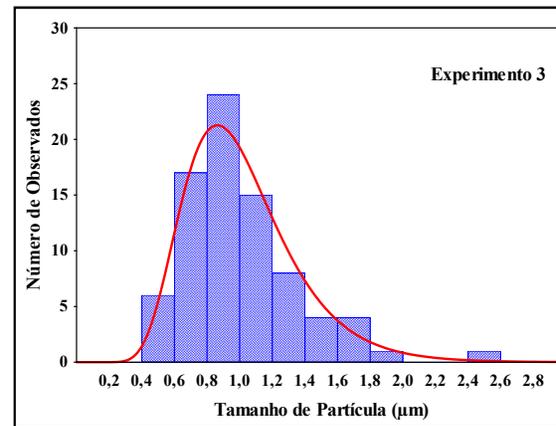
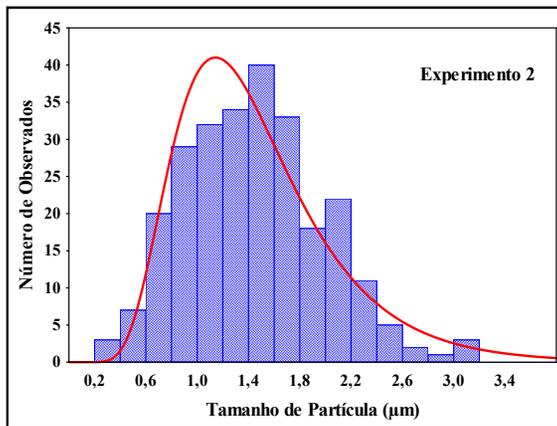
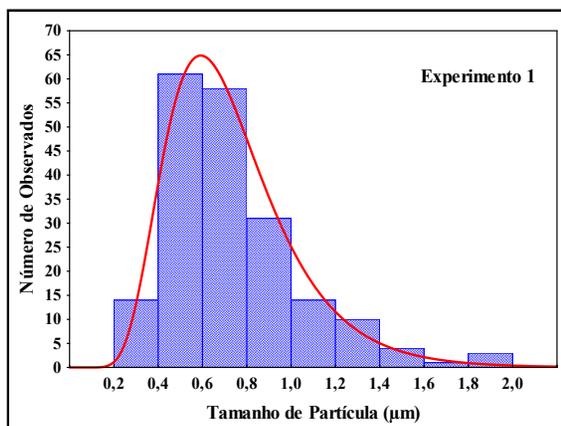
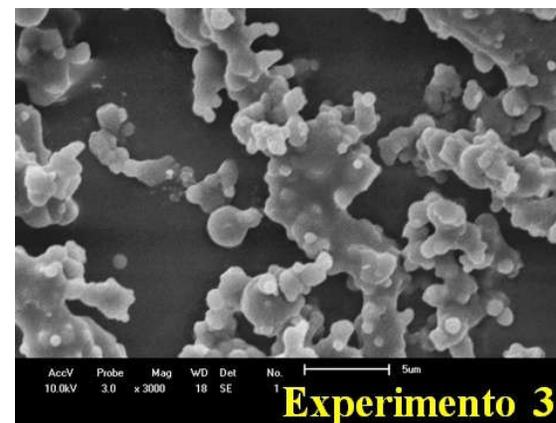
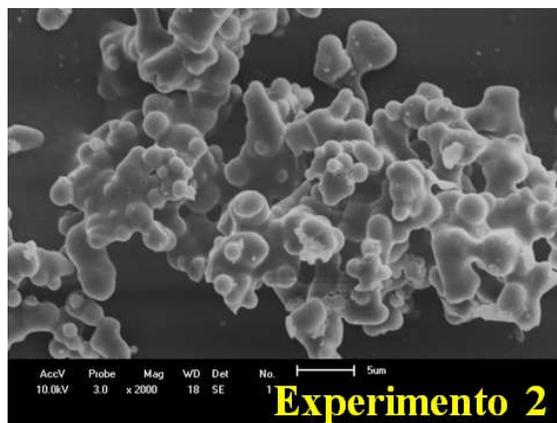
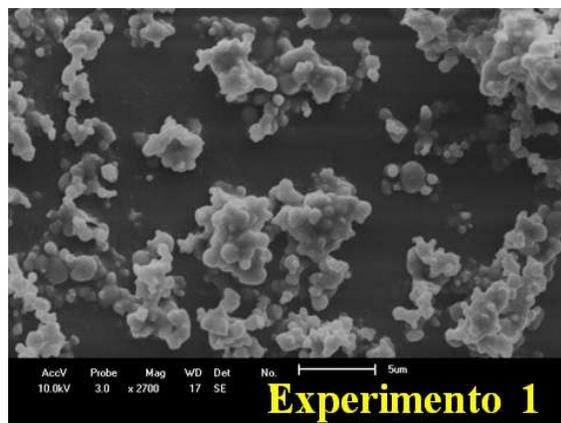
A Tabela 11 resume as condições experimentais investigadas na precipitação de SiO<sub>2</sub> e Pd/SiO<sub>2</sub> com CO<sub>2</sub> como anti-solvente, juntamente com os resultados do tamanho médio das partículas obtidas em cada ensaio. A pressão e a vazão de CO<sub>2</sub> foram mantidas constantes em 85 bar e 50 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente.

Tabela 11 – Condições experimentais e os tamanhos médios das partículas dos materiais

Experimento	Adição de [Pd(hfac) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup> e/ou [m-2HEAB] <sup>b</sup> (mg)	Tempo de envelhecimento (horas)	Vazão de solução (cm <sup>3</sup> /min)	Temperatura (°C)	Tamanho médio (µm)
1	-	24	2	40	0,73±0,31
2	-	96	2	40	1,45±0,54
3	-	24	2	50	1,01±0,36
4	-	24	5	40	2,88±1,37
5	140,8 Pd(hfac) <sub>2</sub>	24	2	40	2,28±0,85
6	522,48 m-2HEAB	24	5	60	NM

NM – Não Medido

A Figura 21 mostra a morfologia e a distribuição de tamanho das partículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos 1 a 5.



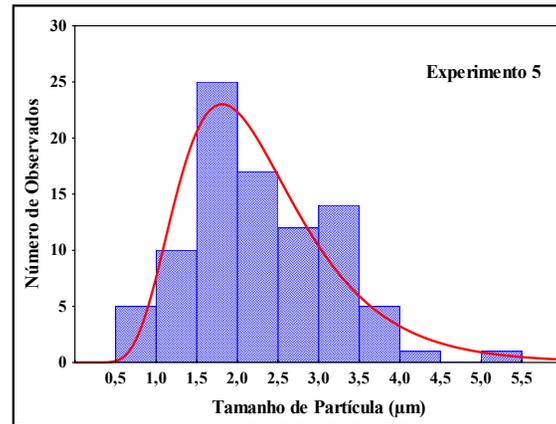
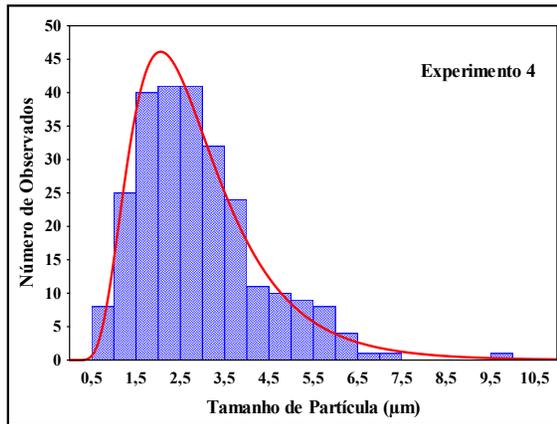
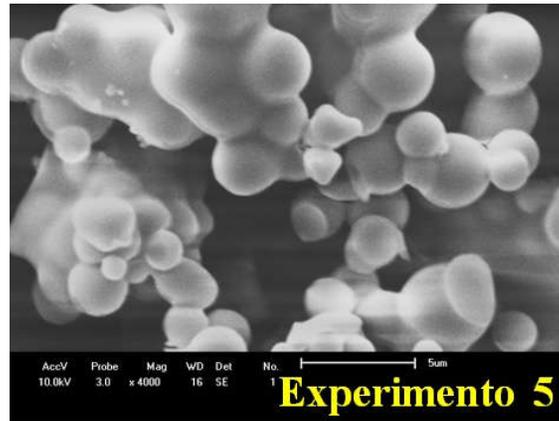
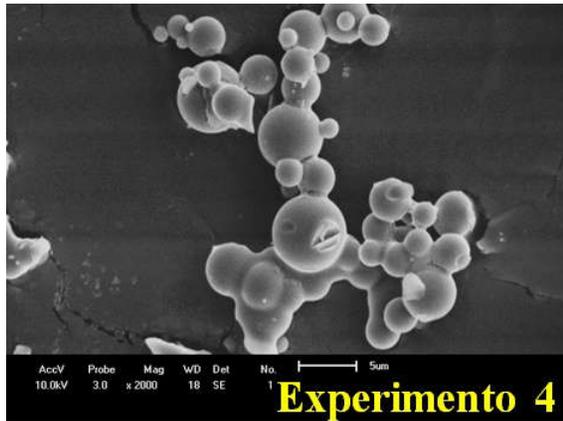


Figura 21 Imagens Micrograficas MEV de micropartículas de SiO<sub>2</sub> processadas pela técnica SEDS e a distribuição de tamanho da SiO<sub>2</sub>.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 21, micropartículas esféricas de sílica com um nível médio de aglomeração foram obtidas após precipitação por SEDS para todos os experimentos.

#### *4.3.1.1 Efeito de tempo de envelhecimento da solução*

Foi observado que com o aumento do tempo de envelhecimento da solução de 24 horas (experimento 1) para 96 horas (experimento 2), o tamanho médio das partículas precipitadas praticamente dobrou, de 0,73  $\mu\text{m}$  para 1,45  $\mu\text{m}$  respectivamente. Tal efeito pode ser verificado na Tabela 11, para os experimentos 1 e 2, onde os valores das demais variáveis foram mantidos constantes.

#### *4.3.1.2 Efeito da vazão de solução*

O aumento da vazão de solução aumenta o tamanho médio das partículas precipitadas (Tabela 11), este efeito é mais pronunciado que o tempo de envelhecimento, conforme pode ser verificado comparando os experimentos 1 e 4 que apresentam tamanho médio de partícula, respectivamente, de 0,73  $\mu\text{m}$  e 2,88  $\mu\text{m}$ .

Com o aumento da vazão de solução, a fase fluida que entrava na câmara de precipitação continha uma quantidade elevada de etanol e essa, por sua vez, reduzia a taxa do efeito anti-solvente do  $\text{CO}_2$  que possui a capacidade de promover uma supersaturação, diminuindo o tamanho das partículas (MARTÍN e COCERO, 2004). O processo de micronização foi, portanto, deslocado para o crescimento de partículas maiores de  $\text{SiO}_2$ .

#### *4.3.1.3 Efeito da temperatura*

O aumento da temperatura na precipitação de 40 para 50  $^\circ\text{C}$  resultou em um aumento no tamanho das partículas precipitadas de 0,73  $\mu\text{m}$  para o experimento 1 e de 1,01  $\mu\text{m}$  para o experimento 3 (Tabela 11). Com o aumento da temperatura aumenta a difusividade e a solubilidade, favorecendo a transferência de massa (MONTES *et al.*, 2013). Assim, em temperaturas mais elevadas, a supersaturação é reduzida e as partículas maiores são formadas (MARTÍN e COCERO, 2004).

#### *4.3.1.4 Efeito na adição de $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ na solução*

Com a adição de  $\text{Pd}(\text{hfac})_2$  na solução no experimento 5, o tamanho médio das partículas triplicou em comparação ao experimento 1, de 0,73  $\mu\text{m}$  para 2,28  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os valores das demais variáveis foram mantidos constantes. A Figura 22

mostra uma imagem de microscopia de transmissão das nanopartículas de Pd em SiO<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho das partículas de paládio do experimento 5.

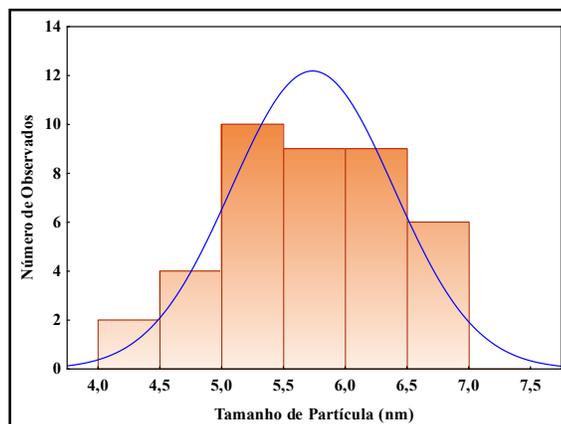
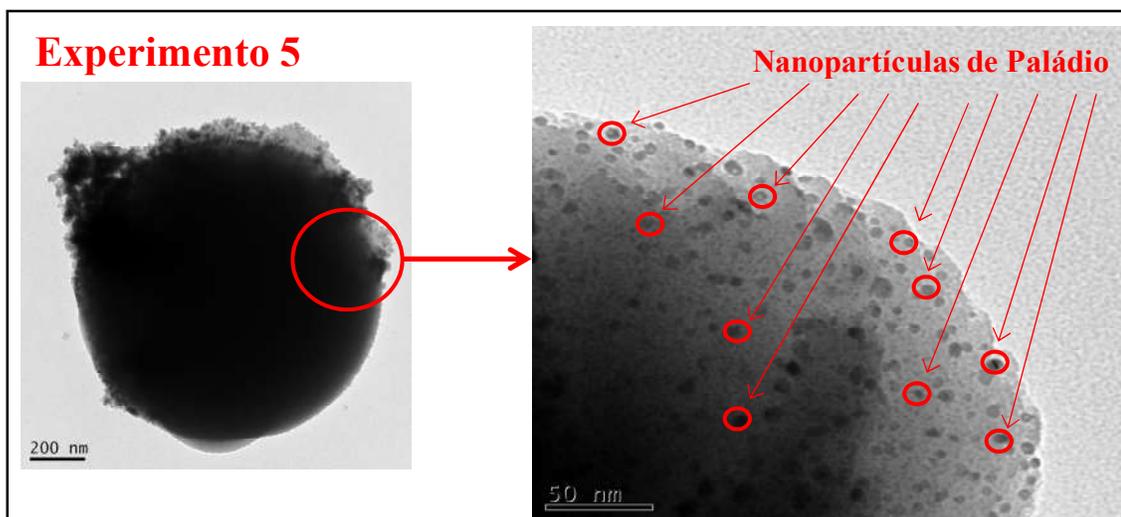


Figura 22: Imagem de nanopartículas de Pd em SiO<sub>2</sub> (1,5% em massa de Pd em SiO<sub>2</sub>\*) do experimento 5 sintetizado pela técnica SEDS e a distribuição de tamanho das nanopartículas de Pd. (\*A quantidade de Pd foi determinada por ICP-OES)

A imagem de MET na Figura 22 apresenta as nanopartículas de paládio precipitadas foram bem dispersas na sílica, com tamanho médio de  $5,72 \pm 0,65$  nm e não apresentaram aglomerações. A quantidade de paládio foi de 1,5 % em massa conforme com a análise de ICP-OES. Este resultado é particularmente interessante para a preparação de nanopartículas de Pd em sílica empregando a técnica SEDS.

#### 4.3.1.5 Efeito na adição do líquido iônico (*m*-2HEAB) na solução

A Figura 23 mostra uma imagem de microscopia de transmissão das micropartículas de SiO<sub>2</sub> do experimento 6. As micropartículas de SiO<sub>2</sub> sintetizadas com o líquido iônico (Figura 23) apresentaram maior área superficial em comparação com SiO<sub>2</sub> dos experimentos 1 a 5 produzidas sem a presença do líquido iônico. Uma possível explicação para isto poderia ser que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na presença de líquido iônico é baixa, pois durante a precipitação o líquido iônico ficou retido nos poros da SiO<sub>2</sub>.

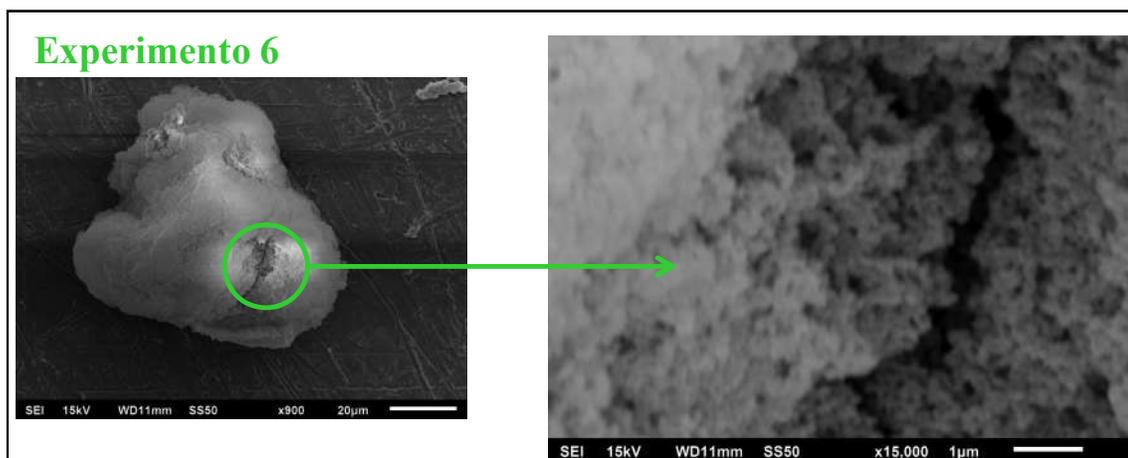


Figura 23 Imagem das micropartículas SiO<sub>2</sub> (experimento 6) com emprego de líquido iônico pela técnica SEDS.

### 4.3.2 Caracterização

#### 4.3.2.1 Análise termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica do líquido iônico, das nanopartículas de paládio suportadas em SiO<sub>2</sub> e das micropartículas de SiO<sub>2</sub> com líquido iônico foi investigada usando a análise termogravimétrica. As análises foram realizadas antes da calcinação das amostras. As amostras foram aquecidas em fluxo de nitrogênio a 50 ml/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente até 500 °C em pressão atmosférica.

A Figura 24 mostra a decomposição completa do líquido iônico até 237 °C.

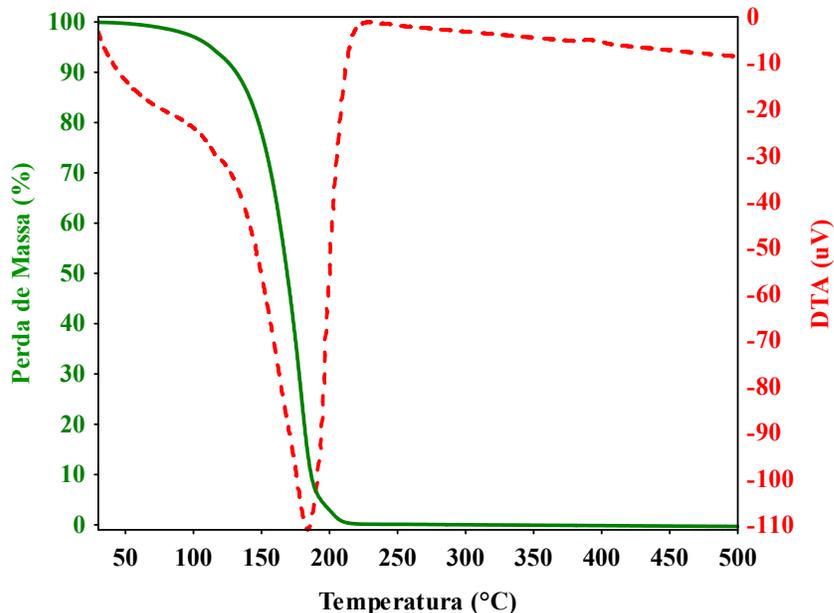


Figura 24: Análise termogravimétrica do líquido iônico m-2HEAB (Butirato de n-metil-2-hidroxietilamonio hidroxietilamina).

Para determinar a temperatura ideal de calcinação dos materiais, foi medida por ATG, cujo resultado é apresentado na Figura 25.

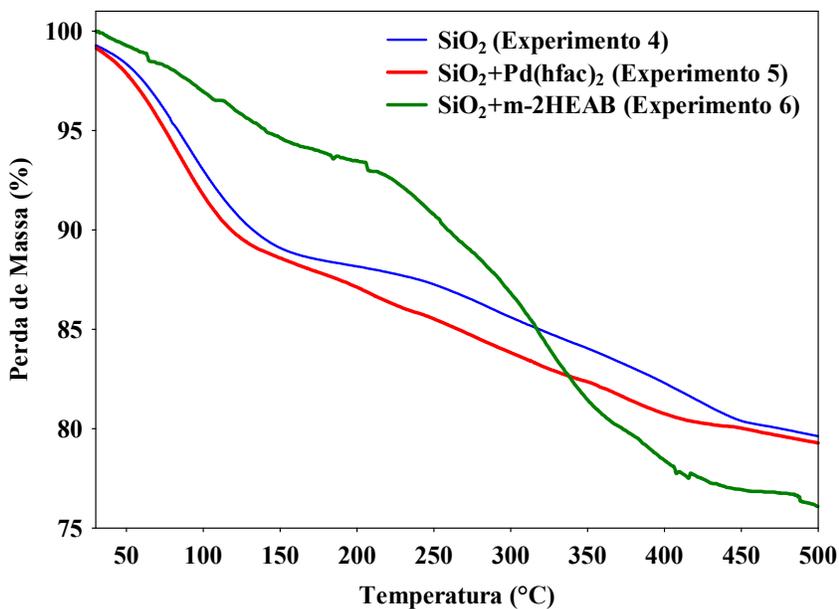


Figura 25: Curvas de TG das amostras de  $\text{SiO}_2$  (experimento 4),  $\text{SiO}_2 + \text{Pd}(\text{hfac})_2$  (experimento 5) e  $\text{SiO}_2 +$  líquido iônico (experimento 6).

Como podem ser notadas na Figura 25, as curvas de TG exibem três faixas de temperatura evidente de perda de massa, que estão na faixa de 28-130 °C, correspondente à

perda de água e etanol adsorvidos, 130-300 °C relacionada a sublimação do metal e a decomposição principalmente do ligante (-hfac, hexafluoracetilacetato) proveniente do sal precursor e do líquido iônico e acima de 300 °C uma perda de água estrutural do suporte.

Após avaliar a estabilidade térmica os materiais foram calcinados em fluxo de argônio a 30 ml/min a 300°C por 3 horas, com os objetivos de eliminar o restante dos compostos voláteis presentes, formar a estrutura, e decompor o ânion do sal metálico (precursor) remanescente, e a eliminação do líquido iônico.

#### 4.3.2.2 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 26 estão apresentados os difratogramas de raios X dos experimentos 2 e 5. Também é apresentado o difratograma de raios X da SiO<sub>2</sub> comercial. O amplo pico entre 20 e 30 ° corresponde a SiO<sub>2</sub> amorfa (LE *et al.*, 2014). Não foram observados picos de difração em 2θ atribuído aos planos de paládio no experimento 5 (Pd/SiO<sub>2</sub>), em razão de estes resultados indicarem que as espécies de paládio foram muito bem dispersas sobre a superfície da SiO<sub>2</sub>, como demonstrado por imagem MET (PARK *et al.*, 2010). Outro motivo está relacionado aos tamanhos dos cristalitos de Pd na SiO<sub>2</sub> estavam abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios X utilizado neste estudo (PANPRANOT *et al.*, 2005).

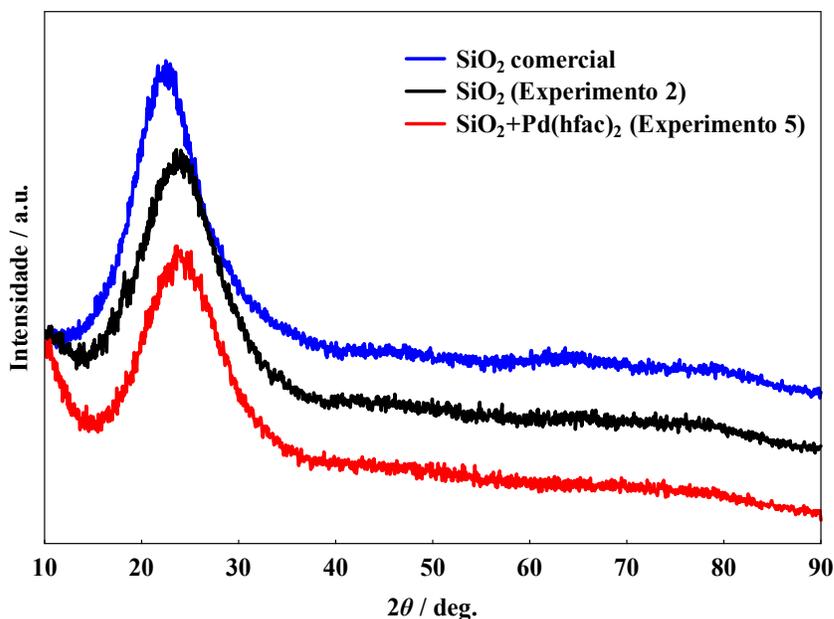


Figura 26: Difratogramas de raios X dos experimentos realizados empregando a técnica SEDS em comparação com o difratograma de raios X da SiO<sub>2</sub> comercial.

### 4.3.2.3 Medida de área superficial específica (SBET)

A Figura 27 apresenta as análises de BET de micropartículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos 2 e 6, sem e com líquido iônico, respectivamente. O tamanho da área superficial da sílica com líquido iônico foi aproximadamente 18 vezes maior que a sílica precipitada sem o líquido iônico. O emprego do líquido iônico como solvente pode produzir redes de gel estáveis durante o envelhecimento e subsequente na secagem (especialmente solvente de extração) não deve causar um colapso drástico, aumentando a área superficial (DAI *et al.*, 2000; KLINGSHIRN *et al.*, 2005).

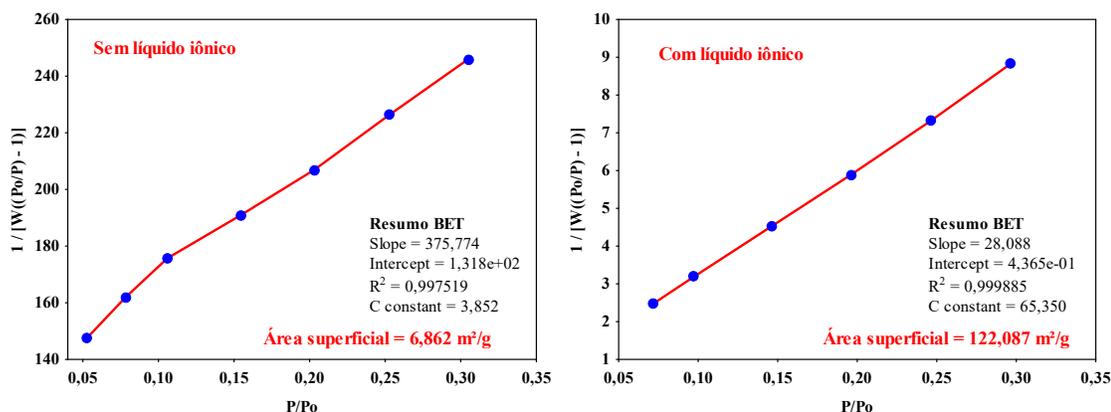


Figura 27: Análises de BET de micropartículas de SiO<sub>2</sub> dos experimento 2 e 6 mostrando a área superficial.

## 4.4 Conclusões

Micropartículas esféricas de SiO<sub>2</sub> com diferentes distribuição de tamanhos foram sintetizadas utilizando a técnica de SEDS. As micropartículas apresentaram morfologia esférica e aparência aglomerada. Devido ao aumento de temperatura de 40 °C para 50 °C, o tamanho das micropartículas de SiO<sub>2</sub> aumentou, o mesmo efeito foi observado com o aumento da vazão de solução (2 a 5 cm<sup>3</sup>/min). O aumento do tempo de envelhecimento (24 e 96 h) duplicou o tamanho das micropartículas de SiO<sub>2</sub>.

Nanopartículas de paládio precipitadas com SiO<sub>2</sub> empregando a técnica SEDS foram bem dispersas na sílica, com tamanho médio de  $5,72 \pm 0,65$  nm e não apresentaram aglomerações. O emprego do líquido iônico na síntese de sílica empregando a técnica SEDS aumentou em quase 18 vezes a área superficial em relação a sílica sintetizada sem o líquido iônico.

## Capítulo 5

### 5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO COMO ADJUVANTE USANDO CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO COMO ANTI-SOLVENTE

Neste trabalho o objetivo é sintetizar partículas de sílica com líquido iônico prótico como adjuvante. O procedimento experimental descrito neste capítulo é o mesmo apresentado do capítulo anterior.

A principal motivação para o uso de líquidos iônicos para sintetizar novos materiais é que, contrariamente aos solventes orgânicos, a sua pressão de vapor é muito baixa. Eles apresentam uma excelente estabilidade térmica e características originais (condutividade elétrica, estruturas cristalinas líquidas, elevada capacidade calorífica e não são inflamáveis), em comparação com os solventes convencionais (WASSERSCHEID e WELTON, 2003).

#### 5.1 Materiais e métodos

##### 5.1.1 Reagentes utilizados

Os seguintes reagentes e gases foram utilizados na síntese:

- [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] – Tetraetilortosilicato (TEOS) 99% (Sigma-Aldrich)
- [m-2HEAB] – Butirato de n-metil-2-hidroxi-etilamonio hidroxi-etilamina
- [H<sub>2</sub>O] – Água Ultra Pura
- [HCl] – Ácido clorídrico 37% (Dinâmica)
- [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH] – Etanol 99,9% (Dinâmica)
- [CO<sub>2</sub>] – Dióxido de Carbono 99,995% (White Martins)

##### 5.1.2 Preparo da solução

O preparo da solução sol-gel foi similar o descrito por MONTES *et al.* (2013), mas com adição de líquido iônico. Brevemente, o preparo consiste na diluição de 14 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e mistura ácida de água (água e ácido clorídrico, pH = 1), com uma razão molar de 1: 4 diluído em etanol (volume total de 200 ml). Após foi adicionado

líquido iônico, sendo que em seguida a solução foi aquecida e agitada a 40 °C e 180 rpm, respectivamente por 90 minutos, com envelhecimento da solução durante 24 horas.

### 5.1.3 Precipitação

A técnica SEDS empregada para a precipitação de sílica (SiO<sub>2</sub>) com líquido iônico foi a mesma descrita por FRANCESCHI *et al.* (2008). Os experimentos foram realizados em uma unidade de precipitação em escala laboratorial desenvolvida para a precipitação de sólidos empregando fluidos pressurizados por diferentes técnicas não convencionais, as quais se destacam, SAS (Anti-Solvente Supercrítico), SEDS (Dispersão da Solução Aumentada por Fluidos Supercríticos) ou SFEE (Extração de Solvente em Emulsão por Fluido Supercrítico. (REVERCHON E ADAMI, 2006; SANLI *et al.*, 2012).

Os experimentos foram realizados através de um plano fatorial 2<sup>3</sup> com réplica do ponto central. Os parâmetros avaliados foram: concentração de líquido iônico (4, 5 ou 6 % em massa) em relação a massa de TEOS, vazão de CO<sub>2</sub> (20, 35 e 50 cm<sup>3</sup>/min), e temperatura (40, 50 e 60 °C), como mostra a Tabela 12. A pressão de operação e vazão de solução foi de 80 bar e 5 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente para todos os experimentos.

Tabela 12 – Condições experimentais empregando a técnica SEDS

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Vazão de CO<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>/min)</b>	<b>Líquido Iônico (% em massa)</b>
1	40	20	4
2	40	20	6
3	40	50	4
4	40	50	6
5	60	20	4
6	60	20	6
7	60	50	4
8	60	50	6
9	50	35	5
10	50	35	5
11	50	35	5

A secagem para todos os experimentos foram gastos 3 vezes o volume da câmara (V= 635 cm<sup>3</sup>) com dióxido de carbono.

## **5.2 Caracterização**

A caracterização das partículas de SiO<sub>2</sub> nos fornece informações de três naturezas distintas, porém inter-relacionadas, que são: a composição e estrutura química e propriedades texturais.

### **5.2.1 Difractometria de raios X (DRX)**

Os materiais precipitados foram analisados por Difração de Raios X, para verificar a cristalinidade dos materiais. Os difratogramas foram coletados no difratômetro Rigaku modelo Mini Flex II, utilizando radiação CuK $\alpha$ . O difratômetro foi operado a 40 KV e 40 mA., na faixa de 2 $\theta$  entre 5 a 90° com velocidade de varredura de 2°/min e com passo de contagem de 0.05°.

### **5.2.2 Medida de área superficial específica (SBET)**

As medidas de área superficial total foram realizadas através da técnica de adsorção física de nitrogênio. As análises foram efetuadas em analisador volumétrico de adsorção NOVA 2200e. As amostras sofreram evacuação a 25 °C. Em seguida a temperatura foi elevada até 200 °C sob evacuação, por um período de 4 h. As amostras foram então resfriadas e a análise por fisissorção de nitrogênio realizada a -196 °C. A área específica foi obtida pelo método BET.

### **5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)**

Os tamanhos e as características morfológicas das partículas de SiO<sub>2</sub> foram determinadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (Marca Jeol, modelo JSM 6701F). As amostras foram espalhadas sobre fita de carbono e colocadas um probe de alumínio para realização das medidas de FEG-MEV. O tamanho de partículas foi medido utilizando o software Size Meter (versão 1.1), e tamanho de partícula médio (avaliado pela maior dimensão característica da partícula). As análises de FEG-MEV foram realizadas Embrapa de São Carlos - SP.

### **5.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio da marca FEI, modelo Tecnai G<sup>2</sup> F20 HRTEM, através da aplicação de uma voltagem de aceleração de 120 kV. Para as imagens de MET, uma alíquota de uma suspensão agitada de nanopartículas em acetona foi adicionada gota a gota para uma grade de cobre de

400 - mesh e coberta com uma fina camada de carbono. As análises de MET foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - SP.

### 5.3 Resultados e Discussão

#### 5.3.1 Precipitação

A Tabela 13 resume as condições experimentais investigadas na precipitação de SiO<sub>2</sub> e líquido iônico com CO<sub>2</sub> como anti-solvente, juntamente com os resultados de área superficial das partículas obtidas em cada ensaio. A pressão e a vazão de solução foram mantidas constantes em 80 bar e 5 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente.

Tabela 13 – Planejamento fatorial, valores codificados e originais das variáveis de estudo (temperatura, vazão de CO<sub>2</sub> e concentração de líquido iônico) e área superficial.

Experimento	Temperatura (°C)	Vazão de CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Líquido iônico (% em massa)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
1	40 (-1)	20 (-1)	4 (-1)	76,00
2	40 (-1)	20 (-1)	6 (+1)	141,16
3	40 (-1)	50 (+1)	4 (-1)	92,98
4	40 (-1)	50 (+1)	6 (+1)	157,78
5	60 (+1)	20 (-1)	4 (-1)	109,05
6	60 (+1)	20 (-1)	6 (+1)	186,06
7	60 (+1)	50 (+1)	4 (-1)	125,87
8	60 (+1)	50 (+1)	6 (+1)	143,23
9	50 (0)	35 (0)	5 (0)	259,01
10	50 (0)	35 (0)	5 (0)	235,40
11	50 (0)	35 (0)	5 (0)	NM

NM – Não Medido.

Através dos resultados obtidos na Tabela 13 foi possível determinar os coeficientes de regressão que estão apresentados na Tabela 14. Somente dois parâmetros foram significativos a nível de (p-valor < 0,05), a temperatura (T) e concentração de líquido iônico (LI) e os

efeitos das interações não foram significativos. Com estes resultados foi possível elaborar o modelo codificado de 2ª ordem que relaciona a área superficial, indicando uma boa concordância entre os valores experimentais e previstos pelo modelo ( $R^2 = 94,88\%$ ):

O modelo com as variáveis codificadas que representa a área superficial em  $m^2/g$  em função das variáveis estudadas, está apresentado abaixo:

$$\text{Área superficial} = 247,2 - 117,81 * \text{Temperatura}^2 + 28,41 * \text{Líquido iônico}$$

Na Tabela 14 estão apresentados os coeficientes de regressão, os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Tabela 14 – Coeficientes de regressão para a resposta área superficial.

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t (2)	p - valor	Estimativa por Intervalo (95%)	
					Limite Inferior	Limite Superior
<b>Média</b>	247,20	12,69	19,46	< 0,0001	214,56	279,83
<b>Temperatura (L)</b>	12,40	6,34	1,95	0,1082	-3,919	28,72
<b>Temperatura (Q)</b>	-117,81	14,19	-8,29	0,0004	-154,30	-81,31
<b>Vazão de CO<sub>2</sub> (L)</b>	1,338	6,34	0,21	0,8414	-14,98	17,65
<b>Líquido iônico (L)</b>	28,41	6,34	4,47	0,0065	12,09	44,73

A análise estatística dos efeitos das variáveis em relação à área superficial das partículas de SiO<sub>2</sub> foi avaliada através do diagrama de Pareto (Figura 28), após a determinação da área superficial.

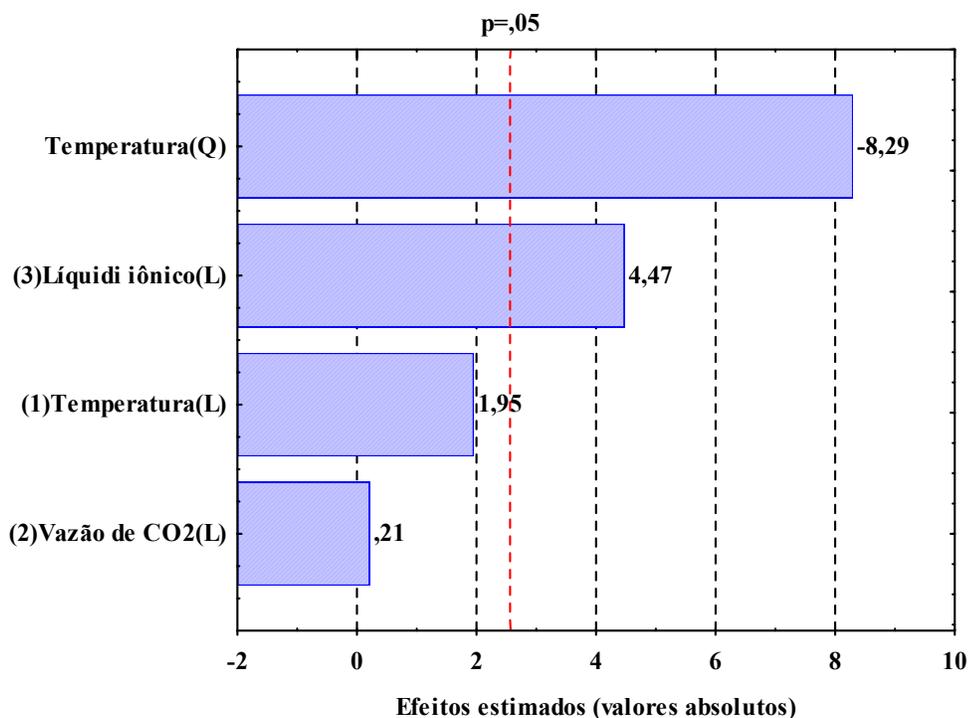


Figura 28: Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis estudadas.

Conforme ilustrado na Figura 28, a temperatura teve um efeito negativo, se aumenta a temperatura a área diminui. Já, o líquido iônico, teve efeito positivo, aumentando a concentração de líquido iônico, a área aumenta.

### 5.3.2 Caracterização

#### 5.3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 29 estão apresentados os difratogramas de raios X dos experimentos 2, 6 e 8. Em geral, os materiais de SiO<sub>2</sub> podem ser divididos em dois estados: cristalino e amorfo. Os difratogramas de raios X mostram que as SiO<sub>2</sub> sintetizadas com líquido iônico são amorfas. A Figura 29 mostra apenas um amplo pico de difração, entre ângulos de 20 e 30 °. Tal pico é correspondente a SiO<sub>2</sub> amorfa e não cristalina (BANSAL *et al.*, 2006; LE *et al.*, 2014).

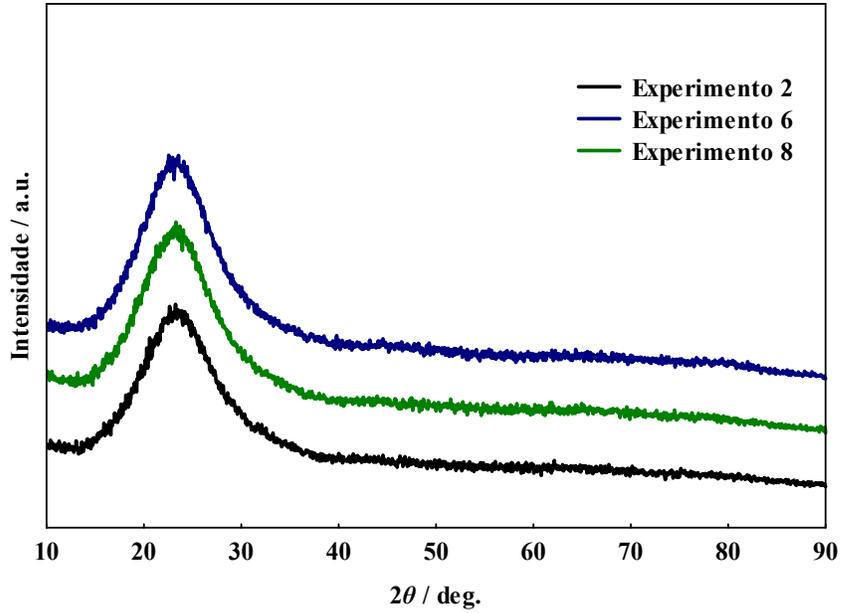
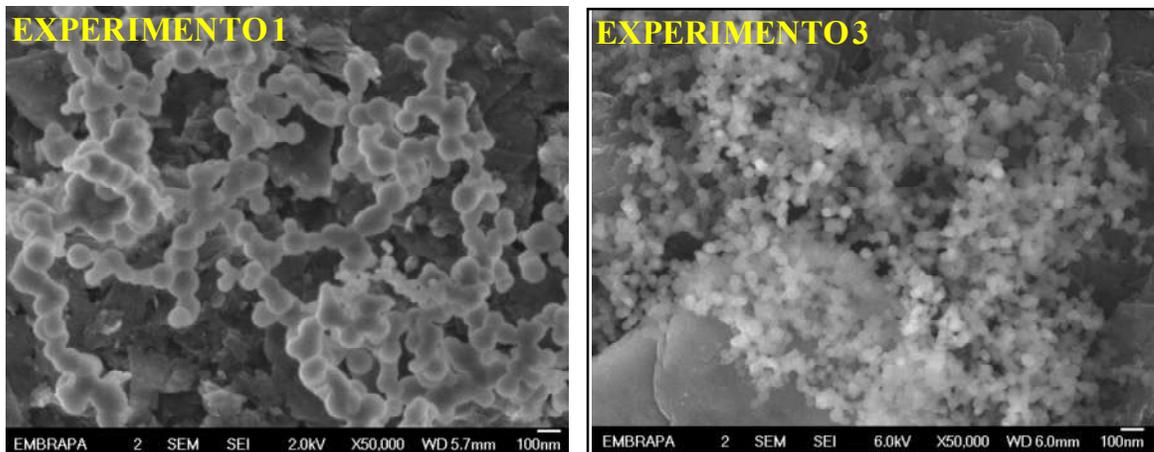


Figura 29: Difratogramas de raios X dos experimentos de precipitação de SiO<sub>2</sub> com líquido iônico realizados empregando a técnica SEDS.

### 5.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV)

A Figura 30 mostra a morfologia e a distribuição de tamanho das partículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos de precipitação 1 e 3 empregando líquido iônico com adjuvante.



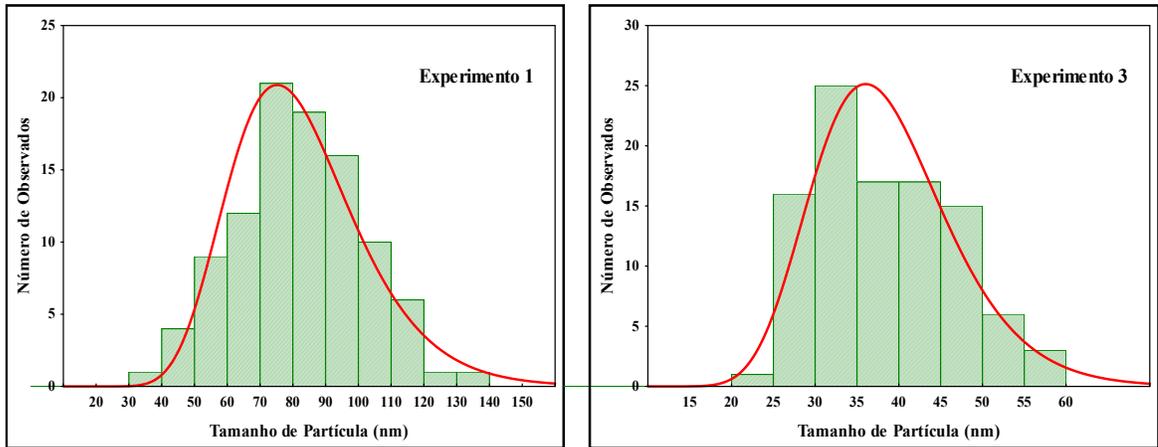
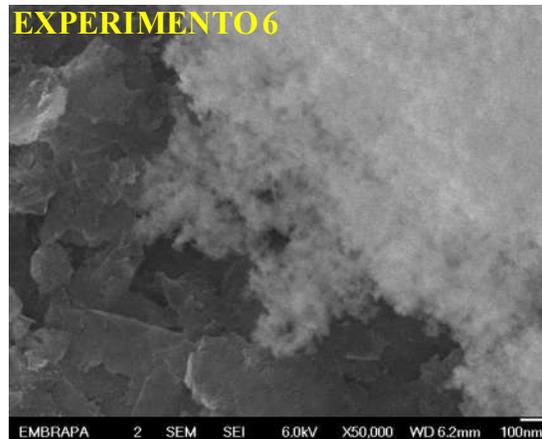
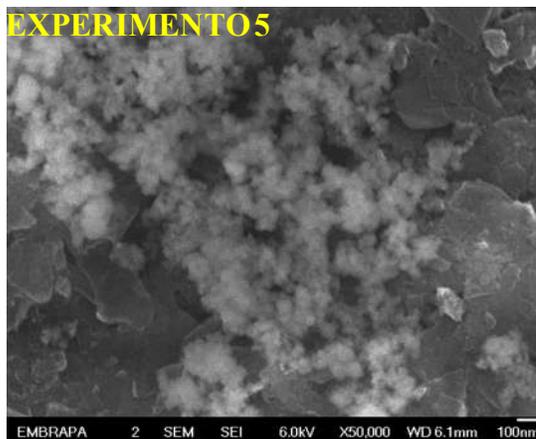


Figura 30: Imagens Micrográficas FEG-MEV de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos 1 e 3 sintetizadas pela técnica SEDS com líquido iônico como adjuvante e a distribuição de tamanho das partículas de SiO<sub>2</sub>.

De acordo com a Figura 30, nanopartículas esféricas de sílica com um nível baixo de aglomeração foram obtidas após precipitação por SEDS para os experimentos 1 e 3. O tamanho médio das partículas de sílica para os experimentos 1 e 3 foram de  $82,0 \pm 19,14$  e  $38,5 \pm 8,46$  nm, respectivamente.

A Figura 31 mostra a morfologia das partículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos de precipitação 5, 6, 7 e 11 empregando líquido iônico com adjuvante.



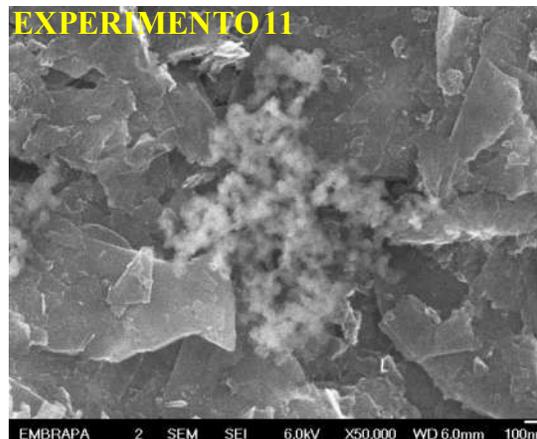
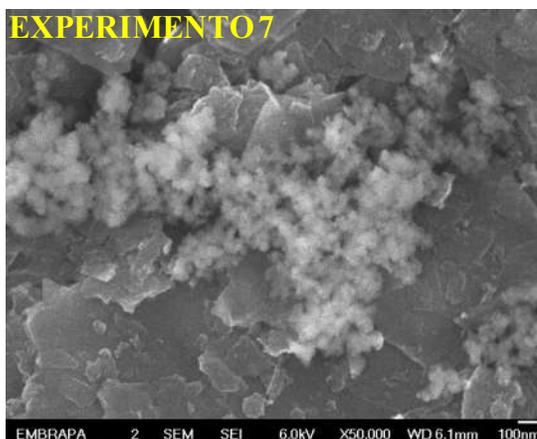
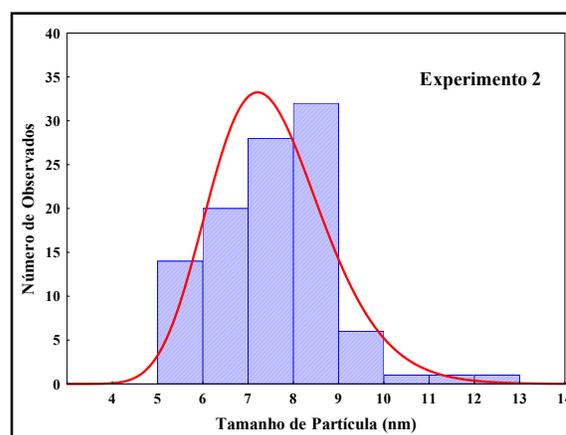
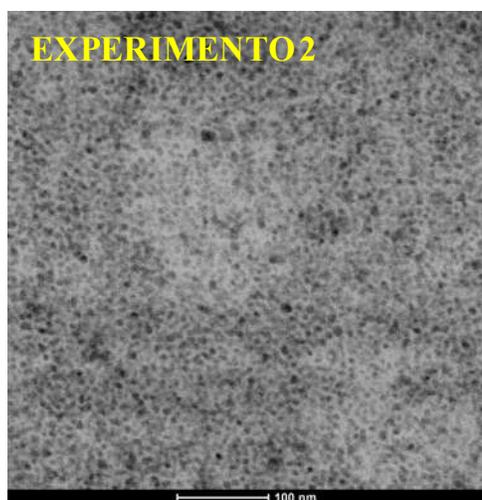


Figura 31: Imagens Micrográficas FEG-MEV de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos 5, 6, 7 e 11 sintetizadas pela técnica SEDS com líquido iônico como adjuvante.

Na Figura 31 observa-se que, não foi possível determinar e verificar o tamanho e a morfologia das partículas de sílica para os experimentos 5, 6, 7 e 11 em função da baixa qualidade de resolução das imagens micrográficas.

### 5.3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 32 mostra a morfologia e a distribuição de tamanho das partículas de SiO<sub>2</sub> dos experimentos de precipitação 2, 4, 5 e 6 empregando líquido iônico com adjuvante.



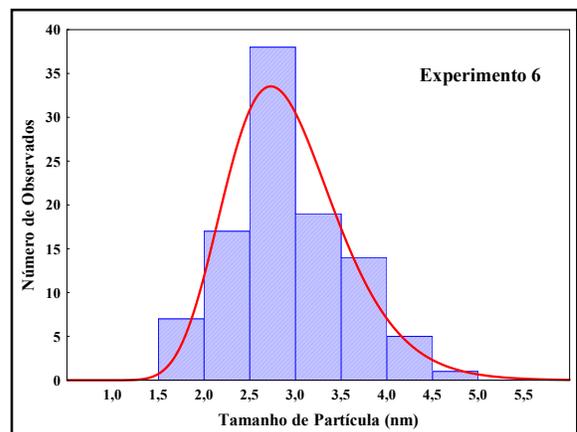
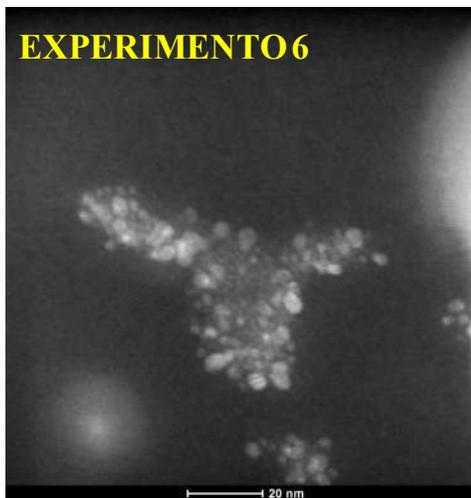
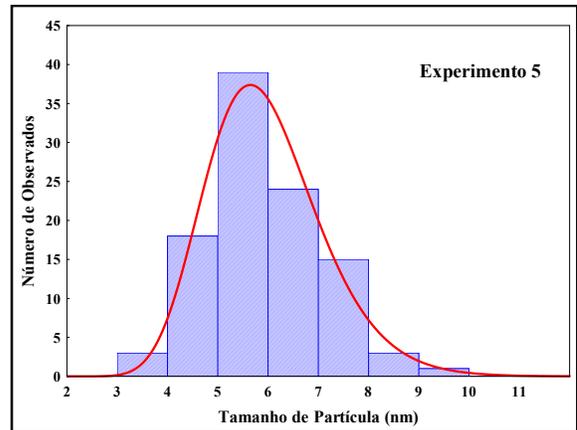
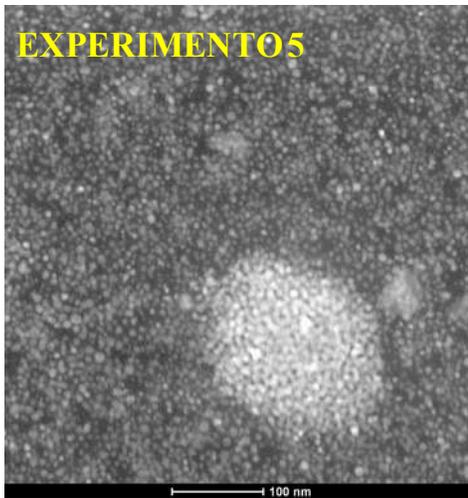
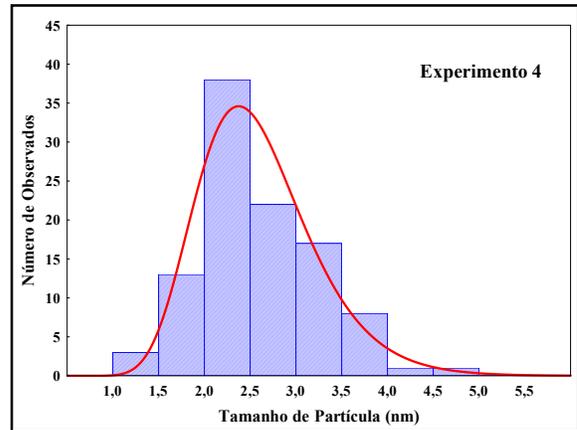
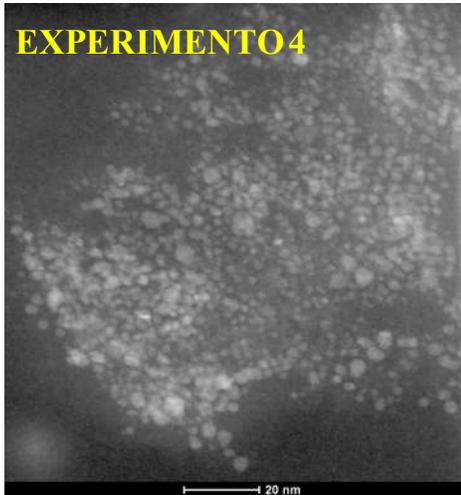


Figura 32: Imagens Micrográficas MET de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  dos experimentos 2, 4, 5 e 6 sintetizadas pela técnica SEDS com líquido iônico como adjuvante e a distribuição de tamanho das partículas de  $\text{SiO}_2$ .

De acordo com a Figura 32, nanopartículas esféricas de sílica com um nível baixo de aglomeração foram obtidas após precipitação por SEDS para os experimentos 2, 4, 5 e 6. O tamanho médio das partículas de sílica para os experimentos 2, 4, 5 e 6 foram de  $7,5 \pm 1,30$ ;  $2,6 \pm 0,64$ ;  $5,9 \pm 1,13$  e  $2,9 \pm 0,63$  nm, respectivamente.

#### **5.4 Conclusões**

Partículas esféricas de sílica com tamanhos em escala nanométrica (82,0 a 2,6 nm), foram obtidas com a técnica SEDS empregando líquido iônico como adjuvante.

As variáveis temperatura e concentração de líquido iônico influenciaram a nível de (p-valor  $< 0,05$ ) na área superficial das nanopartículas de sílica. Foi obtida a maior área superficial de  $259 \text{ m}^2/\text{g}$  para nanopartícula de sílica sintetizada com temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , vazão de  $\text{CO}_2$  de  $35 \text{ cm}^3/\text{min}$  e 5 % em massa de líquido iônico.

### 6 PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

- 1 Síntese simultânea de partículas de paládio e partículas de sílica empregando a técnica SEDS com líquido iônico prótico como adjuvante.
- 2 Síntese de partículas de sílica com o líquido iônico prótico acetato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim][Ac] como adjuvante usando CO<sub>2</sub> supercrítico como anti-solvente.
- 3 Síntese de partículas de sílica com o líquido iônico aprótico sulfato de hidrogénio 1-butil-3 metilimidazól [bmim][HSO<sub>4</sub>] como adjuvantes usando CO<sub>2</sub> supercrítico como anti-solvente.
- 4 Imobilização de enzimas em partículas de sílica sintetizadas (por impregnação e/ou SEDS) com diferentes metais (paládio, prata e níquel).

## 7 REFERÊNCIAS

ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 86, p. 3-13, 2013.

ADSCHIRI, T.; HAKUTA, Y.; SUE, K.; ARAI, K. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions *Journal of Nanoparticles Research*, 3, p. 227-235, 2001.

AGUILERA, L. M. C.; ROMANO, M. F.; GIL, M. L. A.; RODRÍGUEZ, I. N.; CISNEROS, J. L. H. H.; SANTANDER, J.M. P. New, fast and green procedure for the synthesis of gold nanoparticles based on sonocatalysis, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, p. 789-794, 2011.

ALNAIEF, M.; ALZAITOUN, M. A.; GONZÁLEZ, C. A. G.; SMIRNOVA, I. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate, *Carbohydrate Polymers*, 84, p. 1011-1018, 2011.

ALVAROA, M.; COJOCARU, B.; ISMAIL, A. A.; PETREA, N.; FERRER, B.; HARRAZ, F. A.; PARVULESCU, V. I.; GARCIA, H. Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, p. 191-197, 2010.

ANDREW, S. P. S. Theory and Practice of the Formulation of Heterogeneous Catalysts, *Chemical Engineering Science*, 36, p. 1431-1445, 1981.

AOUADA, M.R.M., Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos. Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2009.

ARVELA, P. M.; MURZIN, D. Y. Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size, *Applied Catalysis A: General*, 451, p. 251-281, 2013.

ASCHENBRENNER, O.; KEMPER, S.; DAHMEN, N.; SCHABER, K.; DINJUS, E. Solubility of diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 41, p. 179-186, 2007.

ASTRUC, D. *Nanoparticles and Catalysis* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.

AYMONIER, C.; SERANI, A. L.; REVERON, H.; GARRABOS, Y.; CANCELL, F. Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *Journal of Supercritical Fluids*, 38, p. 242-251, 2006.

BAATZ, C.; THIELECKE, N.; PRUßE, U. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, p. 653-660, 2007.

BAHRAMI, M.; RANJBARIAN, S. Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 40, p. 263-283, 2007.

BAKIRCI, G. T.; HISIL Y. Fast and simple extraction of pesticide residues in selected fruits and vegetables using tetrafluoroethane and toluene followed by ultrahigh-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Food Chemistry*, 135, p. 1901-1913, 2012.

BANERJEE, A.M.; PAI, M.R.; TEWARI, R.; RAJE, N.; TRIPATHI, A.K.; BHARADWAJ, S.R.; DAS, D. A comprehensive study on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular catalyst used for sulfuric acid decomposition step in sulfur-iodine thermochemical cycle: Changes in catalyst structure, morphology and metal-support interaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, p. 327-337, 2015.

BANSAL, V.; AHMAD, A.; SASTRY, M. Fungus-mediated biotransformation of amorphous silica in rice husk to nanocrystalline silica, *Journal of American Chemical Society*, 128, p. 14059-14066, 2006.

BARRAULT, J.; POUILLOUX, Y.; CLACENS, J.M.; VANHOVE, C.; BANCQUART, S. Catalysis and fine chemistry, *Catalysis Today*, 75, p. 177-181, 2002.

BECKMAN, E. J. Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis and processing, *Journal of Supercritical Fluids*, 28, p. 121-191, 2004.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chemistry*, 10, p. 13-30, 2008.

BERTUCCO, A.; VETTER, G. High pressure process technology: fundamentals and applications, Elsevier, Amsterdam, 2001.

BESNARD, M.; TASSAING, T.; DANTEN, Y.; ANDANSON, J. M.; SOETENS, J. C.; CANCELL, F.; SERANI, A. L.; REVERON, H.; AYMONIER, C. Bringing together fundamental and applied science: The supercritical fluids route, *Journal of Molecular Liquids*, 125, p. 88-99, 2006.

BHASKARAN, V.; HAMPDEN, M. J. S.; KODAS, T. T. Palladium Thin Films Grown by CVD from (1,1,1,5,5,5=Hexafluoro-2,4-pentanedionato) Palladium(II), *Chem. Vap. Deposition*, 3, p.85-90, 1997.

BIANCHI, C.L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals, *Catalysis Today*, 102-103, p. 203-212, 2005.

BŁASZCZYŃSKI, T.; ŚLOSARCZYK, A.; MORAWSKI, M. Synthesis of Silica Aerogel by Supercritical Drying Method, *Procedia Engineering*, 57, p. 200-206, 2013.

BORGES, G. R.; JUNGES, A.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Systems Involving Carbon Dioxide+Organic Solvent+ $\beta$ -Carotene, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52, p. 1437-1441, 2007.

BOURIKAS K, KORDULIS C, LYCOURGHOTIS A. The Role of the Liquid-Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 48, p. 363-444, 2006.

BOZBAG, S. E.; GÜMÜSOĞLU, T.; YILMAZTÜRK, S.; AYALA, C. J.; AINDOW, M.; DELİGÖZB, H.; ERKEY, C. Electrochemical performance of fuel cell catalysts prepared by supercritical deposition: Effect of different precursor conversion routes, *Journal of Supercritical Fluids*, 97, p. 154-164, 2015.

BOZBAG, S.E.; YASAR, N.S., ZHANG, L.C.; AINDOW, M.; ERKEY, C. Adsorption of Pt(cod)me<sub>2</sub> onto organic aerogels from supercritical solutions for the synthesis of supported platinum nanoparticles, *Journal of Supercritical Fluids*, 56, p. 105-113, 2011.

BOZBAG, S.E.; ZHANG, L.C.; AINDOW, M.; ERKEY, C. Carbon aerogel supported nickel nanoparticles and nanorods using supercritical deposition, *Journal of Supercritical Fluids*, 66, p. 265–273, 2012.

BYRAPPA, K.; OHARA, S.; ADSCHIRI, T. Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology – towards biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p. 299-327, 2008.

CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J.M.; ROMERO, A.A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis, *ChemSusChem*, 2, p. 18-45, 2009.

CANGUL, B.; ZHANG, L. C.; AINDOW, M.; ERKEY, C. Preparation of carbon black supported Pd, Pt and Pd–Pt nanoparticles using supercritical CO<sub>2</sub> deposition, *Journal of Supercritical Fluids*, 50, p. 82-90, 2009.

CANSELL, F.; AYMONIER, C. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids*, 47, p. 508-516, 2009.

CANSELL, F.; CHEVALIER, B.; DEMOURGUES, A.; ETOURNEAU, J.; EVEN, C.; PESSEY, V.; PETIT, S.; TRESSAUD, A.; WEILL, F. Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 9, p. 67-75, 1999.

CAO, J.; GUO, M.; WU, J.; XU, J.; WANG, W.; CHEN, Z. Carbon-supported Ag@Pt core-shell nanoparticles with enhanced electrochemical activity for methanol oxidation and oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 277, p. 155-160, 2015.

CAPE, S. P.; VILLA, J. A.; HUANG, E. T. S.; YANG, T. H.; CARPENTER, J. F.; SIEVERS, R. E. Preparation of Active Proteins, Vaccines and Pharmaceuticals as Fine Powders using Supercritical or Near-Critical Fluids, *Pharmaceutical Research*, 25, p. 1967-1990, 2008.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, G.J. Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, p. 1329-1336, 2003.

CARRETTIN, S.; MCMORN, P.; JOHNSTON, P.; GRIFFIN, K.; KIELY, C.J.; ATTARD, G.A.; HUTCHINGS, G.J. Oxidation of glycerol using supported gold catalysts, *Topics in Catalysis*, 27, p. 131-136, 2004.

CASTILLEJOS, E.; JAHJAH, M.; FAVIER, I.; OREJÓN, A.; PRADEL, C.; TEUMA, E.; BULTÓ, A. M. M.; SERP, P.; GÓMEZ, M. Synthesis of Platinum–Ruthenium Nanoparticles under Supercritical CO<sub>2</sub> and their Confinement in Carbon Nanotubes: Hydrogenation Applications, *ChemCatChem*, 4, p. 118-122, 2012.

CHATTOPADHYAY, P.; GUPTA, R.B. Supercritical CO<sub>2</sub>-Based Formation of Silica Nanoparticles Using Water-in-Oil, Microemulsions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, p. 465-472, 2003.

CHENG, L.; DAI, Q.; LI, H.; WANG, X. Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over Pd catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous media, *Catalysis Communications*, 57, p. 23-28, 2014.

CHOO, H. P.; LIEW, K. Y.; LIUB, H. Factors affecting the size of polymer stabilized Pd nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 12, p. 934-937, 2002.

CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN, C.; LIMMER, S.J.; SERAJI, S.; WU, Y.; FORBESS, M. J.; NGUYEN, C.; CAO, G.Z. Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 290, p. 153-162, 2001.

CIOLA, R. *Fundamentos de Catálise*, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CLIFFORD, A. A. "Fundamentals of Supercritical Fluids." Oxford Univ. Press, London, 1998.

COLE-HAMILTON, D.J. Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling, *Science*, 299, p. 1702-1706, 2003.

COOPER, A. I. Porous Materials and Supercritical Fluids, *Advanced Materials*, 15, p. 1049-1059, 2003.

CORAZZA, M. L.; CARDOZO FILHO, L. C.; ANTUNES, O. A. C.; DARIVA, C. Phase behavior of the reaction medium of limonene oxidation in supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, p. 3150-3155, 2003.

CRAMPON, C.; MOUAHID, A.; TOUDJI, S. A. A.; LÉPINE, O.; BADENS, E. Influence of pretreatment on supercritical CO<sub>2</sub> extraction from *Nannochloropsis oculata*, *Journal of Supercritical Fluids*, 79, p. 337-344, 2013.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemical Reviews*, 104, p. 3893-3946, 2004.

CYBULA, A.; PRIEBE, J. B.; POHL, M. M.; SOBCZAK, J. W.; SCHNEIDER, M.; JUREK, A. Z.; BRÜCKNER, A.; ZALESKA, A. The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of Au/Pd nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, p. 202-211, 2014.

DAHL, J. A.; MADDUX, B. L. S.; HUTCHINSON, J. E. Toward Greener Nanosynthesis, *Chemical Reviews*, 107, p. 2228-2269, 2007.

DAI, S.; JU, Y. H.; GAO, H. J.; LIN, J. S.; PENNYCOOK, S. J.; BARNES, C. E.; Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents, *Chemical Communication*, 243-244, 2000.

DALVI, S. V.; MUKHOPADHYAY, M. A novel process for precipitation of ultra-fine particles using sub-critical CO<sub>2</sub>, *Powder Technology*, 195, P. 190-195, 2009.

DAVIES, O.R.; LEWIS, A.L.; WHITAKER, M. J.; TAI, H.; SHAKESHEFF, K. M.; HOWDLE, S. M. Applications of supercritical CO<sub>2</sub> in the fabrication of polymer systems for drug delivery and tissue engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p. 373-387, 2008.

DIMITRATOS, N., SANCHEZ, J.A.L., ANTHONYKUTTY, J.M., BRETT, G., CARLEY, A.F., TIRUVALAM, R.C., HERZING, A.A., KIELY, C.J., KNIGHT, D. W., HUTCHINGS, G.J., Oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, p. 4952-4961, 2009.

DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol, *Applied Catalysis A: General*, 291, p. 210-214, 2005.

DOUKKALIA, M. E.; IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F.; DUHAMEL, L. J.; MAMEDE, A.S.; DUMEIGNIL, F.; ARIAS, P. L. Pt monometallic and bimetallic catalysts prepared by acid sol-gel method for liquid phase reforming of bioglycerol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368-369, p. 125-136, 2013.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v. 34, p. 1193-1199, 2011.

DU, J.; ZHAO, R.; JIAO, G. The short-channel function of hollow carbon nanoparticles as support in the dehydrogenation of cyclohexane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 5789-5795, 2013.

ECKERT, C. A.; KNUTSON, B. L.; DEBENEDETTI, P. G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing, *Nature*, 383, p. 313-318, 1996.

ENDERS, D.; VOITH, M.; LENZEN, A. The Dihydroxyacetone Unit—A Versatile C3 Building Block in Organic Synthesis, *Angewandte Chemmie*, 44, p. 1304-1325, 2005.

ERYÜREKA, M.; KARADAG, Y.; TASALTINC, N.; KILINC, N.; KIRAZ, A. Optical sensor for hydrogen gas based on a palladium-coated polymer microresonator, *Sensors and Actuators B*, 212, p. 78-83, 2015.

ESPÍ, R. M.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. norganic nanoparticles prepared in miniemulsion, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17, p. 212-224, 2012.

EVANGELISTI, C.; PANZIERA, N.; D'ALESSIO, A.; BERTINETTI, L.; BOTAVINA, M.; VITULLI, G. New monodispersed palladium nanoparticles stabilized by poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone): Preparation, structural study and catalytic properties, *Journal of Catalysis*, 272, p. 246-252, 2010.

FAHIM, T. K.; ZAIDUL, I. S. M.; ABU, B. M. R.; SALIM, U. M.; AWANG, M. B.; SAHENA, F.; JALAL, K. C. A.; SHARIF, K. M.; SOHRAB, M. H Particle formation and micronization using non-conventional techniques-review, *Chemical Engineering and Processing*, 86, p. 47-52, 2014.

FERNÁNDEZ, C. M.; FIORI, L.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á.; RODRÍGUEZ, J. F. Supercritical extraction and fractionation of *Jatropha curcas* L. oil for biodiesel production, *Journal of Supercritical Fluids*, 97, p. 100-106, 2015.

FIORI, L.; LAVELLI, V.; DUBA, K. S.; HARSHA, P. S. C. S.; MOHAMED, H. B.; GUELLA, G. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from seeds of six grape cultivars: modeling of mass transfer kinetics and evaluation of lipid profiles and tocol contents, *Journal of Supercritical Fluids*, 94, p. 71-80, 2014.

FRANCESCHI, E. Precipitação e Encapsulamento de  $\beta$ -caroteno em PHBV Empregando Tecnologia Supercrítica. Tese de Doutorado, PPGEAL/UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2009.

FRANCESCHI, E.; CESARO, A.M.; FERREIRA, S.R.S.; OLIVEIRA, J. V. Precipitation of  $\beta$ -carotene microparticles from SEDS technique using supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Food Engineering*, 95, p. 656-663, 2009.

FRANCESCHI, E.; KUNITA, M. H.; TRES, M. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; FERREIRA, S. R. S.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior and process parameters effects on the characteristics of precipitated theophylline using carbon dioxide as antisolvent, *Journal of Supercritical Fluids*, 44, p. 8-20, 2008.

FU, J.; WANG, M.; WANG, S.; WANG, X.; WANG, H.; HU, L.; XU, Q. Supercritical carbon dioxide-assisted preparation of palladium nanoparticles on cyclotriphosphazene-containing polymer nanospheres, *Applied Surface Science*, 257, p. 7129-7133, 2011.

GAO, W.; RIGOUT, M.; OWENS, H. Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum, *Applied Surface Science*, 380, p.12-15, 2016.

GENDRINEAU, T.; MARRE, S.; VAULTIER, M.; PUCHEAULT, M.; AYMONIER, C. Microfluidic Synthesis of Palladium Nanocrystals Assisted by Supercritical CO<sub>2</sub>: Tailored Surface Properties for Applications in Boron Chemistry, *Angewandte Chemie*, 124, p. 8653-8656, 2012.

GERTL, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH 2008.

GIL, S., MARCHENA, M., FERNÁNDEZ, C.M., SILVA, L.S., ROMERO, A., VALVERDE, J.L., Catalytic oxidation of crude glycerol using catalysts based on Au supported on carbonaceous materials, *Chemical Engineering Journal*, 178, p. 423-435, 2011.

GILLES, M.; BRUN, E.; ROSELLI, C. S. Gold nanoparticles functionalization notably decreases radiosensitization through hydroxyl radical production under ionizing radiation, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, p. 770-777, 2014.

GONZÁLEZ, C. A. G.; REY, M. C. C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties, *Journal of Supercritical Fluids*, 66, p. 297-306, 2012.

GRUNES, J.; J. ZHU, G.; SOMORJAI, A. Catalysis and Nanoscience, Chemical Communications, 18, p. 2257-2260, 2003.

GUO, S.; WANG, E. Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors, Nano Today, 6, p. 240-264, 2011.

GUO, X.; GAO, K.; GUTSCHE, A.; SEIPENBUSCH, M.; NIRSCHL, H. Combined small- and wide-angle X-ray scattering studies on oxide-supported Pt nanoparticles prepared by a CVS and CVD process, Powder Technology, 272, p. 23-33, 2015.

GUPTA, A.K.; SINGH, R.K.; CHANDRA, S. Studies on mesoporous silica ionogels prepared by sol-gel method at different gelation temperatures, RSC Advances, 3, p. 13869-13877, 2013.

HAKUTA, Y.; HAYASHI, H.; ARAI, K. Fine particle formation using supercritical fluids, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7, p. 341-351, 2003.

HAMASAKIA, A.; YASUTAKE, Y.; NORIOA, T.; ISHIDA, T.; AKITA, T.; OHASHIC, H.; YOKOYAMA, T.; HONMAD, T.; TOKUNAGA, M. Cooperative catalysis of palladium nanoparticles and cobalt oxide support for formylation of aryl iodides under syngas atmosphere, Applied Catalysis A: General, 469, p.146-152, 2014.

HAN, Y.; MA, Q.; LU, J.; XUE, Y.; XUE, C. Optimisation for subcritical fluid extraction of 17-methyltestosterone with 1,1,1,2-tetrafluoroethane for HPLC analysis, Food Chemistry, 135, p. 2988-2993, 2012.

HARUTA, M. Nanoparticles can open a new world of heterogeneous catalysis, Journal of Nanoparticle Research, 5, p. 3-4, 2003.

HASELL, T.; WOOD, C. D.; CLOWES, R.; JONES, J. T. A.; KHIMYAK, Y. Z.; ADAMS, D. J.; COOPER, A. I. Palladium Nanoparticle Incorporation in Conjugated Microporous Polymers by Supercritical Fluid Processing, Chemical Materials., 22, p. 557-564, 2010.

HIRAMATSU, M.; HORI, M. Preparation of Dispersed Platinum Nanoparticles on a Carbon Nanostructured Surface Using Supercritical Fluid Chemical Deposition, Materials, 3, p. 1559-1572, 2010.

HO, P.F.; CHI, K.M. Size-controlled synthesis of Pd nanoparticles from  $\beta$ -diketonato complexes of palladium, Nanotechnology, 15, p. 1059-1064, 2004.

HUNT, A. J.; BUDARIN, V. L.; COMERFORD, J. W.; PARKER, H. L.; LAZAROV, V. K.; BREEDEN, S. W.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H.; Deposition of palladium nanoparticles in SBA-15 templated silica using supercritical carbon dioxide, Materials Letters, 116, p. 408-411, 2014.

ISAIFAN, R. J.; BARANOVA, E. A. Effect of ionically conductive supports on the catalytic activity of platinum and ruthenium nanoparticles for ethylene complete oxidation, *Catalysis Today*, 241, p. 107-113, 2015.

IVANOVA, M.; KARETH, S.; SPIELBERG, E.T.; MUDRING, A.V.; PETERMANN, M. Silica ionogels synthesized with imidazolium based ionic liquids in presence of supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Supercritical Fluids*, 105, p. 60-65, 2015.

IWAI, Y.; IKEMOTO, S.; HARAMAKI, K.; HATTORI, R.; YONEZAWA, S. Influence of ligands of palladium complexes on palladium/Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells by supercritical CO<sub>2</sub> impregnation method, *Journal of Supercritical Fluids*, 94, p. 48-58, 2014.

JAIN, P. K.; SAYED, I. H.; SAYED, M. A. Au nanoparticles target cancer, *Nano Today*, 2, p. 18-29, 2007.

JESSOP, P.G. E LEITNER, W. *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1999.

JIANG, M.; DING, Y.; YAN, L.; SONG, X.; LIN, R.; Rh catalysts supported on knitting aryl network polymers for the hydroformylation of higher olefins, *Chinese Journal of Catalysis*, 35, p. 1456-1464, 2014.

JIANG, R.; ZHANG, Y.; SWIER, S.; WEI, X.; ERKEY, C.; KUNZ, H. R.; FENTON, J. M. Preparation via Supercritical Fluid Route of Pd-Impregnated Nafion Membranes which Exhibit Reduced Methanol Crossover for DMFC, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, p. A611-A615, 2005.

JIN, L.; OYA, T.; TAMEKUNI, S.; WATANABE, M.; KONDOH, E.; GELLOZ, B. Copper deposition in microporous silicon using supercritical fluid, *Thin Solid Films*, 567, p. 82-86, 2014.

JIN, R. The impacts of nanotechnology on catalysis by precious metal nanoparticles, *Nanotechnology Reviews*, 1, p. 31-56, 2012.

JONES, C.; ZWEBER, A.; DEYOUNG, J.; MCCLAIN, J.; CARBONELL, R.; DESIMONE, J. Applications of "Dry" Processing in the Microelectronics Industry Using Carbon Dioxide, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 29, p. 97-109, 2004.

JUNG, J. M.; YOON, E.; LIM, E.; CHOI, B. C.; KIM, S. Y.; LIM, K. T. The dry etching of TEOS oxide for poly-Si cantilevers in supercritical CO<sub>2</sub>, *Microelectronic Engineering*, 88, p. 3448-3451, 2011.

JUNG, J.; PERRUT, M. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, *Journal of Supercritical Fluids*, 20, p. 179-219, 2001.

KAMIUCHI, N.; HANEDA, M.; OZAWA, M. Propene oxidation over palladium catalysts supported on zirconium rich ceria–zirconia, *Catalysis Today*, 241, p. 100-106, 2015.

KARAKHANOV, E. A.; MAKSIMOVA, A. L.; ZAKHARIAN, E. M.; KARDASHEVA, Y. S.; SAVILOV, S. V.; TRUHMANOVA, N. I.; IVANOV, A. O.; VINOKUROV, V. A. Palladium nanoparticles encapsulated in a dendrimer networks as catalysts for the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397, p. 1-18, 2015.

KAROUT, A.; PIERRE, A. Silica gelation catalysis by ionic liquids, *Catalysis Communications*, 10, p. 359-361, 2009.

KAWAGUCHI, T.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y. Particle growth behavior of carbon-supported Pt, Ru, PtRu catalysts prepared by an impregnation reductive-pyrolysis method for direct methanol fuel cell anodes, *Journal of Catalysis*, 229, p. 176-184, 2005.

KELLY, M. J.; KIM, J.; ROBERTS, G. W.; LAMB, H. H. Characterization of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared Using [Pd(hfac)<sub>2</sub>] in Liquid CO<sub>2</sub>, *Topics in Catalysis*, 49, p. 178-186, 2008.

KIM, C. K.; LEE, G. J.; LEE, M. K.; RHEE, C. K. A novel method to prepare Cu@Ag core-shell nanoparticles for printed flexible electronics, *Powder Technology*, 263, p. 1-6, 2014.

KIM, J.; KELLY, M. J.; LAMB, H. H.; ROBERTS, G. W.; KISEROW, D. J. Characterization of Palladium (Pd) on Alumina Catalysts Prepared Using Liquid Carbon Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, p. 10446-10452, 2008.

KITTISAKMONTREE, P.; PONGTHAWORNSAKUN, B.; YOSHIDA, H.; FUJITA, S. I.; ARAI, M.; PANPRANOT, J. The liquid-phase hydrogenation of 1-heptyne over Pd–Au/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the combination of incipient wetness impregnation and deposition–precipitation, *Journal of Catalysis*, 297, p. 155-164, 2013.

KLINGSHIRN, M. A.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol–gel materials, *Journal of Materials Chemistry*, 15, p. 5174-5180, 2005.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. *Manual do biodiesel*. São Paulo, Edgard Blücher, 2006.

KOO, K. Y.; JUNG, U. H.; YOON, W. L. A highly dispersed Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared via deposition-precipitation method for preferential CO oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, p. 5696-5703, 2014.

KSIBI, H. The Solvent-Solute Interaction in Supercritical Solution at Equilibrium: Modeling and Related Industrial Applications, *Int.J. Thermodynamics*, 7, p.131-140, 2004.

KWAN, K. H.L.; YEUNG, K. W.K.; LIU, X.; WONG, K. K.Y.; SHUM, H. C.; LAM, Y. W.; CHENG, S. H.; CHEUNG, K. M.C.; TO, M. K.T. Silver nanoparticles alter proteoglycan expression in the promotion of tendon repair, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 10, p. 1375-1383, 2014.

LABIDI, S. Nanotecnologia [on line]. Disponível na internet via www url: <http://jornalpequeno.com.br/edicao/2010/8/22/nanotecnologia/>. Arquivo capturado em 25 julho de 2013.

LAMBLIN, M.; HARDY, L. N.; HIERSO, J. C.; FOUQUET, E.; FELPIN, F. X. Recyclable Heterogeneous Palladium Catalysts in Pure Water: Sustainable Developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji–Trost Reactions, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352, p. 33-79, 2010.

LANZA, M. Comportamento de Fases dos Óleos de Oliva, Soja e Mamona em n-Butano e Propano a Alta Pressão; Dissertação de Mestrado, PPGEA/URI, Erechim, RS, Brasil, 2004.

LARKECHE, O.; ZERMANEA, A.; MENIAI, A.H.; CRAMPON, C.; BADENS, E. Supercritical extraction of essential oil from *Juniperus communis* L. needles: Application of response surface methodology, *Journal of Supercritical Fluids*, 99, p. 8-14, 2015.

LE, X.; DONG, Z.; JIN, Z.; WANG, Q.; MA, J. Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by efficient and recyclable  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -Pd(II) catalyst, *Catalysis Communications*, 53, p. 47-52, 2014.

LEE, S. S.; PARK, H. I.; PARK, B. K.; BYEON, S. H. Influence of solvents on the formation of Pd and PdO nanoparticles in SBA-15, *Materials Science and Engineering B*, 135, p. 20-24, 2006.

LENGSFELD, C.S.; DELPLANQUE, J.P.; BAROCAS, V.H.; RANDOLPH, T.W., Mechanism governing microparticle morphology during precipitation by a compressed antisolvent: atomization vs nucleation and growth. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, p. 2725-2735, 2000.

LI, K. T.; HSU, M. H.; WANG, I. Palladium core–porous silica shell-nanoparticles for catalyzing the hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde, *Catalysis Communications*, 9, p. 2257-2260, 2008.

LIANG, D., GAO, J., WANG, J., CHEN, P., HOU, Z., ZHENG, X., Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts, *Catalysis Communications*, 10, p. 1586-1590, 2009.

LIAO, W.; PAN, H. B.; LIU, H. W.; CHEN, H. J.; WAI, C. M. Kinetic Study of Hydrodechlorination of Chlorobiphenyl with Polymer-Stabilized Palladium Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Physical Chemistry A*, 113, p. 9772-9778, 2009.

LIAO, W.; WU, B. Z.; NIAN, H.; CHEN, H. Y.; YU, J. J.; CHIU, K. Fabrication of a form- and size-variable microcellular-polymer-stabilized metal nanocomposite using supercritical foaming and impregnation for catalytic hydrogenation, *Nanoscale Research Letters*, 283, p. 1-7, 2012.

LIDE, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics (72nd Ed ed.)*, CRC Press Inc., Boca Raton, Boston, 1992.

LIN, B.; WANG, R.; YU, X.; LIN, J.; XIE, F.; WEI, K. Physicochemical Characterization and H<sub>2</sub>-TPD Study of Alumina Supported Ruthenium Catalysts, *Catalysis Letters*, 124, p. 178-184, 2008.

LITSCHAUER, M.; NEOUZE, M. A.; HAIMER, E.; HENNIGES, U.; POTTHAST, A.; ROSENAU, T.; LIEBNER, F. Silica modified cellulosic aerogels, *Cellulose*, 18, p. 143-149, 2011.

LIU, J.; CHANG, M. J.; GAO, B.; XU, Z. G.; ZHANG, H. L. Sonication-assisted synthesis of multi-functional gold nanorod/silica core-shell nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 551, p. 405-409, 2013.

LIU, L.; LI, Z.; LIU, Z. W.; LIU, Z. T. Solubilities of L-Proline in Subcritical HFC-134a and Supercritical CO<sub>2</sub> Fluids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, p. 2780-2784, 2009.

LIU, X.; LIU, W.; LI, J.; ZHANG, Y.; LANG, L.; MA, L.; ZHANG, B. Reactive Deposition of Palladium Nanoparticles onto Zeolite Membranes in Supercritical CO<sub>2</sub>, *Industrial & Engineering Chemistry. Research*, 49, p. 8826-8831, 2010.

LIU, X.; TARN, J.; HUANGA, F.; FAN, J. Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides, *Particuology*, 19, p. 1-13, 2015.

LU, D.; ZHANG, Y.; LIN, S.; WANG, L.; WANG, C. Synthesis of PtAu bimetallic nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid nanomaterials for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor, *Talanta*, 112, p. 111-116, 2013.

LUCAS, M. A. *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas envolvendo Petróleo e CO<sub>2</sub>*; Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2013.

LUQUE, R.; BUDARIN, V.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, p. 157-162, 2008.

MA, Y.; HUANG, Y.; CHENG, Y.; WANG, L.; LI, X. Biosynthesized ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for hydrogenation of benzene to cyclohexane: An eco-friendly and economical bioreduction method, *Applied Catalysis A: General*, 484, p. 154-160, 2014.

MA, Z.; WANG, J.; LI, J.; WANG, N.; AN, C.; SUN, L. Propane dehydrogenation over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>supported Pt nanoparticles: Effect of cerium addition, *Fuel Processing Technology*, 128, p. 283-288, 2014.

MACHADO, C. R. A.; SAGGIORO, E M.; SILVA, Y. G. L.; PEREIRA, L. P. S.; CAMPOS, J. C. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas, *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 10, p. 915-927, 2015.

MACHADO, F. R. S.; REIS, D. F.; BOSCHETTO, D. L.; BURKERT, J. F.M.; FERREIRA, S. R.S.; OLIVEIRA, J. V.; BURKERT, C. A. V. Encapsulation of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* in PHBV by means of SEDS technique using supercritical CO<sub>2</sub>, *Industrial Crops and Products*, 54, p. 17-21, 2014.

MAHATA, N.; VISHWANATHAN, V. Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation Characteristics of Supported Palladium Catalysts, *Journal of Catalysis*, 196, p. 262-270, 2000.

MAJOUCAA, A.; PAPKOV, M. S.; KUZNETSOV, A.; LEBEDEV, D.; EFREMOVA, M.; BELOGLAZKINA, E.; RUDAKOVSKAYA, P.; VESELOV, M.; ZYK, N.; GOLOVINA, Y.; KLYACHKO, N.; KABANOV, A.; Enzyme-functionalized gold-coated magnetite nanoparticles as novel hybrid nanomaterials: Synthesis, purification and control of enzyme function by low-frequency magnetic field, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 125, p. 104-109, 2015.

MARIN, R. P.; KONDRAT, S. A.; PINNELL, R. K.; DAVIES, T. E.; GOLUNSKI, S.; BARTLEY, J. K.; HUTCHINGS, G. J.; TAYLOR, S. H. Green preparation of transition metal oxide catalysts using supercritical CO<sub>2</sub> anti-solvent precipitation for the total oxidation of propane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, p. 671-679, 2013.

MARRE, S.; ROIG, Y.; AYMONIER, C. Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science, *Journal of Supercritical Fluids*, 66, p. 251-264, 2012.

MARTÍN, A.; COCERO, M. J. Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p. 339-350, 2008.

MARTÍN, A.; COCERO, M.J. Numerical modeling of jet hydrodynamics, mass transfer, and crystallization kinetics in the supercritical antisolvent (SAS) process, *Journal of Supercritical Fluids*, 32, p. 203-219, 2004.

MARTINEZ, N.; HISADA, K.; TABATA, I.; HIROGAKI, K.; YONEZAWA, S.; HORI, T. The effectiveness of thermal treatment for development of conductive metalized aramid fiber using supercritical fluid carbon dioxide—Fiber–metal adhesive strength improvement, *Journal of Supercritical Fluids*, 56, p. 322-329, 2011.

MASIKA, E.; BOURNE, R.; CHAMBERLAIN, T. W.; MOKAYA, R. Supercritical CO<sub>2</sub> mediated incorporation of Pd onto templated carbons: A route to optimising the Pd particle size and hydrogen uptake density, *ACS Applied Material & Interfaces*, 5, p. 5639-5647, 2013.

MATEJOVÁ, L.; CAJTHAML, T.; MATEJ, Z.; BENADA, O.; KLUSON, P.; SOLCOVÁ, O. Super/subcritical fluid extractions for preparation of the crystalline titânia, *Journal of Supercritical Fluids*, 52, p. 215-221, 2010.

MATEOS, C.; RINCÓN, J. A.; HIDALGO, B. M.; VILLANUEVA, J. Green and scalable procedure for extremely fast ligandless Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in aqueous IPA using solid-supported Pd in continuous flow, *Tetrahedron Letters*, 55, p. 3701-3705, 2014.

MCHUGH, M.A.; KRUKONIS, V.J.; *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworths, Boston, 1994.

MIRKIN, C.A. The Beginning of a Small Revolution, *Small*, 1, p. 14-16, 2005.

MISHIMA, K. Biodegradable particle formation for drug and gene delivery using supercritical fluid and dense gas, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p. 411-432, 2008.

MONTES, A.; GORDILLO, M.D.; PEREYRA, C.; FOX, N. L. R.; OSSA, E.J. M. L. Silica microparticles precipitation by two processes using supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids*, 75, p. 88-93, 2013.

MORERE, J.; TENORIO, M.J.; TORRALVO, M.J.; PANDO, C.; RENUNCIO, J.A.R.; CABANAS, A. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 56, p. 213-222, 2011.

MORIBE, K.; TOZUKA, Y.; YAMAMOTO, K. Supercritical carbon dioxide processing of active pharmaceutical ingredients for polymorphic control and for complex formation, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, p. 328-338, 2008.

MÜLLER, S.; TÜRK, M. Production of supported gold and gold–silver nanoparticles by supercritical fluid reactive deposition: Effect of substrate properties, *Journal of Supercritical Fluids*, 96, p. 287-297, 2015.

MUNSHI, P.; BHADURI, S. Supercritical, CO<sub>2</sub>: a twenty-first century solvent for the chemical industry, *Current Science*, 97, p. 63-72, 2009.

NDIAYE, P. M.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior of isotactic polypropylene/C4-solvents at high pressure. Experimental data and soft modeling, *Journal of Supercritical Fluids*, 21, p. 93-10, 2001.

NIST, National Institute of Standards and Technology, disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>, consultado em 19/04/2013.

NIU, A. HAN, Y. WU, J. YU, N. XU, Q. Synthesis of One-Dimensional Carbon Nanomaterials Wrapped by Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Behavior, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, p. 12728-12735, 2010.

NUNES, C.A; GUERREIRO, M.C. Obtenção de glicerato, gliceraldeído e glicolato a partir de glicerol utilizando nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado como catalisador. *Int C07C 27/16*. Den.PI 10026916. 13 abr. 2010, 15 mai. 2012. *Revista da Propriedade Industrial*, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C.; PINTO, J. C. High-Pressure Phase Equilibria for Polypropylene Hydrocarbon Systems, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, p. 4627-4633, 2000.

PALAKODATY, S.; YORK, P.; PRITCHARD, J. Supercritical fluid processing of materials from aqueous solutions: the application of SEDS to lactose as a model substance, *Pharmaceutical Research*, 15, p. 1835-1843, 1998.

PANPRANOT, J.; TANGJITWATTAKORN, O.; PRASERTHDAM, P.; GOODWIN, J. G. Effects of Pd precursors on the catalytic activity and deactivation of silica-supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, 292, P. 322-327, 2005.

PARK, J. N.; MCFARLAND, E. W. A highly dispersed Pd–Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, 266, p. 92-97, 2009.

PARK, S.; BAECK, S. H.; KIM, T. J.; CHUNG, Y. M.; OH, S. H.; SONG, I. K. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalyst supported on SO<sub>3</sub>H-functionalized mesoporous silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 319, p. 98-107, 2010.

PINILLA, J. L.; GARCÍA, A. B.; PHILIPPOT, K.; LARA, P.; SUÁREZ, E. J. G.; MILLAN, M. Carbon-supported Pd nanoparticles as catalysts for anthracene hydrogenation, *Fuel*, 116, p. 729-735, 2014.

PINTO, L. F. Medidas Experimentais de Equilíbrio de Fases dos Sistemas Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO<sub>2</sub> Supercrítico; Dissertação de Mestrado, PPGEQ/UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2011.

POMOGAILO, A.D.; KESTELMAN, V.N. *Metallopolymer Nanocomposites*, Editora Springer, 2005.

PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity, *Journal of Catalysis*, 224, p. 397-403, 2004.

PORTA, F.; PRATI, L.; ROSSI, M.; SCARI, G. New Au(0) Sols as Precursors for Heterogeneous Liquid-Phase Oxidation Catalysts, *Journal of Catalysis*, 211, p. 464-469, 2002.

PORTA, G. D.; REVERCHON, E. Nanostructured Microspheres Produced by Supercritical Fluid Extraction of Emulsions, *Biotechnology and Bioengineering*, 100, p. 1020-1033, 2008.

PRATI, L.; ROSSI, M. Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols, *Journal of Catalysis*, 176, p. 552-560, 1998.

RANTAKYLÄ, M.; JÄNTTI, M.; AALTONEN, O.; HURME, M. The effect of initial drop size on particle size in the supercritical antisolvent precipitation (SAS) technique, *Journal of Supercritical Fluids*, 24, p. 251-263, 2002.

REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm, *The Journal of Physical Chemistry*, 63, p. 1024–1024, 1959.

REN, F.; ZHAI, C.; ZHU, M.; WANG, C.; WANG, H.; BIN, D.; GUO, J.; YANG, P.; DU, Y. Facile synthesis of PtAu nanoparticles supported on polydopamine reduced and modified graphene oxide as a highly active catalyst for methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 153, p. 175-183, 2015.

REVERCHON, E.; ADAMI, R. Nanomaterials and supercritical fluids, *Journal of Supercritical Fluids*, 37, p.1-22, 2006.

REVERCHON, E.; ADAMI, R.; CARDEA, S.; PORTA, G. D. Supercritical fluids processing of polymers for pharmaceutical and medical applications, *Journal of Supercritical Fluids*, 47, p. 484-492, 2009.

REVERCHON, E.; PORTA, G. D.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P. Supercritical antisolvent precipitation of nanoparticles of a zinc oxide precursor, *Powder Technology*, 102, p. 127-134, 1999.

REVERCHON, E.; PORTA, G. D.; TORINO, E. Production of metal oxide nanoparticles by supercritical emulsion reaction, *Journal of Supercritical Fluids*, 53, 95-101, 2010.

REZAYAT, M.; BLUNDELL, R. K.; CAMP, J. E.; WALSH, D. A.; THIELEMANS, W. Green One-Step Synthesis of Catalytically Active Palladium Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2, p. 1241-1250, 2014.

RÍO, E. D.; GAONA, D.; GARRIDO, J. C. H.; CALVINO, J. J.; BASALLOTE, M. G.; TRUJILLO, M. J. F.; OMIL, J. A. P.; GATICA, J. M. Speciation-controlled incipient wetness impregnation: A rational synthetic approach to prepare sub-nanosized and highly active ceria-zirconia supported gold catalysts, *Journal of Catalysis*, 318, p. 119-127, 2014.

RODRIGUES, E.G., PEREIRA, M.F.R., ÓRFÃO, J.J.M., Glycerol oxidation with gold supported on carbon xerogels: Tuning selectivities by varying mesopore sizes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, p. 1-6, 2012.

ROMANG, A. H.; WATKINS, J. J. Supercritical Fluids for the Fabrication of Semiconductor Devices: Emerging or Missed Opportunities?, *Chemical Reviews*, 110, p. 459-478, 2010.

RUEDA, M.; MORAL, L. M. S.; MÁRQUEZ, A. N.; LONGONE, P.; MATTEA, F.; MARTÍN, Á. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques, *Journal of Supercritical Fluids*, 92, p. 299-310, 2014.

SALERNO, M.; LANDONI, P.; VERGANTI, R. Designing foresight studies for Nanoscience and Nanotechnology (NST) future developments, *Technological Forecasting & Social Change*, 75, p. 1202-1223, 2008.

SANLI, D.; BOZBAG, S. E.; ERKEY, C. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part I. Physical transformations, *Journal of Materials Science*, 47, p. 2995-3025, 2012.

SANTIBÁÑEZ, C.; VARNERO, M. T.; BUSTAMANTE, M. Residual glycerol from biodiesel manufacturing, waste or potential source of bioenergy: a review, *Chilean Journal of Agricultural Research*, 71, p. 469-475, 2011.

SARVARI, M. H.; RAZMI, Z.; DOROODMAND, M. M. Palladium supported on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and application as heterogeneous catalyst for

Mizoroki–Heck and Sonogashira reactions under ligand-free and air atmosphere conditions, *Applied Catalysis A: General*, 475, p.477-486, 2014.

SATTERFIELD, N. C. *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Mc Graw Hill Book Company, 1980.

SCHMID, G. *Nanoparticles: From theory to application*, Weinheim, p. 185-230, 2004.

SHEN, J.; YANG, L.; HU, K.; LUO, W.; CHENG, G. Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, p. 1062-1070, 2015.

SILVA, E. P.; GUILHERME, M. R.; NETO, E. T. T.; RUBIRA, A. F., KUNITA, M. H.; FILHO, L. C.; ALONSO, C. G.  $scCO_2$ -based synthesis of semi-crystalline  $TiO_2$  nanoparticles: A rapid and direct strategy, *Materials Letters*, 136, p. 133-137, 2014.

SILVA, F. P.; ROSSI, L. M. Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds, *Tetrahedron*, 70, p. 3314-3318, 2014.

SILVA, R.; KUNITA, M. H.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E.; MUNIZ, E. C.; CARVALHO, G. M.; RUBIRA, A. F. Synthesis of Ag-PVA and Ag-PVA/PET-s20 Composites by Supercritical  $CO_2$  Method and Study of Silver Nanoparticle Growth, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 6, p. 1224-1229, 2008.

SINGH, B.; BHARDWAJ, N.; JAIN, V. K.; BHATIA, V. Palladium nanoparticles decorated electrostatically functionalized MWCNTs as a non enzymatic glucose sensor, *Sensors and Actuators A*, 220, p. 126-133, 2014.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed., LTC, 2000.

SOBCZAK, I.; JAGODZINSKA, K.; ZIOLEK, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides-Acomparative study with other metal oxides and carbon based catalysts, *Catalysis Today*, 158, p. 121-129, 2010.

STAKHEEV, A. YU.; BATKIN, A. M.; TELEGUINA, N. S.; BRAGINA, G. O.; ZAIKOVSKY, V. I.; PROSVIRIN, I. P.; KHUDOROZHKOVA, A. K.; BUKHTIYAROV, V. I. Particle Size Effect on  $CH_4$  Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts, *Topics in Catalysis*, 56, p. 306-310, 2013.

STEVENSON, S.A.; DUMESIC, J. A.; BAKER, R. T.; UCKENSTEIN, E. *Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion*, Catalysis Series, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.

SUBHAN, M. A.; AHMED, T.; AWAL, M. R.; KIM, B. M. Structure and photoluminescence studies of CeO<sub>2</sub>-CuAlO<sub>2</sub> mixed metal oxide fabricated by co-precipitation method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, p. 466-471, 2015.

TAN, C. S.; LEE, P. L. Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption of Activated Carbon Loaded with 2,2,3,3-Tetrafluoro-1-Propanol in a Rotating Packed Bed, *Environmental Science & Technology*, 42, p. 2150-2154, 2008.

TANG, Z. R.; EDWARDS, J. K.; BARTLEY, J. K.; TAYLOR, S. H.; CARLEY, A. F.; HERZING, A. A.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Nanocrystalline cerium oxide produced by supercritical antisolvent precipitation as a support for high-activity gold catalysts, *Journal of Catalysis*, 249, p. 208-219, 2007.

TANSIL, N. C.; GAO, Z. Nanoparticles in biomolecular detection, *Nano Today*, 1, p. 28-37, 2006.

TAVASOLI, A.; TAGHAVI, S. Performance enhancement of bimetallic Co-Ru/CNTs nano catalysts using microemulsion technique, *Journal of Energy Chemistry*, 22, p. 747-754, 2013.

TELLO, J.; VIGUERA, M.; CALVO, L. Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 59, p. 53-60, 2011.

TENORIO, M. J.; CABANAS, A.; PANDO, C.; RENUNCIO, J. A. R. Solubility of Pd(hfac)<sub>2</sub> and Ni(hfac)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O in supercritical carbon dioxide pure and modified with ethanol, *Journal of Supercritical Fluids*, 70, p. 106-111, 2012b.

TENORIO, M. J.; PANDO, C.; RENUNCIO, J. A. R.; STEVENS, J.G.; BOURNE, R.A.; POLIAKOFF, M.; CABANAS, A.; Adsorption of Pd(hfac)<sub>2</sub> on mesoporous silica SBA-15 using supercritical CO<sub>2</sub> and its role in the performance of Pd-SiO<sub>2</sub> catalyst, *Journal of Supercritical Fluids*, 69, p. 21-28, 2012a.

TEOH, W. H.; MAMMUCARI R.; FOSTER, N. R. Solubility of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide: A review, *Journal of Organometallic Chemistry*, 724, p. 102-116, 2013.

TOMA, H. E.O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século, Ed. Oficina de Textos: São Paulo, 2004.

TSUJI, A.; RAO, K.T.V.; NISHIMURA, S.; TAKAGAKI, A.; EBITANI, K. Selective Oxidation of Glycerol by Using a Hydrotalcite-Supported Platinum Catalyst under Atmospheric Oxygen Pressure in Water, *ChemSusChem*, 4, p. 542-548, 2011.

URBÁNA, B.; PAPP, M.; SRANKÓ, D.; FÖLDES, R. S. Phosphine-free atmospheric carbonylation of aryl iodides with aniline derivatives in the presence of a reusable silica-supported palladium catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 397, p. 150-157, 2015.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C.B. "Modern Methods for Trace Element Determination", Wiley, Chichester, 1993.

VARGAFTIK, N. B. Table on the thermophysical properties of and gases, Hemisphere Publishing Corporation, London, 1975.

VOLOVYCH, I.; KASAKA, Y.; SCHWARZE, M.; NAIROUKH, Z.; BLUM, J.; FANUN, M.; AVNIR, D.; SCHOMÄCKER, R. Investigation of sol-gel supported palladium catalysts for Heck coupling reactions in o/w-microemulsions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, p. 210-221, 2014.

WANG, C. H.; LEE, S. W.; TSENG, C. J.; WU, J. W.; HUNG, I. M.; TSENG, C. M.; CHANG, J. K. Nanocrystalline Pd/carbon nanotube composites synthesized using supercritical fluid for superior glucose sensing performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, p. S496-S500, 2014.

WANG, F. F.; SHAO, S.; LIU, C. L.; XU, C. L.; YANG, R. Z.; DONG, W. S. Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 264, p. 336-343, 2015.

WANG, H.; JIANG, H.; KUANG, L.; ZHANG, M. Synthesis of highly dispersed MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> nanospheres by surfactant-assisted supercritical anti-solvent (SAS) technique: The important role of the surfactant, *Journal of Supercritical Fluids*, 92, 84-92, 2014.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T., Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.

WATANABE, M.; AKIMOTO, T.; KONDOH, E. Effects of surface modification of carbon nanotube on platinum nanoparticle deposition using supercritical carbon dioxide fluid, *Physica Status Solidi (A)*, p. 1-7, 2012.

WATT, J.; CHEONG, S.; TILLEY, R. D. How to control the shape of metal nanostructures in organic solution phase synthesis for plasmonics and catalysis, *Nano Today*, 8, p. 198-215, 2013.

WEI, H.; LI, J.; YU, J.; ZHENG, J.; SU, H.; WANG, X. Gold nanoparticles supported on metal oxides as catalysts for the direct oxidative esterification of alcohols under mild conditions, *Inorganica Chimica Acta*, 427, p. 33-40, 2015.

WENLI, Y.; FEI, X.; HEYANG, J.; CHANGCHUN, L.; YAPING, Z.; SIYUAN, J.; LIN, H. Production of Submicroparticles of  $\beta$ -Sitosterol Using an Aerosol Solvent Extraction System, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, p. 956-960, 2008.

WHITE, R. J.; LUQUE, R.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications, *Chemical Society Reviews*, 38, p. 481-494, 2009.

WINOTO, W.; RADOSZ, M.; HONG, K.; MAYS, J. W. Amorphous polystyrene-block-polybutadiene and crystallizable polystyrene-block-(hydrogenated polybutadiene) solutions in compressible near critical propane and propylene – Hydrogenation effects, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, p. 1393-1399, 2009.

WOLFF, S.; CRONE, M.; MULLER, T.; ENDERS, M.; BRÄSE, S.; TÜRK, M. Preparation of supported Pt nanoparticles by supercritical fluid reactive deposition: Influence of precursor, substrate and pressure on product properties, *Journal of Supercritical Fluids*, 95, p. 588-596, 2014.

WONG, B.; YODA, S.; HOWDLE, S. M. The preparation of gold nanoparticle composites using supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 42, p. 282-287, 2007.

WU, C. H.; WANG, C. H.; LEE, M. T.; CHANG, J. K. Unique Pd/graphene nanocomposites constructed using supercritical fluid for superior electrochemical sensing performance, *Journal of Materials Chemistry*, 22, p. 21466-21471, 2012.

WU, L.; LI, F.; XU, Y.; ZHANG, J. W.; ZHANG, D.; LI, G.; LI, H. Plasmon-induced photoelectrocatalytic activity of Au nanoparticles enhanced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes for environmental remediation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, p. 217-224, 2015.

XING, H.; SU, B.; REN, Q.; YANG, Y. Adsorption equilibria of artemisinin from supercritical carbon dioxide on silica gel, *Journal of Supercritical Fluids*, 49, p. 189-195, 2009.

XU, Q. Q.; MA, Y. L.; XU, G.; YIN, J. Z.; WANG, A. Q.; GAO, J. J. Comprehensive study of the role of ethylene glycol when preparing Ag@SBA-15 in supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Supercritical Fluids*, 92, p. 100-106, 2014.

XU, Q. Q.; ZHANG, C. J.; ZHANG, X. Z.; YIN, J. Z.; LIU, Y. Controlled synthesis of Ag nanowires and nanoparticles in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and co-solvent, *Journal of Supercritical Fluids*, 62, p. 184-189, 2012.

YANG, Y. Y.; CHIA, H. H.; CHUNG, T. S. Effect of preparation temperature on the characteristics and release profiles of PLGA microspheres containing protein fabricated by

double-emulsion solvent extraction/evaporation method, *Journal of Controlled Release*, 69, p. 81-96, 2000.

YEO, S. D.; KIRAN, E. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review, *Journal of Supercritical Fluids*, 34, p. 287-308, 2005.

YODA, S.; MIZUNO, Y.; FURUYA, T.; TAKEBAYASHI, Y.; OTAKE, K.; TSUJI, T.; HIAKI, T. Solubility measurements of noble metal acetylacetonates in supercritical carbon dioxide by high performance liquid chromatography (HPLC), *Journal of Supercritical Fluids*, 44, p. 139-147, 2008.

YU, K.M.K.; YEUNG, C.M.Y.; THOMPSETT, D.; TSANG, S.C. Aerogel-coated metal nanoparticle colloids as novel entities for the synthesis of defined supported metal catalysts, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, p. 4515-4526, 2003.

ZANIN, C.I. Hidrogenólise do glicérol a dióis catalisada por metais de transição suportados em argilas pilarizadas. Dissertação de Mestrado, em Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2010.

ZENG, M.; YUAN, X.; YANG, Z.; QI, C. Novel macroporous palladium cation crosslinked chitosan membranes for heterogeneous catalysis application, *International Journal of Biological Macromolecules*, 68, p. 189-197, 2014.

ZHANG, L. J.; CAO, L. Q.; WANG, X. H.; WANG, J. D. Preparation of the thermosensitive metal ion imprinted polymer in supercritical carbon dioxide: application in the selective recognition of copper (II), *Polymer Advanced Technology*, 23, p. 1174-1180, 2012.

ZHANG, Y. Z.; LIAO, X. M.; YIN, G. F.; YUAN, P.; HUANG, Z. B.; GU, J. W.; YAO, Y. D.; CHEN, X. C. Preparation of water soluble drugs-loaded microparticles using modified solution enhanced dispersion by supercritical CO<sub>2</sub>, *Powder Technology*, 221, p. 343-350, 2012.

ZHANG, Y.; ERKEY, C. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review, *Journal of Supercritical Fluids*, 38, p. 252-267, 2006.

ZHANG, Y.; JIANG, H.; WANG, Y.; ZHANG, M. Synthesis of Highly Dispersed Ruthenium Nanoparticles Supported on Activated Carbon via Supercritical Fluid Deposition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, p. 6380-6387, 2014.

ZHAO, J.; XUE, H.; ZHANG, L.; YU, J.; HU, H. Decoration of ultrafine platinum-ruthenium particles on functionalized graphene sheets in supercritical fluid and their electrocatalytic property, *Journal of Nanoparticle Research*, 14, p. 1-11, 2012.

ZHAO, S.; XU, H.; WANG, L.; ZHU, P.; JR, W. M. R.; SUGGS, J. W. Synthesis of novel chitiline–silica aerogels with spontaneous Au and Ag nanoparticles formation in aerogels matrix, *Microporous and Mesoporous Materials*, 171, p. 147-155, 2013.

ZHONGA, L.; CHOKKALINGAM, A.; CHA, W. S.; LAKHI, K. S.; SU, X.; LAWRENCE, G.; VINU, A. Pd nanoparticles embedded in mesoporous carbon: A highly efficient catalyst for Suzuki-Miyaura reaction, *Catalysis Today*, 243, p. 195-198, 2015.

ZHOU, B.; HAN, S.; RAJA, R.; SOMORJAI, G. A. *Nanotechnology in Catalysis*. vol. 3, 2007.

ZHOU, C.H.C.; BELTRAMINI, J.N.; FAN, Y.X.; LU, G.Q.M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chemistry Society Reviews*, 37, p. 527-549, 2008.

ZHOU, L.; QI, X.; JIANG, X.; ZHOU, Y.; FU, H.; CHEN, H. Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports, *Journal of Colloid Interface Science*, 392, p.201205, 2013.

ZHU, W.; ZENG, C.; ZHENG, J. P.; LIANG, R.; ZHANG, C.; WANG, B. Preparation of Buckypaper Supported Pt Catalyst for PEMFC Using a Supercritical Fluid Method, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14, p. B81-B83, 2011.

ZIEGLER, K. J.; DOTY, R. C.; JOHNSTON, K. P. AND KORGEL, B. A. Synthesis of Organic Monolayer-Stabilized Copper Nanocrystals in Supercritical Water, *Journal of American Chemical Society*, 123, p. 7797-7803, 2001.

ZONG, Y.; LI, S.; NIU, F.; YAO, Q. Direct synthesis of supported palladium catalysts for methane combustion by stagnation swirl flame, *Proceedings of the Combustion Institute*, 35, p. 2249-2257, 2015.