



UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPORTADAS
EM SÍLICA VIA FLUIDO SUPERCRÍTICO UTILIZANDO
LÍQUIDO IÔNICO**

Autor: Leonardo Sant'Anna Santos

Orientadores: Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Prof^a. Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL.

ABRIL 2018

SÍNTESE DE NANOPARTÍULAS METÁLICAS SUPORTADAS EM SÍLICA VIA FLUIDO SUPERCRÍTICO UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO

Leonardo Sant'Anna Santos

TESE 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.

Claudio Dariva. D. Sc.

Renan Tavares Figueiredo, D. Sc.

Eliana Midori Sussuchi, D. Sc.

Juliana Faccin de Conto, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL 2018

S237s Santos, Leonardo Sant'Anna
Síntese de nanopartículas metálicas suportadas em sílica via fluido supercrítico utilizando líquido iônico / Leonardo Sant'Anna Santos; orientação [de] Prof. D. Sc. Elton Franceschi; – Aracaju: UNIT, 2018.

99 f. il.: 30cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018
Inclui bibliografia.

1. Catalisadores. 2. Líquido Iônico. 3. Sílica. 4. Fluido Supercrítico. 5. Nanopartículas. I. Santos, Leonardo Sant'Anna. II. Franceschi, Elton. III. Dariva, Silvia Maria Egues (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 666.363-022.532

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

Príncipe Guardiã e Guerreiro defendei-me e protegei-me com Vossa Espada. Não permita que nenhum mal me atinja. Protegei-me contra assaltos, roubos, acidentes e contra quaisquer atos de violência. Livrai-me de pessoas negativas e espalhai vosso manto e vosso escudo de proteção em meu lar, amigos e familiares. Guardai meu trabalho, meus negócios e meus bens. Trazei a paz e a harmonia, São Miguel Arcanjo, defendei-nos neste combate, cobri-nos com o vosso escudo contra os embustes e ciladas do demônio. Instante e humildemente vos pedimos, que Deus sobre ele impere e vós, Príncipe da milícia celeste, com esse poder divino, precipitai no inferno a Satanás e aos outros espíritos malignos que vagueiam pelo mundo para perdição das almas. Amém

Oração São Miguel Arcanjo

Agradecimentos

Antes de tudo eu quero agradecer muito a Deus e a Nossa Senhora das Graças por ter me dado a oportunidade de viver e enfrentar as batalhas do dia-a-dia.

Meu agradecimento especial aos meus pais, Eliete e José, e ao meu irmão Leandro por toda força, amor, apoio, motivação, amizade e paciência nesses quatro anos de uma realização profissional minha. Sem vocês eu não conseguiria seguir em frente. Quero agradecer aos meus avós, Valda, Maria e José Bazilio (in memoriam) por acreditarem no meu sonho.

Aos meus amigos, professores e orientadores Elton Franceschi e Silvia Egues por todo apoio, inspiração, conhecimento, amizade e paciência que proporcionaram na elaboração desse trabalho. Foram seis anos de muito trabalho, dedicação e aprendizado. Meu muito obrigado! Que Deus sempre abençoe a vida de vocês.

Quero agradecer também aos meus orientadores na Espanha, Ángel Martin e Maria Cocero por todo suporte e orientação durante a minha estadia na Universidade de Valladolid, foi uma experiência muito produtiva e cheia de conhecimento. Agradeço do mesmo modo a minha amiga 1/3 brasileira, 1/3 italiana e 1/3 espanhola Rafaella Buratto, a quem tenho muito afeto, por todo suporte e amizade. Meu doutorado sanduiche em Valladolid foi incrível ao seu lado.

Aos meus colegas do laboratório Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial a Fabiane, Manuela, Klebson, Elayne e Andriele por fazerem parte da minha família ao longo do curso. A todos, que colaboraram direta ou indiretamente para realização do meu sonho, o meu muito obrigado por tudo!

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 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPOSTADAS EM SÍLICA VIA FLUIDO SUPERCRÍTICO UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO

Leonardo Sant'Anna Santos

Devido a constantes buscas em obter nanopartículas metálicas e partículas de sílica, diversas técnicas vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas na investigação de obter nanomateriais mais seletivos e ativos. Ainda é um desafio para os pesquisadores produzirem materiais com alta atividade catalítica em condições que reduza o tempo de síntese. Neste cenário, este trabalho tem como objetivo principal sintetizar nanopartículas metálicas suportadas em sílica empregando fluido supercrítico e líquido iônico prótico como adjuvante para reduzir etapas de síntese dos nanomateriais e aumentar área superficial da sílica. Foi desenvolvida uma metodologia para a síntese da sílica e das nanopartículas metálicas, os experimentos foram realizados utilizando a técnica de ASS (antisolvente supercrítico) em escala de bancada e escala piloto. Os dados experimentais em escala de bancada foram obtidos na faixa de pressão de 80 a 150 bar, fluxo de solução líquida de 1 a 5 mL.min⁻¹, vazão de CO₂ de 15 a 45 mL.min⁻¹, temperatura de 40 °C e razão molar TEOS:H₂O de 1:3, 1:6 e 1:9. Para experimentos em escala piloto os dados experimentais foram obtidos nas pressões de 80 e 120 bar, temperatura de 40 °C, fluxo de solução líquida de 1 mL.min⁻¹, vazão de CO₂ de 2 kg.h⁻¹ e razão molar TEOS:H₂O de 1:9. Ambas as sínteses utilizaram 0,5 % de líquidos iônicos. Os resultados mostraram que a adição de líquidos iônicos na síntese da sílica leva a mudanças em sua área superficial, favorecendo o processo de gelificação do material e aumentando a área superficial do suporte em até 300 vezes. As áreas dos nanomateriais obtidos em escala de bancadas chegaram a valores de até 512 m².g⁻¹, e 921 m².g⁻¹ em unidade de planta piloto. Partículas esféricas de SiO₂ e partículas com aspecto de nuvens foram obtidas utilizando a técnica ASS, apresentando uma morfologia de aparência aglomerada em alguns experimentos. As nanopartículas metálicas impregnadas em SiO₂ com fluido supercrítico, foram bem dispersas com tamanho médio de partículas variando entre 6 e 37 nm. A caracterização estrutural dos nanomateriais sintetizados foi realizada por DRX (Difração de raios-X), ICP (Espectroscopia Indutivamente Acoplada), ATG (Análise Termogravimétrica), RTP (Redução a Temperatura Programada) e AED (Análise de Energia Dispersiva), a caracterização morfológica foi feita determinada por adsorção/desorção de N₂ e a caracterização superficial foi determinada por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão).

Palavras-chaves: catalisadores, líquido iônico, sílica, fluido supercrítico, nanopartículas.

Abstract of the Presentation of the Post-Graduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements necessary to obtain a PhD in Process Engineering.

SYNTHESIS OF METALLIC NANOPARTICLES SUPPORTED IN SILICA SUPERCRITICAL FLUID USING IONIC LIQUID

Leonardo Sant'Anna Santos

Due to the constant search to obtain metallic nanoparticles and silica particles, several techniques have been developed and improved in the investigation of obtaining more selective and active nanomaterials. It is still a challenge for researchers to produce materials with high catalytic activity under conditions that reduce the time of synthesis. In this scenario, the main objective of this work is to synthesize silica supported metallic nanoparticles using supercritical fluid and protic ionic liquid as an adjuvant to reduce nanomaterial synthesis steps and increase silica surface area. A methodology was developed for the synthesis of silica and metal nanoparticles, the experiments were carried out using the bench scale and pilot scale technique of the SAS (Supercritical Antisolvent). The experimental data on bench scale were obtained in the pressure range of 80 to 150 bar, liquid solution flow of 1 to 5 mL.min⁻¹, CO₂ flow rate of 15 to 45 mL.min⁻¹, temperature of 40 °C and TEOS: H₂O molar ratio of 1:3, 1:6 and 1:9. For pilot scale experiments the experimental data were obtained at pressures of 80 and 120 bar, temperature of 40 °C, flow of liquid solution of 1 mL.min⁻¹, CO₂ flow of 2 kg.h⁻¹ and molar ratio TEOS : H₂O of 1: 9. Both syntheses used 0.5% of ionic liquids. The results showed that the addition of ionic liquids in the synthesis of silica leads to changes in its surface area, favoring the gelation process of the material and increasing the surface area of the support up to 300 times. The areas of nanomaterials obtained in scale of counts reached values of up to 512 m².g⁻¹, and 921 m².g⁻¹ in unit of pilot plant. Spherical SiO₂ particles and cloud-like particles were obtained using the SAS technique, presenting morphology of agglomerated appearance in some experiments. The nanoparticles impregnated with SiO₂ with supercritical fluid were well dispersed with average particle size ranging from 6 to 37 nm. The structural characterization of the synthesized nanomaterials was performed by DRX (Diffraction of X-rays), ICP (Inductively Coupled Spectroscopy), TGA (Thermogravimetric Analysis), TPR (Temperature Programmed Reduction) and DEA (Dispersive Energy Analysis), morphological characterization was determined by adsorption / desorption of N₂ and the surface characterization was determined by SEM (Scanning Electron Microscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy).

Keywords: catalysts, ionic liquid, silica, supercritical fluid, nanoparticles.

Sumário

CAPÍTULO 1	16
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo Geral.....	20
1.2 Objetivos Específicos	20
CAPÍTULO 2	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Catalisadores e suas aplicações.....	21
2.2 Sílica como suporte catalítico.....	24
2.3 Fluido supercrítico como solvente para síntese de nanomateriais	28
2.4 ASS (Antisolvente Supercrítico) como técnica de produção de nanopartículas	32
2.5 Aplicação de líquidos iônicos como adjuvante no preparo de nanomateriais..	35
CAPÍTULO 3	39
SÍNTESE DE CATALISADORES METÁLICOS SUPOSTADOS EM SÍLICA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ADJUVANTE EMPREGANDO A TÉCNICA DE ANTISOLVENTE SUPERCRÍTICO – ESCALA DE BANCADA ...	39
3.1 Materiais e Métodos	39
3.1.1 <i>Testes Iniciais</i>	40
3.1.2 <i>Procedimento Experimental e Preparo da solução.....</i>	40
3.1.3 <i>Condições Experimentais</i>	43
3.2 Caracterização do material sintetizado	44
3.2.1 <i>Análise Térmica (ATG)</i>	44
3.2.2 <i>Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado - ICPOES.....</i>	44
3.2.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	45
3.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão.....</i>	45
3.2.5 <i>Difração de Raios-X.....</i>	46
3.2.6 <i>Isoterma de Adsorção/Desorção de N₂.....</i>	46
3.3 Resultados	47
3.3.1 <i>Testes Iniciais</i>	47
3.3.2 <i>Análise Termogravimétrica.....</i>	49
3.3.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	49
3.3.4 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	52
3.3.5 <i>Análise de Difração de Raios-X.....</i>	54
3.3.6 <i>Isoterma de Adsorção e Desorção de N₂.....</i>	55

3.4 Conclusões	59
SÍNTESE DE SÍLICA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS IMPREGNADAS EM SÍLICA UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADJUVANTES EMPREGANDO A TÉCNICA ASS – PLANTA PILOTO	
4.1 Material e Métodos.....	60
4.1.1 Síntese de nanopartículas de sílica com/sem adição de líquido iônico - Espanha	61
4.1.2 Aparato experimental	62
4.1.3 Condições experimentais de síntese	64
4.2 Caracterização do material sintetizado	65
4.2.1 Difração de Raio X.....	65
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
4.2.3 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂	65
4.3 Resultados	65
4.3.1 Testes iniciais	65
4.3.2 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ do suporte de sílica.....	66
4.3.3 Difração de Raio X.....	68
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
4.4 Conclusões	70
CAPÍTULO 5	71
SÍNTESE DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS E BIMETÁLICO SUPORTADOS EM SÍLICA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ADJUVANTE EMPREGANDO A TÉCNICA ASS– PLANTA PILOTO.....	
5.1 Materiais e Métodos	71
5.1.1 Procedimento experimental para síntese dos catalisadores com líquido iônico	72
5.2 Caracterização dos Materiais.....	72
5.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG).....	72
5.2.2 Calcinação.....	73
5.2.3 Redução a Temperatura Programada.....	74
5.2.4 Difração de Raios-X.....	74
5.2.5 Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)	74
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
5.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão	75
5.2.8 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂	76
5.3 Resultados	76

5.3.1 <i>Análise Termogravimétrica (ATG) dos precursores metálicos</i>	76
5.3.2 <i>Calcinação e Redução dos catalisadores</i>	79
5.3.4 <i>Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)</i>	81
5.3.5 <i>Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ dos catalisadores metálicos</i>	81
5.3.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	83
5.3.7 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	84
5.4 Conclusões	87
CONCLUSÃO FINAL E PERSPECTIVAS FUTURAS	89
CAPÍTULO 7	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de reação química de hidrólise e condensação. Adaptado FONSECA <i>et al.</i> , (2003).	24
Figura 2 - Etapas de formação do aerogel.	27
Figura 3 - Aplicações do Líquido Iônico na Indústria (ZHAO <i>et al.</i> , 2002).	36
Figura 4 - Confinamento do líquido iônico na sílica (Adaptado de VIAU <i>et al.</i> , 2012).	37
Figura 5 - Esquema da unidade de síntese de catalisador (1) bomba de deslocamento positivo, (2) recipiente para solução líquida; (3) válvula de contra pressão; (4) válvula tipo esfera; (5) painel com indicadores e controladores de pressão e temperatura; (6) transdutor de pressão; (7) bomba do tipo seringa; (8) vaso de descarte; (9) termopar; (10) câmara de aço inoxidável.	41
Figura 6 - Vista da unidade experimental de bancada.	41
Figura 7 - Solução precursora de TEOS preparada com 0,5 % e 1,0 % do líquido iônico BUT-DOA. À esquerda a solução com coloração mais clara corresponde ao percentual de 0,5% de LI e a direita é uma imagem da solução precursora de TEOS, gelificada com apenas 1,0% de LI.	47
Figura 8 - Estrutura química do líquido iônico BUT-DOA estudado nesse trabalho.	48
Figura 9 – Sílica obtida no interior da câmara alta pressão. Condição: 150 bar; 40 °C; fluxo de solução 5 mL.min ⁻¹ ; vazão de CO ₂ 15 mL.min ⁻¹ ; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:3 TEOS:H ₂ O;.....	48
Figura 10 - Análise Térmica do precursor de Paládio. Temperatura de 500 °C com rampa de aquecimento em 10 °C/min e fluxo de nitrogênio em 50 mL/min).	49
Figura 11 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores. (A) Exp 4 – Condição: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 45 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:9 TEOS:H ₂ O; (B) Exp 7 - Condição: 150 bar; 40 °C; fluxo de solução 5 mL/min; vazão de CO ₂ 45 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:9 TEOS:H ₂ O.	50
Figura 12 - Micrografia do MET dos catalisadores sintetizados com fluido supercrítico. (A) Exp 1; Condição: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 15 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:3 TEOS:H ₂ O (B) Exp 8. - Condição: 150 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 45 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:3 TEOS:H ₂ O.	52
Figura 13 - Padrões de DRX das partículas de sílica impregnadas com metal (Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de DOA-BUT). E padrão de DRX da sílica sem adição de metal e líquido iônico na temperatura de 40 °C.	55
Figura 14 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores sintetizados em CO ₂ supercrítico. Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).....	56
Figura 15 - Estrutura química dos líquidos iônicos utilizados na síntese de sílica com fluido supercrítico.	61
Figura 16 - Diagrama de fluxo da planta piloto de antisolvente supercrítico (ASS) semicontínua. (1) Banho geral para resfriamento do gás, (2) bomba de diafragma para	

condução do CO ₂ ; (3) Banho termostático para aquecimento do reator e da linha de CO ₂ ; (4) Câmara de aço inoxidável para síntese dos nanomateriais; (5) Bomba de deslocamento positivo responsável por bombear a solução líquida; (6) Vaso de descarte (RUEDA <i>et al.</i> , 2014).....	63
Figura 17 - Vista da unidade de planta piloto.....	63
Figura 18 - Isoterma de adsorção-dessorção por Nitrogênio da sílica sintetizada com 0,5 % líquido iônico (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	66
Figura 19 - Isoterma de adsorção-dessorção por Nitrogênio da sílica sintetizada sem líquido iônico (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).....	67
Figura 20 - Padrão de DRX da sílica sintetizada com o líquido iônico m-EOA-ACE (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).....	68
Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de sílica obtida em 80 bar com líquido iônico (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	69
Figura 22 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de sílica obtida em 120 bar com líquido iônico (Condições: 120 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	69
Figura 23 - Rampa de calcinação.	73
Figura 24 - Curvas TG/DTA obtidas numa atmosfera de ar para o precursor metálico Pd (OAc) ₂ (Condições: 50-1000°C; 10°C/min; 50ml nitrogênio e 5 mg de amostra).	76
Figura 25 - Curvas TG/DTA obtidas numa atmosfera de ar para o precursor metálico Cu (acac) ₂ (Condições: 50-1000°C; 10°C/min; 50ml nitrogênio e 4,98 mg de amostra).....	77
Figura 26 - Curvas TG/DTA obtidas numa atmosfera de ar para o precursor metálico Ni (acac) ₂ (Condições: 50-1000°C; 10°C/min; 50ml nitrogênio e 5 mg de amostra).....	78
Figura 27 - Padrões DRX dos catalisadores sem reduzir. Condições de precipitação dos materiais: 40 °C de temperatura, 80 bar de pressão, vazão de CO ₂ de 33.3 mL.min ⁻¹ , fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ , 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE. Legenda: Pd80/SiO - Ni80/SiO - Cu80/SiO - Pd_Cu80/SiO – Silica.	79
Figura 28 - Padrões DRX dos catalisadores reduzidos e do suporte de sílica. Condições de precipitação dos materiais: 40 °C de temperatura, 80 bar de pressão, vazão de CO ₂ de 33.3 mL.min ⁻¹ , fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ , 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE. Legenda: Ni80/SiO - Cu80/SiO - Pd80/SiO - Pd_Cu80/SiO – Silica.	80
Figura 29 - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores monometálicos sintetizados em ASS. Condições de precipitação dos materiais: 40 °C de temperatura, vazão de CO ₂ de 33.3 mL.min ⁻¹ , fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ , 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE.	82
Figura 30 - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador bi metálico sintetizado em ASS. Condições de precipitação: 40 °C de temperatura, 80 bar de pressão, vazão de CO ₂ de 33.3 mL.min ⁻¹ , fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ , 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE.....	83

Figura 31 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 1% de Pd/SiO ₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ ; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	84
Figura 32 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 1% de Pd/SiO ₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ ; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	84
Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Cu/SiO ₂ obtido em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ ; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	85
Figura 34 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/SiO ₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ ; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	86
Figura 35 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd_Cu/SiO ₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ ; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).	86

LISTAS DE TABELA

Tabela 1- Solventes utilizados como fluidos supercríticos.	29
Tabela 2 - Principais técnicas de formação de partículas com fluidos supercríticos.	29
Tabela 3 - Trabalhos utilizando a técnica SAS em diferentes processos de síntese.....	34
Tabela 4- Materiais e reagentes utilizados nos experimentos de preparo dos catalisadores monometálicos utilizando a técnica de antisolvente supercrítico (ASS).....	39
Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas para síntese de catalisadores utilizando a técnica de antisolvente supercrítico.....	44
Tabela 6 - Dados de tamanho de Partículas de sílica. Condições do processo: temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).....	51
Tabela 7 - Dados de tamanho de Partículas metálicas extraídos de medidas de MET. Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).....	53
Tabela 8 - Resultados de caracterização do teor metálico e textural das amostras de sílica pura e com metal impregnado. Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).....	58
Tabela 9 – Materiais e reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de sílica utilizando a técnica de antisolvente supercrítico (ASS).....	60
Tabela 10 - Área superficial BET, volume de poros e diâmetro de poros da SiO ₂ (Condições: 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO ₂ 33.3 mL.min ⁻¹ , percentual de líquido iônico 0,5 % e razão molar de 1:9 TEOS:H ₂ O).....	67
Tabela 11 - Materiais e reagentes utilizados nos experimentos de preparo dos catalisadores monometálicos e bimetálicos utilizando a técnica de antisolvente supercrítico (ASS).	71
Tabela 12 - Composição real e teórica das nanopartículas metálicas impregnadas na sílica. ..	81
Tabela 13 - Área superficial BET, volume de poros e diâmetro dos poros dos catalisadores precipitados. Condições de precipitação: 40 °C de temperatura, vazão de CO ₂ de 33.3 mL.min ⁻¹ , fluxo de solução 1 mL.min ⁻¹ , 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADSFS - Aumento da Dispersão da Solução por Fluido Supercrítico

AED - Análise de Energia Dispersiva

ASG - Anti -Solvente Gasoso

ASS - Anti -Solvente Supercrítico

ASS – Antisolventes supercrítico

ATG - Análise Termogravimétrica

BET – Brunauer, Emmett, Teller

BJH – Barret, Joyner, Halenda

BUT-DOA – Butanoato de dietanolamina

Cu – Cobre

DOA-PROP – Propionato de dietanolamina

DRX - Difração de raios-X

ERSS - Expansão Rápida de Soluções Supercríticas

ICP - Espectroscopia Indutivamente Acoplada

IG - Ionogel

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LI – Líquido iônico

m-EOA-ACE – metil-etilamina acetato

m-EOA-PROP – metil-etilamina propionato

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Ni – Níquel

Pd – Paládio

PSGS - Precipitação a partir de Soluções Gasosas Saturadas

RTP - Redução a Temperatura Programada

TEOS – Tetraetilortosilicato

UEM – Universidade Estadual de Maringá

UFBA – Universidade Federal da Bahia

UFS – Universidade Federal de Sergipe

UNIT – Universidade Tiradentes

UVa – Universidade de Valladolid

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A evolução de vários segmentos industriais depende em sua grande totalidade do desenvolvimento de processos catalíticos. Cerca de 90% de todos os produtos químicos produzidos envolve pelo menos uma etapa em que catalisadores estão presentes. É improvável, portanto, imaginar o setor industrial sem a utilização de catalisadores. Grande parte das indústrias utilizam catalisadores sólidos, dentre os quais se destacam os óxidos e os metálicos (SANKAR *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2013; RAGUPATHI *et al.*, 2017). Os catalisadores são substâncias que participam de reações químicas conduzindo de forma mais rápida diferentes transformações de matérias primas, devido à diminuição da energia de ativação (FOGLER 2002; SCHMAL 2011; FIGUEIREDO *et al.*, 1989; DEMEL *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de catalisadores ou sua seleção para uma determinada reação deve ser estabelecido considerando alguns fatores como atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica (REN *et al.*, 2007; SCHMAL 2011; SILVA *et al.*, 2013; RAGUPATHI *et al.*, 2017; RUEDA *et al.*, 2014). Na indústria, a catálise heterogênea tem grande relevância por implicar em maiores vantagens econômicas e ambientais quando comparada à catálise homogênea. Dentre as vantagens pode-se destacar a redução dos custos com o processo de separação e purificação, fácil manuseio, reutilização dos catalisadores, diminuição de rejeitos, alta estabilidade térmica e seletividade em reações químicas. Como desvantagens apresentam desativação proveniente de sinterização dos sítios ativos e envenenamento reversível ou irreversível ocasionado por algumas substâncias químicas (SILVA *et al.*, 2013; RAGUPATHI *et al.*, 2014).

Na catálise heterogênea catalisadores sólidos são comumente ancorados na superfície de um suporte adequado que atua para melhorar sua eficácia. Existem muitos tipos de suportes, tais como dióxido de silício, dióxido de titânio, carbonato de cálcio e sulfato de bário. Sua função é facilitar a dispersão e estabilidade da fase ativa, deve possuir elevada área superficial, boa estabilidade térmica e adequada distribuição de tamanho de poros. Já fase ativa tem como objetivo catalisar uma determinada reação química. As fases ativas podem ser metais, óxidos metálicos, sulfuretos metálicos ou carbonetos metálicos (FIGUEIREDO *et al.*, 1989). Os catalisadores que utilizam metal como fase ativa, destacam-se por possuir melhor atividade e seletividade catalítica frente às reações químicas. Esse tipo de catalisador pode ser do tipo monometálico ou bimetálico. Os catalisadores monometálicos são característicos por apresentarem um único metal incorporado na superfície de um suporte, já os catalisadores bi

metálicos possuem dois tipos de metais incorporados em um suporte. Ambos os tipos de catalisadores podem alcançar alta atividade em reações químicas, entretanto, os catalisadores bi metálicos apresentam melhor atividade, estabilidade e seletividade quando comparados com a catálise monometálica (BERRY *et al.*, 2000; REN *et al.*, 2007; SCHMAL 2011).

O uso de metais nobres, muitas vezes possibilita sistemas catalíticos mais eficazes do que outros que empregam metais comuns. Um exemplo claro é baseado em reações químicas catalisadas por paládio, ouro, prata, níquel e cobre. Dentre os metais mais aplicados, o paládio tem uma expressiva importância por apresentar alta atividade nas reações de oxidação, hidrogenação, eterificação, esterificação entre outras (AKBAYRAK *et al.*, 2014; QUISPE *et al.*, 2013; SANKAR *et al.*, 2009; SEKIGUCHI *et al.*, 2011), além de ser um metal abundante e de menor custo quando comparado com platina, prata ou ouro (LI *et al.*, 2014).

Esses metais nobres podem ser dispersos em suportes que apresentem estabilidade química e térmica a exemplos dos materiais inorgânicos. Dentre eles, os materiais mesoporosos possuem grande área de superfície, volume de poros e estrutura ordenada. Os suportes podem ser classificados em naturais e sintéticos. Devem apresentar resistência a ataques de compostos ácidos e possuir propriedades constantes e estáveis. Um tipo de suporte natural é o carbono. Já os suportes sintéticos são alumina, sílica, zinco entre outros (BERRY *et al.*, 2000; ZAWADZKI, 2007; DEMEL *et al.*, 2010; SCHMAL 2011; ZHENG *et al.*, 2014a; IVANOVA *et al.*, 2015).

Para o preparo de suportes catalíticos e catalisadores heterogêneos de modo geral são utilizadas algumas técnicas, como a impregnação, a evaporação e a técnica sol gel e outros. O método mais comum na preparação de catalisadores metálicos é a impregnação de uma solução precursora de metal em um suporte poroso. Entretanto, este método apresenta alguns problemas durante o processamento, como a alta viscosidade e tensão superficial presentes nos solventes, provocando uma difusão lenta do metal dentro dos poros do suporte e, conseqüentemente, materiais com baixa dispersão e não homogêneos (GOPINATH *et al.*, 2008; DEMEL *et al.*, 2010).

Outro aspecto que prejudica a utilização desse método é a redução significativa da área superficial do suporte e da atividade do catalisador proveniente do processo de secagem que pode gerar alterações na estrutura final do material. Para corrigir essas limitações, muitos pesquisadores estão desenvolvendo novas rotas de síntese de materiais com o objetivo de aplicar técnicas que possibilitem a formação de materiais mais resistentes, com alta área superficial e maior atividade catalítica. Dentre estas tecnologias destaca-se a utilização de fluidos supercríticos na síntese de materiais nano, micro e mesoporosos e no preparo de

nanopartículas metálicas (JENZER *et al.*, 2001; GONENA *et al.*, 2011; MING *et al.*, 2011; MORERE *et al.*, 2011; MONTES *et al.*, 2013a, 2016). Incorporado a essas técnicas a fim de resolver a problemáticas relacionada à estrutura dos materiais, os pesquisadores estão introduzindo um sal orgânico denominado de líquido iônico, com o objetivo de auxiliar no aumento da área superficial do suporte e, conseqüentemente, obter uma melhor estrutura do material (KAROUT *et al.*, 2009; VIOUX *et al.*, 2010; IVANOVA *et al.*, 2015).

Técnicas com fluidos supercríticos para precipitação de micro e nanopartículas têm sido modificadas e investigadas para aplicações nas mais diversas áreas da indústria química, alimentícia e farmacêutica, entre outras, como uma alternativa aos processos tradicionais (MARTÍN E COCERO, 2008; MONTES *et al.*, 2013b). Entre as várias tecnologias com fluidos em condições supercríticas, a técnica de antisolvente (ASS) é constantemente aplicada na produção de nanomateriais. O emprego do CO₂ como antisolvente na precipitação, possibilita o processamento de uma gama de produtos com alta qualidade. Quando o antisolvente entra em contato com a solução, a solubilidade do soluto no meio diminui levando à precipitação deste na forma de partículas (MONTES *et al.*, 2016; PURCAR *et al.*, 2014; RUEDA *et al.*, 2016).

Tecnologias vêm sendo desenvolvidas para possibilitar o aperfeiçoamento de síntese de nanomateriais, com o propósito de reduzir o tempo de síntese e custos operacionais na produção de nanopartículas que possibilitem um alto nível de seletividade e atividade catalítica. A redução de etapas na síntese de materiais, ou também conhecida como *one-step*, é um atrativo para inovação na síntese de catalisadores metálicos, já que a maioria dos trabalhos desenvolvem as nanopartículas do suporte e da fase ativa separadamente, para posterior impregnação, tornando o processo lento e com problemas de colapso do material durante o processo de secagem.

Estudos realizados em laboratório ou conhecidos como escala de bancada, tem como características a utilização de pequenos volumes de matéria prima na realização de processos físico-químicos que envolve a geração de um produto final. Esse volume limitado pode proporcionar uma redução na quantidade de material, para realização de caracterizações essenciais para o desenvolvimento da pesquisa. Com isso, a qualidade dos resultados fica comprometida, sem falar da duração de alguns experimentos em escala de bancada, que tem uma limitação de horas. Por isso, os estudos realizados em escala de bancada veem sendo utilizados como uma solução para remediar esses pontos limitantes apresentados em escala de bancada.

]O problema maior na utilização de escala piloto é o alto custo de operação e desenvolvimento. Porém, uma pesquisa bem desenvolvida em escala de bancada gera resultados consistentes e confiáveis, permitindo ter a certeza que a tecnologia aplicada é promissora. A partir desse ponto é desenvolvido um projeto para ser adaptado em uma escala de planta piloto e assim analisar a viabilidade da tecnologia estudada. Verificando a probabilidade promissora da técnica, o projeto pode ser até desenvolvido para uma escala em planta industrial, levando em consideração as características econômicas e técnica do projeto. E isso é o ápice de uma pesquisa, quando ela atinge uma nova tecnologia e essa, é transportada para uma planta industrial, de maneira que possua uma concorrência frente a outros processos de síntese.

1.1 Objetivo Geral

A presente tese de doutorado tem como objetivo geral a obtenção e caracterização de sílica pura e suportada com metais, utilizando líquidos iônicos como adjuvantes empregando CO₂ pressurizado como antisolvente em escala de laboratório e piloto.

1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar diferentes líquidos iônicos próticos no tempo de gelificação das soluções precursora de TEOS;
- Avaliar o efeito da pressão, vazão de CO₂, vazão de solução líquida e razão TEOS:H₂O na co-precipitação de acetato de paládio e sílica, empregando a técnica ASS em escala de bancada com líquido iônico prótico;
- Avaliar o efeito da pressão e tipo de líquido iônico prótico na precipitação de sílica em escala piloto;
- Estudar a co-precipitação de sílica e diferentes precursores metálicos em diferentes pressões em escala piloto empregando líquido iônico prótico como adjuvante;
- Caracterização dos materiais precipitados.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste tópico serão apresentadas informações fundamentais para uma melhor percepção dos materiais gerados e as tecnologias de síntese a fim de alcançar êxito no desenvolvimento e discussão do trabalho de Tese.

2.1 Catalisadores e suas aplicações

As pesquisas na área de catálise visam em sua pluralidade, simplificar os processos ou alterações de sistemas, no qual a seletividade ou a produtividade é baixa ou o custo de energia é muito grande. Dessa maneira, o desenvolvimento de processos que proporcione as operações, em condições brandas de temperatura e pressão é muito instigante e favorável aos custos de processos. É sabido que o desenvolvimento de um bom catalisador que proporcione bons resultados num processo industrial requer elevado investimento, entretanto, na maior parte a etapa de síntese desse material é conduzida em centros de pesquisas e universidades, as quais sintetizam e aplicam os catalisadores em escala laboratorial ou em escala piloto, simulando uma aplicação industrial. Catalisadores com deposição de metal na superfície de um suporte possibilita o princípio de diferentes tipos de reações químicas em processos catalíticos, resultantes das interações entre o metal e o suporte do catalisador (FENG *et al.*, 2011).

Sendo assim, o catalisador é uma substância que participa da estequiometria da reação, diminuindo a energia de ativação proporcionando um aumento na velocidade reacional, porém, não modificando a composição química do material ou dos produtos gerados. A catálise divide-se em duas classes: os catalisadores homogêneos e heterogêneos. O sistema homogêneo apresenta dificuldades por ser difícil de separar o produto, principalmente o catalisador do solvente orgânico no final da reação (FENG *et al.*, 2011).

Por sua vez, os catalisadores heterogêneos subdividem-se em catalisadores mássicos, aglomerados e suportados (FOGLER 2002; SCHMAL 2011). Os catalisadores mássicos são constituídos de materiais naturais ou sintéticos, por exemplo: zeólitas, óxidos metálicos e óxidos mistos. Esse tipo de catalisador é geralmente implantado nas indústrias petroquímicas com o objetivo de produzir gasolina através do processo de craqueamento catalítico (WEN *et al.*, 2009).

Os catalisadores suportados são compostos por um material ativo e um suporte, podendo ser obtido por precipitação, por deposição e por impregnação (DORCHEH E ABBASI, 2007; MIRANDA *et al.*, 2014). Os metais ou óxidos são materiais ativos responsáveis por interagir com as moléculas durante a reação química. O suporte tem a função de fornecer um aumento de área superficial e tornar a fase ativa mais dispersa. A sílica, carbono comercial e alumina são alguns dos suportes mais utilizados na catálise. A fase ativa fica dispersa na superfície do suporte (RUEDA *et al.*, 2014; MONTES *et al.*, 2013a).

Os catalisadores aglomerados são sintetizados através de precipitação por deposição. É uma mistura de massa ativa e suporte. Nesse tipo de catalisador a fase ativa fica dispersa em todo o suporte, e não sendo depositada apenas na superfície. Com os avanços científicos, os catalisadores estão sendo modificados, com o objetivo de aumentar sua atividade catalítica nas reações químicas. Os catalisadores nanoestruturados são os que atualmente possuem destaque na indústria química. Sua estrutura é composta por nanopartículas metálicas depositadas na superfície de um suporte com alta área específica e volume de poros (SCHMAL 2011).

O desempenho de catalisadores heterogêneos depende diretamente da estrutura, porosidade e área específica (BIAN *et al.*, 2012). Nas últimas décadas, houve uma expansão de trabalhos envolvendo síntese e caracterização de nanopartículas metálicas. Esse súbito crescimento se deve às propriedades particulares que esse material possui principalmente propriedades químicas que surge devido aos pequenos tamanhos de partículas e a alta relação existente entre superfície e volume. As nanopartículas de metais nobres, tais como platina e paládio são usados em muitas aplicações de síntese química e na utilização em catalisadores químicos. Diversos são os métodos desenvolvidos para sintetizar nanopartículas metálicas, em especial os metais nobres, no qual os processos incluem a evaporação do gás, redução do sal do metal e complexo de metal de decomposição (SEKIGUCHI *et al.*, 2011).

Para que os nanocatalisadores de metal suportados apresentem uma alta atividade catalítica, existe uma forte dependência na forma, distribuição e tamanho das partículas metálicas. No geral as técnicas de preparo de catalisadores metálicos baseiam-se em preparação por troca iônica ou impregnação de uma solução de sal metálico (precursor metálico) na superfície de um suporte (SiO₂, TiO₂, carvão), em seguida passando por uma calcinação e por fim uma redução com hidrogênio. Entretanto, o processo para obter uma boa dispersão de nanopartículas metálicas e alta distribuição com tamanhos uniformes é difícil (GOBARA *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2014b).

A impregnação baseia-se na adição de uma solução do precursor metálico, apresentando concentração capaz de definir um teor sobre o suporte. Esse processo é obtido com a variação de alguns parâmetros como: temperatura, tempo e pH, sendo assim o metal deve estar impregnado e estável após a etapa de secagem e calcinação. A impregnação pode ser por *via* seca ou úmida. Na impregnação por *via* seca os poros do suporte são preenchidos com uma solução, esses poros devem ser previamente medidos. A impregnação por *via* úmida ocorre quando é necessário um volume de solução maior que o volume de poros do suporte que normalmente é um pó (HUNT *et al.*, 2014; LOPEZ *et al.*, 1994).

Além dos catalisadores mono metálicos, outros materiais podem ser sintetizados por diferentes técnicas. Tais materiais são formados por nanopartículas de diferentes espécies metálicas apoiadas em um material poroso, mostram excelente atividade catalítica tanto em termos de estabilidade como seletividade. A introdução de uma espécie de metal provoca alterações na densidade eletrônica do sistema, modificando o comprimento da ligação metal-metal e melhorando a sua atividade catalítica. Outrossim, as nanopartículas bimetálicas suportadas refreiam o envenenamento do catalisador. Estes materiais podem ser sintetizados por dois modos, deposição simultânea ou sequencial. A diferença principal é que no primeiro modo, são dissolvidos os dois metais e em seguida é realizada a impregnação no suporte. No segundo modo os precursores de metal são dissolvidos separadamente e impregnados de forma independente (BERRY *et al.*, 2000; PATEL *et al.*, 2005; YAN *et al.*, 2013).

As nanopartículas metálicas possuem um forte potencial para utilização na catálise heterogênea, principalmente por apresentar um elevado número de sítios ativos em sua superfície e a aplicação desses tipos de catalisadores em reações complexas. A combinação entre um metal nobre e um metal de transição é umas das estratégias mais promissoras para desenvolver catalisadores ativos de menor custo, pois essa junção possibilita a modificação da estrutura e composição do material proporcionado novas propriedades de alto potencial catalítico (PATEL *et al.*, 2005).

Os catalisadores bimetálicos têm tido interesse tanto na indústria química quanto institutos de pesquisa com o objetivo de melhorar processos reacionais, a fim de desenvolver novos produtos. Em geral a síntese de catalisadores bimetálicos é composta por metais de grupo 8 da tabela periódica, como o paládio, platina e níquel e por um metal do grupo 11 como prata, cobre ou ouro. Sua aplicação tem maior influência em reações químicas quando comparados com catalisadores com apenas um metal. Geralmente os catalisadores bimetálicos apresentam boa seletividade e melhor atividade catalítica em diversas reações como

hidrogenação, oxidação, redução, entre outras (CALDERON *et al.*, 2016; BAGHERI *et al.*, 2015; VENEZIA *et al.*, 2007).

2.2 Sílica como suporte catalítico

Os silicatos são compostos que apresentam uma estrutura altamente estável contendo tetraedros, que são identificados por SiO₂ (óxido de silício). A sílica nada mais é que um polímero inorgânico, que possui uma estrutura com grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície e grupos siloxanos em seu interior. A sua superfície possui como composição típica: silanol isolado, silanóis vicinais ligados a hidrogênio e o grupo siloxanos (FARIAS *et al.*, 2000).

Diferentes campos da ciência e da engenharia, como catálise, adsorção e separação, vêm estudando a aplicação da sílica mesoporosa (SO₃ H-Funcionalizada) por apresentar um tamanho uniforme de poros e elevada área específica com grande volume poroso. A depender do tipo de agente modelador inserido no preparo da sílica mesoporosa, pode ser observado diferentes tamanhos de poros, quantidade de grupos hidroxilas na superfície e estrutura dos poros (PARK *et al.*, 2010; STOLARSKI *et al.*, 1999).

Convencionalmente os materiais silicatos são obtidos pela técnica sol-gel. São diversas as vantagens de aplicação desse método, dentre elas destacam-se o controle da estrutura, composição homogênea, formação de materiais meso e microporosos. Basicamente esse processo é dividido em três etapas. A primeira consiste na hidrólise do alcóxido para formação dos grupos hidroxilas. Outra etapa é a policondensação da hidroxila juntamente com os grupos alcóxidos remanescentes. A reação pode ocorrer em sistema de meio básico ou ácido, como mostra a Figura 1. E a última etapa é a secagem do material, responsável por remover o solvente orgânico da estrutura do produto final (FONSECA *et al.*, 2003).

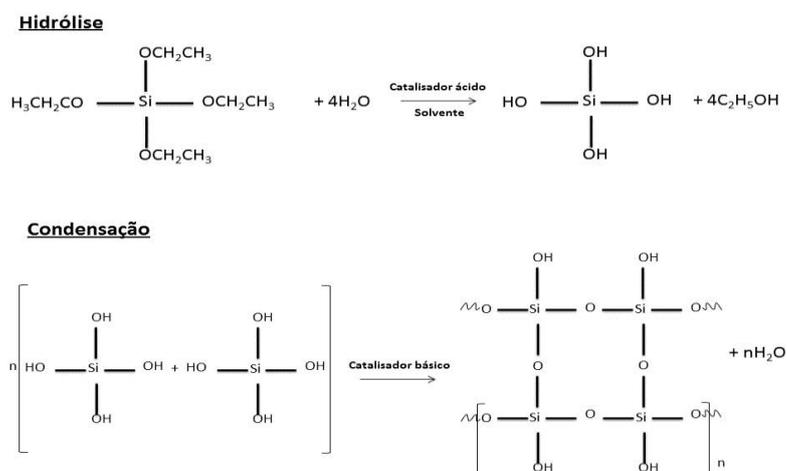


Figura 1 - Mecanismo de reação química de hidrólise e condensação. Adaptado FONSECA *et al.*, (2003).

Estudos já demonstraram que o método sol-gel é uma técnica simples e o material gerado pode exibir uma estrutura mesoporosa ordenada com boa distribuição das partículas. Tamanho de poros e partículas, espessura da parede e da superfície, são características que sofrem influência de condições de síntese, como; concentração de reagente, temperatura, pH, tempo e métodos de secagem. Em alguns casos para obtenção de materiais com alta dispersão, estrutura porosa homogênea e boa morfologia é preciso o uso de agentes tensoativos, a exemplo dos polímeros (SINGH *et al.*, 2014).

Dentre as propriedades da sílica citadas acima, a superfície do material é uma das mais importantes por possui uma excelente capacidade de adsorção de moléculas e íons (NASSAR *et al.*, 2002). A sílica (SiO_2) é amplamente utilizada para muitas reações catalíticas como um suporte neutro. Suportes de óxido de silício apresentam em sua grande maioria interações entre metais e óxidos metálicos, desempenhando um papel fundamental para reações em sítios ativos (YASU-EDA *et al.*, 2009). Uma das vantagens de aplicar esse materiais a base de silício é as elevadas áreas superficiais, estabilidade térmica do material e distribuição de tamanhos de poros estreitos (DEMEL *et al.*, 2010).

Diferentes precursores podem ser utilizados no preparo de sílica, tais como:

- TEOS (Tetraetilortosilicato)
- TMOS (Tetrametilortosilicato)
- PEDS (Polietoxidisilano)
- MTES (Metiltrióxilano)
- MTMS (Metiltrimetóxilano)

O baixo custo do TEOS em relação a outros precursores é consideravelmente vantajoso. O TEOS (Tetraetilortosilicato) na etapa de preparo da sílica passa por um processo de hidrólise e condensação em um determinado solvente, a exemplo do metanol, etanol, isopropanol e butanol. No mesmo sistema um catalisador que pode ser: ácido oxálico, NH_4OH (Hidróxido de Amônia), HF (Ácido Fluorídrico), H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico) é inserido para preparo da sílica. Solventes com uma maior cadeia de grupo alquila pode formar uma sílica com elevada polimerização, fortalecendo a estrutura da sílica, preservando-a e impedindo o colapso do material. O uso de solvente como isopropanol demonstra em determinados materiais silícios, características fundamentais no processo de síntese como elevada área específica em $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros $5.2 \text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$ (HILONGA *et al.*, 2009).

O processo sol-gel é o método mais aplicado na síntese de sílica por apresentar baixa complexidade no preparo de materiais silícios. Muitas pesquisas buscam aprimorar essa técnica a partir do método de secagem. Ye (2010) e colaboradores produziram uma sílica pelo método sol-gel utilizando APTES, resorcinol e formaldeído na presença de etanol como solvente. Esse processo diferente dos métodos de secagem em pressão ambiente passou por uma retirada do solvente por meio do CO₂ supercrítico, obtendo uma sílica de porosidade em 84%.

O processo de secagem é fundamental para preservar a estrutura do material, dentre elas, a área específica e o volume de poros. O CO₂ supercrítico pode ser utilizado para evitar fraturas ocasionadas pelas tensões capilares na interface líquido-vapor (RUEDA *et al.*, 2014). Existem dois diferentes tipos de secagem em sistema supercrítico: secagem em alta temperatura e em baixa temperatura. O material formado nessa etapa é denominado de aerogel.

Em condições de temperaturas supercríticas, a superfície da sílica aerogel passa por um processo de reesterificação, tornando o material hidrofóbico e estável quando exposto a umidade atmosférica. Outra técnica de secagem mais recente é o sistema em baixa temperatura que retira o solvente antes da secagem substituindo-o por CO₂ líquido, por possuir um ponto crítico próximo à temperatura ambiente. A vantagem dessa técnica é a aplicação de temperaturas baixas e pressões moderadas (DORCHEH *et al.*, 2008).

Muitos trabalhos visam o melhoramento da técnica de secagem buscando adaptar diversos solventes capazes de modificar a estrutura da sílica. O processo de secagem em metanol supercrítico vem sendo modificada com o objetivo de adicionar outros aditivos como água, amônia e ácido nítrico. Esse mecanismo pode ser introduzido no preparo de sílica aerogel, utilizando o TMOS, TEOS ou outro precursor de sílica. Ao adicionar água no processo, é perceptível um aumento no tamanho de poros e partículas, já na presença de um ácido têm-se um aumento na área específica, decorrente do deslocamento do processo de condensação (ESTOK *et al.*, 2014; YODA E OHSHIMA, 1999).

Quando inseridos diferentes solventes no processo de secagem do aerogel, possibilita uma diminuição na pressão da secagem do aerogel. Esse efeito ocorre com solventes de baixa pressão de vapor, baixas tensões superficiais ou ambas. O encolhimento da sílica utilizando etanol é inferior a 5 % em pressões acima de 4,7 Mpa (KIRKBIR *et al.*, 1998).

DOURBASH (2014) e colaboradores sintetizaram sílica aerogel a partir da hidrólise e condensação do TEOS em metanol. Para o envelhecimento dos géis o n-hexano foi introduzido como solvente e o trimetilclorossilano como meio para modificar a superfície do

material. A sílica aerogel foi obtida após o processo de secagem a pressão ambiente. Foi observado que amostras com baixa quantidade de água apresentaram uma alta porosidade e baixa densidade. A obtenção de sílica aerogel com uma área específica acima de $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com volume de poros próximos a $5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ pode ser formada por um processo de polimerização ácido-base sol-gel do tetraortosilicato (TEOS), seguido pela secagem a pressão ambiente. O aerogel preserva sua natureza hidrofóbica até a temperatura máxima de $320 \text{ }^\circ\text{C}$, quando o material é aquecido acima dessa temperatura ocasiona uma reação de oxidação na superfície dos grupos Si-CH₃ responsáveis pela hidrofobicidade dos aerogéis (SARAWADE *et al.*, 2007)

São três as etapas para formação da sílica aerogel:

- **Preparação do gel**
- **Envelhecimento do gel**
- **Secagem do gel**

Na primeira etapa o processo predominante é o sol-gel, como apresentado na Figura 2. Uma solução do precursor da sílica é adicionada a um catalisador, ocorrendo a gelificação do material. A etapa seguinte é o envelhecimento do gel, que tem como importância prevenir o encolhimento da estrutura da sílica. A escolha do solvente é necessária para inibir esse fator durante a secagem com fluido supercrítico. A última etapa é a secagem, processo essencial para prevenir o colapso da estrutura gelificada. O produto formado é classificado em três formas (DORCHEH *et al.*, 2008): **Aerogel e Xerogel (Hidrogel e Alcolgel)**

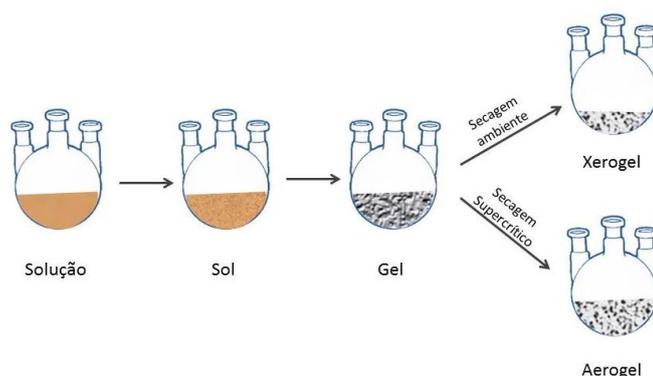


Figura 2 - Etapas de formação do aerogel.

Outra classificação que vem sendo abordada é a ionogel, um material de silício preparado na presença de líquidos iônicos, responsáveis por auxiliar a formação estrutural do

material. A literatura é escassa quando abordado o processo de uma única etapa para produção de sílica gel ou quando preparada em condições supercrítica, mais conhecida como aerogel. Vários solventes podem ser inseridos na síntese de sílica durante o preparo da solução ou reação, dentre eles destaca-se o dióxido de carbono, etanol e acetona. A acetona também utilizada, já mostrou resultados significativos na síntese de etapa única da sílica. No preparo de sílica utilizando acetona supercrítica, o tamanho de partículas pode ficar entre 1,2 e 2,2 micrometros, isso quando aplicado condições acima da temperatura (408 K) e pressão crítica (47 Bar) do solvente. E a área específica do material pode chegar até $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (MONER-GIRONA *et al.*, 2003).

2.3 Fluido supercrítico como solvente para síntese de nanomateriais

Devido às suas propriedades físico-químicas, os fluidos supercríticos são utilizados como alternativa para produção de micro/nano partículas. Quando comparada com as técnicas de síntese tradicionais, o uso da tecnologia supercrítica proporciona vantagens associadas ao produto final, como uma maior uniformidade do material quanto a sua morfologia, diâmetro e purificação, como também a eliminação de processos posteriores que os métodos tradicionais possuem, como a remoção de solventes, lavagem, moagem entre outros (BRUN *et al.*, 2012; MONTES *et al.*, 2013a).

Assim, qualquer substância que esteja em condições de temperatura e pressão acima dos seus parâmetros críticos, é denominada fluido supercrítico. Os fluidos supercríticos são interessantes por possuírem propriedades intermediárias entre os líquidos e os gases. Suas propriedades de transporte são próximas aos dos gases, tais como baixa viscosidade, elevada difusividade, baixa tensão superficial e seu poder de solvatação é similar aos dos líquidos. Sua elevada compressibilidade permite manipular e modificar sua densidade e poder de solvatação comparando qualquer líquido ou gás dependendo da aplicação a que vai ser destinado (BROWN *et al.*, 2010; WEN *et al.*, 2009).

A densidade dos fluidos supercríticos é próxima aos dos líquidos, entretanto, o coeficiente de difusão é maior e a viscosidade é tão pequena quanto às dos gases. Isto juntamente com os baixos valores de tensão superficial faz com que os fluidos supercríticos e os solutos nele dissolvidos sejam capazes de penetrar e impregnar facilmente uma matriz sólida. Diversos tipos de solventes podem ser aplicados em reações que envolvam fluidos supercríticos, como mostra a Tabela 1. Dentre os diferentes solventes, o dióxido de carbono é o mais aplicado em síntese de nanomateriais, por ser um solvente não tóxico, inerte, não

inflamável, possui alta pureza e se encontra em abundância na natureza. Em condições ambientes está em estado gasoso e não acarreta problemas na separação do produto final. Além disso, o dióxido de carbono possui um ponto crítico baixo em condições amenas de temperatura e pressão quando comparado a outras substâncias, como é exposto na Tabela 1, possibilitando o trabalho em condições experimentais de menor risco (COCERO *et al.*, 2009; MONTES *et al.*, 2013; RUED, *et al.*, 2014).

Tabela 1 - Solventes utilizados como fluidos supercríticos.

Solvente	Peso molecular (g/mol)	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (MPa)	Densidade (Kg/l)
Dióxido de Carbono	44,01	30,95	7,38	469
Água	18,02	374,15	22,12	348
Etanol	46,07	240,75	6,14	276
Metanol	32,04	239,45	8,09	272

Nos últimos anos é observado um aumento expressivo do interesse por estudos utilizando fluidos supercríticos, entre esses estudos podemos destacar a produção de nanopartículas porosas (MONTES *et al.*, 2018), extração de biomassa (DJERAFI *et al.*, 2015), cromatografia (WANG *et al.*, 2006) e entre outros. A partir desses processos investigativos cujo objetivo é avaliar o papel de desempenho de um fluido supercrítico, surgem uma gama de variadas técnicas que aplicam fluidos supercríticos como solventes orgânicos, co-solvente ou antisolvente. As principais técnicas que utilizam fluidos supercríticos para formação de partículas podem ser resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais técnicas de formação de partículas com fluidos supercríticos.

Processo	Papel do fluido supercrítico
Anti -Solvente Gasoso (ASG)	Anti-Ssolvente
Precipitação a partir de Soluções Gasosas Saturadas (PSGS)	Soluto
Expansão Rápida de Soluções Supercríticas (ERSS)	Solvente / Co-Solvente
Anti -Solvente Supercrítico (ASS)	Antisolvente
Aumento da Dispersão da Solução por Fluido Supercrítico (ADSFS)	Antisolvente/Dispersante

Preocupados com o impacto ambiental que diversos solventes tóxicos vêm causando ao meio ambiente, os pesquisadores direcionam seus estudos em fluidos com propriedades menos agressivas e com maior eficiência, a exemplo dos usos de fluidos supercríticos, como o

dióxido de carbono supercrítico, sendo considerado um solvente verde, além de baixo custo e é um bom solubilizante (GÖNEN *et al.*, 2011; TENORIO *et al.*, 2012).

Para obter uma supersaturação favorável e homogênea, os processos de produção de nanopartículas utilizam os fluidos supercríticos por proporcionar a possibilidade de alteração de suas propriedades atreladas ao controle das variáveis como pressão e temperatura (MARTÍN e COCERO, 2008). A produção de nanopartículas de sílica com morfologia definida utilizando a técnica de antisolvente supercrítico – ASS - é um exemplo de trabalhos recentes que obtiveram bons resultados na formação de nanopartículas aplicando técnica de fluido supercrítico (MONTES *et al.*, 2013a; MONTES *et al.*, 2013b; MONTES *et al.*, 2018).

Em reações de síntese de sólido estruturado, os fluidos supercríticos apresentam propriedades físicas elevadas quando comparados com a fase líquida ou/e gasosa. A solubilidade de um soluto em fluido supercrítico é alcançada a partir do controle da temperatura e pressão (SUI E CHARPENTIER, 2012). Esse método baseia-se na dissolução do precursor em um solvente ou fluído em condição supercrítica, com toda a reação ocorrendo no interior de um reator. Durante o aquecimento os núcleos das partículas tendem a crescer ainda mais com a aplicação de fluido pressurizado (MONTES *et al.*, 2013).

Por ser uma técnica que envolve pressões elevadas, a energia aplicada é maior e há a necessidade de equipamentos de excelente qualidade e resistentes a altas pressões. É um método rápido e com resultados satisfatórios quando comparado com a técnica sol-gel ou de impregnação as quais demanda um maior tempo de preparo de materiais como sílica, zeólitas ou nanopartículas metálicas de paládio, ouro ou platina (HE *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013; BLASZCZYŃSKI *et al.*, 2013). A maioria das reações de hidrólise e condensação de sais metálicos para formação de óxidos metálicos é de maneira lenta quando utilizado solventes convencionais. Ao utilizar solvente supercrítico como acetona ou álcoois, a temperatura reacional é mais elevada do que em solvente convencional que se encontra em condições de pressão e temperatura ambiente. Essa alta temperatura proporciona a formação de óxidos metálicos em um tempo curto de reação (SUI *et al.*, 2012).

A presença do CO₂ diminui o tempo de gelificação duas vezes comparado com processo realizado à temperatura ambiente. Esse feito é proveniente da atuação do CO₂ como co-catalisador, conduzindo a taxas de reação mais rápidas. Juntamente com o CO₂, outro reagente utilizado para acelerar o processo de gelificação e que aumenta consideravelmente propriedades como área superficial dos suportes é o líquido iônico, um sal orgânico capaz de estruturar e acelerar o processo gelificação de alguns materiais (IVANOVA *et al.*, 2015).

A ampla discussão de trabalhos reportados na literatura é decorrente da utilização de fluidos supercríticos no processo de secagem de nanomateriais com o objetivo de evitar e controlar aglomerações das partículas, preservando a sua estrutura contra colapso oriundo da ruptura de poros. O procedimento de secagem auxilia na remoção do solvente orgânico eliminando-o por completo sem deixar resíduos. Desta forma, a escolha do fluido supercrítico é fundamental para promover a remoção do solvente orgânico e favorecer a formação de nanopartículas. A técnica de secagem pode ser aplicada para diversos materiais, dentre eles alumina, sílica aerogel ou nanopartículas metálicas (RUEDA *et al.*, 2014; STOJANOVIC *et al.*, 2010).

Durante as últimas décadas os resultados tem sido centralizados em compostos organometálicos a fim de desenvolver técnicas de deposição desses precursores em substratos orgânicos e inorgânicos. Um dos problemas relatados na literatura é a solubilidade limitada desse composto organometálico em CO₂ supercrítico. Atualmente esse empecilho foi sanado ao introduzir o co-solvente etanol ou metanol no sistema, formando um fluido de CO₂ supercrítico expandido. O etanol expandido tem a capacidade de dispersar o metal no suporte formando um revestimento uniforme de óxido metálico. No entanto, as pesquisas devem ser intensificadas por ser um termo recente e que exige conhecimento específico da interação CO₂ e etanol em condições supercríticas (MING *et al.*, 2011; ÖZBAKIR E ERKEY, 2015; SANTANA *et al.*, 2012).

Ampla é a quantidade de publicações utilizando CO₂ supercrítico destinada à precipitação de nanomateriais (BURTON *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014). A literatura apresenta um estudo realizado por MONTES (2013), no qual foi utilizado duas técnicas de preparo de micropartículas de sílica. O primeiro processo avaliado baseou-se na presença de altas temperaturas utilizando etanol em condições supercríticas. A outra técnica estudada foi a antisolvente supercrítico, na presença de dióxido de carbono e baixa temperatura. O precursor TEOS foi adicionado à água com pressão de 100 bar. A presença do etanol supercrítico possibilitou a formação de micropartículas de sílica com nanoporos menores que 1 nm e nenhuma aglomeração foi identificada. Já os resultados com o antisolvente na pressão de 120 bar, demonstraram uma área superficial de 53 m²g⁻¹ e volume de poro de 0,22cm³.g⁻¹.

A formação de sílica aerogel em uma etapa única foi desenvolvida por JESPERSEN *et al.*, (2008). O processo sol-gel foi o método aplicado para gerar sílica a partir de alcóxissilanos e dióxido de carbono supercrítico. Utilizando o TMOS como precursor de sílica na presença de ácido fórmico como catalisador, a solução foi preparada. Durante os estudos foi observado a não necessidade de introduzir solventes adicionais, o que favorecia a um processo de

secagem mais rápido e auxilia na formação de um produto uniforme. A influência de variáveis no processo como temperatura e pressão pode causar relação de dependência no mecanismo de aglomeração de nanopartículas de sílica. Purcar (2014) e colaboradores observaram que o CO₂ supercrítico como meio de reação, proporciona bons resultados na síntese de nanopartículas híbridas orgânica-inorgânica. Desta forma, faz-se necessário a utilização de uma técnica que seja capaz de unir todo o processo de síntese sem danificar o material gerado. Uma das técnicas é a utilização de antisolvente supercrítico.

2.4 ASS (Antisolvente Supercrítico) como técnica de produção de nanopartículas

Existem várias técnicas para a produção de partículas utilizando tecnologia supercrítica, tais como a Expansão Rápida de Soluções Supercríticas (RESS), o Antisolvente Gasoso (GAS), o Antisolvente Supercrítico (ASS) e o Aumento da Dispersão da Solução por Fluido Supercrítico (SEDS) e a Precipitação a partir de Soluções Gasosas Saturadas (PGSS) (MARTIN *et al.*, 2008; CARENO *et al.*, 2012; MONTES *et al.*, 2013; RUEDA *et al.*, 2016).

Dentre as técnicas utilizadas para produção de nanopartículas de sílica e metais, destaca-se a técnica de Antisolvente supercrítico (ASS). É uma técnica baseada na dissolução de um soluto em uma fase orgânica líquida e a precipitação é obtida no contato entre uma solução com um fluido supercrítico o qual possui uma baixa afinidade com os solutos e uma grande solubilidade na fase orgânica. Mesmo não tendo aplicações significativas dessas técnicas no preparo de materiais catalíticos, eles proporcionam oportunidades relevantes no controle e tamanho de partículas metálicas ou de sílica (ADELI, 2016; RUEDA *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2006).

Além disso, a técnica SAS quando comparada com os métodos tradicionais de síntese de partículas, tais como *jet milling* (pulverização a jato) e *spray drying* (secagem por pulverização), possui diversas vantagens, principalmente pela rápida mistura entre as fases líquida e o antisolvente, promovendo uma maior supersaturação do soluto e consequentemente a produção de partículas mais homogêneas, bem distribuídas e com menor diâmetro (REVERCHON, 1999; MIGUEL *et al.*, 2006). Uma outra vantagem é a escolha apropriada do antisolvente, o qual pode ser utilizado em condições de atmosfera inerte e em temperaturas próximas ao ambiente, descontinuando uma possível degradação térmica do produto como também sua oxidação. Outro ponto importante é a separação do fluido supercrítico ao final do processo, essa separação dá-se por uma simples etapa de expansão, retornando ao seu estado gasoso e podendo ser reaproveitado (MEZZOMO *et al.*, 2015).

O mecanismo de operação da técnica ASS consiste na injeção de uma solução orgânica contendo um soluto de interesse mediante um tubo capilar juntamente com um fluxo de fluido em estado supercrítico, em condições favoráveis a precipitação do soluto. O fluido supercrítico tem função de antisolvente, solubilizando o solvente orgânico da solução e consequentemente ocorrendo um processo de difusão simultânea do solvente na fase supercrítica e do fluido supercrítico na solução, esse efeito reduz a energia do solvente e favorece a precipitação do soluto (MARTIN *et al.*, 2008; CARENO *et al.*, 2012).

Quando toda a solução líquida for introduzida na câmara, as válvulas são fechadas e sua adição é interrompida mantendo um fluxo contínuo de antisolvente por alguns minutos até a total secagem do material gerado. Assim, essa secagem tem como objetivo remover todo o solvente orgânico presente no meio mantendo as características originais do material precipitado. Caso permaneçam resquícios de solvente orgânico, as partículas geradas tendem a coalescer e perder características iniciais. Após toda a etapa de secagem, a câmara é despressurizada vagarosamente para não danificar a estrutura do material. As partículas formadas ficam depositadas no fundo do reator por um filtro que impede sua passagem e facilita sua remoção.

A precipitação das partículas é ocasionada por um fenômeno chamado supersaturação, esse efeito proporciona a formação de um maior número de núcleos e menores partículas por unidade de tempo. A expansão gerada pela difusão do fluido supercrítico na solução diminui a solubilidade do soluto proveniente da redução de densidade, enquanto a difusão do solvente em meio supercrítico possibilita a concentração do soluto. A supersaturação ocorre devido à presença desses dois processos difusivos e ocasiona a nucleação e formação de partículas, mas para que ocorra esse fenômeno é necessário que o solvente orgânico seja solúvel no antissolvente e que o soluto seja pouco solúvel ou insolúvel no fluido supercrítico. O processo de nucleação ocorre quando as moléculas de soluto presente na solução ficam aglomeradas até atingir uma determinada dimensão crítica, quando atingir essa dimensão as partículas iniciam seu crescimento (TAI E CHENG, 1998; SHEKUNOV e YORK, 2000; BRISTOW *et al.*, 2001; SUN *et al.*, 2002; BRUN *et al.*, 2012). Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam a técnica SAS como meio para formação de nanopartículas, conforme pode ser observado na Tabela 3.

A precipitação utilizando antisolvente supercrítico é aplicada com numeroso interesse na produção de micropartículas e nanopartículas. Sua aplicação variada é explorada em diferentes campos como no preparo de catalisadores, polímeros, corantes e explosivos. Uma das características da técnica SAS é a completa eliminação do solvente no material

precipitado. O antisolvente mais comum utilizado na ASS é o CO₂ (FRANCESCHI *et al.*, 2008; RUEDA *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2004).

Tabela 3 - Trabalhos utilizando a técnica SAS em diferentes processos de síntese.

Referências	Soluto (Solvente)	Método	Antisolvente	Resultados Observados
(Adeli, 2016)	Irbersatan e Pluronic F-127 (Etanol)	ASS	CO ₂	Dissolução da amostra utilizando a técnica ASS 13 vezes maior que a droga pura.
(Chen e Su, 2016)	Acetona, acetonitrila, diclorometano (entre outros)	ASS	CO ₂	Recristalizar a primidona, um anticonvulsivo, controlando duas propriedades de estado sólido, como tamanho médio de partícula, cristalinidade e forma polimórfica.
(Franceschi <i>et al.</i> , 2008)	Teofilina (Etanol e Diclorometano)	ASS	CO ₂	O tamanho de partículas para a teofilina não processada ficou em 244 x 38µm e para teofilina processada 3 x 1 µm.
(Montes <i>et al.</i> , 2013)	TEOS (Etanol)	ASS	CO ₂	Micropartículas de sílica volumosa e com superfície plana.
(Montes <i>et al.</i> , 2016)	Rutina (Acetona e Dimetilsulfóxido)	ASS	CO ₂	Produção de partículas pequenas em temperatura e pressão elevada em concentrações de solvente e fluxo de solução branda.
(Rueda <i>et al.</i> , 2016)	Etano 1,2 diaminaborano (Tetrahydrofurano)	ASS	CO ₂	Uma redução das partículas de 400 µm e cristal de 100 nm para 2µm e um cristalito de 50 nm.
(Tang <i>et al.</i> , 2006)	Titânia (Metanol)	ASS	CO ₂	A técnica ASS teve um potencial significativo na produção de suportes para síntese de catalisadores com alta atividade.
(Wang <i>et al.</i> , 2004)	Sílica (Acetona)	ASS	CO ₂	As nanopartículas de 16-20 nm foram revestidas com êxito ou encapsuladas em polímero pelo processo de revestimento SAS.
(Wang <i>et al.</i> , 2006)	Lactida - co - glicolida (Acetona e Matanol)	ASS	CO ₂	O encapsulamento aumenta em 22,6% na proporção de polímero para fármaco.
(Yoon <i>et al.</i> , 2016)	Tetraciclina (N, N-dimetilformamida)	ASS	CO ₂	As nanopartículas apresentaram tamanhos e morfologia consistentes utilizando o dióxido de carbono independente das condições experimentais.
(Montes <i>et al.</i> , 2018)	TEOS (Etanol)	ASS	CO ₂	A pressão não é um efeito significativo no tamanho das partículas, mas a utilização de baixas temperaturas é fundamental para obter partículas pequenas.

2.5 Aplicação de líquidos iônicos como adjuvante no preparo de nanomateriais

Líquidos iônicos são sais com baixo ponto de fusão, menor a 100°C, composto por uma parte aniônica e outra catiônica. Seu alto grau de estabilidade térmica e química proporciona seu emprego em processos a altas temperaturas alcançando até 300 °C, em geral temperaturas acima desse valor, levam a sua decomposição. Os líquidos iônicos possuem melhores propriedades físico-químicas em comparação com os solventes orgânicos como álcoois, cetonas ou éteres (SANTOS *et al.*, 2017).

Devido a sua natureza iônica e a sua composição os líquidos iônicos são capazes de dissolver compostos polares, não polares, inorgânico, orgânicos e materiais poliméricos. Uma de suas vantagens é que se mantem líquidos a temperatura acima da temperatura ambiente não se altera ou produzem reação na presença de reativos, produtos ou catalisador. Em geral os líquidos iônicos possuem uma estrutura formada por um cátion orgânico e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico. Sua estabilidade térmica e sua miscibilidade dependem principalmente do ânion, entretanto outras propriedades como tensão superficial, densidade e viscosidade são dependentes do tamanho do grupo alquila do cátion (MOGANTY *et al.*, 2012; NIE *et al.*, 2015).

Existem duas classes de líquidos iônicos, os sais de Brønsted ou líquidos iônicos próticos e os líquidos iônicos apróticos que convencionalmente são os mais utilizados. Basicamente a diferença entre esses líquidos iônicos é a forma de obtenção e sua composição química. A maioria das publicações sobre líquidos iônicos está relacionada aos líquidos iônicos apróticos (IVANOVA *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2017). É recente o interesse no estudo dos líquidos iônicos próticos, pois eles possuem síntese química mais simples, com menor custo de produção, melhor biodegradabilidade e menos tóxicos que os líquidos iônicos apróticos, entretanto os estudos científicos possuem um foco maior na sua síntese, caracterização e avaliação de custo de produção e estudo de toxicidade. Alguns dos exemplos de líquidos iônicos próticos são, acetato de 2-hidroxiethylamonio, butanoatodietilamina e acetatodietilamina (SANTOS *et al.*, 2017)

Os líquidos iônicos apróticos podem ser sintetizados por duas etapas, a primeira é através da formação do cátion e uma reação de troca iônica. Já a síntese dos líquidos iônicos próticos baseia-se na transferência de um próton desde um ácido de Brønsted até uma base do mesmo tipo, proporcionando a presença de um próton que seja capaz de promover pontes de hidrogênio. Vasta é a aplicação dos líquidos iônicos como mostra a Figura 3. Sua aplicação na

catálise como meio auxiliar no preparo de matérias via técnicas sol-gel ou com fluido supercrítico, possibilita a substituição de solventes orgânicos e solventes ácidos devido às propriedades dos líquidos iônicos frente síntese de nanomateriais, tais como a acidez variável que alguns líquidos iônicos possuem (ZHAO *et al.*, 2002).

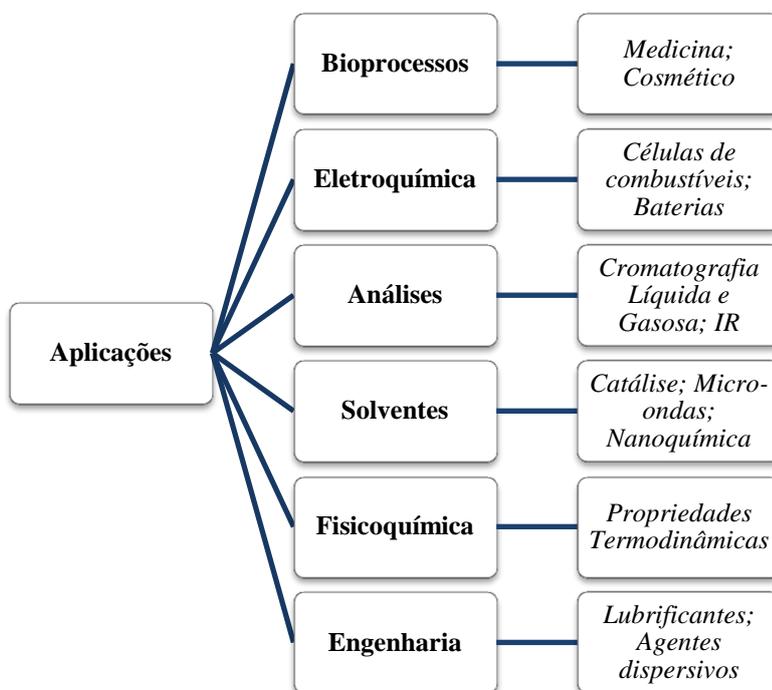


Figura 3 - Aplicações do Líquido Iônico na Indústria (ZHAO *et al.*, 2002).

O líquido iônico exerce a função de intermediário para modular a estrutura de materiais porosos, tornando-os propensos a uma maior área de superfície e maior diâmetro de poros ordenado. Os líquidos iônicos apresentam propriedades de solvatação elevadas para um número de substâncias como, água, acetona, tolueno, metanol, tanto substâncias polares como apolares. Muitos dos líquidos iônicos apresentam atividade catalítica e são capazes de estabilizar catalisadores. Uma das vantagens de se utilizar os líquidos iônicos em síntese de materiais é a alta estabilidade térmica em comparação com solventes orgânicos, é por ser um líquido não inflamável (KAROUT *et al.*, 2009; IVANOVA *et al.*, 2015; NIE *et al.*, 2015).

Devido às vantagens dos LIs no processo de modificação textural da sílica, alguns pesquisadores procuram unir técnicas para melhorar o processo de síntese sol-gel. A técnica de ultrassom pode ser inserida na etapa de gelificação, ocorrendo que, ao gerar uma alta intensidade de irradiação ultrassônica em uma amostra, a área específica tende a aumentar, entretanto o diâmetro médio dos poros e o volume total de poros diminuem com o elevado

poder de irradiação. O líquido iônico presente na síntese possui um aumento na estabilidade térmica por confinamento, isso é decorrente das interações moleculares nas paredes dos poros (VERMA *et al.*, 2014). As vantagens da aplicação dos líquidos iônicos é a elevada polaridade, reutilizável, reciclável, uma grande variedade de produtos orgânicos, inorgânicos e até mesmo polímeros que apresentam solubilidade nos líquidos iônicos, eles possuem uma pressão de vapor insignificante e baixa inflamabilidade (ZHAO *et al.*, 2002; IVANOVA *et al.*, 2015; 2017).

A Figura 4 esquematiza a formação de sílica com o líquido iônico presente nos poros e modificando sua estrutura. A denominação atribuída à sílica sintetizada por método sol-gel na presença de líquido iônico é o Ionogel. Essa nomenclatura vem sendo aplicada desde 2000 e atualmente têm tomado força devido à grande funcionalidade dos LI (VIAU *et al.*, 2012; NIE *et al.*, 2015). Os ionogéis são materiais porosos com caráter híbrido, em que o líquido iônico fica confinado no material em forma de sólido similar a matriz.

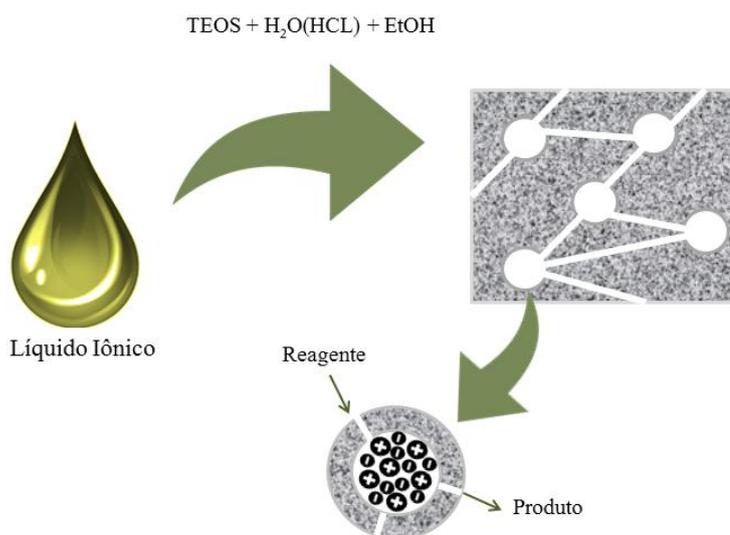


Figura 4 - Confinamento do líquido iônico na sílica (Adaptado de VIAU *et al.*, 2012).

A estrutura desse material é resultante das combinações de propriedades inerentes aos líquidos iônicos e o precursor que irá formar a rede sólida. A síntese dos ionogéis é realizada pelo método sol-gel ocorrendo duas reações químicas, hidrólise e condensação. Fatores como solvente, catalisador, temperatura, natureza do líquido iônico e precursor da sílica, afetam o tempo de gelificação. Em sínteses de sílica a temperatura de aproximadamente 30 °C e a integração com o líquido iônico leva a uma redução no tempo de gelificação, obtendo sílica com área específica acima dos 300 m²/g (GUPTA *et al.*, 2013; IVANOVA *et al.*, 2015).

Os ionogéis são sistemas sólido-líquido estáveis, baratos e fáceis de preparar e modelar. No processo sol-gel, o gel é um sólido entrelaçado a uma rede espalhando-se por toda a fase líquida (VIOUX *et al.*, 2010). VIAU *et al.*, (2012) e colaboradores avaliaram as melhores condições para realizar o confinamento dos líquidos iônicos 1-butil-3-metilimidazolio dentro de matrizes à base de sílica. Essa incorporação do LI na sílica proporciona uma elevada porosidade ao removê-lo da estrutura sólida, como também conseguindo uma área superficial específica de 1300 m²g⁻¹.

GUPTA *et al.*, 2013 produziram esse novo grupo chamado ionogels, através de um processo sol-gel não hidrolítico. Utilizam o tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazol [EMIN] [BF₄] como líquido iônico, ácido fórmico como o catalisador e TEOS como precursor para formação da sílica. O tempo de gelificação é afetado com o aumento da temperatura e presença de CO₂, resultando em um encurtamento do processo e acelerando a velocidade das reações.

CAPÍTULO 3

SÍNTESE DE CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS EM SÍLICA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ADJUVANTE EMPREGANDO A TÉCNICA DE ANTISOLVENTE SUPERCRÍTICO – ESCALA DE BANCADA

Nesse capítulo serão abordados os procedimentos experimentais para síntese de nanopartículas de paládio suportadas em sílica utilizando líquido iônico como adjuvante, bem como os resultados obtidos. A técnica de antisolvente supercrítico foi utilizada para síntese dos nanomateriais, todos os experimentos foram realizados em escala de bancada, variando algumas condições de processo como pressão, vazão de solução, vazão de CO₂ e razão molar TEOS:H₂O. O CO₂ em condições supercríticas foi utilizado como antisolvente. Um dos propósitos de utilizar a técnica ASS é que a utilização de fluidos supercríticos como antisolvente, possibilita a síntese de partículas com menor diâmetro, com distribuição homogênea, além de gerar partículas com menor quantidade de solvente residual e sem danificar a sua estrutura. A presença do líquido iônico na síntese de nanopartículas de sílica tem como uma de suas funções, ser um catalisador para acelerar processos reacionais diminuindo o tempo de gelificação, uma das etapas responsáveis por estruturar a sílica.

3.1 Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC, pertencente ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes – campus Farolândia – Aracaju-SE. A Tabela 4 apresenta todos os reagentes utilizados no preparo dos catalisadores.

Tabela 4- Materiais e reagentes utilizados nos experimentos de preparo dos catalisadores monometálicos utilizando a técnica de antisolvente supercrítico (ASS).

Material	Pureza	Origem
Acetato de Paládio (Pd(OAc) ₂)	98 %	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico (HCl)	-	Vetec
Água Ultrapura	-	Milli-Q
Dióxido de Carbono (CO ₂)	99,5%	White Martins
Etanol	99,5 %	Sigma-Aldrich
TEOS (Tetraetilortossilicato)	≥99,0%	Aldrich
BUT-DOA – Butanoato de dietanolamina	-	UFBA

3.1.1 Testes Iniciais

Inicialmente foram realizados testes variando algumas condições experimentais como temperatura (40, 60 e 80°C), percentual de líquido iônico em relação ao volume total da solução (0,5; 1,0; e 2,0 % em volume), pressão (80 e 150 bar), vazão de solução líquida (1, 3 e 5 mL.min⁻¹), vazão de antisolvente (15, 30 e 45 mL.min⁻¹) e razão molar TEOs:H₂O (1:3, 1:6 e 1:9). Esses testes foram importantes para desenvolver uma metodologia de preparo dos catalisadores utilizando fluido supercrítico. Todas as condições foram determinadas com base em trabalhos de preparo de catalisadores disponíveis na literatura (GUPTA *et al.*, 2013; MONTES *et al.*, 2013; RUEDA *et al.*, 2014).

3.1.2 Procedimento Experimental e Preparo da solução

A unidade em escala de bancada é composta por duas bombas: uma do tipo deslocamento positivo (HPLC Digital Serie III (Marca SSI) para bombear a solução líquida e uma bomba do tipo seringa (Marca ISCO, Modelo 500D) para bombear o fluido pressurizado (CO₂). A bomba do tipo seringa opera em pressão constante e a bomba de deslocamento positivo opera em vazão constante. Essas duas bombas foram conectadas a uma câmara de aço inoxidável com volume de 435 mL, é uma câmara sem visualização, aquecida por uma manta térmica (Marca FISATOM, modelo 9-2, 400 W). Um termopar é colocado entre a manta e a câmara de precipitação para controle da temperatura. A temperatura da câmara é determinada por um termopar (Marca SALCAS, modelo tipo J) localizado em sua lateral. A câmara de aço possui em sua parte superior três entradas, uma entrada coaxial para solução líquida (tubo capilar com diâmetro de 325µ) e para o dióxido de carbono (tubo de 1/16” de diâmetro externo), uma segunda para o transdutor de pressão (HUBA CONTROL, modelo 691) e uma terceira que permaneceu vedada. Um banho termostático de recirculação (Marca JULABO, modelo F32) é utilizado para manter a temperatura constante na bomba de seringa.

A saída da câmara possui um filtro metálico e um filtro polimérico com tamanho de poro de 0,1 µm, encarregado por reter as partículas sintetizadas e impedir que sejam descartadas durante a secagem. A pressão é controlada por duas válvulas do tipo agulha, uma válvula (SWAGELOK), colocada antes da entrada do gás para dentro da câmara e outra válvula agulha (Marca HIP, modelo 316 SS) após o filtro de segurança localizado na parte inferior do reator. Todo sistema é monitorado por indicadores universais (Marca NOVUS, modelo N1500) de pressão e temperatura. Duas válvulas foram conectadas entre a bomba de deslocamento positivo e a câmara de precipitação com objetivo de impedir que o gás

adentrasse na bomba de deslocamento positivo e causasse problemas de cavitação. As válvulas conectadas foram do tipo *break pressure* (SWAGELOK) e uma do tipo esfera (DK-LOK VT86-F2N-S). Por fim, um kitasato é colocado na saída do reator para coletar o solvente residual e descartar o CO₂ liberado durante a despressurização. O diagrama esquemático do equipamento em escala piloto ASS é apresentado na Figura 5. Na Figura 6 é possível ter uma visão geral da unidade (ASS) utilizado no preparo das nanopartículas metálicas em escala de bancada.

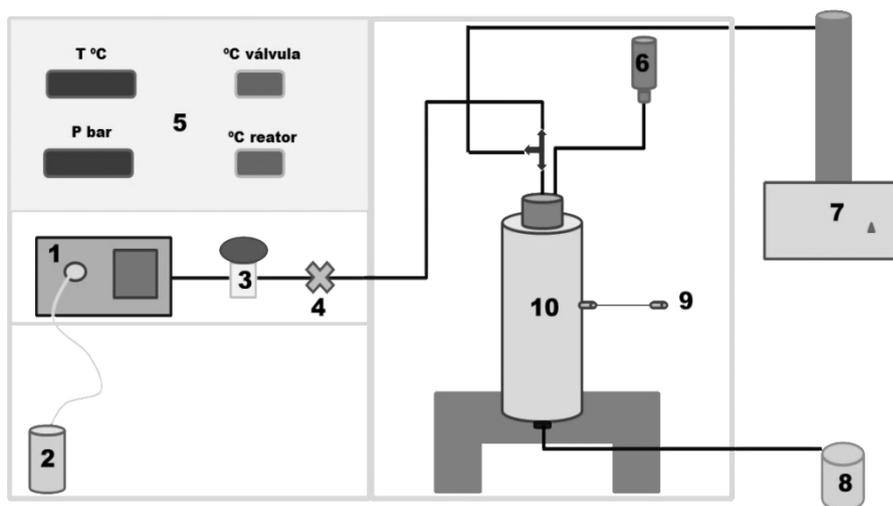


Figura 5 - Esquema da unidade de síntese de catalisador (1) bomba de deslocamento positivo, (2) recipiente para solução líquida; (3) válvula de contra pressão; (4) válvula tipo esfera; (5) painel com indicadores e controladores de pressão e temperatura; (6) transdutor de pressão; (7) bomba do tipo seringa; (8) vaso de descarte; (9) termopar; (10) câmara de aço inoxidável.



Figura 6 - Vista da unidade experimental de bancada.

O procedimento experimental de síntese inicia com o preparo de uma solução líquida, utilizando um balão de vidro com volume de 100 mL. Esse volume total é composto por água, etanol, TEOS e líquido iônico. A proporção vai depender da razão molar utilizada nos experimentos. Na razão molar TEOS:H₂O de 1:3, foi adicionado 1,7 mL de água acidificada com HCL na concentração de 100 mM e em seguida foi adicionado 7 mL de TEOS. É necessário esse tratamento com ácido para induzir a hidrólise das ligações etoxi e liberar os grupos silicatos do precursor. O próximo passo foi adicionar 0,5 % em volume (35 µL) do líquido iônico DOA-BUT. Esse líquido iônico possui um percentual de água de 4,4 %, e por esse motivo o percentual foi subtraído do volume total de água adicionado anteriormente. O teor de água do líquido iônico foi determinado utilizando um potenciométrico (marca Metrohm 870 KF). A etapa seguinte foi adicionar o etanol para completar o volume de 100 mL, o volume de etanol utilizado nessa condição foi de 91,3 mL.

O preparo da solução líquida na razão molar TEOS:H₂O de 1:9, segue o mesmo procedimento da razão 1:3, porém o volume de água é de 5,1 mL e o volume de etanol é de 87,9 mL. Ressaltando que em todas as condições, o percentual de água presente no líquido iônico foi descontado da água acidificada. A solução líquida na razão molar TEOS:H₂O de 1:6, utilizou um volume de água de 3,4 mL e um volume de etanol de 89,6 mL. As demais condições permanecem as mesmas das soluções anteriores. Após o preparo, cada solução foi agitada por 90 min na temperatura de 40 °C e depois ficam em repouso por 24 h em temperatura e pressão ambiente. Essa etapa é chamada de envelhecimento. Após as 24h, é inserido na solução aquosa o precursor do paládio – Pd(OAc)₂ – 0,28 g de acetato de paládio. Como esse precursor é um sólido, a solução líquida precisa passar por um banho ultrassônico durante 1 h até que o metal esteja dissolvido. Uma solução precursora de TEOS sem adição de líquido iônico e precursor metálico foi preparada para posterior comparação com os resultados. A solução foi preparada nas mesmas condições da solução líquida na razão molar TEOS:H₂O de 1:3.

Depois de preparadas às soluções, foi preciso aquecer a câmara de precipitação até a temperatura de 40 °C, esse aquecimento foi realizado utilizando uma manta térmica que estava envolta do reator. Após estabilização da temperatura, o reator foi pressurizado com CO₂ até atingir a pressão desejada. Para manter a pressão constante dentro do reator, foi necessário deixar a bomba de seringa em uma pressão maior que a dos experimentos. Desta forma, ao pressurizar o reator em 80 bar, a bomba de seringa foi utilizada na pressão de 110 bar. Já na pressão de 150 bar, foi preciso aumentar a pressão da bomba para 180 bar, mantendo desta forma, um delta de pressão no sistema de 30 bar. Então, quando a pressão e

temperatura encontravam-se estabilizadas, a bomba de HPLC foi ajustada na pressão de 2000 psi, pressão necessária para evitar que o CO₂ que estava na câmara de precipitação fosse direcionado para dentro da bomba de HPLC. Após determinar a pressão da bomba de seringa, a pressão e temperatura da câmara de precipitação e a pressão da bomba de HPLC, a solução líquida de TEOS foi bombeada juntamente com o CO₂ para dentro da câmara de precipitação. Ambos os fluidos entraram através de um sistema coaxial, formado por um tubo de aço e um tubo capilar.

As condições experimentais de pressão e temperatura foram monitoradas ao longo do tempo por um sensor de pressão e um termopar. Após toda solução líquida ser bombeada, a bomba de deslocamento positiva foi interrompida e as válvulas *break pressure* e do tipo esfera foram fechadas, iniciando assim o processo de secagem do material. Para realizar a secagem foi preciso reduzir a vazão de CO₂, mantendo em todos os experimento uma vazão de 15 mL/min, isso é necessário para evitar danos na morfologia dos materiais e tornar o processo de secagem lento e garantir a remoção completa do solvente residual.

A pressão da bomba de HPLC (2000 psi) e a pressão da câmara de precipitação (80 ou 150) permanecem a mesma dos determinados experimentos estudados até a completa secagem do material. A secagem durou 2 horas e ao final, a válvula de agulha responsável por condução do fluido pressurizado foi fechada, e começou a despressurização do sistema através da outra válvula do tipo agulha que estava localizada na parte inferior da câmara. Após toda despressurização, a câmara de precipitação foi aberta e então todo material foi coletado para caracterização.

3.1.3 Condições Experimentais

Com base nos testes preliminares, foi desenvolvida uma metodologia para síntese de catalisadores metálicos. As condições determinadas foram organizadas em um planejamento experimental apresentado na Tabela 5. A matriz experimental desenvolvida possui quatro variáveis que serão investigadas, pressão (80 – 150 bar), fluxo de solução líquida (1 - 5 mL.min⁻¹), vazão de dióxido de carbono (15- 45 mL.min⁻¹) e razão molar TEOS:H₂O (1:3; 1:9) gerando assim uma matriz fatorial fracionária (2⁴⁻¹). A temperatura de 40°C foi mantida fixa durante todos os experimentos.

Tabela 5 - Condições experimentais utilizadas para síntese de catalisadores utilizando a técnica de antisolvente supercrítico.

EXP.	Pressão (bar)	Vazão CO₂ (mL/min)	TEOS:H₂O (mol:mol)	Vazão Solução (mL/min)
1	80 (-1)	15 (-1)	1:3 (-1)	1 (-1)
2	80 (-1)	15 (-1)	1:9 (+1)	5 (+1)
3	80 (-1)	45 (+1)	1:3 (-1)	5 (+1)
4	80 (-1)	45 (+1)	1:9 (+1)	1 (-1)
5	150 (+1)	15 (-1)	1:9 (+1)	1 (-1)
6	150 (+1)	15 (-1)	1:3 (-1)	5 (+1)
7	150 (+1)	45 (+1)	1:9 (+1)	5 (+1)
8	150 (+1)	45 (+1)	1:3 (-1)	1 (-1)
P1	115 (0)	30 (0)	1:6 (0)	3 (0)
P2	115 (0)	30 (0)	1:6 (0)	3 (0)
P3	115 (0)	30 (0)	1:6 (0)	3 (0)

3.2 Caracterização do material sintetizado

3.2.1 Análise Térmica (ATG)

Para verificar a temperatura de degradação do precursor metálico e, posteriormente, a temperatura de calcinação dos catalisadores, foi feita uma análise térmica no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes em Aracaju/SE. O equipamento utilizado foi um ATG Shimadzu modelo DTG-60. A análise ocorreu empregando nitrogênio como gás de arraste em uma temperatura até 500 °C, com rampa de aquecimento a 10 °C/min e fluxo de gás em 50 mL/min. Inicialmente, cadinhos de alumínio eram posicionados nas duas balanças de alta precisão que o equipamento possui em seu interior e, em seguida, eram retirados os cadinhos e pesados em uma balança analítica junto com a amostra a ser analisada. O passo seguinte era colocar novamente na balança de precisão do ATG e fechar o equipamento. Em seguida pesava-se a amostra e iniciava-se a etapa de decomposição térmica do material.

3.2.2 Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado - ICPOES

O teor metálico presente nos catalisadores foi determinado por Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES), realizado no Laboratório de Análises Químicas

Industriais e Ambientais do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria/RS. Foram pesados 0,025 g de cada amostra e em seguida diluídas em uma mistura contendo ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) concentrados e com tratamento térmico a 110°C até dissolver todo o sólido. Para determinar a concentração dos metais, foi necessário obter previamente as curvas de calibração correspondentes para cada metal em intervalos de concentrações adequado.

3.2.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva*

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização que tem como objetivo submeter à amostra a um feixe de elétrons. Esse feixe é emitido na amostra até uma determinada profundidade, o alcance pode chegar a alguns microns dependendo do tipo de amostra analisada, gerando elétrons secundários ou retroespalhados em relação à ao feixe primário. A finalidade é identificar a morfologia superficial dos materiais, podendo identificar se possuem um formato mais arredondado, em placas, cúbicos entre outros. Neste trabalho, o interesse é caracterizar as espécies metálicas e o suporte de acordo com sua dispersão, morfologia e composição.

As análises de morfologia estrutural dos catalisadores foram realizadas por Microscopia Eletrônica e Varredura (MEV) com um equipamento Quanta 250 FEI. As amostras foram todas calcinadas a 300 °C, durante 4 h, metalizadas com ouro e submetidas à análise no equipamento, com uma tensão de 20 KV e ampliação de até 10000 vezes.

Para determinar os elementos químicos presentes nos catalisadores foi utilizada a análise de EED (Espectroscopia de Energia Dispersiva) marca OXFORD xact PENTAFET. Todas as análises foram realizadas no COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) na Universidade Estadual de Maringá. A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica não destrutiva com capacidade de identificar e quantificar os elementos químicos em uma determina amostra.

3.2.4 *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

Uma técnica para obter a morfologia e dimensões das nanopartículas metálicas é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Seu mecanismo tem como base a utilização de um feixe de elétrons produzidos pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. O poder de resolução depende de lentes magnéticas responsáveis por aumentar e direcionar o foco na

amostra, podendo chegar a uma resolução de 500000 vezes observando materiais com estruturas próximas a 0,1 nm.

A preparação da amostra consiste em suspender uma pequena quantidade do material sólido em um álcool e gotejar em grids específicos para microscopia eletrônica. Após os grids ficarem secos, são inseridos no microscópio e analisados modificando parâmetros como magnificação, contraste e brilho. As amostras de catalisadores sintetizadas neste trabalho foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão marca JEOL modelo JEM-1400 localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa na Universidade Estadual de Maringá.

3.2.5 Difração de Raios-X

Para determinar a formação da fase cristalina dos materiais sintetizados e calcinados a 300°C por 4 h, foi utilizada a análise de Difração de Raio X (DRX). A amostra em pó é colocado em placas monocristalinas de Si e inserido em um difratômetro modelo Empyrean da Panalytical. A radiação utilizada para as medidas foi a $\text{CuK}\alpha$, com intervalo angular de θ a $\theta + 2\theta$, com tempo de aquisição angular (3,1 graus) por 150 s, com passo de 0,026 grau (LIU *et al.*, 2006; GOPINATH *et al.*, 2008; CHU *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013; AMIN *et al.*, 2014). Essas medidas foram feitas no laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, Campus de Itabaiana.

3.2.6 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K foram mensuradas utilizando um equipamento NOVA 1200e Quantachrome, localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa da UNIT-Aracaju. As amostras foram previamente tratadas e degaseificadas. O modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi aplicado para determinar as áreas superficiais dos catalisadores. Já o diâmetro de poros, foi determinado aplicando o modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH). As amostras dos catalisadores metálicos foram pré-tratadas a 200 °C por 2 h. A massa de cada amostra utilizada foi de 0,20 g. Os gases utilizados no experimento foram nitrogênio e hélio.

Uma análise com duas amostras foi realizada na UFBA - Universidade Federal da Bahia - com o objetivo de confirmar os resultados obtidos. O equipamento utilizado foi um ASAP 2020 Micromeritics nas mesmas condições de pré-tratamento realizadas em Aracaju-SE.

3.3 Resultados

3.3.1 Testes Iniciais

Os resultados dos testes iniciais demonstraram que o percentual de líquido iônico pode acelerar o processo de gelificação do material, formando um gel que dificulta o bombeamento através da bomba de deslocamento positivo. A Figura 7 mostra duas soluções preparadas com 0,5 e 1,0 % do líquido iônico BUT-DOA, a solução transparente é correspondente ao percentual de 0,5 % e a solução com um aspecto turvo possui 1,0% de líquido iônico. Foi possível observar que no percentual de 0,5% a solução não formava um gel após 24h de envelhecimento, possibilitando o seu bombeamento para o reator.

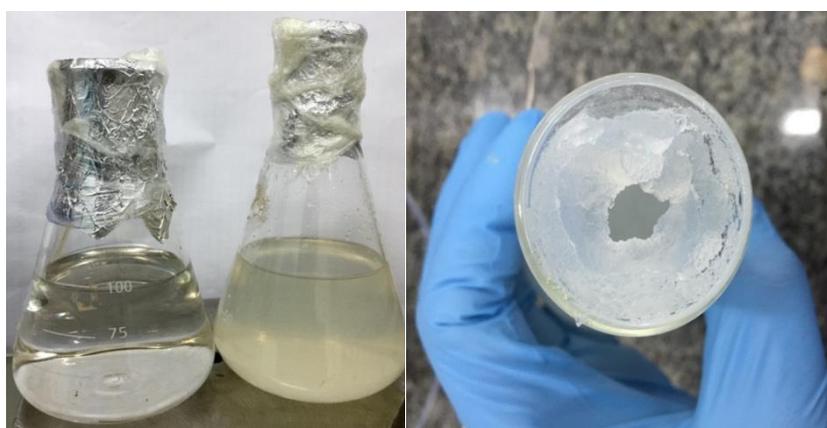


Figura 7 - Solução precursora de TEOS preparada com 0,5 % e 1,0 % do líquido iônico BUT-DOA. À esquerda a solução com coloração mais clara corresponde ao percentual de 0,5% de LI e a direita é uma imagem da solução precursora de TEOS, gelificada com apenas 1,0% de LI.

Já o teor de 1,0 % de líquido iônico proporcionou uma aceleração no processo de envelhecimento da sílica, ocasionando a formação de um gel em menos de 24 horas. Isso pode ser atribuído ao líquido iônico que tem como característica ser um catalisador para a etapa sol-gel e, em maiores concentrações, o processo de envelhecimento é acelerado, formando um líquido mais denso na forma de gel (MONER-GIRONA *et al.*, 2003; VIOUX *et al.*, 2010). Assim, o líquido iônico teve um efeito positivo no tempo de gelificação da solução precursora de sílica, onde ao comparar as concentrações, a adição de líquido iônico diminui o tempo de gelificação em cerca de 12 h. Tempo inferior as soluções preparadas sem adição de líquido iônico que podem tardar dias para gelificar.

Os melhores resultados são apresentados quando ocorre a mistura do líquido iônico com o solvente orgânico. Os resultados com o líquido iônico BUT-DOA demonstram que ele

pode ser utilizado como um catalisador adequado para gelificação do TEOS. Esse efeito de gelificação provavelmente está sofrendo influência da estrutura do líquido iônico, representado na Figura 8, os ânions presentes na estrutura do material auxiliam na reação de hidrólise, podendo aumentar o grau de condensação no precursor de sílica, favorecendo a uma gelificação mais rápida.

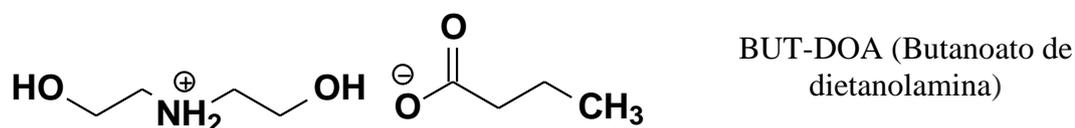


Figura 8 - Estrutura química do líquido iônico BUT-DOA estudado nesse trabalho.

É importante destacar que o líquido iônico acelera o processo de estruturação da sílica, penetrando no seu interior, aumentando assim o volume de poros e favorecendo na redução da área superficial (IVANOVA *et al.*, 2015; 2017). Além disso, o líquido iônico e as nanopartículas de sílica interagem através de pontes de hidrogênio, atribuído a presença do grupo OH no líquido iônico. Essa ligação fará uma associação entre um átomo eletronegativo e um átomo de hidrogênio que está ligado a um segundo átomo relativamente eletronegativo.

Os testes também demonstraram que a temperatura 60 °C não resultou na precipitação de material, ocorrendo à formação de material apenas na temperatura de 40 °C. De acordo com a literatura, alguns problemas com temperaturas acima de 40 °C principalmente com propriedades como a difusividade e solubilidade no meio (MARTÍN e COCERO, 2008; MONTES *et al.*, 2013). A Figura 9 mostra o interior da câmara de alta pressão contendo partículas de sílica ao final da síntese em uma determinada condição experimental. É possível observar que o material está disperso em torno da parede, na forma de pó.



Figura 9 – Sílica obtida no interior da câmara alta pressão. Condição: 150 bar; 40 °C; fluxo de solução 5 mL.min⁻¹; vazão de CO₂ 15 mL.min⁻¹; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:3 TEOS:H₂O;

3.3.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 10 apresenta o resultado da análise termogravimétrica do Acetato de Paládio. Foi identificada uma perda de massa entre as temperaturas de 230 °C e 270 °C, identificado a maior perda de massa proveniente da decomposição da parte orgânica presente do Acetato de Paládio. Acima de 300 °C até 500 °C a perda de massa é nula (SANTOS, 2014). Com base nesses resultados de decomposição do precursor metálico, foi realizada a calcinação dos catalisadores Pd/SiO₂ na temperatura de 300 °C durante 4 h em fluxo de argônio a 30 mL/min.

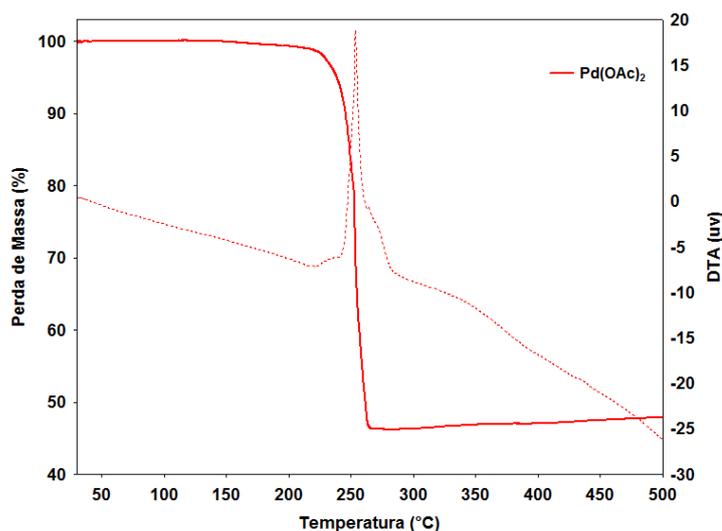


Figura 10 - Análise Térmica do precursor de Paládio. Temperatura de 500 °C com rampa de aquecimento em 10 °C/min e fluxo de nitrogênio em 50 mL/min).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura, obtidas com ampliação entre 5000 até 10000 vezes (Figura 11), pode-se verificar que a sílica apresenta partículas esféricas bem definidas com tamanhos variáveis entre 30 e 89 nm (Figura 11 A e Figura 11 B). Essa uniformidade identificada nas partículas de sílica é uma característica desejável, podendo significar uma maior estabilidade térmica e mecânica quando utilizado a sílica como um suporte para catalisadores (MONER-GIRONA *et al.*, 2003; HOROWITZ *et al.*, 2016).

Na Figura 11 (B) pode ser observada uma interconexão de partículas de sílica, esse efeito pode ser proveniente da baixa expansão de volume dentro do reator, uma vez que as partículas são formadas por precipitação de uma fase líquida no fundo do reator. De acordo com Reverchon 1999, a formação de uma fase líquida pode ser resultado da dissolução incompleta do líquido no antisolvente supercrítico.

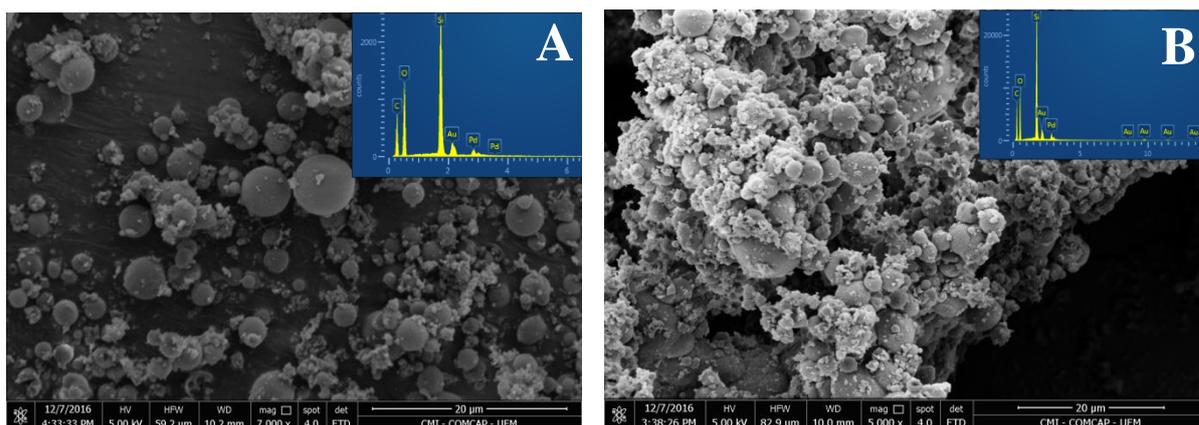


Figura 11 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores. **(A) Exp 4** – Condição: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 45 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:9 TEOS:H₂O; **(B) Exp 7** - Condição: 150 bar; 40 °C; fluxo de solução 5 mL/min; vazão de CO₂ 45 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:9 TEOS:H₂O.

A análise estatística realizada com base no planejamento experimental (Tabela 5), não apresentou variáveis significativas no processo de precipitação, porém, o estudo das variáveis foi realizado com base nos valores médios de cada variável resposta obtida nas condições experimentais estudadas. Dessa forma, a média de cada variável resposta em relação aos valores máximos e mínimos das condições operacionais (Pressão 80 e 150 bar; Vazão de CO₂ 15 e 45; Razão molar TEOS:H₂O de 1:3 e 1:9, Fluxo de solução 1 e 3) foi analisada como base para o efeito das variáveis na precipitação das nanopartículas.

Na pressão de 80 bar os resultados médios do tamanho de partículas de sílica apresentaram uma diminuição no diâmetro das partículas (média 36,5 nm). Essa redução pode ser relacionada à competitividade de alguns fenômenos durante o processo. Ainda que a pressão seja a principal responsável pelo aumento da densidade da fase fluida, favorecendo a uma maior supersaturação do meio, o aumento da pressão reduz a difusividade do solvente no fluido e conseqüentemente diminui a taxa de transferência de massa produzindo partículas de tamanho maiores (média 53,2 nm), identificados nos experimentos utilizando a pressão de 150 bar, anulando o efeito da pressão na diminuição do tamanho de partículas (UZUN *et al.*, 2011; ANDERSON *et al.*, 2013).

Os resultados do diâmetro das partículas de sílica podem ser observados na Tabela 6, o qual apresenta dos dados completos de cada variável resposta. Conforme pode ser observado na Tabela 6 o experimentos 2 não formou material, essa mesma condição foi reproduzida duas vezes, entretanto, apenas um pequena quantidade foi obtida tornando difícil a sua caracterização. Os resultados demonstraram que a média das respostas do tamanho de partículas em relação à vazão de CO₂, identificou a formação de partículas de sílica menores (média 42.5 nm) quando utilizado um fluxo de 45 mL.min⁻¹. Enquanto utilizando um fluxo de

15 mL.min⁻¹, foi obtido um diâmetro médio de partículas de sílica em 50,8 nm. Essa redução do diâmetro ao utilizar uma maior vazão de CO₂, possivelmente é explicada por que vazões elevadas de CO₂ proporciona um fluxo turbulento que favorece a supersaturação no sistema. Além disso, a vazão de CO₂ determina a composição do fluido no reator quando a solução líquida e o CO₂ estão se misturando. Desta forma, quando é aplicada uma maior vazão de CO₂, a solubilidade da sílica no fluido é menor e, portanto, podem ser obtidas partículas menores de sílica.

Tabela 6 - Dados de tamanho de Partículas de sílica. Condições do processo: temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).

Exp.	Pressão (bar)	Vazão CO ₂ (ml/min)	TEOS:H ₂ O	Vazão Solução (ml/min)	Tamanho de Partículas da Sílica (nm)	Desvio Padrão (±)
1	80	15	3	1	30,8	7,2
2	80	15	9	5	-	-
3	80	45	3	5	35,8	8,8
4	80	45	9	1	43	17,7
5	150	15	9	1	89,6	28,9
6	150	15	3	5	32,1	9,1
7	150	45	9	5	36,4	8,75
8	150	45	3	1	54,8	21,2
P1	115	30	6	3	72,8	19,2
P2	115	30	6	3	66,9	20,5
P3	115	30	6	3	42,6	11,5

Os resultados do fluxo de solução líquida para o tamanho de partículas de sílica, apresentaram uma diminuição no tamanho médio das partículas de sílica ao aumentar o fluxo da solução de 1 para 5 mL.min⁻¹. Os valores médios identificados foram de 54,5 nm para o fluxo de 1 mL.min⁻¹ e 34,7 nm utilizando um fluxo de 5 mL.min⁻¹. Isso possivelmente ocorreu porque quando a taxa de fluxo da solução líquida é aumentada, gera uma turbulência no sistema proporcionando maiores supersaturações e, portanto a formação de partículas menores de sílica.

Esse efeito no diâmetro de partículas da sílica também foi observado com a variável razão molar. Foi identificado que a razão molar de TEOS:H₂O 1:9 apresentou um resultado médio de tamanho de partículas sílica em 56 nm. Resultado bem maior que o identificado na razão de 1:3, que obteve uma média de tamanho de partículas de sílica em 38 nm. Esse efeito pode ser atribuído à quantidade maior de água que é inserida na razão de 1:9, visto que, quando inserido uma proporção maior de água ocorre um aumento nas taxas de hidrólise e condensação. O que não foi observado na razão molar 1:3, a qual possui uma baixa

concentração de água, e nesse caso o efeito de hidrólise é menor pronunciado, tornando-se insuficiente para uma hidrólise completa. (MONTES *et al.*, 2013; MONTES *et al.*, 2018).

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 12 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores sintetizados *via* fluido supercrítico, as esferas maiores e na cor cinza correspondem à sílica. Os pontos escuros nas imagens indicam a presença de nanopartículas de paládio na faixa de 6-10 nm. Essa presença do metal comprova a eficiência da técnica em co-precipitar o precursor metálico juntamente com o suporte poroso. Estruturas esféricas de sílica e de paládio foram evidenciadas e comprovadas nos resultados. Podem-se observar dois tipos de comportamento, estruturas com esferas mais definidas e outras com uma estrutura de sílica interconectada.

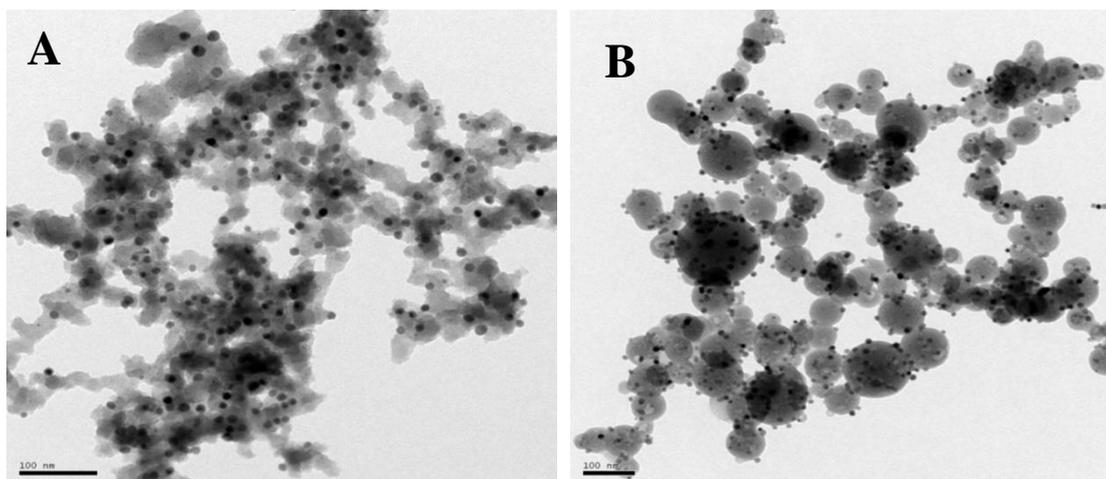


Figura 12 - Micrografia do MET dos catalisadores sintetizados com fluido supercrítico. **(A) Exp 1;** Condição: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 15 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:3 TEOS:H₂O **(B) Exp 8.** - Condição: 150 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 45 mL/min; líquido iônico 0,5% BUT-DOA, razão molar 1:3 TEOS:H₂O.

O tamanho de partículas metálicas sofre a influência de algumas variáveis quando analisados a partir dos seus desvios padrão. O resultado médio das partículas metálicas atribuídas ao fluxo de solução líquida apresentou partículas metálicas de maior diâmetro quando utilizado uma vazão de 5 mL.min⁻¹, o resultado médio foi de 9,3 nm . Esse efeito pode ser atribuído à taxa de fluxo de CO₂, um aumento no fluxo de solução líquida proporciona uma redução na razão CO₂/Solução líquida, que por sua vez limita o efeito de antisolvente do dióxido de carbono. Outra explicação seria a composição da fase fluida, como é uma

composição rica em solvente orgânico, o uso de um maior fluxo de solução líquido aumentaria a solubilidade do metal neste fluido, favorecendo a formação de partículas maiores.

O tamanho de partículas em relação a variável razão molar TEOS:H₂O, não apresentou valores médios com grandes alterações, na razão molar 1:3 o valor médio das partículas metálicas foi de 8,2 nm, enquanto na razão molar 1:9 o resultado foi de 8,5 nm, demonstrando que essa condição experimental não apresentou forte influência no diâmetro. Os resultados de tamanho de partículas metálicas em todos os experimentos foram analisados utilizando as imagens do MET com a ajuda de um software Size Miter 1.1. A análise de tamanho e distribuição das nanopartículas, ajustada a uma distribuição log-normal indicou um diâmetro e um desvio padrão para cada amostra, como observado na Tabela 7. Os resultados correspondem a uma média de 500 partículas identificadas em cada amostra.

Tabela 7 - Dados de tamanho de Partículas metálicas extraídos de medidas de MET. Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).

Exp.	Pressão (bar)	Vazão CO ₂ (ml/min)	TEOS:H ₂ O	Vazão Solução (ml/min)	Tamanho de Partículas metálicas (nm)	Desvio Padrão (±)
1	80	15	3	1	8,3	1,8
2	80	15	9	5	-	-
3	80	45	3	5	8	0,8
4	80	45	9	1	7,2	1,5
5	150	15	9	1	8,4	1,6
6	150	15	3	5	9,9	0,5
7	150	45	9	5	10,1	0,7
8	150	45	3	1	6,8	0,3
P1	115	30	6	3	8,2	1,0
P2	115	30	6	3	8,8	0,3
P3	115	30	6	3	8,9	0,3

No que diz respeito a variável pressão, a literatura é contraditória com os resultados sobre sua influência no tamanho de partícula durante o processo de precipitação. Ao reduzir a pressão alguns autores observaram uma diminuição no tamanho de partícula, enquanto outros identificam um aumento de tamanho de partícula. Nossos resultados experimentais mostram que o efeito da pressão no tamanho de partículas metálicas não é drástico, observando uma pequena diferença nos valores médios. Na pressão de 80 bar o valor médio do tamanho de partículas metálicas foi de 7,8 nm, enquanto a pressão de 150 bar obteve uma média no

tamanho de partículas metálicas de 8,8 nm. (DIXON *et al.*, 1993; GAO *et al.*, 1998; MONTES *et al.*, 2013, 2018; REVERCHON *et al.*, 2007).

O diâmetro maior de partículas metálicas na pressão de 150 bar possivelmente é ocasionado por causa de uma maior supersaturação no sistema, que diminui a difusividade do solvente orgânico no fluido, diminuindo a taxa de transferência de massa e formando partículas com diâmetros maiores. Isso anula o efeito da pressão na redução do tamanho de partículas que é essencial para síntese de catalisadores de alta atividade (UZUN *et al.*, 2011). Além disso, esse tamanho de partículas menores identificados na pressão de 80 bar, possivelmente pode ser atribuído à baixa concentração de soluto na solução solvente/antisolvente, reduzindo os efeitos de aglomeração das partículas. (MEZZOMO *et al.*, 2015; MONTES *et al.*, 2013; ROSSMANN *et al.*, 2013).

3.3.5 Análise de Difração de Raios-X

Os resultados da análise de DRX mostraram que o paládio metálico apresenta uma estrutura de cúbica de face centrada correspondente à presença de partículas metálicas. Os padrões de DRX dos experimentos são apresentados na Figura 13. Nos padrões de difração de raio X de todas as amostras, foi identificado pico levemente acentuado no ângulo de 22° que corresponde à estrutura da sílica amorfa (PHILIPPOT *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2013). As amostras 1, 3, 4, 6 e 8 indicam dois picos em 33,8° e 40,1° correspondente à fase cristalina do paládio puro Pd {111} e Pd {200}, respectivamente (HSIEH *et al.*, 2013; TENORIO *et al.*, 2012). Nessas mesmas amostras, foi identificado uma estrutura de óxido de paládio PdO na faixa de ângulo 42°; 46,8°; 54,8°; 60,5°. Para reduzir o óxido de paládio e formar uma estrutura de paládio metálico, é necessário realizar a redução do óxido de paládio, já que o paládio metálico é ativo (NING *et al.*, 1996).

No padrão de difração de raio X da amostra 3, foi identificado fases metálicas de paládio nos ângulos de 33,8°; 40,1°; 71,6° e 82,2°, corresponde a cúbica de face centrada do paládio puro Pd {111} Pd {200} Pd {220} e Pd {311}. A intensidade e quantidade de picos identificados na amostra 3 pode ser descrito também com a relação de percentual de metal presente na amostra, que foi de 23,3 %, enquanto as demais amostras apresentadas na imagem obtiveram uma impregnação abaixo dos 20%. Conforme ilustrado na Figura 13, o padrão de DRX dos catalisadores corresponde com o código de referência: 05-0681 identificado pelo software X'Pert High Score, o qual identificou a presença de metal de paládio.

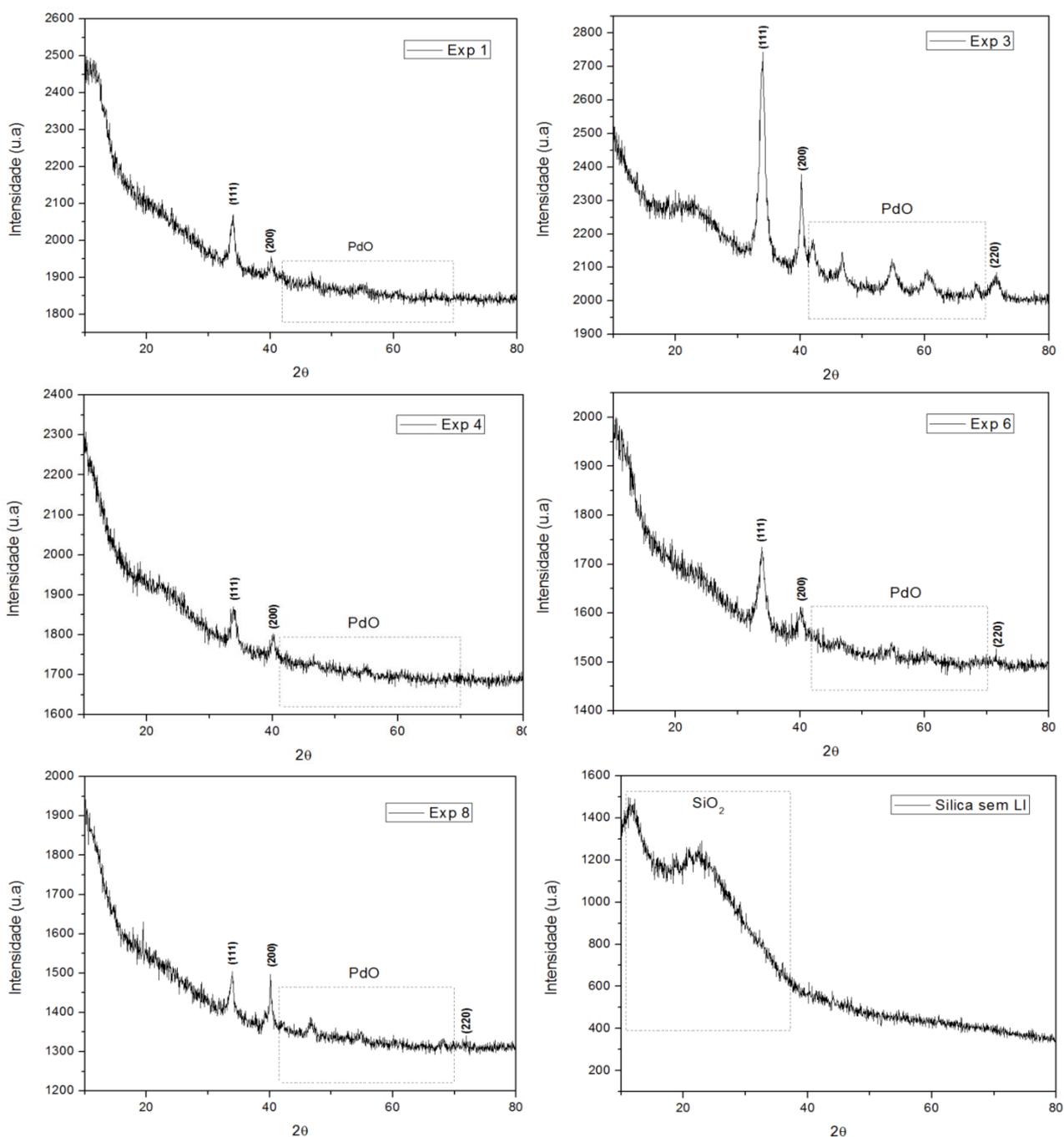


Figura 13 - Padrões de DRX das partículas de sílica impregnadas com metal (Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de DOA-BUT). E padrão de DRX da sílica sem adição de metal e líquido iônico na temperatura de 40 °C.

3.3.6 Isoterma de Adsorção e Desorção de N_2

A área superficial específica e a distribuição de tamanho de poro das partículas de sílica foram medidas por adsorção de N_2 a 77 K (Quantachrome NOVA 1200 e 2000) a partir de amostras que tinham sido secas em vácuo a 200 °C durante 2h. A Figura 14 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K de alguns dos materiais sintetizados.

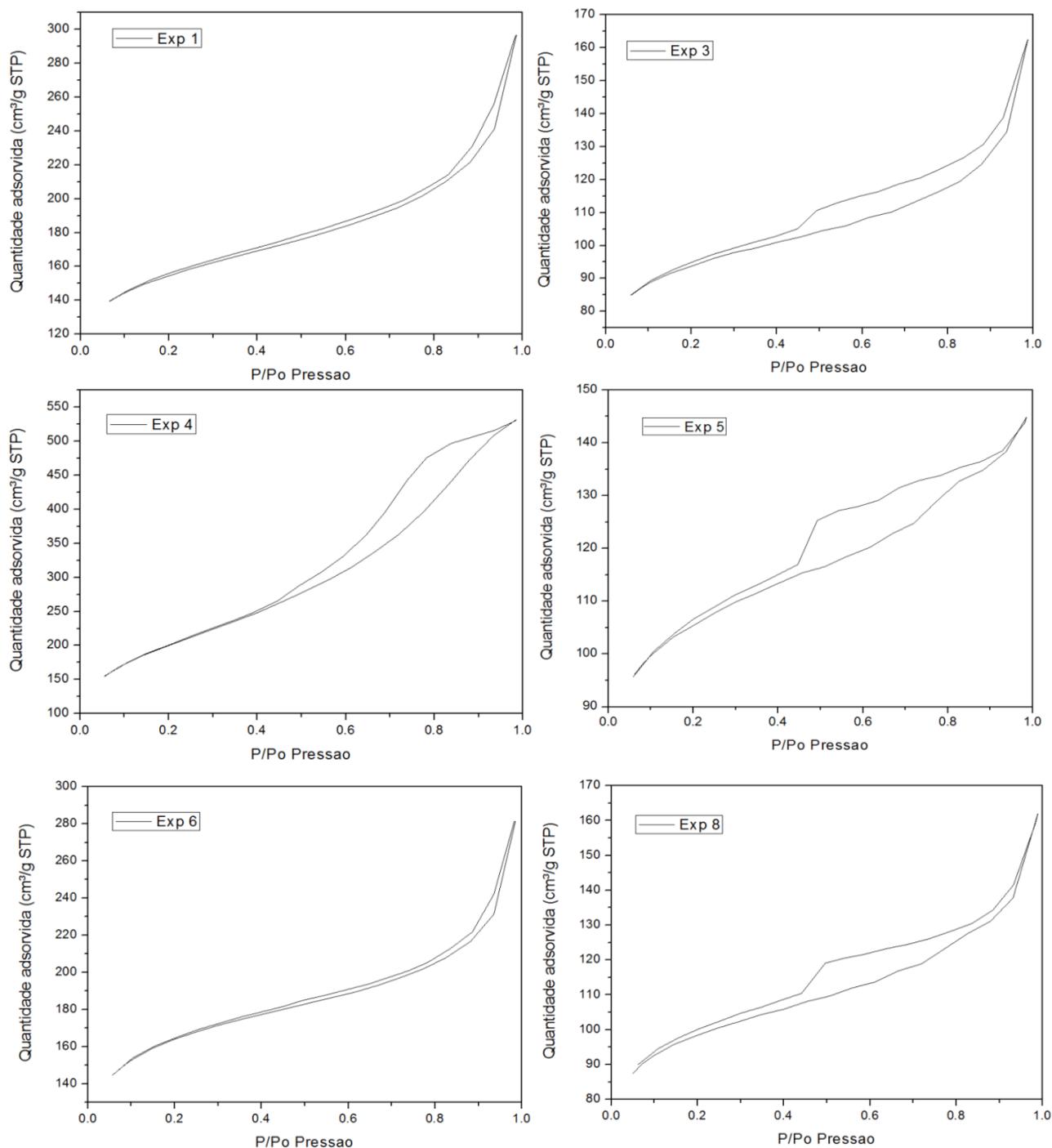


Figura 14 - Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores sintetizados em CO_2 supercrítico. Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$, 0,5% de LI (DOA-BUT).

Todos os experimentos apresentam uma mistura das isothermas do tipo II e IV na classificação IUPAC, com uma histerese pequena. A inclinação da curva de adsorção e dessorção das isothermas caracterizam um material com uma porosidade relativamente baixa (SPEZIALE *et al.*, 2013). Essa combinação das isothermas II e IV pode ser atribuída aos valores de P/P_o que estão compreendidos entre 0,05 e 0,3, zona que consta a trajetória da isoterma de adsorção correspondente à isoterma do tipo I e IV, indicando que a adsorção é

realizada sobre as paredes dos poros, provendo lugar a formação de uma monocamada. Pode-se observar a forma da histerese através das curvas apresentadas nos experimentos 1, 3, 4, 5, 6 e 8, as isotermas são verticais e quase paralelas, correspondendo a uma histerese do tipo H1, de acordo com a classificação IUPAC, que é característico de poros em formato tubular, cilíndricos, uniformes e com estreita distribuição de tamanho de poros. A presença desses tipos de isotermas correlacionadas com o tipo de histerese existente é um indicativo de que os materiais catalíticos analisados são mesoporosos (ARIAS, 2010; SPEZIALE *et al.*, 2013; ESTOK *et al.*, 2014).

Os dados de área superficial, diâmetro de poros e volume de poros são apresentados na Tabela 7. Os resultados indicam as diferentes áreas superficiais para a sílica pura sintetizada e os catalisadores metálicos, essa variação de área superficial pode estar correlacionada com algumas variáveis de processo, tais como percentual de metal impregnado no suporte. Para confirmar os resultados de área superficial obtidos pelo método BET, foi realizada uma análise em um equipamento ASAP 2020 Micromeritics localizado na Universidade Federal da Bahia o qual mostrou uma área próxima do detectado na Universidade Tiradentes, confirmando a coerência com os resultados.

A sílica pura sem a adição de metal e líquido iônico apresentou uma área superficial de $136 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e um volume de poros de $0,8 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ menor que as amostras com a presença de metal e líquido iônico. Já os catalisadores metálicos possuem valores de área superficial entre $228 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $521 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e volume de poros entre 0,1 até $0,6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Esse efeito inicial no tamanho da área superficial pode ser atribuído à adição de líquido iônico, já que o LI tem como função, ser um catalisador para auxiliar no processo de hidrólise e condensação da solução e desta forma, estruturar o material a fim de torná-lo um suporte com maior diâmetro de poros e área superficial (IVANOVA *et al.*, 2015).

Outro resultado investigado na variação da área superficial da sílica com metal impregnado foi à deposição de paládio nos poros do suporte. O suporte que apresentou uma menor área superficial, $277 \text{ m}^2/\text{g}$, possui um percentual metálico de 28,6%, ou seja, a maior parte dos poros da sílica está obstruída com a presença de paládio que conseqüentemente reduziu a área superficial (VENEZIA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2013; ESTOK *et al.*, 2014; RUEDA *et al.*, 2014; IVANOVA *et al.*, 2015). Em todas as amostras, há uma variação no percentual de metal presente na sílica. Essa variação pode estar correlacionada incompleta solubilidade do precursor no antisolvente, como também a eliminação de parte da solução durante o controle de pressão do sistema (FENG *et al.*, 2016).

Tabela 8 - Resultados de caracterização do teor metálico e textural das amostras de sílica pura e com metal impregnado. Condições do processo: Acetato de Paládio (precursor metálico), temperatura de 40 °C, 0,5% de LI (DOA-BUT).

Exp.	Pressão (bar)	Vazão CO ₂ (ml/min)	TEOS:H ₂ O	Vazão Solução (ml/min)	Pd (wt %)	Área superficial (m ² /g) (UNIT)	Área Superficial (m ² /g) (UFBA)	Volume Total de poro (cm ³ /g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)
0	80	15	9	5		136	-	0,8183	1,20
1	80	15	3	1	12,8 (±0,6)	504	489	0,225	1,53
2	80	15	9	5	-	-	-	-	-
3	80	45	3	5	23,3 (±0,4)	294	-	0,2512	1,70
4	80	45	9	1	6,2 (±0,1)	512	-	0,6032	2,35
5	150	15	9	1	20,5 (±0,2)	330	-	0,2241	1,35
6	150	15	3	5	10,9 (±0,5)	521	-	0,4350	1,67
7	150	45	9	5	28,6 (±0,9)	277	264	0,1897	1,37
8	150	45	3	1	11,4 (±0,6)	312	-	0,2504	1,60
P1	115	30	6	3	15,6 (±0,4)	352	-	0,2433	1,38
P2	115	30	6	3	8,5 (±0,09)	228	-	0,1464	1,28
P3	115	30	6	3	13,2 (±0,8)	-	-	-	-

3.4 Conclusões

Neste capítulo foi possível observar a formação de partículas de SiO₂ e nanopartículas metálicas com diferentes áreas superficiais e distribuição de tamanhos, precipitadas utilizando a técnica de ASS. O método de antisolvente supercrítico demonstrou ser útil na etapa de precipitação com fluidos supercrítico, apresentando vantagens em relação aos métodos convencionais, como uma precipitação de partículas em um curto tempo de reação, cerca de 2 horas, além de possibilitar uma secagem rápida do material eliminando o solvente orgânico e gerando partículas metálicas com diâmetro de 6,8 nm e partículas de sílica de 30,8, nm.

A adição de líquido iônico na etapa inicial demonstrou-se favorável na diminuição do tempo de geleificação da solução precursora de sílica, favorecendo assim a realização de experimentos em um menor período de tempo. Essa redução foi comprovada com o preparo das soluções sem adição de líquido iônico, e com adição do LI o que reduziu de 3 dias para 24 horas a etapa de síntese das nanopartículas. Pode-se dizer que os resultados foram melhores na redução do tempo de preparo das soluções quando adicionado o líquido iônico, em uma proporção relativamente baixa, 35µL de líquido iônico. Demonstrando assim, a boa aplicação desse composto como um catalisador.

Além de reduzir o tempo de preparo, a presença do líquido iônico auxiliou no aumento da área superficial do suporte. Resultado esse confirmado através dos dados de análise das isotermais de adsorção/dessorção de N₂ utilizando o modelo BET o qual mostrou uma sílica com área superficial mínima de 228 m²g⁻¹ e um máximo de 521 m²g⁻¹ quando adicionado o líquido iônico, e uma área de 136 m²g⁻¹ sem a presença do líquido iônico e variando as mesmas condições experimentais dos experimentos com líquido iônico. Comprovando assim, a sua função como agente estruturante na solução precursor de TEOS e podendo aumentar a área superficial em até 4 vezes.

A utilização de CO₂ demonstrou ser eficiente no controle de tamanho de partículas metálicas, demonstrando que em baixa ou alta vazão o tamanho de partículas fica quase estáveis. As análises de DRX confirmaram a presença de metal no suporte e esse percentual está diretamente ligado a redução da área superficial dos suportes.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE DE SÍLICA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS IMPREGNADAS EM SÍLICA UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADJUVANTES EMPREGANDO A TÉCNICA ASS – PLANTA PILOTO

Nesse capítulo serão abordados os procedimentos experimentais e resultados da síntese de nanopartículas de sílica com e sem líquido iônico. A técnica de antisolvente supercrítico foi utilizada para síntese dos nanomateriais, todos os experimentos foram realizados em escala piloto. O CO₂ em condições supercríticas foi utilizado como antisolvente. A metodologia foi desenvolvida em parceria com o laboratório de Engenharia Industrial e Meio Ambiente da Universidade de Valladolid na Espanha durante o período de Doutorado Sanduíche.

4.1 Material e Métodos

Na Tabela 8 são apresentados os reagentes utilizados para síntese das nanopartículas de sílica.

Tabela 9 – Materiais e reagentes utilizados na síntese de nanopartículas de sílica utilizando a técnica de antisolvente supercrítico (ASS).

Material	Pureza	Origem
Ácido Clorídrico (HCl)	37%	Fischer Scientific (Espanha)
Água Ultrapura	-	Milli-Q
Dióxido de Carbono (CO ₂)	99,5%	Carburos Metálicos (Espanha)
Etanol Absoluto ACS	99,8 %	PanReac – Appli chem (Espanha)
TEOS (Tetraetilortosilicato)	≥99,0%	Sigma-Aldrich (Espanha)
m-EOA-ACE (metil-etilamina acetato)	-	UFBA (Brasil)
DOA-ACE (dietanolamina acetato)	-	UFBA (Brasil)
m-EOA-PROP (metil-etilamina propianato)	-	UFBA (Brasil)
DOA-PROP (dietanolamina propianato)	-	UFBA (Brasil)

4.1.1 Síntese de nanopartículas de sílica com/sem adição de líquido iônico - Espanha

Inicialmente foi preparada uma solução precursora de sílica sem adição de líquido iônico. O propósito é uma comparação com os resultados quando adicionados líquidos iônicos. A solução foi preparada com um volume total de 100 mL, dos quais, 5 mL de água milli-Q acidificada com HCl (ácido clorídrico) (100mM) foi adicionada ao precursor de sílica, TEOS (Trietilortosilicato), para obter uma razão molar TEOS:H₂O de 1:9, em seguida foi adicionado o solvente etanol até completar o volume de 100 mL. A solução foi agitada por 90 min a 180 rpm na temperatura de 40 °C. Após esse processo, a solução foi armazenada por 24 h até iniciar a etapa de síntese em sistema supercrítico.

Fixada todas as condições na etapa anterior, o próximo passo foi preparar uma solução precursora de sílica adicionando líquido iônico. Para esse processo foi utilizado quatro tipos de líquidos iônicos: DOA-ACE; m-EOA-ACE; DOA-PROP e m-EOA-PROP, suas estruturas químicas podem ser observadas na Figura 15. Foram preparadas distintas soluções utilizando cada líquido iônico em concentrações de 0,5 e 1,0% de líquido iônico em relação ao volume total da solução.

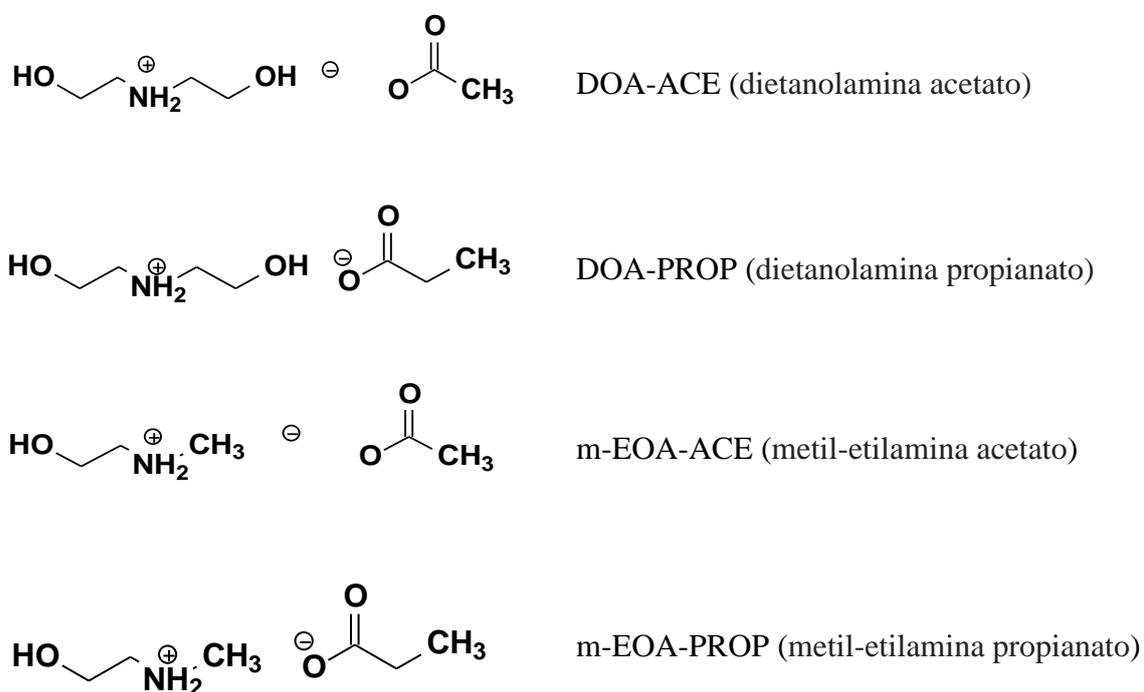


Figura 15 - Estrutura química dos líquidos iônicos utilizados na síntese de sílica com fluido supercrítico.

Durante o processo de síntese, o líquido iônico é adicionado após adicionar o precursor de sílica com a água acidificada. Como cada líquido iônico possui um percentual de água em sua composição, esse valor é subtraído da solução de água com HCl. Após adicionar o líquido iônico, completa-se com etanol até atingir o volume total de 100 mL. A mistura também é agitada por 90 min a 180 rpm e armazenada por 24 h.

4.1.2 Aparato experimental

Basicamente, a unidade em escala piloto é composta por dois banhos termostáticos, um banho geral que tem por finalidade resfriar a linha de CO₂ e um outro banho específico da unidade (P Selecta, Digiterm 100) responsável por aquecer a câmara de precipitação e a linha de CO₂ que entra no interior do aparato. A unidade também é constituída por duas bombas, uma do tipo diafragma (ABBMotors) com controle de pressão e responsável por deslocar o fluido pressurizado, e uma bomba de deslocamento positivo (Gilson 305 Pump) composta por um manômetro com pressão máxima de 2.000 psi, responsável pelo deslocamento da solução líquida. A bomba de diafragma opera em pressão constante e a bomba de deslocamento positiva opera em vazão constante. Essas duas bombas foram conectadas a uma câmara de aço inoxidável com volume de 2,5 L a qual possui um revestimento para controle de temperatura. Na parte superior do reator encontra-se duas entradas, uma com um tubo de 1/16" de diâmetro externo para a condução da solução líquida, e uma outra entrada com um tubo de 1/4" de diâmetro externo responsável pela condução do fluido pressurizado. A saída da câmara possui um filtro metálico e um filtro polimérico com tamanho de poro de 0,1 µm, responsáveis por reter as partículas sintetizadas e impedir que sejam descartadas durante a secagem. A pressão é controlada por uma válvula de contrapressão (modelo BP66, GO, USA) colocada após o filtro de segurança. Todo sistema é monitorado por indicadores universais de pressão e temperatura, além de manômetros localizados nas bombas de diafragma e de deslocamento positivo. Por fim, um vaso de aço inoxidável composto por um manômetro de pressão é colocado na saída do reator para coletar o solvente residual e descartar o CO₂ liberado durante a despressurização. O diagrama esquemático do equipamento em escala piloto SAS é apresentado na Figura 16. Na Figura 17 é possível ter uma visão geral da unidade (ASS) utilizado no preparo das nanopartículas metálicas em escala piloto.

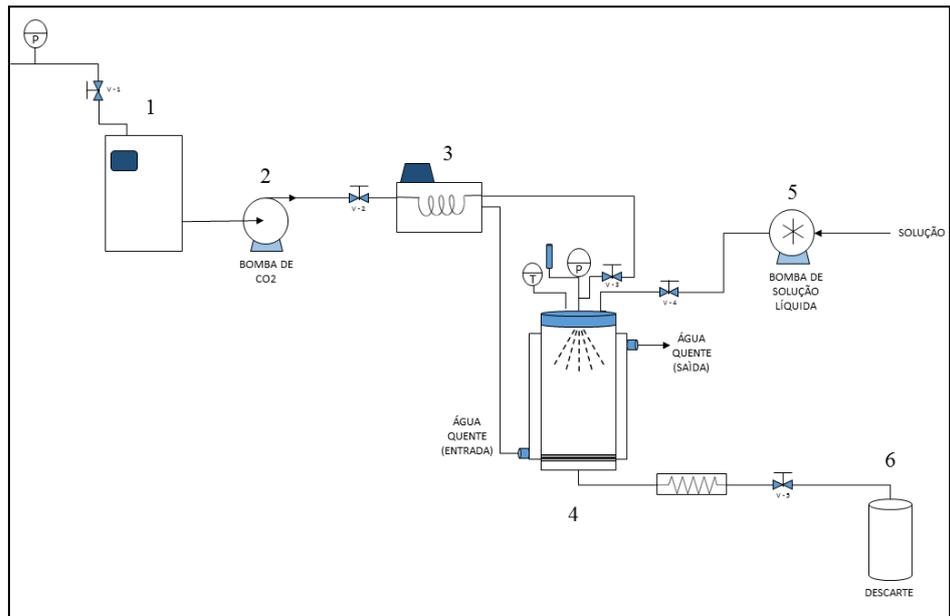


Figura 16 - Diagrama de fluxo da planta piloto de antisolvente supercrítico (ASS) semicontínua. (1) Banho geral para resfriamento do gás, (2) bomba de diafragma para condução do CO₂; (3) Banho termostático para aquecimento do reator e da linha de CO₂; (4) Câmara de aço inoxidável para síntese dos nanomateriais; (5) Bomba de deslocamento positivo responsável por bombear a solução líquida; (6) Vaso de descarte (RUEDA *et al.*, 2014).



Figura 17 - Vista da unidade de planta piloto

O procedimento inicia com o acionamento do banho geral para refrigerar o sistema de gases, em seguida é acionado o banho termostático que atua no aquecimento da câmara de

precipitação, esse banho com controle de temperatura é ativado em 60 °C para que a água aqueça e percorra toda a camisa que envolve a câmara. Quando o sistema atinge a temperatura de 40 °C (temperatura de síntese) diminui-se a temperatura do banho até que todo o sistema estabilize. A temperatura da câmara é monitorada por um termopar tipo K e um indicador de temperatura. O próximo passo é fechar todas as válvulas de entrada e saída, deixando aberta apenas a válvula de entrada do CO₂. Então a bomba de diafragma é acionada utilizando um fluxo de 33.3 mL.min⁻¹ de CO₂ até atingir a pressão desejada, pressão essa determinada pelo transdutor de pressão e o indicar universal.

Durante esse momento ocorre uma queda de temperatura dentro do sistema, por isso, é necessário aumentar a temperatura do banho termostático até a câmara atingir novamente a temperatura de 40 °C. Em seguida uma válvula de contrapressão é aberta para ter um maior controle de pressão no sistema e estabilizar a temperatura e pressão dentro da câmara. Tudo estabilizado, a bomba de deslocamento positiva é acionada e a válvula localizada na parte superior câmara responsável pela condução do fluido é aberta. Após toda solução líquida ser bombeada, a bomba de deslocamento positiva é desligada e a válvula de condução do fluido é fechada, permanecendo aberta apenas a válvula de condução do fluido pressurizado. Nesse momento inicia-se a etapa de secagem do material que dura aproximadamente 1 hora, após esse tempo a válvula de condução do fluido pressurizado é fechada, permanecendo aberta apenas a válvula de contrapressão que será responsável pela despressurização. Despressurizado todo o sistema, todas as tubulações são desconectadas e a câmara é aberta para remoção do material formado. Em seguida todas as linhas são limpas com etanol e água tipo II e secas para os próximos experimentos.

4.1.3 Condições experimentais de síntese

Testes iniciais foram realizados na temperatura de 40 °C, fluxo de solução líquida de 1 mL.min⁻¹, pressão de 80 e 120 bar e diferentes líquidos iônicos (m-EOA-ACE; DOA-ACE; m-EOA-PROP) em um percentual de 0,5 %. A vazão de CO₂ utilizada foi de 33.3 mL.min⁻¹ por ser uma condição favorável para síntese de nanopartículas pela técnica SAS. Toda a condição experimental foi com base na literatura (MARTÍN E COCERO, 2008; GUPTA *et al.*, 2013; MONTES *et al.*, 2013; RUEDA *et al.*, 2014; MONTES *et al.*, 2018).

4.2 Caracterização do material sintetizado

4.2.1 Difração de Raio X

Para análise de DRX a amostra pode ser um monocristal ou um pó, todas as amostras preparadas neste trabalho foram medidas em forma de pó. Os difratogramas de Raios X das amostras foram obtidos a temperatura ambiente, em um difratômetro Bruker D8 Discover A25 empregando uma radiação monocromática correspondente à linha $K\alpha$ -Cu. Foi utilizado um tubo cerâmico de Cobre 2.2 Kw tipo FFF e detector LynxEye. Essa análise foi realizada no Parque científico da Universidade de Valladolid- Espanha.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de morfologia estrutural dos catalisadores foram realizadas por microscopia eletrônica e varredura (SEM) com um equipamento ESEM Quanta 200 FEG acoplado a Análise de energia dispersiva (AED). O AED determina a composição elementar da amostra em forma de espectros, podendo identificar elementos individualmente. Assim, as amostras foram metalizadas com ouro e submetidas à análise usando o equipamento com uma tensão de 20 KV e aumentando até 10000 vezes. O AED não foi possível realizar em todas as amostras por dificuldades técnicas. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Unidade de Microscopia do Parque Científico da Universidade de Valladolid.

4.2.3 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2

A estrutura porosa dos materiais foi caracterizada por meio de isotermas de Adsorção/dessorção de N_2 a 77 K usando um equipamento da Micromeritics (Modelo ASAP2420). As amostras de sílica com e sem líquido iônico foram pré-tratadas a 200 °C por 2 h. A massa de amostra utilizada foi de 0,20 g com réplicas. Os gases utilizados no experimento foram nitrogênio e hélio. As análises foram realizadas no Laboratório de Sólidos Porosos da Universidade de Málaga – Espanha.

4.3 Resultados

4.3.1 Testes iniciais

Durante o preparo das soluções, foi evidenciado dos quatro líquidos iônicos utilizados apenas o DOA-PROP gelificou no percentual de 0,5 % (35 μ L), sendo descartado para os demais experimentos. Desta maneira, foram utilizados os outros três líquidos iônicos (DOA-ACE; m-EOA-ACE; m-EOA-PROP) no percentual de 0,5%, ressaltando que o objetivo nessa

etapa de síntese é observar qual desses líquidos possui uma maior influência na área superficial do material e selecionar esse para sintetizar as partículas de sílica.

4.3.2 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N_2 do suporte de sílica

A área de superfície, o tamanho de poro e o volume de poros das partículas de suporte de sílica foram medidos por adsorção de N_2 a 77 K usando o modelo BET e BJH. O modelo BET tem como base o volume de N_2 adsorvido a uma baixa pressão relativa ($P/P_0 < 0.3$) por uma amostra no intervalo de formação multilinear. A Figura 18 apresenta uma isoterma de adsorção e dessorção do suporte de sílica sintetizada na presença do líquido iônico m-EOA-ACE.

A isoterma é característica do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC com uma histerese de tipo H3: inicialmente a isoterma tem um aspecto isotérmico do tipo I em relação à zona de baixa pressão e, em seguida, sua forma é modificada para uma isoterma representativa do tipo IV (SPEZIALE *et al.*, 2013; THOMMES *et al.*, 2015; MATSUYAMA *et al.*, 2017).

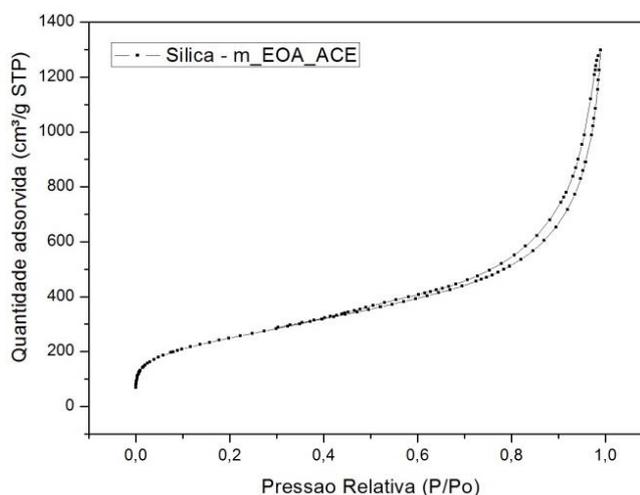


Figura 18 - Isoterma de adsorção-dessorção por Nitrogênio da sílica sintetizada com 0,5 % líquido iônico (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO_2 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

De acordo com as informações apresentadas a sílica sintetizada sem líquido iônico apresentou uma área superficial de 2,7 m²/g e porosidade de 0,006 cm³/g⁻¹ muito abaixo dos resultados obtidos com adição de líquido iônico. A isoterma pode ser observada na Figura 19. Esse resultado já era esperado porque alguns trabalhos na literatura reportam a baixa área superficial de sílica sintetizada sem adição de líquido iônico (MONTES *et al.*, 2013, 2018).

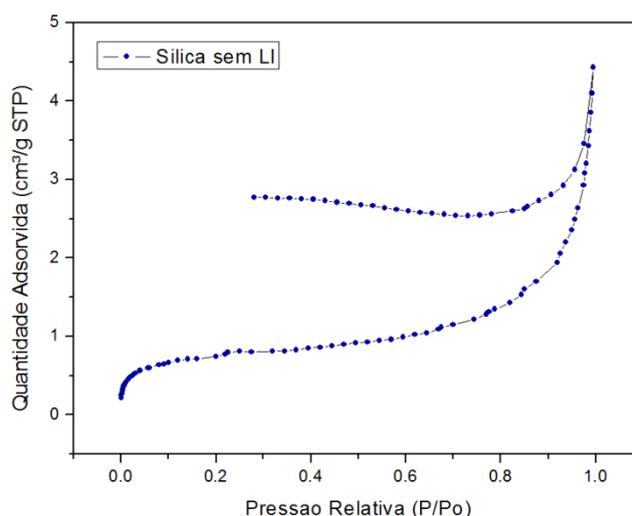


Figura 19 - Isoterma de adsorção-desorção por Nitrogênio da sílica sintetizada sem líquido iônico (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

Conforme pode ser observado na Tabela 9, as amostras de sílica sintetizadas com líquido iônico apresentaram resultados de área superficial específica bem elevada. Essa discrepância nos dois tipos de sílica sintetizados pode ser explicada com a presença de líquido iônico que favorece na estruturação do material tornando-o mais poroso e com alta área de superfície. Uma hipótese para essa variação pode ser relacionada ao tamanho da cadeia alquila dos líquidos iônicos. Provavelmente o cátion presente na estrutura dos LIs modificou propriedades como volume de poros. Ambos os líquidos iônicos m-EOA-ACE e m-EOA-PROP possuem um mesmo cátion e apresentam um volume de poros maior que o líquido iônico DOA-ACE, possivelmente esse líquido iônico não conseguiu atingir ou penetrar em toda rede de poros da sílica (IVANOVA *et al.*, 2015; 2017).

Tabela 10 - Área superficial BET, volume de poros e diâmetro de poros da SiO₂ (Condições: 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, percentual de líquido iônico 0,5 % e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

Exp. N°	Líquido iônico	Pressão (Bar)	Área superficial (m ² /g)	Volume Total de poro (cm ³ /g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)
1	-	120	2.7 (± 0,1)	0,006	31
2	m-EOA-ACE	80	897 (± 2,6)	1,818	11
3	m-EOA-ACE	120	528 (± 1,1)	1,364	12
4	DOA-ACE	120	463 (± 1,8)	0,2884	15
5	m-EOA-PROP	120	299 (± 0,7)	1,787	15

A área superficial do material sintetizado com o líquido iônico m-EOA-ACE atingiu $528 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ quando sintetizado na pressão de 120 bar, enquanto os demais materiais sintetizados com os demais líquidos iônicos apresentaram uma área de $299 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o líquido iônico m-EOA-PROP e $463 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o líquido iônico DOA-ACE. Para confirmar o resultado e certificar que o líquido iônico utilizado apresentaria uma área equivalente em outras condições de pressão, foi preparado outro suporte de sílica na pressão de 80 bar e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o líquido iônico m-EOA-ACE. O resultado de BET mostrou uma área de $897 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Os resultados apresentados confirmam que o sal orgânico m-EOA-ACE favorece a estruturação da sílica e acelera o processo de envelhecimento proporcionando uma maior área superficial.

4.3.3 Difração de Raio X

O resultado da análise de DRX apresentado na Figura 20 mostra uma sílica sintetizada com o líquido iônico, m-EOA-ACE, que apresentou melhor resultado em área superficial. É possível observar uma fase amorfa e não cristalina correspondente à estrutura da sílica desordena. Essa fase encontra-se entre os ângulos 20° e 30° (TENORIO *et al.*, 2012; HSIEH *et al.*, 2013; MATSUYAMA *et al.*, 2017; MONTES *et al.*, 2018)

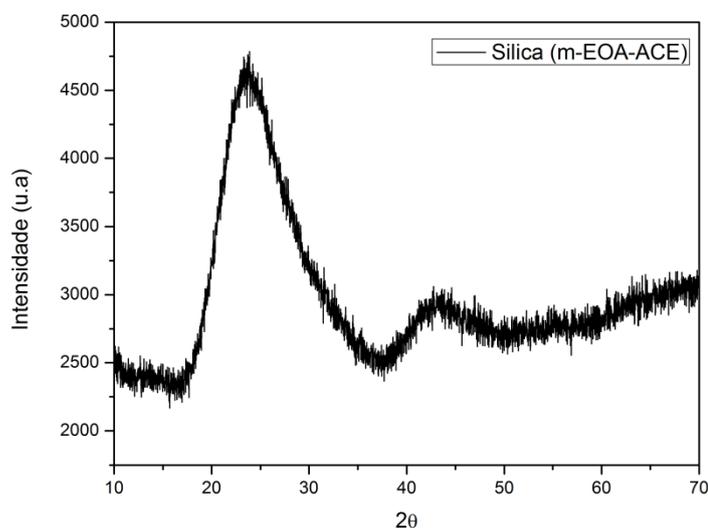


Figura 20 - Padrão de DRX da sílica sintetizada com o líquido iônico m-EOA-ACE (Condições: 80 bar; $40 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo de solução 1 mL/min ; vazão de CO_2 33.3 mL.min^{-1} , líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS: H_2O).

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia estrutural das nanopartículas de sílica foi identificada por microscopia eletrônica de varredura, conforme apresentado na Figura 21 e Figura 22. A Figura 21 mostra

uma sílica sintetizada a 80 bar e adicionado líquido iônico. Sua morfologia é aparentemente indefinida apresentando partículas muito pequenas, mas uma área superficial de 897 m²/g, considerada elevada para um suporte catalítico nessas condições (IVANOVA *et al.*, 2015). Os resultados apresentados na Figura 22 mostram uma morfologia bem definida com partícula esférica e sem aglomeração. Para esta imagem de microscopia foi realizada uma análise de AED com objetivo de identificar a composição da amostra. É possível observar a formação de silício e oxigênio como esperado, enquanto a pequena quantidade de carbono identificada é proveniente da base utilizada para deposição das amostras (YANG *et al.*, 2014).

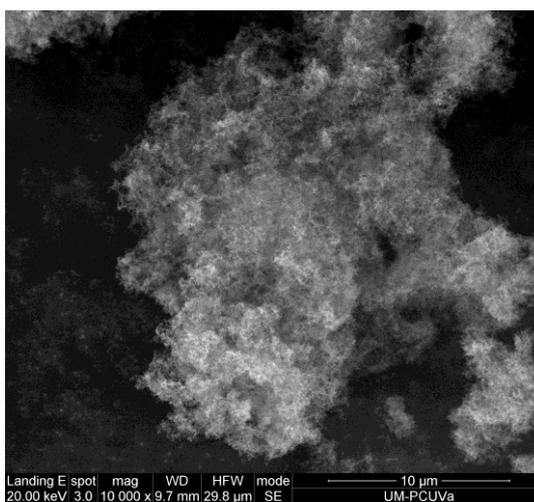


Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de sílica obtida em 80 bar com líquido iônico (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

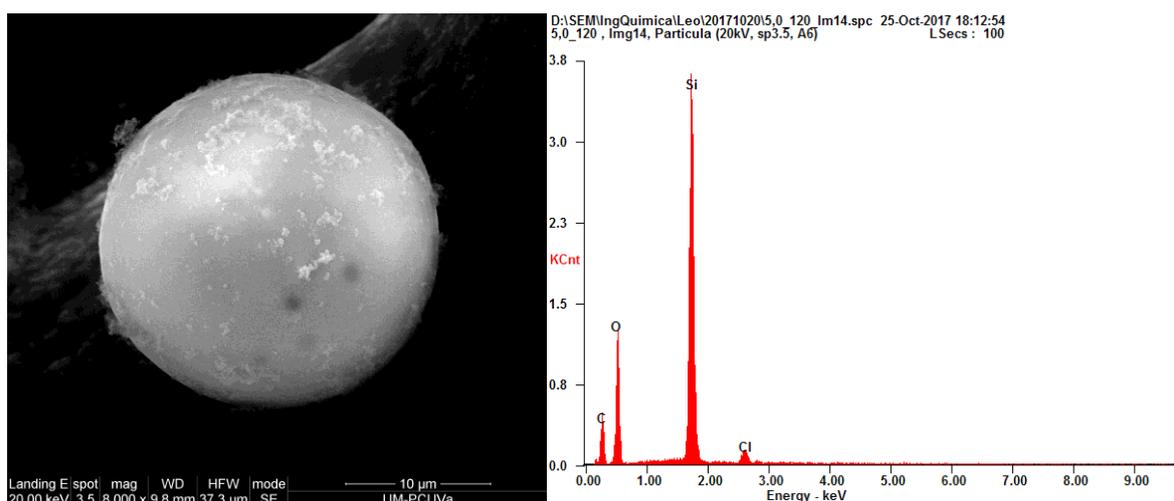


Figura 22 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de sílica obtida em 120 bar com líquido iônico (Condições: 120 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL/min; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

A pressão foi a variável que influenciou todo o processo de síntese. Quando utilizado a pressão de 120 bar é possível que a densidade na fase fluida tenha aumentado proporcionando maior supersaturação no sistema, diminuindo a difusividade do solvente orgânico no fluido, como também diminuindo a taxa de transferência de massa e conseqüentemente a formação de partículas maiores e mais definidas como apresentado na Figura 22 (REVERCHON *et al.*, 1999; MONTES *et al.*, 2018).

4.4 Conclusões

Os resultados presente neste capítulo nos permitiram concluir que a técnica de antissolvente supercrítico auxiliou na formação partículas de sílica com tamanhos em escala nanométricas empregando líquido iônico como adjuvante. A área superficial da sílica aumentou significativamente com a adição do líquido iônico e os experimentos apresentaram materiais com morfologia esférica e com aspecto de nuvens. Os valores de área superficial dos materiais com líquido iônico alcançaram resultados acima de $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto o sílica sintetizada sem adição de líquido iônico obteve uma área superficial de apenas $2.7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Além do líquido iônico reduzir o tempo de gelificação, também foi possível concluir que o seu uso aumenta expressivamente o valor da área superficial e proporciona uma maior quantidade de material gerado. A utilização de fluidos supercríticos e líquido iônico é uma ferramenta eficiente para ser utilizada na síntese de materiais mesoporosos, pois através dessa técnica o tempo de síntese foi reduzido, por exemplo, em média a síntese de materiais em sistema convencional ocorre em quatro dias, sendo que a utilização de fluidos supercríticos e líquido iônico favorece a precipitação de materiais em apenas 24 horas. Além disso, o fluido supercrítico utilizado para síntese de materiais tem como uma de suas funções, ser um catalisador no processo e acelerar a etapa de formação das partículas e evitar colapso ou fissuras no material, ao contrario do sistema convencional que tem como risco o colapso dos materiais formados e em alguns casos o baixo rendimento do produto final.

Outrossim, os testes iniciais foram de fundamental importância para identificar problemas de processos em escala piloto utilizando elevadas condições de temperatura, fluxo de solução líquida e concentrações de líquido iônico acima de 1,0 %. A pressão foi a variável avaliada e demonstrou certa influencia no processo, na condição de 120 bar foi obtido uma área de superfície menor em relação à pressão de 80 bar. Esses dados comprovam que a técnica pode ser utilizada em condições de preparo menos agressivas e perigosas.

SÍNTESE DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS E BIMETÁLICO SUPORTADOS EM SÍLICA UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO COMO ADJUVANTE EMPREGANDO A TÉCNICA ASS– PLANTA PILOTO

Nesse capítulo serão abordados os procedimentos experimentais para síntese de nanopartículas metálicas suportadas em sílica, com e sem líquido iônico bem como os resultados obtidos. A técnica de antisolvente supercrítico foi utilizada para síntese dos nanomateriais, todos os experimentos foram realizados em escala piloto. O CO₂ em condições supercríticas foi utilizado como antisolvente. A metodologia foi desenvolvida em parceria com o laboratório de Engenharia Industrial e Meio Ambiente da Universidade de Valladolid na Espanha durante o período de Doutorado Sanduíche.

5.1 Materiais e Métodos

Na Tabela 10 são apresentados os reagentes que foram utilizados no preparo dos catalisadores.

Tabela 11 - Materiais e reagentes utilizados nos experimentos de preparo dos catalisadores monometálicos e bimetálicos utilizando a técnica de antisolvente supercrítico (ASS).

Material	Pureza	Origem
Acetato de Paládio	98 %	Sigma-Aldrich
Acetilacetato de Níquel	95%	Sigma-Aldrich
Acetilacetato de Cobre	97%	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico (HCL)	37%	Fischer Scientific
Água Ultrapura	-	Milli-Q
Dióxido de Carbono (CO ₂)	99,5%	Carburos Metálicos
Etanol Absoluto ACS	99,8 %	PanReac – Appli chem
TEOS (Tetraetilortosilicato)	≥99,0%	Sigma-Aldrich
m-EOA-ACE (Acetato de N-metil-2 hidroxietilamina)	-	UFBA

5.1.1 Procedimento experimental para síntese dos catalisadores com líquido iônico

Seguindo os mesmos procedimentos apresentados no Capítulo 4, uma solução líquida é preparada com o precursor de sílica, TEOS. O volume total da solução é de 100 mL, dos quais 5 mL corresponde a mistura de água acidificada em HCl (100 mM), com uma razão molar de 1:9 para TEOS:H₂O e 0,5% de líquido iônico (m-EOA-ACE), em relação ao volume total da solução, é adicionado e posteriormente completa-se o volume com etanol. A solução é agitada por 90 min na temperatura de 40 °C e velocidade de 180 rpm. Nessa etapa, após o armazenamento de 24 h o precursor metálico é adicionado. Neste trabalho foram utilizados três tipos de precursor metálicos: acetilacetonato de cobre Cu(acac)₂, acetato de paládio Pd(OAc)₂ e acetilacetonato de níquel Ni(acac)₂. Para que esse precursor sólido adicionado na solução líquida fosse dissolvido, foi necessário colocar as amostras em um banho ultrassônico durante 1 h para completa dissolução do precursor. Esse procedimento é válido para a síntese dos catalisadores monometálicos e bimetálicos. Para síntese dos catalisadores monometálicos, foi determinado um percentual de 1 % para cada metal (Pd, Cu, Ni) ressaltando que foram preparadas soluções distintas de metais, já para o catalisador bimetálico foi utilizado um percentual de 1% de paládio com 0,5 % de cobre.

Para a etapa de síntese, a solução preparada é bombeada de maneira individual para dentro da câmara utilizando uma bomba de deslocamento positivo. Inicialmente a câmara é aquecida até atingir a temperatura determinada para os experimentos (40 °C), em seguida pressuriza todo o reator com CO₂ até atingir a pressão desejada (80 ou 120 bar). A próxima etapa é bombear a solução líquida com fluxo de 1 mL/min enquanto o CO₂ passa em uma vazão de 33.3 mL.min⁻¹. A bomba responsável por injetar a solução líquida é interrompida após todo o 100 mL ser bombeado para o reator. Em seguida ocorre a etapa de secagem do material durante 60 minutos utilizando a mesma vazão de CO₂ em 33.3 mL.min⁻¹. Em seguida a câmara é despressurizada e o material obtido é coletado.

5.2 Caracterização dos Materiais

5.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Para verificar a temperatura de calcinação e a temperatura de degradação da parte orgânica presente nos precursores metálicos de paládio, níquel e cobre, foi realizada uma análise termogravimétrica. A análise térmica é válida tanto quantitativamente como qualitativamente, as amostras podem ser identificadas de acordo com seu comportamento

térmico. A análise termogravimétrica possibilita uma determinação quantitativa das amostras que apresentam diferentes perdas de massa associado a transições termicamente induzidas. As amostras são introduzidas em um suporte com uma determinada profundidade que se introduz em um forno com um suporte de quartzo unido a uma balança com registro automático. O peso das amostras é registrado continuamente enquanto se aumenta a temperatura.

O equipamento utilizado foi um ATG/SDTA Mettler Toledo SAE modelo 851e. A análise ocorreu na temperatura de 50 até 1000 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ e fluxo de nitrogênio em 50 mL.min⁻¹. Foi utilizado cerca de 5 mg de cada amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio Industriais de Castilla e Leon – Faculdade de Ciências da Universidade de Valladolid - Espanha.

5.2.2 Calcinação

Para eliminar a parte orgânica presente nos precursores de Pd (OAc)₂, Cu (acac)₂ e Ni (acac)₂, os materiais foram submetidos a alta temperatura. Para isso é utilizado um forno de calcinação seguindo uma rampa de calcinação conforme apresentado na Figura 23. O equipamento utilizado foi um forno elétrico Energon S.L modelo H-1301.

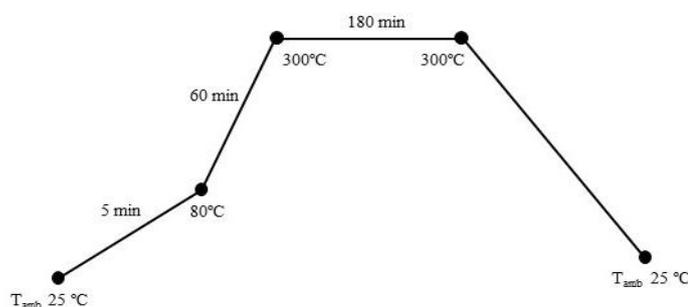


Figura 23 - Rampa de calcinação.

Como a temperatura de decomposição da parte orgânica do precursor de cobre e paládio são próximas, o catalisador bimetálico Pd-Cu/SiO₂ seguiu as condições estabelecidas pela rampa de calcinação. Para a amostra de níquel a temperatura de calcinação é alterada para 600 °C seguindo o mesmo tempo para atingir a temperatura de 80 °C e os 180 minutos que o material permanece em 600 °C.

5.2.3 Redução a Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada permite a identificação das diferentes espécies presentes na amostra. Em geral, nesse tipo de análise um fluxo de gás inerte contendo uma pequena concentração do gás redutor que usualmente é o hidrogênio, atravessa a amostra. A concentração do agente redutor é monitorada no efluente do reator e representada graficamente como uma função da temperatura da amostra. Nesse trabalho as amostras foram reduzidas em um forno de redução para obter paládio, níquel e cobre metálicos depositados no suporte de sílica.

Usualmente a amostra é submetida a uma rampa crescente de temperatura que se inicia a temperatura ambiente e com uma velocidade de 10 °C /min. O consumo de hidrogênio é monitorado na saída do reator utilizando um detector de condutividade térmica. As amostras foram reduzidas em um forno tubular (ENERGON, 5 cm de diâmetro interno, aquecido eletricamente) usando uma mistura redutora de H₂/N₂ (5% v/v de H₂), a temperaturas de 300 °C para amostras com metais de Pd e Cu e 600 °C para a amostra contendo Ni, além do tempo de manutenção subsequente de 3 h e vazão de 30 ml/min. Todas as análises de redução foram realizadas na Escola Técnica de Engenharia e Design Industrial (Universidade Politécnica de Madri), Madri, Espanha.

5.2.4 Difração de Raios-X

Para identificar as fases cristalinas que formam os materiais sintetizados, fez-se necessário realizar uma análise de Difração de Raios X. Os difratogramas de Raios X das amostras foram obtidos a temperatura ambiente, em um difratômetro Bruker D8 Discover A25 empregando uma radiação monocromática correspondente à linha K α -Cu. Utilizando um tubo cerâmico de Cobre 2.2 Kw tipo FFF e detector LynxEye. Essa análise foi realizada no Parque científico da Universidade de Valladolid- Espanha.

5.2.5 Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)

Por meio desta técnica espectroscópica determinou-se o teor de metal do material sintetizado. Especificamente, foi utilizada para calcular a percentagem em peso dos diferentes elementos incorporados nas amostras dos catalisadores de Paládio, Níquel e Cobre. O equipamento usado para realizar a análise é um Varian Liberty RL Sequential ICP-AES para análise de multielementos. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Castilla-La Mancha – Espanha.

A espectroscopia de emissão atômica baseia-se na excitação dos átomos metálicos mediante um plasma de argônio, capaz de alcançar 10000 K, assegurando a completa atomização da amostra em estado líquido. Ao interromper a excitação, tem lugar a emissão de radiação por parte do metal para voltar ao estado enérgico fundamental. A intensidade dessa emissão permite quantificar a concentração do elemento já que depende da quantidade de átomos dele mesmo. A principal vantagem do plasma é a alta temperatura alcançável, que assegura a completa atomização da amostra quando se encontra no plasma.

Antes da análise, as amostras de sólidos foram submetidas a tratamento com digestão ácida com ácido fluorídrico (3 mL), ácido clorídrico (3 mL) e peróxido de hidrogênio (3 mL) para se conseguir a dissolução de metais. Para determinar a concentração dos metais, é necessário obter previamente as curvas de calibração correspondentes para cada metal em intervalos de concentrações adequado. Para cada metal foram realizados cinco pontos de calibração. A dissolução se prepara a partir de dissoluções padrão certificadas para análises de emissão atômica de 1000 mg.L⁻¹ em meio a ácido nítrico.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de morfologia estrutural dos catalisadores foram realizadas por microscopia eletrônica e varredura (SEM) com um equipamento ESEM Quanta 200 FEG. As amostras foram metalizadas com ouro e submetidas à análise usando o equipamento com uma tensão de 20 KV e aumento de até 10000 vezes. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Unidade de Microscopia do Parque Científico da Universidade de Valladolid.

5.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) foi empregada para determinar a presença de partículas metálicas e seu tamanho. O mecanismo é baseado no uso de um feixe de elétrons produzido pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. A preparação da amostra consiste em ressuspender uma pequena quantidade de material sólido em um álcool e depositar em grades. A solução seca e as grades são inseridas no microscópio e analisadas modificando parâmetros como ampliação, contraste e brilho. As amostras de catalisadores sintetizados neste trabalho foram analisadas em um microscópio de transmissão eletrônica modelo JEM-FS2200 HRP. As análises de microscopia de transmissão foram realizadas na Unidade de Microscopia do Parque Científico da Universidade de Valladolid.

5.2.8 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂

A estrutura porosa dos materiais foi caracterizada por meio de Adsorção-dessorção de N₂ a 77 K usando um equipamento da Micromeritics (Modelo ASAP2420). As amostras dos catalisadores metálicos foram pré-tratadas a 200 °C por 2 horas. A massa de amostra utilizada foi de 0,20 g com réplicas de cada suporte e catalisador. Os gases utilizados no experimento foram nitrogênio e hélio. As análises foram realizadas no laboratório de Sólidos Porosos da Universidade de Málaga – Espanha.

5.3 Resultados

5.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG) dos precursores metálicos

Para investigar o perfil de degradação térmica do precursor metálico, foi realizada uma análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA). Todas as análises foram realizadas sem nenhum tratamento químico prévio nas amostras. Essa análise térmica foi fundamental para verificar a temperatura de decomposição dos precursores metálicos e evitar fenômenos de sinterização das partículas metálicas durante a síntese dos catalisadores. Os resultados de ATG/DTA para o precursor Acetado de Paládio – Pd(OAc)₂ - identificado na Figura 24 apresentou uma perda de massa entre 200 e 300 °C proveniente da matéria orgânica presente no material (KHALAFI-NEZHAD E PANAH, 2013; SANTOS *et al.*, 2014; JUNGES, 2016).

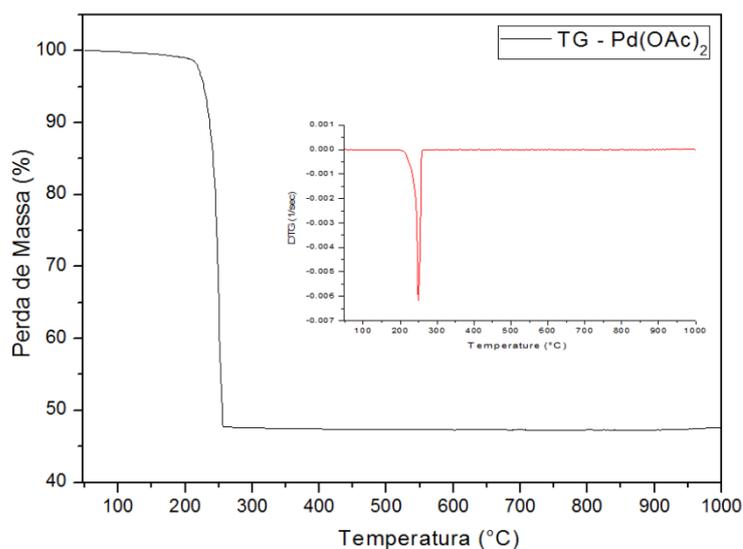


Figura 24 - Curvas TG/DTA obtidas numa atmosfera de ar para o precursor metálico Pd(OAc)₂ (Condições: 50-1000°C; 10°C/min; 50ml nitrogênio e 5 mg de amostra).

O precursor Pd (OAc)₂ utilizado nesse trabalho, possui um percentual metálico de 47,3 % e um percentual orgânico de 52,6 %. O resultado de ATG apresentou uma perda de massa de 52,6% dos 5 mg analisados, e um material residual com 47,3 %. O percentual de metal presente nos precursores é determinado utilizando a seguinte equação:

$$\% \text{ metal} = \frac{100 * \text{PM do metal}}{\text{PM do precursor}}$$

Já a parte orgânica é determinada por:

$$\% \text{ parte orgânica} = 100 - \% \text{ metal}$$

O precursor de acetilacetonato de cobre foi analisado *via* análise térmica e apresentou uma perda de massa como mostra a Figura 25. O gráfico de DTA identifica um efeito de decomposição entre as temperaturas aproximadas de 200 até 300 °C que correspondem à decomposição do acetilacetonato ligado ao precursor de cobre. O precursor Cu(acac)₂ utilizado nesse trabalho, possui um percentual metálico de 24 % e um percentual orgânico de 76 %, sendo que, a análise de ATG apresentou uma perda de massa de 93 % dos aproximadamente 5 mg (4.98 mg) analisados. Os 4 % restantes é característico material residual.

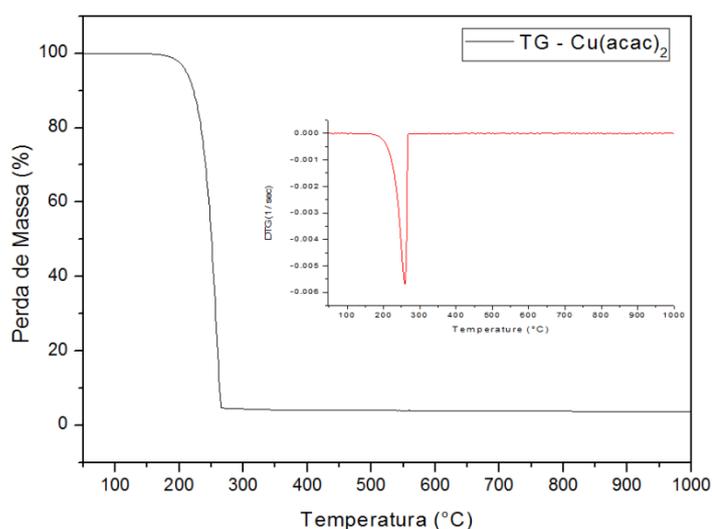


Figura 25 - Curvas TG/DTA obtidas numa atmosfera de ar para o precursor metálico Cu (acac)₂ (Condições: 50-1000°C; 10°C/min; 50ml nitrogênio e 4,98 mg de amostra).

Para o precursor de acetilacetato de níquel apresentado na Figura 26, foram observadas três faixas de perda de massa. A primeira entre 59 e 159 °C correspondente à perda de H₂O, a segunda e terceira maiores perdas são evidenciadas na faixa de 159 até 385 °C e 186 até 600 °C que corresponde respectivamente à eliminação do acetilacetato e eliminação do CO e CO₂. Esse gás presente na análise é proveniente da composição posterior do acetilacetato, isso provavelmente ocorre devido interações do metal de níquel com o meio. O gráfico de DTA apresenta nitidamente esses efeitos ocorrendo durante a decomposição do material, um primeiro efeito relacionado à umidade, outro efeito relacionado à parte orgânica e o ultimo efeito característicos dos gases gerados (BABICH *et al.*, 1997; TSAREVA *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014).

O precursor Ni(acac)₂ apresenta em sua formulação um percentual metálico de 23 % e um percentual orgânico de 77 %. O resultado de ATG evidencia três perdas de massa para um total de 5 mg de amostra que foi analisado. Desse valor, inicialmente houve uma perda de massa em 7,6% restando um material residual de 92,4%. Em um segundo momento com a decomposição da parte orgânica, mencionada nos resultados acima, ocorreu uma perda de massa de 64,8% e o material residual foi de 27,2 %. Na etapa correspondente a formação de gases, o material sofreu novamente uma perda de massa atingindo os 16 % e restando apenas 11,5 %.

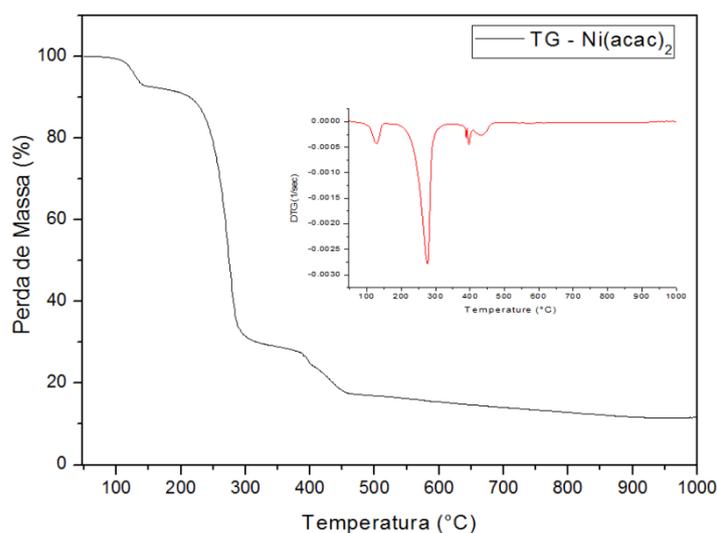


Figura 26 - Curvas TG/DTA obtidas numa atmosfera de ar para o precursor metálico Ni(acac)₂ (Condições: 50-1000°C; 10°C/min; 50ml nitrogênio e 5 mg de amostra).

5.3.2 Calcinação e Redução dos catalisadores

Após avaliar a estabilidade térmica dos precursores metálicos, as amostras de catalisadores contendo paládio e cobre foram calcinadas a 300 °C e a 600 °C a amostra contendo níquel. O objetivo da calcinação foi eliminar o restante dos componentes orgânicos e voláteis presentes na estrutura do precursor. Depois de calcinados todos os materiais foram reduzidos em fluxo de gás respeitando as temperaturas impostas na calcinação. A redução foi essencial para remoção dos óxidos metálicos e formação de metal puro nos catalisadores, como pode ser observado nos resultados de DRX a seguir.

5.3.3 Difração de Raios X

As análises de DRX foram realizadas para identificar a estrutura cristalina do paládio, cobre e níquel presentes nos catalisadores sintetizados por SAS. As amostras foram analisadas em duas condições diferentes. Inicialmente foi realizada a análise de DRX dos catalisadores sem redução a temperatura programada como mostra a Figura 27, apenas realizado a calcinação dos materiais. Posteriormente foram realizadas análises de DRX dos catalisadores após redução, apresentados na Figura 28. A difração de raios X para todos os catalisadores sintetizados indicou inicialmente que os materiais possuem uma estrutura amorfa, correspondente à sílica entre os ângulos 2θ de 15 e 30 aproximadamente. Essa estrutura amorfa pode ser atribuída à taxa de nucleação rápida alcançada pela técnica de SAS (MATSUYAMA *et al.*, 2017; MONTES *et al.*, 2018).

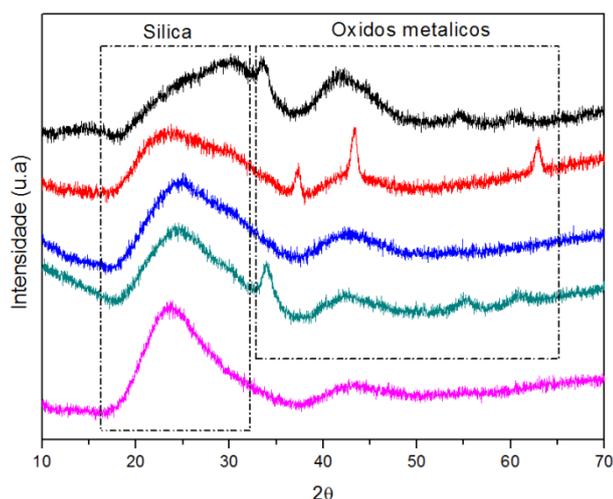


Figura 27 - Padrões DRX dos catalisadores sem reduzir. Condições de precipitação dos materiais: 40 °C de temperatura, 80 bar de pressão, vazão de CO₂ de 33.3 mL.min⁻¹, fluxo de solução 1 mL.min⁻¹, 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE. Legenda: **Pd80/SiO** - **Ni80/SiO** - **Cu80/SiO** - **Pd_Cu80/SiO** – **Silica**.

As análises DRX dos catalisadores após a calcinação mostram a presença de óxidos metálicos conforme pode ser visualizado na Figura 27. Foi então necessário reduzir as amostras de catalisador para obter apenas metal puro na superfície do suporte. A Figura 28 mostra os difratogramas dos catalisadores após a redução dos óxidos metálicos. Os resultados indicam a presença de uma única espécie química para cada amostra, não identificando a presença de óxidos e a obtenção de apenas metal puro na superfície da sílica (THOMMES *et al.*, 2015).

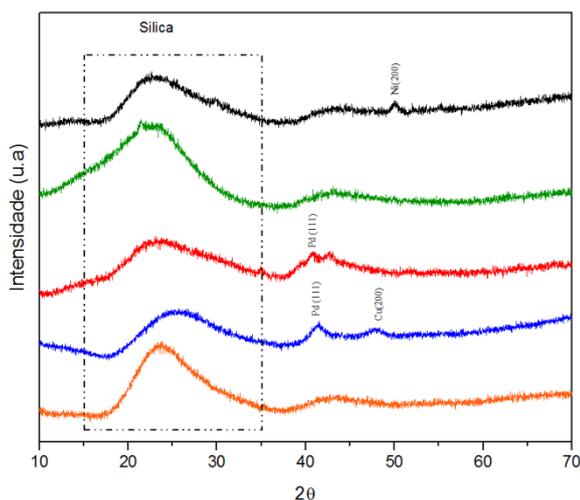


Figura 28 - Padrões DRX dos catalisadores reduzidos e do suporte de sílica. Condições de precipitação dos materiais: 40 °C de temperatura, 80 bar de pressão, vazão de CO₂ de 33.3 mL.min⁻¹, fluxo de solução 1 mL.min⁻¹, 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE. Legenda: Ni80/SiO - Cu80/SiO - Pd80/SiO - Pd_Cu80/SiO – Silica.

Foi identificada a presença de uma fase metálica de paládio ($2\theta = 40,9$), níquel ($2\theta = 50,0$), sílica amorfa ($2\theta = 23,0$) e duas fases foram identificadas para os catalisadores bimetálicos correspondentes ao paládio ($2\theta = 41,1$) e cobre ($2\theta = 48,2$). Para a amostra Cu80/SiO, não foi possível identificar picos de alta intensidade para o metal, provavelmente as nanopartículas em sua totalidade possui um diâmetro muito pequeno e de difícil identificação por DRX. Todos os espectros de DRX também sugerem que a metade da largura do pico é relativamente larga, uma vez que é bem conhecido que o aumento na metade da largura do pico corresponde a uma diminuição no tamanho do cristalito, os perfis mostram que todas as amostras possuem partículas metálicas muito pequenas. Todas as fases correspondem a informações disponíveis na literatura que identificam a presença de metal puro depositado em suportes. Em todas as amostras, a sílica apresenta características amorfas, a amostra na cor alaranjada corresponde à sílica com líquido iônico e sem impregnação de metal. Em todas as outras amostras, este mesmo pico característico de sílica amorfa é evidenciado (SONG *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2017; SOMASUNDARAM *et al.*, 2018).

5.3.4 Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)

Essa técnica permitiu determinar a composição química dos catalisadores metálicos. A Tabela 11 apresenta as proporções teóricas de cada metal nas amostras preparadas e as concentrações reais obtidas para cada um dos catalisadores suportados. As composições químicas dos catalisadores foram determinadas por análise de ICP. Os catalisadores Pd80/SiO₂, Cu80/SiO₂ e Ni80/SiO₂ foram preparados com um carregamento de 1 % em massa de metal, e os valores reais obtidos após os experimentos ficaram bem próximos do previsto, tais como 1,01 %; 0,94 % e 1,72 % para os respectivos catalisadores.

A amostra Ni80/SiO₂ apresentou um valor acima do previsto, isso pode ser proveniente de algum ponto de maior agrupamento metálico que o equipamento pode ter incidido na amostra ou por aglomerações de partículas metálicas durante alguma etapa de síntese ou caracterização.

Tabela 12 - Composição real e teórica das nanopartículas metálicas impregnadas na sílica.

Catalisador	Quantidade real de Pd (%)	Quantidade teórica de Pd (%)	Quantidade real de Cu (%)	Quantidade teórica de Cu (%)	Quantidade real de Ni (%)	Quantidade teórica de Ni (%)
1% Pd80/SiO ₂	1,01	1,00	-	-	-	-
1% Cu80/SiO ₂	-	-	0,94	1,00	-	-
1% Ni80/SiO ₂	-	-	-	-	1,72 (± 0,59)	1,00
1% Pd-0,5% Cu80/SiO ₂	0,86	1,00	0,48	0,50	-	-

Todos esses resultados foram replicados para confirmar a presença de metal no suporte. Para a amostra de catalisador bimetálico Pd-Cu80/SiO₂, foi determinado um percentual teórico de metal de 1 % para o paládio e 0,5 % para o cobre, a análise de ICP apresentou um resultado de 0,86 % e 0,48 % para o Pd e Cu respectivamente. Os resultados acima demonstram que a técnica mostrou-se eficiente na impregnação de nanopartículas, como também os cálculos teóricos de percentual metálicos foram coerentes com os dados obtidos.

5.3.5 Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ dos catalisadores metálicos

Os resultados da área superficial dos catalisadores (Tabela 12) quando foi utilizado líquido iônico comprovam que a área dos materiais é relativamente alta mesmo com metal impregnado nos sítios ativos do suporte. Foram sintetizados seis tipos de catalisadores dos quais quatro catalisadores foram preparados a uma pressão de 80 bar e dois a uma pressão de

120 bar, todas as análises foram realizadas em duplicadas para comprovar as áreas superficiais obtidas.

Tabela 13 - Área superficial BET, volume de poros e diâmetro dos poros dos catalisadores precipitados. Condições de precipitação: 40 °C de temperatura, vazão de CO₂ de 33.3 mL.min⁻¹, fluxo de solução 1 mL.min⁻¹, 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE.

Exp. N°	Catalisador	Pressão (Bar)	Área superficial (m ² /g)	Volume Total de poro (cm ³ /g ⁻¹)	Diâmetro de poros (nm)
1	Pd80/SiO ₂	80	862 (± 5,1)	1,38	12
2	Cu80/SiO ₂	80	972 (± 3,5)	1,13	9,3
3	Cu120/SiO ₂	120	825 (± 5,4)	0,82	9
4	Ni80/SiO ₂	80	599 (± 3,5)	0,72	9,3
5	Ni120/SiO ₂	120	607 (± 3,3)	0,98	11
6	Pd-Cu80/SiO ₂	80	988 (± 4,1)	1,91	13

Os cinco catalisadores monometálicos possuem áreas de superfície variando de 599 a 972 m²/g e o catalisador bimetálico obteve uma área de 988 m²/g. Esses resultados da Tabela 12 demonstram que a técnica aplicada em conjunto com o líquido iônico pode originar materiais com alta área de superfície, com ou sem metal depositado na superfície do suporte. As isotermas identificadas na Figura 29 e 30 correspondem ao tipo IV com uma zona compreendida entre pressões parciais de 0,05 e 0,3 característicos de uma isoterma do tipo I, sinalizando uma adsorção realizada nas paredes dos poros e formando uma monocapa até atingir a zona de condensação capilar (ARIAS, 2010; SPEZIALE *et al.*, 2013; ESTOK *et al.*, 2014).

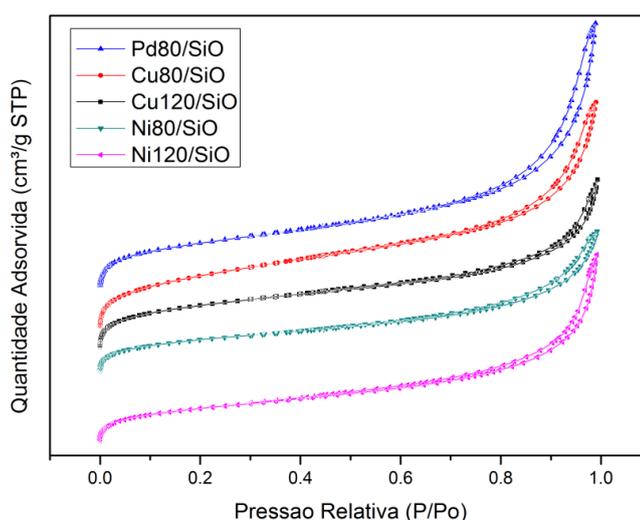


Figura 29 - Isotherma de adsorção-desorção de nitrogênio dos catalisadores monometálicos sintetizados em ASS. Condições de precipitação dos materiais: 40 °C de temperatura, vazão de CO₂ de 33.3 mL.min⁻¹, fluxo de solução 1 mL.min⁻¹, 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE.

As Figuras 29 e 30 indicam que todas as curvas de isoterma dos catalisadores monometálicos e bimetálicos são verticais e quase paralelas correspondentes a uma histerese do tipo H1 com isoterma do tipo IV característicos de materiais cilíndricos indicando que o catalisador é um material mesoporoso (ARIAS, 2010; SPEZIALE *et al.*, 2013; ESTOK *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2017).

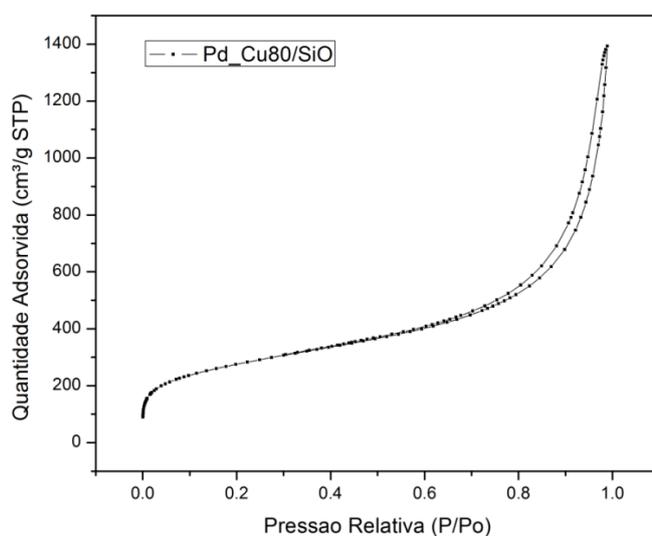


Figura 30 - Isotherma de adsorção-desorção de nitrogênio do catalisador bi metálico sintetizado em ASS. Condições de precipitação: 40 °C de temperatura, 80 bar de pressão, vazão de CO₂ de 33.3 mL.min⁻¹, fluxo de solução 1 mL.min⁻¹, 0,5 % de líquido iônico m-EOA-ACE.

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada para identificar a morfologia dos materiais. A amostra analisada foi a Pd80/SiO₂, experimento esse realizado nas condições de 40 °C, 80 bar, fluxo de solução 1 mL/min e vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹. Não foi possível realizar essa análise para todas as amostras, contudo, foi possível identificar através da análise de AED a presença de metal impregnado no suporte, como apresentado na Figura 31 a qual exhibe pontos de luz correspondente ao metal de paládio impregnado na superfície da sílica.

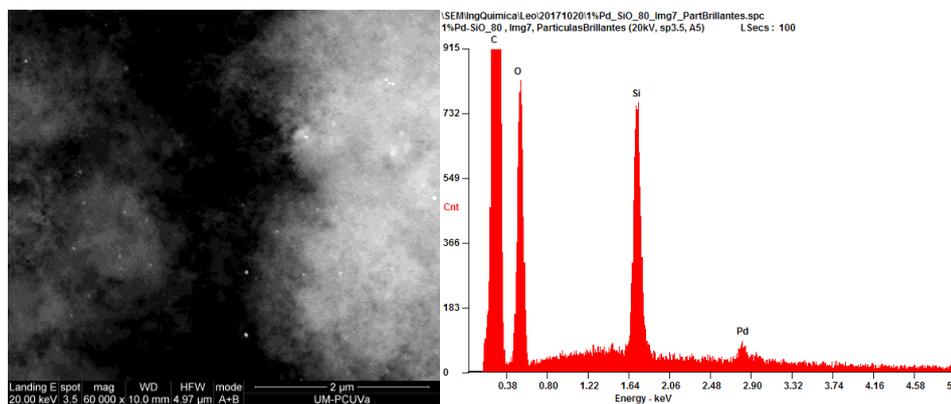


Figura 31 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 1% de Pd/SiO₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min⁻¹; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

O AED também confirma a presença de Sílica e Oxigênio, compostos característicos do suporte. As partículas de sílica apresentam-se em forma de nuvens, o qual as torna difíceis de mensurar (YANG *et al.*, 2014).

5.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas com amostras de catalisadores reduzidos para obter informações de microestruturas e tamanho de partículas metálicas. A Figura 32 mostra as micrografias do catalisador de paládio sintetizados na pressão de 80 bar. Pode-se observar uma estrutura esférica e uma distribuição homogênea das partículas metálicas. Entretanto as partículas de sílica encontram-se sem uma morfologia definida, com partículas aparentemente muito pequenas e com alto grau de aglomeração.

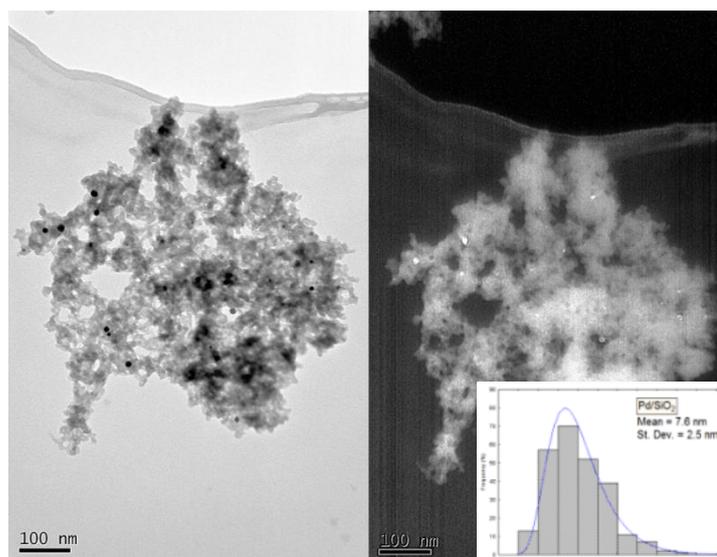


Figura 32 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 1% de Pd/SiO₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min⁻¹; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

O metal depositado na superfície da sílica pode ser observado nos pontos de luz apresentados nas imagens de contraste. Como foi utilizado um percentual de metal relativamente baixo, só é possível observar uma pequena quantidade de metal distribuída na sílica. Entretanto, as partículas de metais possuem uma morfologia esférica com tamanho médio de $7,6 \pm 2,5$ nm como mostra o gráfico de distribuição Log-Normal de tamanho de partículas exposto na Figura 32, correspondente a amostra Pd/SiO₂. Todos os valores de tamanho médio de partículas foram mensurados utilizando o software Size Miter 1.1.

A amostra Cu/SiO₂ apresentada na Figura 33 apresentou partículas metálicas esféricas, distribuídas e sem pontos de aglomeração. O tamanho médio das partículas obtidas nesta amostra foi de 9,7 nm com um desvio padrão $\pm 2,7$ nm. A presença de metal é confirmada com a imagem de contraste a qual identifica os pontos de luz correspondente ao metal depositado na sílica.

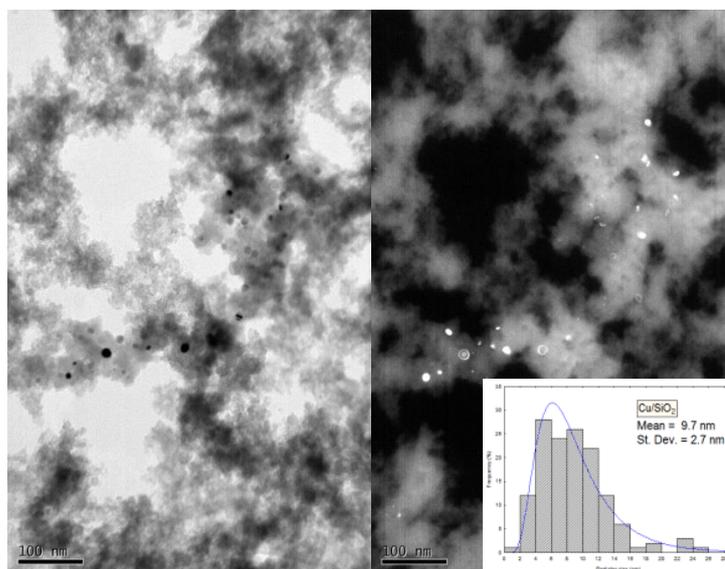


Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Cu/SiO₂ obtido em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min⁻¹; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

A Figura 34 apresenta as micrografias de transmissão do catalisador Ni/SiO₂. Nesse catalisador foi identificada uma formação de partículas de sílica muito pequenas com uma aspecto de nuvens. Já as nanopartículas de níquel possuem uma morfologia pouco definida, aparentemente cúbicas com tamanho médio de 37 nm e alguns pontos de aglomeração. As condições aplicadas em todos os experimentos apresentados nas imagens de microscopia foram as mesmas, uma explicação para esse efeito das nanopartículas é a parcial solubilidade do precursor no meio.

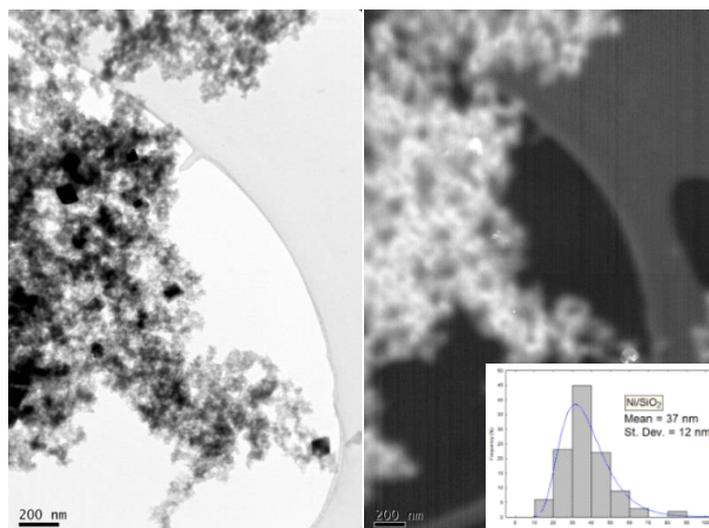


Figura 34 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/SiO₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min⁻¹; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

A Figura 35 correspondente a amostra de nanopartículas bimetalico Pd_Cu/SiO₂, apresenta nanopartículas metálicas uniforme e esféricas, distribuido por todas superfícies da sílica. O diâmetro médio obtido para essas partículas foi de 6,6 nm ± 1,2 nm. A amostra contendo paládio e cobre na superfície foi a que apresentou partículas mais bem distribuídas, isso provavelmente pode ocorrer devido a quantidade de metal utilizada para impregnação.

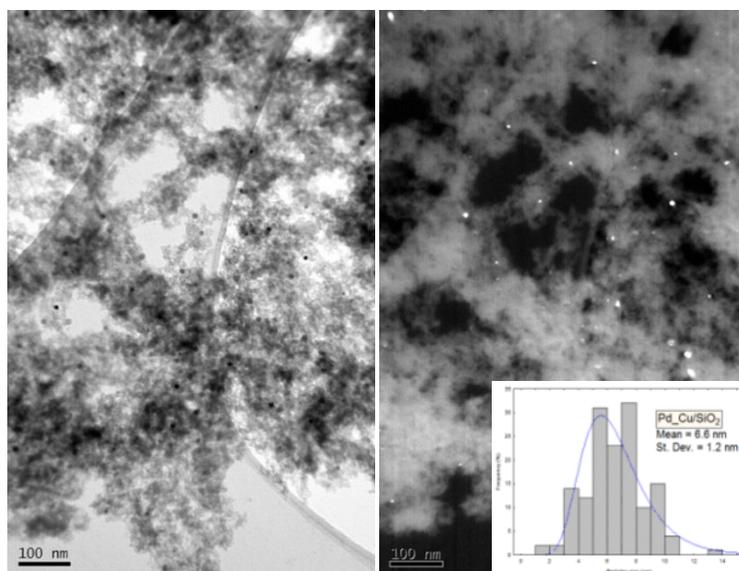


Figura 35 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd_Cu/SiO₂ obtida em 80 bar (Condições: 80 bar; 40 °C; fluxo de solução 1 mL.min⁻¹; vazão de CO₂ 33.3 mL.min⁻¹, líquido iônico 0,5 % m-EOA-ACE e razão molar de 1:9 TEOS:H₂O).

5.4 Conclusões

O presente capítulo consiste na síntese de nanopartículas metálicas e bimetálicas suportadas em sílica, como potencial catalisador para reações químicas. Através das caracterizações físico-químicas dos nanomateriais sintetizados, foi obtido as seguintes conclusões:

Foi observado que o suporte de sílica sintetizado com líquido iônico obteve uma alta área superficial mesmo com impregnação do metal em sua superfície. Isso é vantajoso porque a sílica com uma área superficial elevada favorece a uma maior número de sítios para deposição de metal. Além disso, a metodologia utilizada em escala piloto auxiliou na formação de um material mesoporoso com diâmetro médio de poros entre 9 e 13 nm.

As nanopartículas metálicas sintetizadas o suporte empregando a técnica de antisolvente supercrítico foram bem dispersas apresentando pontos de aglomeração apenas nos materiais sintetizados com níquel. O precursor de acetilacetonato de níquel possui propriedades magnéticas que podem favorecer a aglomeração das nanopartículas metálicas, obtendo um tamanho médio de partículas de 37 nm.

As demais nanopartículas de cobre e paládio apresentaram tamanho médio de 6 nm. Esse tamanho médio de partículas é condizente com os trabalhos da literatura, os quais demonstram alta atividade catalítica dos materiais contendo partículas metálicas nessas dimensões.

Os precursores de acetato de paládio e acetilacetonato de cobre foram os precursores que apresentaram partículas esféricas e bem distribuídas em alguns pontos da sílica. As nanopartículas bi metálicas de Pd/Cu foi a que apresentou uma melhor distribuição sobre a superfície do suporte, era esperada já que a quantidade de metal depositado na sílica era um pouco maior que as demais amostras mono metálicas. Essa distribuição de metal é fundamental para estudos de atividade catalítica e possíveis aplicações desses materiais como catalisadores em reações químicas.

A solubilidade dos precursores em CO₂ supercrítico conclui que são fases ativas excelentes para impregnar nanopartículas de Pd, Ni ou Cu em matrizes porosas de sílica para obtenção dos materiais compostos por metal/suporte.

Este trabalho demonstra que a utilização de CO₂ em condições supercrítica na síntese de materiais permite produzir materiais com propriedades melhores e diferentes das obtidas por métodos convencionais. Em especial pode-se dizer foi possível introduzir nanopartículas metálicas no interior do suporte de sílica com uma elevada área superficial, de maneira

controlada e sem riscos de danificar a estrutura do material final. Além do que, a utilização de CO₂ supercrítico tem muitas vantagens ao meio ambiente e podem obter materiais com propriedades excepcionais. O CO₂ é um substituinte dos solventes orgânicos tradicionais que muitas das vezes são tóxicos e suprime a necessidade de realizar uma secagem posterior do material resultando em processo mais sustentável.

CONCLUSÃO FINAL E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta Tese de doutorado se descreve os procedimentos para a síntese de materiais porosos de sílica com nanopartículas metálicas em CO₂ supercrítico e adicionando líquido iônico como adjuvante na síntese da sílica. Foi utilizado um único tipo de suporte poroso: sílica e três tipos de precursores metálicos: acetato de paládio, acetilacetato de níquel e acetilacetato de cobre. Para realizar com êxito a síntese desses materiais, foi realizado diferentes estudos prévios que incluem percentual de líquido iônico, temperatura, pressão, fluxo de solução líquido, vazão de CO₂ e razão molar TEOS:H₂O. Todo esse estudo foi essencial para a seleção das condições experimentais adequadas para o preparo, síntese e processo dos nanomateriais. Todos os experimentos foram realizados utilizando a técnica de antisolvente supercrítico – ASS.

Pode-se concluir que a técnica ASS utilizada para síntese dos materiais é bastante eficiente para produzir nanopartículas porosas e metálicas de maneira simultânea utilizando CO₂ como antisolvente e líquido iônico como adjuvante para aumento de área superficial. Além disso, a junção da técnica e do líquido iônico possibilitou a redução no tempo de gelificação do material e de sua síntese. Essa redução no tempo de síntese é de extrema importância porque torna o processo mais dinâmico, menos custoso e possibilita a produção de uma maior quantidade de material.

Ao sintetizar as nanopartículas utilizando dois tipos de unidades, uma unidade em escala de bancada e outra em escala piloto, pode-se dizer que ambas apresentaram bons resultados e distintas particularidades. Para unidade em escala de bancada foi perceptível a formação de um suporte mais esférico, com pouca aglomeração, entretanto é uma unidade a qual as condições de síntese não permanecem estáveis em todos os experimentos.

Todavia ambas as unidades utilizadas nesse trabalho possibilitou a formação de nanopartículas de sílica com áreas superficiais acima dos 500 m²g⁻¹, tornando um material vantajoso como suporte catalítico. Logo, as próximas etapas para desenvolvimento desse trabalho visam:

1. Avaliar o efeito do líquido iônico, estudando as interações físico-químicas para formação da estrutura da sílica.

2. Síntese de catalisadores bimetalicos de Paládio/Níquel e Cobre/Níquel utilizando tecnologia de antisolvente supercrítico e adicionando líquido iônico como adjuvante.
3. Avaliar o efeito do líquido iônico no precursor metálico.
4. Aplicação dos nanomateriais sintetizados em reações de oxidação, hidrogenação e captura de CO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADELI, E. The use of supercritical anti-solvent (SAS) technique for preparation of Ir besartan-Pluronic® F-127 nanoparticles to improve the drug dissolution. *Powder Technology*, 2016.
- AKBAYRAK,S.; KAYA, M.; VOLKAN, M.; ÖZKAR, S. Palladium(0) nanoparticles supported on silica-coated cobalt ferrite:A highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, p.387– 393, 2014.
- AMIN, R. S.; HAMEED, R. M. A.; EL–KHATI, K. M. Microwave heated synthesis of carbon supported Pd, Ni and Pd–Ni nanoparticles for methanol oxidation in KOH solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, p.557– 567, 2014.
- ANDERSON, G. M.; PATRI, S.; VALENC, G. P. Gold , palladium and gold – palladium supported on silica catalysts prepared by sol – gel method : synthesis , characterization and catalytic behavior in the ethanol steam reforming. p. 273–281, 2013.
- ARIAS, A. N. A. Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel usados en reacciones de hidrodechloración catalítica en fase líquida. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, p. 164–180, 2010.
- BABICH, I. .; PLYUTO, Y. .; LANGEVELD, A. . VAN; MOULIJN, J. . Role of the support nature in chemisorption of Ni(acac)₂ on the surface of silica and alumina. *Applied Surface Science*, p. 267–272, 1997.
- BAGHERI, S.; MUHD, N.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 113–127, 2015.
- BERRY, F. J.; SMART, L. E.; PRASAD, P. S. S.; LINGAIAH, N.; RAO, P. K. Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium–iron bimetallic catalysts. *Applied Catalysis A: General*. p. 191–20, 2000.
- BLASZCZYŃSKI, T.; ŚLOSARCZYK, A.; MORAWSKI, M. Synthesis of Silica Aerogel by Supercritical Drying Method. *Procedia Engineering*, p 200-206, 2013.
- BRISTOW, S.; SHEKUNOV, T.; SHEKUNOV, B. Analysis of the supersaturation and precipitation process with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, , p. 257-271, 2001.
- BROWN, Z. K.; FRYER, P. J.; NORTON, I. T.; BRIDSON, R. H. The Journal of Supercritical Fluids Drying of agar gels using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 89–95, 2010.
- BRUN, G.W.; MARTÍN, A.; CASSEL, E. et al. Crystallization of Caffeine by Supercritical Antisolvent (SAS) Process:Analysis of Process Parameters and Control of Polymorphism. *Crystal Growth & Design*. p.1943–1951, 2012.
- BURTON, P. D.; BOYLE, T. J.; DATYE, A. K. Facile, surfactant-free synthesis of Pd nanoparticles for heterogeneous catalysts. *Journal of Catalysis*, p.145–149, 2011.
- CALDERON, J.C.; NIETO-MONGE, M.J.; PEREZ-RODRIGUEZ, S.; PARDO, J.I.; MOLINER, R.; LAZARO. M.J. Palladium-nickel catalysts supported on diferente

- chemically-treated carbon blacks for methanol oxidation in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, p. 19556-19569, 2016.
- CARENO, S.; BOUTIN, O.; BADENS, E. Drug recrystallization using supercritical anti-solvent (SAS) process with impinging jets: Effect of process parameters. *Journal of Crystal Growth*, p. 34-41, 2012.
- CHEN, H.; SU, C. Recrystallizing Primidone through Supercritical Antisolvent Precipitation. *Organic Process Research and Development*, 878–887, 2016.
- CHEN, W.; HU, X.; HONG, Y.; SU, Y.; WANG, H.; LI, J. Ibuprofen nanoparticles prepared by a PGSSTM-based method. *Powder Technology*, v. 245, p. 241–250, 2013.
- CHU, R.; WEI, Z.; ZONG, Z.; ZHAO, W. A study on the catalytic performance of Pd/ γ -Al₂O₃, prepared by microwave calcination, in the direct synthesis of dimethylether. *Front. Chem. Eng. China*, p.452–456, 2010.
- COCERO, M. J.; MARTÍN, Á.; MATTEA, F.; VARONA, S. Encapsulation and coprecipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 546–555, 2009.
- DEMEL, J.; CEJKA, J.; STEPNIČKA, P. Palladium catalysts deposited on silica materials: Comparison of catalysts based on mesoporous and amorphous supports in Heck reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p.13–20, 2010.
- DIXON, D. J.; JOHNSTON, K. P.; BODMEIER, R. A. Polymeric materials formed by precipitation with a compressed fluid antisolvent. *AIChE Journal*, v. 39, n. 1, p. 127–139, 1993.
- DJERAFI, R.; MASMOUDI, Y.; CRAMPON, C.; MENIAI, A.; BADENS, E. Supercritical anti-solvent precipitation of ethyl cellulose. *J. of Supercritical Fluids* 105 , 2015.
- DORCHEH, A. S.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of materials processing technology*, p.210–26, 2008.
- DOURBASH, A.; MOTAHARI, S.; OMRANPOUR, H. Effect of water content on properties of one-step catalyzed silica aerogels via ambient pressure drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, p.135–140, 2014.
- ESTOK, S. K.; HUGHES, T, A.; CARROLL, M, K.; ANDERSON, A, M. Fabrication and characterization of TEOS-based silica aerogels prepared using rapid supercritical extraction. *J Sol-Gel Sci Technol*, p.371–377, 2014.
- FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Química Nova*, 2000.
- FENG, X, J.; YAN, M.; ZHANG, X.; BAO, M. Preparation and application of SBA-15-supported palladium catalyst for Heck reaction in supercritical carbon dioxide. *Chinese Chemical Letters*, p.643–646, 2011.
- FIGUEIREDO, J. L. & RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian , Lisboa, 1989.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de flossicatos com organossilanos. *Quim. Nova*, p. 699-707, 2003.
- FRANCESCHI, E.; KUNITA, M. H.; TRES, M. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; FERREIRA D, S. R. S.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior

and process parameters effects on the characteristics of precipitated theophylline using carbon dioxide as antisolvent. *J. of Supercritical Fluids*, p. 8–20, 2008.

GAO, Y.; MULENDA, T. K.; SHI, Y.; YUAN, W. Fine particles preparation of Red Lake C Pigment by supercritical fluid. *Journal of Supercritical Fluids*, p.369–374, 1998.

GÖNENA, M.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S. Supercritical ethanol drying of zinc borates of $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. of Supercritical Fluids*, p. 43– 52, 2011.

GOPINATH, R.; SESHU BABU, N.; KUMAR, J. V.; LINGAIAH. N.; SAI PRASAD P. S. Influence of Pd Precursor and Method of Preparation on Hydrodechlorination Activity of Alumina Supported Palladium Catalysts. *Catal Lett*, p.312–319, 2008.

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

HE, S.; HUANG, D.; ZHILI, H.; YANG, H.; CHENG, X. Synthesis and characterization of silica aerogels dried under ambient pressure bed on water glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 58–64, 2015.

HILONGA, A.; KIM, J.; SARAWADE, P. B.; KIM, H. T. Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent. *Journal of Alloys and Compounds*, p.744–750, 2009.

HOROWITZ, A. I.; WESTERMAN, K.; PANZER, M. J. Formulation influence on the sol – gel formation of silica-supported ionogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 78, n. 1, p. 34–39, 2016.

HSIEH, C.; GU, J.; CHEN, Y.; TZOU, D. Electrochimica Acta Pulse microwave synthesis of palladium catalysts on graphene electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 98, p. 39–47, 2013.

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*, v. 116, p. 408–411, 2014.

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_2 . *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 2–7, 2015.

JENZER, G.; SCHNEIDER, M. S.; WANDELER, R.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Palladium-Catalyzed Oxidation of Octyl Alcohols in “Supercritical” Carbon Dioxide. *Journal of Catalysis*, V. 199. p. 141-148, 2001.

JESPERSEN, H. T.; STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; SCHAUMBURG, K.; MADSEN, J.; KNEZ, Z. Supercritical fluids applied to the sol–gel process for preparation of AEROMOSILS/palladium particle nanocomposite catalyst. *J. of Supercritical Fluids*. p.178–184, 2008.

JIA, J.; WANG, J.; ZHANG, K.; ZHOU, D.; GE, F.; ZHAO, Y. Aescin nanoparticles prepared using SEDS: Composition stability and dissolution enhancement. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 130, n. June, p. 267–272, 2017.

JUNGES, Alexander. **Síntese de micro e nanopartículas de sílica e Nanopartículas de paládio suportadas em sílica Empregando CO_2 pressurizado**. Tese de Doutorado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2016.

KAROUT, A; PIERRE, A. C. Porous texture of silica aerogels made with ionic liquids as gelation catalysts. *J Sol-Gel Sci Technol*, p.364–372, 2009.

KHALAFI-NEZHAD, A.; PANAH, F. Phosphine-functionalized magnetic nanoparticles (PFMN) as a magnetic recyclable phosphorus ligand: Preparation of its palladium(II) complex for Heck reaction of chloroarenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 741–742, n. 1, p. 7–14, 2013.

KIRKBIR, F.; MURATA, H.; MEYERS, D.; CHAUDHURI, S. R. Drying of aerogels in different solvents between atmospheric and supercritical pressures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, p. 14–18, 1998.

LI, C.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; WAN, H. Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in SBA-15. *Catal Lett*, p.126–136, 2008.

LI, S.; HU, Y.; FENG, J.; LV, Z.; CHEN, J.; WANG, A. Rapid room-temperature synthesis of Pd nanodendrites on reduced graphene oxide for catalytic oxidation of ethylene glycol and glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, p.3730-3738, 2014.

LI, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, H.; CHEN, B.; SMITH, K.J. *J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers*, 2017, **000**, 1–7.

LIU, Z.; HONG, L.; THAM, M. P.; LIM, T. H.; JIANG, H. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, p.831–835, 2006.

LOPEZ, T.; BOSCH, R.; NAVARRETE, J.; ASOMOZA, M. Structure of Pd / SiO₂ Sol-Gel and Impregnated Catalysts. v. 203, p. 193–203, 1994.

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

MATSUYAMA, K.; TANAKA, S.; KATO, T.; OKUYAMA, T.; MUTO, H.; MIYAMOTO, R.; BAI, H. ZHI. Supercritical fluid-assisted immobilization of Pd nanoparticles in the mesopores of hierarchical porous SiO₂ for catalytic applications. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 130, p. 140–146, 2017.

MEZZOMO, N.; PAZ, E.; MARASCHIN, M. Supercritical anti-solvent precipitation of carotenoid fraction from pink shrimp residue: Effect of operational conditions on encapsulation efficiency. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 66, p. 342-349, 2012.

MEZZOMO, N.; ROSSO COMIM, S. R.; CAMPOS, C. E. M.; FERREIRA, S. R. S. Nanosizing of sodium ibuprofen by SAS method. *Powder Technology*, v. 270, n. Part A, p. 378–386, 2015.

MIGUEL, F.; MARTÍN, A.; GAMSE, M. et al. Supercritical anti solvent precipitation of lycopene: Effect of the operating parameters. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 36, n. 3, p. 225-235, 2006.

MING, J.; WU, C.; CHENG, H.; YU, Y.; ZHAO, F. Reaction of hydrous inorganic metal salts in CO₂ expanded ethanol: Fabrication of nanostructured materials via supercritical technology. *J. of Supercritical Fluids*, p. 137–142, 2011.

MIRANDA, B. C.; CHIMENTÃO, R. J.; SANTOS, J. B. O.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; MEDINA, F.; BONILLO, F. L.; SUEIRAS, J. E. Applied Catalysis B: Environmental Conversion of glycerol over 10 % Ni / □ -Al₂O₃ catalyst. “*Applied Catalysis B, Environmental*”, v. 147, p. 464–480, 2014.

- MOGANTY, S. S.; SRIVASTAVA, S.; LU, Y.; SCHAEFER, J. L.; RIZVI, S. A.; ARCHER, L. A. Ionic Liquid-Tethered Nanoparticle Suspensions: A Novel Class of Ionogels. *Chemical Materials*, p.1386–1392, 2012.
- MONER-GIRONA, M.; ROIG, A.; MOLINS, E.; LLIBRE, J. Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles Using Supercritical Solvents. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, p.645–649, 2003.
- MONTES, A.; GORDILLO, M. D.; PEREYRA, C.; ROSA-FOX, N. DE; DE, E. J. M. Silica microparticles precipitation by two processes using supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 75, p. 88–93, 2013a.
- MONTES, A.; BENDEL, A.; KÜRTI, R. Processing naproxen with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*. v. 75, p. 21-29, 2013b.
- MONTES, A.; WEHNER, L.; PEREYRA, C.; MARTINEZ DE LA OSSA, E. J. Precipitation of submicron particles of rutin using supercritical antisolvent process. *J. of Supercritical Fluids*. 2016.
- MONTES, A.; WILLIAMSON, D.; HANKE, F.; GARCIA-CASAS, I.; PEREYRA, C.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E.; TEIPEL, U. New insights into the formation of submicron silica particles using CO₂ as anti-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, p. 218–224, 2018.
- MORÈRE, J.; TENORIO, M. J.; TORRALVO, MJ.; PANDO, C.; RENUNCIO, J. A. R.; CABANAS, A.; Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide. *J. of Supercritical Fluids*, p.213–222, 2011.
- NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Quim. Nova*, p.27-31, 2002.
- NIE, L; LU, J.; ZHANG, W.; HE, A.; YA, S. Ionic liquid-modified silica gel as adsorbents for adsorption and separation of water-soluble phenolic acids from *Salvia miltiorrhiza* Bunge. *Separation and Purification Technology*. 2015.
- NING, Y.; YANG, Z.; ZHAO, H. Platinum recovery by palladium alloy catchment gauzes in nitric acid plants: The mechanism of platinum recovery. **Platinum Metals Review**, v. 40, n. 2, p. 80–87, 1996.
- ÖZBAKIR, Y.; ERKEY, C. Experimental and theoretical investigation of supercritical drying of silica aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 153–166, 2015.
- PAN, R.; WU, Y.; WANG, Q.; HONG, Y. Preparation and catalytic properties of platinum dioxide nanoparticles: A comparison between conventional heating and microwave-assisted method. *Chemical Engineering Journal*. V. 153, p.206–210, 2009.
- PARK, S. et al. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over palladium catalyst supported on SO₃H-Functionalized mesoporous silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 319, p. 98-107, 2010.
- PATEL, K.; KAPOOR, S.; PURSHOTTAMDAVE, D.; MUKHERJEE, T. Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method. *J. Chem. Sci.*, p. 311–316, 2005.
- PHILIPPOT, G.; ELISSALDE, C.; MAGLIONE, M.; AYMONIER, C. Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials. *Advanced Powder Technology*, p. 1415–1429, 2014.

- PURCAR, V.; CINTEZA, O.; DONESCU, D.; BALA, D.; GHIUREA, M.; PETCU, C.; CAPRARESCU, S. Surface modification of silica particles assisted by CO₂. *J. of Supercritical Fluids*, p.34–39, 2014.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 p. 475–493, 2013.
- RAGUPATHI, C.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J. Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method. *Journal of Saudi Chemical Society*, p. S231–S239, 2017.
- REN, G.; SHI, H.; XING, Y. Synthesis and composition evolution of bimetallic Pd–Pt alloy nanoparticles. *Nanotechnology*, 2007.
- REVERCHON, E. Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 15, n. 97, p. 1–21, 1999.
- REVERCHON, E.; MARCO, I. DE; TORINO, E. Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: A general interpretation. *Journal of Supercritical Fluids*, p. 126–138, 2007.
- ROSSMANN, M.; BRAEUER, A.; LEIPERTZ, A.; SCHLUECKER, E. Manipulating the size, the morphology and the polymorphism of acetaminophen using supercritical antisolvent (SAS) precipitation. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 82, p. 230–237, 2013.
- RUEDA, M.; SANZ-MORAL, L. M.; NIETO-MÁRQUEZ, A.; LONGONE, P.; MATTEAD, F.; MARTÍN, A. Production of silica aerogel microparticles loaded with ammonia borane by batch and semicontinuous supercritical drying techniques. *J. of Supercritical Fluids*, p. 299–310, 2014.
- RUEDA, M.; SANZ-MORAL, L. M.; SEGOVIA, J. J.; MARTÍN, A. Enhancement of hydrogen release kinetics from ethane 1,2 diamineborane (EDAB) by micronization using Supercritical Antisolvent (SAS) precipitation. *Chemical Engineering Journal*, p.164–173, 2016.
- SANKAR, M.; DIMITRATOS, N.; KNIGHT, D. W.; CARLEY, A. F.; TIRUVALAM, R.; KIELY, C. J.; THOMAS, D.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of Glycerol to Glycolate by using Supported Gold and Palladium Nanoparticles. *ChemSusChem*.v. 3195, p. 1–8, 2009.
- SANTANA, A.; MAÇAIRA, J.; LARRAYOZ, M, A. Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol. *Fuel Processing Technology*. p.110–115, 2012.
- SANTOS, D.; LOURENÇO, E.; SANTOS, M.; SANTOS, J. P.; FRANCESCHI, E.; BARISON, A.; MATTEDI, S. Properties of aqueous solutions of ammonium-based ionic liquids and thermodynamic modelling using Flory theory. *Journal of Molecular Liquids*, p. 508-513, 2017.
- SANTOS, Leonardo Sant'Anna. **Oxidação de glicerol assistida por micro-ondas utilizando nanopartículas de paládio suportadas em sílica como catalisadores**. Dissertação de Mestrado, UNIT, Aracaju - SE, Brasil, 2014.
- SARAWADE, P. B.; KIM, J.; KIM, H.; KIM, H. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure. *Applied Surface Science*, p.574–579, 2007.
- SCHMAL, M., **Catálise Heterogênea**, Ed. Synergia, Rio de Janeiro, 2011.

SEKIGUCHI, Y.; HAYASHI, Y.; TAKIZAWA, H. Synthesis of Palladium Nanoparticles and Palladium/Spherical Carbon Composite Particles in the Solid-Liquid System of Palladium Oxide-Alcohol by Microwave Irradiation. *Materials Transactions*, p. 1048–1052, 2011.

SHARMA, S. K.; WOLDETSADIK, A. D.; BLANTON, T.; O'CONNOR, M. J.; MAGZOUN, M.; JAGANNATHAN, R. Production of nanostructured molecular liquids by supercritical CO₂ processing. *OpenNano*, p. 9–18, 2017.

SHEKUNOV, B. Y.; YORK, P. Crystallization processes in pharmaceutical Technology and drug design. *Journal of Crystal Growth*, p. 122136, 2000.

SILVA, A. G. M. DA; ROBLES-DUTENHEFNER, P. A.; DIAS, A.; FAJARDO, H. V.; LOVON, A. S. P.; QUINTANA, J. J. L.; VALENÇA, G. P. Gold, palladium and gold-palladium supported on silica catalysts prepared by sol-gel method: synthesis, characterization and catalytic behavior in the ethanol steam reforming. *J Sol-Gel Sci Technol* p.273–281, 2013.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, G.; AHALAWAT, S. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, p.17–37, 2014.

SOMASUNDARAM, S.; PILLAI, A. M.; RAJENDRA, A.; ARAVINDRAM, P.; KRISHNA, P. M.; SHARMA, A. K. Space qualification and characterization of high emittance black nickel coating on copper and stainless steel substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, p. 163–171, 2018.

SONG, J. R.; WEN, L. X.; SHAO, L.; CHEN, J. F. Preparation and characterization of novel Pd/SiO₂ and Ca-Pd/SiO₂ egg-shell catalysts with porous hollow silica. *Applied Surface Science*, p. 2678–2684, 2006.

STOJANOVICA, D.; ORLOVIC, A.; GLISIC, S. B.; MARKOVIC, S.; RADMILOVIC, V.; USKOKOVIC, P. S.; ALEKSIC, R. Preparation of MEMO silane-coated SiO₂ nanoparticles under high pressure of carbon dioxide and ethanol. *J. of Supercritical Fluids*, p.276–284, 2010.

STOLARSKI, M.; WALENDZIEWSKI, J.; STEININGER, M.; PNIAK, B. Synthesis and characteristic of silica aerogels. *Applied Catalysis A: General*, p.139-148, 1999.

SUI, R.; CHARPENTIER, P. Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol-Gel Chemistry in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.* p. 3057–3082, 2012.

SUN, Y.; ROLLINS, H.W.; BANDARA, J.; MEZIANI, J. M.; BUNKER, C.E. Preparation and processing of Nanoscale materials by Supercritical Fluid Technology. *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*, Marcel Dekker Inc., p. 491-576, 2002.

TAI, C.; CHENG, C-S. Supersaturation and crystal growth in gas anti-solvent crystallization. *Journal of Crystal Growth*, p. 622 -632, 1998.

TANG, Z. G.; BARTLEY, J. K.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. M., J. Preparation of TiO₂ Using Supercritical CO₂ Antisolvent Precipitation (SAS) : A Support for High Activity Gold Catalysts. *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts* 2006.

TENORIO, M. J.; PANDO, C.; RENUNCIO, J. A. R.; STEVENS, J. G.; BOURNE, R. A.; POLIAKOFF, M.; CABANAS, A. Adsorption of Pd(hfac)₂ on mesoporous silica SBA-15 using supercritical CO₂ and its role in the performance of Pd-SiO₂ catalyst. *J. of Supercritical Fluids*, v. 69, p. 21– 28, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special

reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, Y.; LI, W.; ZHAO, C.; WANG, Y.; ZHANG, B.; ZHANG, Q. Fabrication of hollow mesoporous SiO₂-BiOCl@PANI@Pd photocatalysts to improve the photocatalytic performance under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 136–146, 2017.

TSAREVA, S. Y.; DEVAUX, X.; MCRAE, E.; ARANDA, L.; GREGOIRE, B.; CARTERET, C.; DOSSOT, M.; LAMOUREUX, E.; FORT, Y.; HUMBERT, B.; MEVELLEC, J. Y. A step towards controlled-diameter single walled carbon nanotubes. *Carbon*, p. 753–765, 2014.

UZUN, I.N; SIPAHIGIL, O.; DINÇER, S. J. *Supercrit. Fluids* 2011, p. 1059 -1069.

VENEZIA, A. M.; MURANIA, R.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G. Pd and PdAu on mesoporous silica for methane oxidation : Effect of SO₂. v. 251, p. 94–102, 2007.

VENEZIA, A.M.; MURANIA, R.; PANTALEO, G.; DEGANELLO, G. Pd and PdAu on mesoporous silica for methane oxidation: Effect of SO₂. *Journal of Catalysis* 251 (2007) 94–102.

VERMA, Y, L.; GUPTA, A. K.; SINGH, R. K.; CHANDRA, S. Preparation and characterisation of ionic liquid confined hybrid porous silica derived from ultrasonic assisted non-hydrolytic sol–gel process. *Microporous and Mesoporous Materials* p.143–153, 2014.

VIAU, L.; OUZE, M, N.; BIOLLEY, C.; VOLLAND, S.; BREVET, D.; GAVEAU, P.; DIEUDONNÉ, P.; GALARNEAU, A.; VIOUX, A. Ionic Liquid Mediated Sol-Gel Synthesis in the Presence of Water or Formic Acid: Which Synthesis for Which Material?. *Chem. Mater.* p.3128–3134, 2012.

VIOUX, A.; VIAU, L; VOLLAND, S.; BIDEAU, J, L. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *C. R. Chimie.* p.242–255, 2010.

WANG, P.; UENO, K.; TAKIGAWA, H.; KOBIRO, K. Versatility of one-pot , single-step synthetic approach for spherical porous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols. *The Journal of Supercritical Fluids*, p. 124–131, 2013.

WANG, Y.; DAVE, R. N.; PFEFFER, R. Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process. *J. of Supercritical Fluids* p. 85–99, 2004.

WANG, Y.; WANG, Y.; YANG, J.; PFEFFER, R.; DAVE, R.; MICHNIAK, B. The application of a supercritical antisolvent process for sustained drug delivery. *Powder Technology*, p. 94–102, 2006.

WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. *Progress in Natnassarural Science*, p. 73–284, 2009.

YAN, J.; LIU, S.; ZHANG, Z.; HE, G.; ZHOU, P.; LIANG, H.; TIAN, L.; ZHOU, X.; JIANG, H. Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on graphene anchored with Pd–Pt nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, p.392– 397, 2013.

YANG, J. M.; WANG, S. A.; SUN, C. L.; GER, M. DER. Synthesis of size-selected Pt nanoparticles supported on sulfonated graphene with polyvinyl alcohol for methanol oxidation in alkaline solutions. *Journal of Power Sources*, v. 254, p. 298–305, 2014.

YASU-EDA, T.; SE-IKE, R.; IKENAGA, N. OKI; MIYAKE, T.; SUZUKI, T. Palladium-loaded oxidized diamond catalysis for the selective oxidation of alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p. 136–142, 2009.

- YE, L.; JI, Z.; HAN, W.; HU, J.; ZHAO, T. Synthesis and Characterization of Silica/Carbon Composite Aerogels. *J. Am. Ceram. Soc.* p.1156–1163, 2010.
- YODA, S.; OHSHIMA, S. Supercritical drying media modification for silica aerogel preparation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, p.224-234, 1999.
- YOON, T. J.; SON, W. S.; PARK, H. J.; SEO, B.; KIM, T.; LEE, Y. W. Tetracycline nanoparticles precipitation using supercritical and liquid CO₂ as antisolvents. *Journal of Supercritical Fluids*, p. 51–60, 2016.
- ZAWADZKI, M. Pd and Zn Al₂O₄nanoparticles prepared by microwave-solvothermal method as catalyst precursors. *Journal of Alloys and Compounds*. p.312–320, 2007.
- ZHANG, M.; XIE, J.; SUN, Q.; YAN, Z.; CHEN, M.; JING, J.; HOSSAIN, A. M. S. Electrochimica Acta In situ synthesis of palladium nanoparticle on functionalized graphene sheets at improved performance for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, p. 855–861, 2013.
- ZHAO, D.; WU, M.; KOU, Y.; MIN, E. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*. p.157–189, 2002.
- ZHAO, L; HOU, Z.; LIU, C.; WANG, Y.; DAI, L. A catalyst-free novel synthesis of diethyl carbonate from ethyl carbamate in supercritical ethanol. *Chinese Chemical Letters*. p. 1395–1398, 2014.
- ZHENG, C.; ZHOU, X.; CAO, H.; WANG, G.; LIU, Z. Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material. *Journal of Power Sources*, p. 290-296, 2014a.
- ZHENG, Z.; HONG-YING, X.; SRINIVASAKANNAN, Z.; JIN-HUI ZHANG, P. L. Utilization of Crofton weed for preparation of activated carbon by microwave induced CO₂ activation. *Chemical Engineering and Processing*, 2014b.