

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
PALÁDIO UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS COMO AGENTES
ESTABILIZANTES**

Marcos Antônio Calil Júnior

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre

Brasília, 26 de Março de 2013.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
QUÍMICOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
PALÁDIO UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS COMO AGENTES
ESTABILIZANTES

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Marcos Antônio Calil Júnior

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre

Brasília, 26 de Março de 2013.



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **Marcos Antônio Calil Júnior**, intitulada **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Paládio Utilizando Óleos Vegetais como Agentes Estabilizantes**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 26 de março de 2013.

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Vanda Maria de Oliveira
Membro Titular (UCB)

Brasília, 24 de abril de 2013.

*“Elevo os meus olhos para os montes;
de onde me virá o socorro? O meu
socorro vem do SENHOR, que fez os
céus e a terra”. Salmo 121.*

*Dedico essa dissertação aos meus pais,
Marcos e Zaira, pela total confiança,
amor e sacrifício, essenciais para que eu
pudesse chegar aonde cheguei.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por me amar incondicionalmente, me proteger e pelas pessoas que colocou em meu caminho.

Aos meus pais, Marcos e Zaira, irmãos, João Paulo e Pedro Henrique, e a pequena Gabi, pelo apoio, confiança e compreensão.

A minha avó Vanda, tia Fatí e a Neide pelo apoio e por sempre torcerem por meu sucesso.

Ao pastor Jonas Leite, pastora Lourdismar, Ítalo e Jonatas, por me acolherem tão bem na minha vinda à Brasília. Minha total gratidão.

Agradeço ao professor Alexandre Umpierre pela orientação no desenvolvimento dessa dissertação.

Aos amigos de LDPQ: professor Fabrício Machado, Isaias, Marysol, Júlia, Robson, Átila, Fernanda, Isma, André, Alan, Ana Paula, Amanda, Raquel, Nathália, pelos momentos de discussão, conversas e festas. E em especial à Haline e à Gabriella (Fifi Fofoca) pela ajuda, conversa fiada e interpretação de algumas análises.

Ao professor José Joaquin pela amizade e discussões de resultados.

Ao professor Paulo Suarez e ao professor Joel Camargo Rubim pelo apoio na realização deste trabalho. E também aos amigos do LMC: Anderson, Vianney, Bia, Fábio, Arilson e David.

Aos amigos do LaQuiMet: professor Brenno, Gisele, Raquel, Rômulo, Thyago, Baby, Pedro, Marcelo, Júlia e em especial à Luciana pelo apoio e amizade.

À professora Inês Resck, Júlia e Thyago pelos espectros de RMN.

Aos amigos do LQAA: Fred, Joelma, Ângela, Fabí, Naamã, Polly e ao professor Jurandir Rodrigues.

Aos amigos Gracyelle e Wesley pela amizade e conversas.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite.

Ao Instituto de Biologia da UnB pelas análises de MET.

Ao Instituto de Geociências da UnB pelas análises de DRX.

À Central Analítica-IQ pelas análises realizadas.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Muito obrigado!

Resumo

Este trabalho trata da síntese e caracterização morfológica e catalítica de nanopartículas de Pd (ca. 5 nm) estabilizadas por óleos vegetais. Os catalisadores baseados em nanopartículas de Pd foram sintetizados pela redução de Pd(OAc)₂ dispersado em óleos de sementes de goiaba ou sementes de maracujá em atmosfera de H₂. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X de pó, microscopia eletrônica de transmissão, entre outras técnicas, e apresentaram alta atividade e seletividade catalítica nas hidrogenações de estireno a etilbenzeno (rendimentos superiores a 99 %) e 1,5-ciclooctadieno a cicloocteno (rendimentos superiores a 83 %). Os resultados obtidos mostraram que o método de síntese utilizado foi eficaz em promover a estabilização de nanopartículas de Pd em ambientes reacionais para hidrogenação catalítica de duplas conjugadas com boas propriedades catalíticas. Testes de reutilização/reciclo do catalisador mostraram baixa perda de atividade catalítica em até cinco reações consecutivas.

Palavras-chave: catálise, hidrogenação, nanopartículas de paládio, óleo vegetal.

Abstract

This work aims the synthesis, morphological and catalytic characterization of Pd nanoparticles (ca. 5 nm) stabilized by vegetable oils. The Pd-nanoparticles based catalysts were synthesized by the reduction of Pd(OAc)₂ method dispersed in guava seed oil or passion fruit seed oil in H₂ atmosphere. The catalysts were characterized by powder X-ray diffraction and transmission electron microscopy, among other techniques. The experimental data presented high catalytic activity and selectivity in hydrogenation of some molecules, like styrene to ethylbenzene (yields greater than 99 %) and 1,5-cyclooctadiene to cyclooctene (yields greater than 83 %). The results showed that this synthesis method was able to stabilize Pd nanoparticles for catalytic conjugated double bonds hydrogenation with good catalytic properties. The catalyst reuse/recycle showed low catalytic activity loss, up to five consecutive reactions.

Keywords: catalysis, hydrogenation, palladium nanoparticles, vegetable oil.

Índice

Lista de acrônimos e siglas	i
Lista de figuras e esquemas.....	ii
Lista de tabelas	v
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Estabilização coloidal de nanopartículas	8
1.2 – Óleos vegetais	10
2 – OBJETIVOS.....	14
2.1 – Objetivos gerais	15
2.2 – Objetivos específicos.....	15
3 – PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1 – Extração dos óleos vegetais	17
3.2 – Síntese das nanopartículas de paládio.....	18
3.3 – Caracterização das nanopartículas de paládio.....	18
3.4 – Testes catalíticos	20
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
4.1 – Caracterização dos óleos	24
4.2 – Caracterização das nanopartículas de paládio.....	32
4.3 – Resultados dos testes catalíticos.....	40
5 – CONCLUSÃO	48
6 – BIBLIOGRAFIA	50

Lista de acrônimos e siglas

1,5-COD – 1,5-ciclooctadieno

ATR – Refletância total atenuada

BMI.PF₆ – Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

CFC – Cúbica de face centrada

DRX – Difração de raios X

EDX – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

GC-FID – Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama

GC-MS – Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas

FTIR – Espectroscopia no infravermelho

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

Pd(OAc)₂ – Acetato de paládio

PdOG100 – Catalisador sintetizado com óleo de goiaba a 100 °C

PdOG50 – Catalisador sintetizado com óleo de goiaba a 50 °C

PdOM100 – Catalisador sintetizado com óleo de maracujá a 100 °C

PdOM50 – Catalisador sintetizado com óleo de maracujá a 50 °C

PEG – Polietilenoglicol

RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

TGA – Análise termogravimétrica

Lista de figuras e esquemas

Figura 1 – Espacialização em escala nanométrica	2
Figura 2 – Algumas áreas de aplicação da nanotecnologia	3
Figura 3 – Publicações sobre nanopartículas nos últimos anos (pesquisa realizada no <i>Web of Knowledge</i> , no dia 23 de março de 2013, utilizando o termo " <i>nanoparticles</i> ").....	5
Figura 4 – Estrutura cúbica de face centrada do paládio	6
Figura 5 – Ilustração esquemática dos processos físico e químico de preparo de nanopartículas.....	6
Figura 6 – Representação esquemática de estabilização eletrostática de nanopartículas.....	9
Figura 7 – Representação esquemática de estabilização estérica de nanopartículas.....	10
Figura 8 – Representação esquemática de estabilização eletrostérica de nanopartículas.....	10
Figura 9 – Representação geral de um triglicerídeo.....	11
Figura 10 – (a) Modelo de extração dos óleos vegetais. (b) Autoclave utilizada na síntese das nanopartículas de paládio.	17
Figura 11 – Método de preparo das amostras para análise de DRX.....	19
Figura 12 – Espectros de FTIR dos óleos de goiaba e maracujá.....	24
Figura 13 – Espectros de FTIR do óleo de maracujá e de seus produtos, PdOM50 e PdOM100, obtidos após as reações de síntese	25
Figura 14 – Espectros de FTIR do óleo de goiaba e de seus produtos, PdOG50 e PdOG100, obtidos após as reações de síntese.	26

Figura 15 – Espectros de ^1H RMN do óleo de goiaba e das amostras PdOG50 e PdOG100 (300 MHz).....	27
Figura 16 – Espectros de ^1H RMN do óleo de maracujá e das amostras PdOM50 e PdOM100 (300 MHz).	28
Figura 17 – Termogramas de TGA dos óleos de goiaba e maracujá	29
Figura 18 – Termogramas de TGA do óleo de maracujá e amostras PdOM50 e PdOM100, obtidos após as reações de síntese de nanopartículas.....	30
Figura 19 – Termogramas de TGA do óleo de goiaba e das amostras PdOG50 e PdOG100, obtidos após as reações de síntese de nanopartículas.....	31
Figura 20 – Imagens de MET do catalisador PdOM50 e o respectivo histograma da contagem de partículas	33
Figura 21 – Imagens de MET do catalisador PdOM100 e o respectivo histograma da contagem de partículas	34
Figura 22 – Imagens de MET do catalisador PdOG50.....	35
Figura 23 – Imagens de MET do catalisador PdOG100 e o respectivo histograma da contagem de partículas	36
Figura 24 – Difratogramas de raios X de pó dos catalisadores PdOM50, PdOM100, PdOG50 e PdOG100	37
Figura 25 – Exemplo de difratograma de raios X de nanopartículas de paládio	37
Figura 26 – Difratograma de raios X de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38
Figura 27 – Testes de reciclo do catalisador PdOM100.....	42
Figura 28 – Cromatograma mostrando a seletividade do catalisador PdOG100 na hidrogenação de estireno a etilbenzeno.....	43

Figura 29 – Espectros de massa do etilbenzeno, obtido nas reações de hidrogenação de estireno, e do etilbenzeno presente na base de dados do software do GC-MS.....	43
Figura 30 – Cromatograma mostrando a seletividade do catalisador PdOM50 na hidrogenação de 1,5-COD a cicloocteno.....	45
Figura 31 – Espectros de massa do cicloocteno, obtido nas reações de hidrogenação de 1,5-COD, e do cicloocteno presente na base de dados do software do GC-MS.....	45
Figura 32 – Cromatograma mostrando a seletividade do catalisador PdOM50 na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.	47
Figura 33 – Espectros de massa do benzaldeído, obtido nas reações de oxidação do álcool benzílico, e do benzaldeído presente na base de dados do software do GC-MS.....	47
Esquema 1 – Representação da formação das nanopartículas de paládio estabilizadas por ácidos graxos de óleos vegetais.....	23
Esquema 2 – Formação do ácido oléico através da hidrogenação do ácido linoléico.	32
Esquema 3 – Mecanismo proposto para a hidrogenação de estireno.....	41

Lista de tabelas

Tabela 1 – Alguns dos principais materiais nanotecnológicos disponíveis no mercado	4
Tabela 2 – Alguns dos processos reacionais catalisados por nanopartículas metálicas	8
Tabela 3 – Alguns ácidos graxos encontrados em óleos vegetais	12
Tabela 4 – Composição percentual de ácidos graxos nos óleos de goiaba e maracujá.....	13
Tabela 5 – Variação nos parâmetros de síntese das nanopartículas de Pd. ...	23
Tabela 6 – Resultados quantitativos das análises de EDX	38
Tabela 7 – Diâmetros médios das nanopartículas de paládio estimados por DRX e MET	40
Tabela 8 – Rendimentos das reações de hidrogenação de estireno.....	41
Tabela 9 – Rendimentos das reações de hidrogenação do 1,5-COD	44
Tabela 10 – Rendimentos das reações de oxidação do álcool benzílico	46

1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A Nanociência e a Nanotecnologia, consideradas hoje fronteiras da ciência, são áreas do conhecimento que manipulam a matéria em escala nanométrica, constituindo alguns dos principais focos das atividades de pesquisa e inovação dos países industrializados. Desta maneira, estas áreas vêm ocupando espaços cada vez maiores em ciências como a Química, Física, Biologia e Engenharia.¹

O prefixo “nano” (do grego, anão) e é utilizado para designar um bilionésimo. Sendo assim, um nanômetro corresponde a um bilionésimo de metro. Como referência comparativa, átomos individuais possuem diâmetro menor que um nanômetro, enquanto que um homem de dois metros de altura possui dois bilhões de nanômetros (Figura 1).

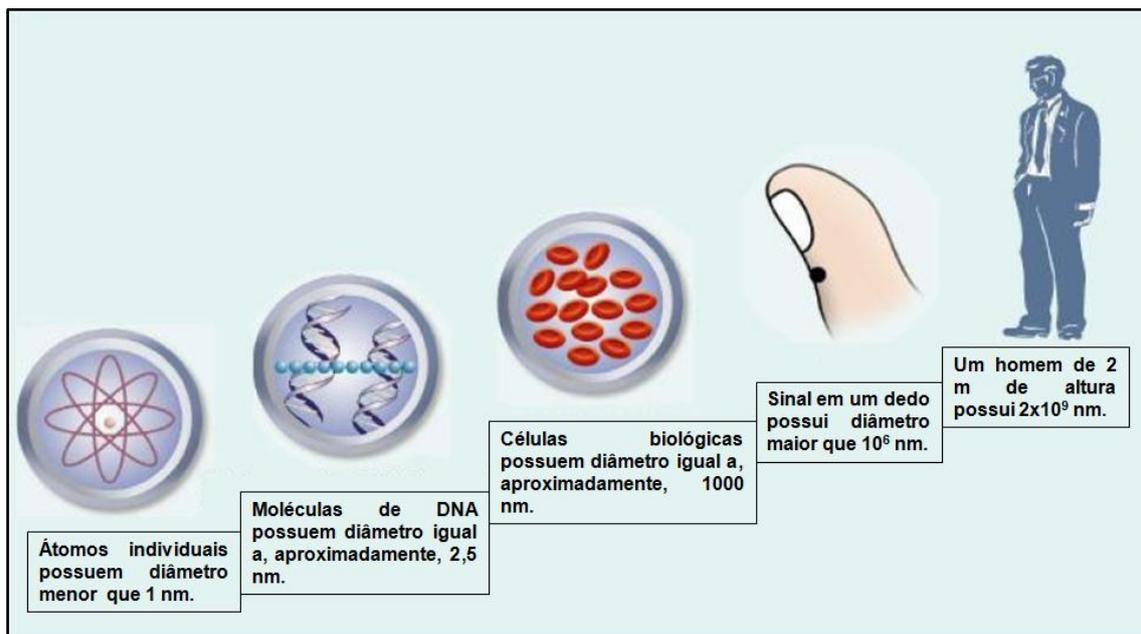


Figura 1 - Espacialização em escala nanométrica (adaptado de Amato²).

As primeiras ideias sobre a miniaturização de materiais foram apresentadas por Richard Feynman, Prêmio Nobel de Física no final de 1959.³ Mas, somente em 1974, houve a criação do termo "nanotecnologia", por Norio Taniguchi, professor da Universidade de Tóquio.⁴

A partir de 1980, a Nanociência e a Nanotecnologia sofreram um grande desenvolvimento, graças, principalmente, a invenção do Microscópio de Tunelamento e, também, do Microscópio de Força Atômica, que tornaram possível a observação de materiais em escala nanométrica.⁵

Por se tratar de uma área multidisciplinar, a nanotecnologia está aplicada em vários campos distintos, conforme mostra a Figura 2. Por exemplo, na medicina, estudos apontam a potencialidade do uso de nanopartículas de óxido de ferro biocompatibilizadas em aplicações que incluem a magnetohipertermia, *drug delivery system* e, também, o uso como contrastes para imagens de ressonância magnética.⁶ Na área catalítica, as nanopartículas metálicas estão sendo bastante investigadas em diversos processos reacionais que tradicionalmente utilizavam-se catalisadores *bulk*.

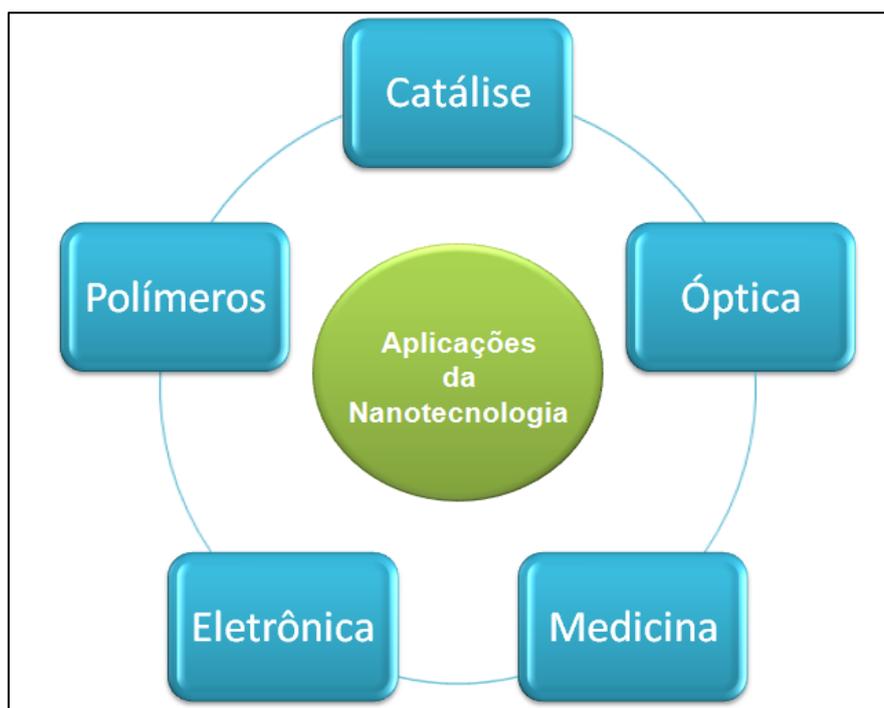


Figura 2 – Algumas áreas de aplicação da nanotecnologia.

De acordo com a *Global Industry Analysts*, até o ano 2015, o mercado mundial de materiais e processos industriais baseados na nanotecnologia poderá alcançar mais de um trilhão de dólares.⁷ A Tabela 1 mostra alguns dos principais materiais nanotecnológicos já comercializados no mundo.

Os materiais nanométricos podem ser divididos em três categorias – aqueles que possuem apenas uma dimensão em escala nanométrica, como os filmes finos, aqueles que possuem duas dimensões em escala nanométrica, tais como os nanofios e nanotubos, e, também, aqueles que possuem três dimensões em escala nanométrica, como os pontos quânticos e as nanopartículas.

Tabela 1 – Alguns dos principais materiais nanotecnológicos disponíveis no mercado.⁸

Área	Material
Biomedicina	Biossensores
Eletrônica	Circuitos elétricos
Engenharia de Materiais	Tintas magnéticas
Indústria de Alimentos	Corantes
Indústria de Alimentos	Embalagem de alimentos
Meio Ambiente	Tratamento de água

As nanopartículas podem ser definidas, segundo a Química Moderna de Nanopartículas Metálicas, como partículas que possuem diâmetro médio variando entre 1 e 10 nm.⁹ Entretanto, para ser considerada de fato uma nanopartícula, além de possuir o diâmetro médio na faixa mencionada anteriormente, ela deve apresentar também efeitos nanométricos característicos, tais como alta área superficial e habilidade de exibir efeitos quânticos.⁸

O uso de nanopartículas metálicas é uma das maiores e mais antigas aplicações da nanotecnologia. Um dos primeiros exemplos de aplicação dessa classe de materiais ocorreu no século 19, no qual nanopartículas de prata foram usadas em fotografias e nanopartículas de platina foram utilizadas na decomposição do peróxido de hidrogênio.¹⁰

Nas últimas duas décadas, nanopartículas metálicas têm recebido grande atenção da comunidade científica, devido principalmente a suas reais e/ou potenciais aplicações em áreas como a catálise, eletrônica, óptica, dentre outras. Dependendo da aplicação, materiais com tamanho e forma controlados são necessários para obtenção de excelentes propriedades físicas e químicas.¹¹

O crescente interesse relacionado às nanopartículas e sua importância podem ser medidos pelo aumento no número de publicações científicas, conforme mostrado na Figura 3. Observa-se que, a partir de 1994, o número de publicações cresceu grandemente, atingindo um pico de, aproximadamente, 40.000 publicações no ano 2012.

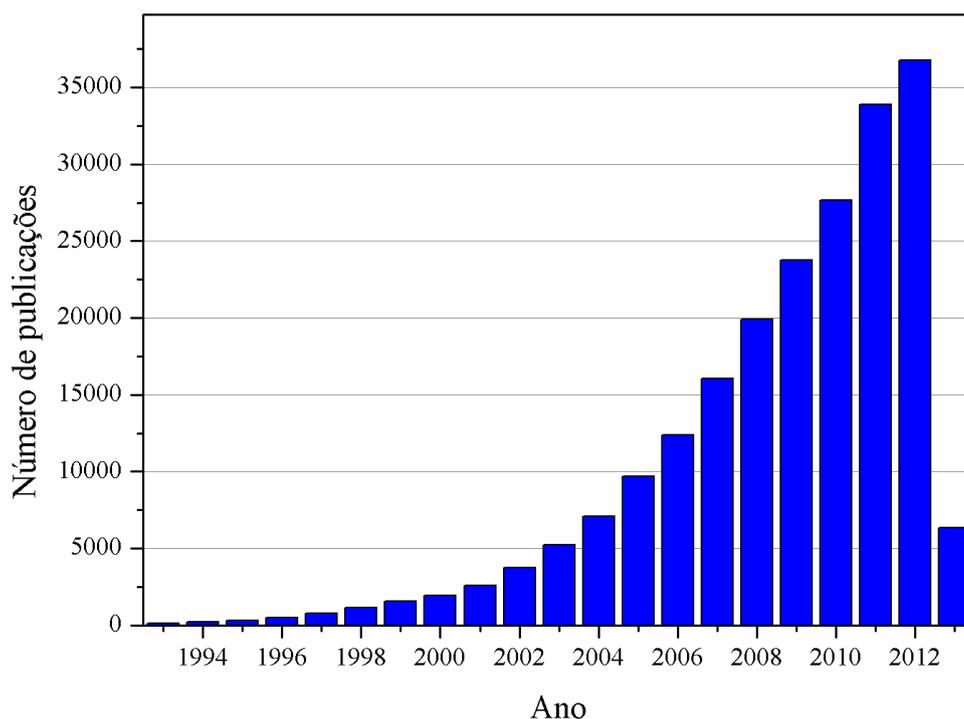


Figura 3 – Publicações sobre nanopartículas nos últimos anos (pesquisa realizada no *Web of Knowledge*, no dia 23 de março de 2013, utilizando o termo “*nanoparticles*”).

Essas publicações envolvem principalmente a área da catálise, na qual o controle do tamanho e da morfologia de nanopartículas é extremamente importante, pois a atividade e a seletividade catalíticas dependem fundamentalmente dessas variáveis.¹² Astruc e colaboradores consideram a catálise envolvendo nanopartículas metálicas como uma "catálise semi-heterogênea", sendo esta a fronteira entre a catálise homogênea e heterogênea.¹⁰

Dentre os vários metais utilizados em catálise, o paládio, que apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (Figura 4), está em uma posição de destaque. Para aplicações catalíticas, suas propriedades físicas e químicas são

mais interessantes na forma de nanopartículas do que na forma *bulk*, por causa, principalmente, da grande área superficial em relação ao volume, apresentando assim, propriedades catalíticas superiores.¹³ Vesecky e colaboradores verificaram que o paládio possui uma melhor atividade catalítica em planos (111) e menor atividade catalítica em planos (100), pois os planos (111) estão mais expostos que os planos (100).¹⁴

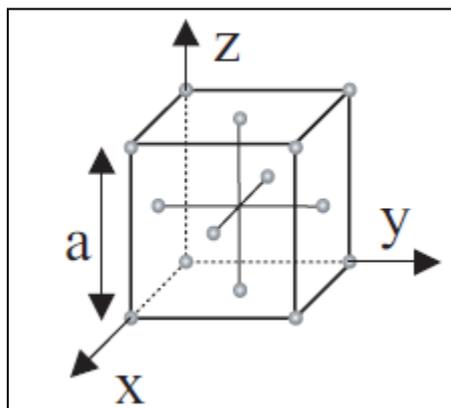


Figura 4 – Estrutura cúbica de face centrada (CFC) do paládio.¹⁵

Os métodos de síntese de nanopartículas podem ser divididos entre dois processos: o físico e o químico (Figura 5). Pelo processo físico, a síntese das nanopartículas ocorre através da subdivisão mecânica de um metal *bulk*. Por outro lado, pelo processo químico, a síntese ocorre pela nucleação e crescimento das nanopartículas a partir dos átomos metálicos oriundos do precursor iônico ou molecular.¹⁶

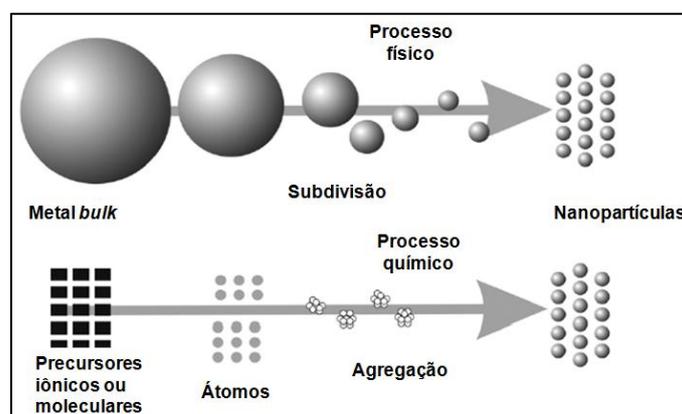


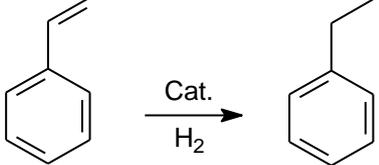
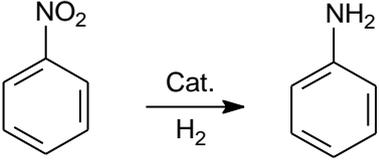
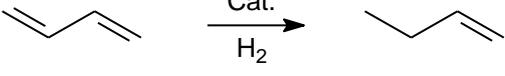
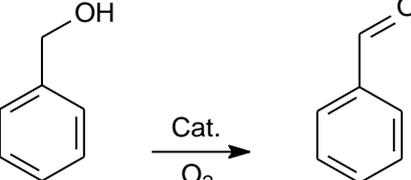
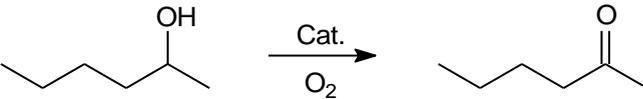
Figura 5 – Ilustração esquemática dos processos físico e químico de preparo de nanopartículas (adaptado de Corain et al.¹⁸).

Dentre os processos químicos, tem-se a redução do sal metálico em solução. A redução dos sais de metais de transição em solução é um dos métodos mais utilizados para a síntese de nanopartículas metálicas. Neste, o controle da agregação de átomos é a etapa mais importante para controlar o tamanho e a uniformidade das nanopartículas.¹⁶ Para evitar a aglomeração das nanopartículas, é necessário a ação de agentes estabilizantes.

No desenvolvimento de rotas sintéticas para nanopartículas de metais de transição estabilizadas,¹⁷ polímeros são frequentemente utilizados para prevenir a aglomeração das nanopartículas via estabilização estérica bem como para controlar sua forma e tamanho.¹¹ Embora reconhecidamente não seja possível evitar permanentemente a aglomeração e a desativação de nanopartículas, alguns sistemas apresentam uma estabilidade suficiente para atuar como sistemas catalíticos.

A expectativa desses trabalhos é obter sistemas catalíticos estabilizados com alta atividade para reações de hidrogenação,¹⁹ hidrogenólise,²⁰ oxidação,²¹ acoplamento de carbonos,²² entre outras. A Tabela 2 mostra alguns processos reacionais catalisados por nanopartículas metálicas.

Tabela 2 – Alguns processos reacionais catalisados por nanopartículas metálicas.

Reação	Catalisador	Referência
 <p>Reaction of styrene to ethylbenzene using a catalyst and H₂.</p>	Pd/PEG ^a	[23]
 <p>Reaction of nitrobenzene to aniline using a catalyst and H₂.</p>	Pd/PEG ^a	[23]
 <p>Reaction of 1,3-butadiene to 1-butene using a catalyst and H₂.</p>	Pd/BMI.PF ₆ ^b	[24]
 <p>Reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde using a catalyst and O₂.</p>	Au-Pd	[25]
 <p>Reaction of 2-pentanol to 2-pentanone using a catalyst and O₂.</p>	Pd	[26]

^a PEG: polietilenoglicol; ^b BMI.PF₆: hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

1.1 – Estabilização coloidal de nanopartículas

O controle efetivo do tamanho das nanopartículas é um dos maiores desafios envolvendo a síntese de suspensões coloidais de metais. Além disso, as nanopartículas tendem a aglomerar-se durante a síntese, assim, o controle da interação partícula-partícula é um fator crítico para a obtenção de suspensões coloidais estáveis.²⁷

Para que haja uma boa estabilização, as nanopartículas não podem ser muito grandes e nem muito pequenas. Em nanopartículas muito grandes, a ação da gravidade pode ocasionar numa sedimentação muito rápida. Do mesmo modo, em nanopartículas muito pequenas, a ação do meio dispersivo também pode permitir uma aglomeração e sedimentação rápida. Existem três tipos de estabilização coloidal: a eletrostática, a estérea e a eletrostérica.²⁸

A estabilização eletrostática (Figura 6) é proveniente da formação de cargas elétricas na superfície das nanopartículas devido, geralmente, a adsorção de íons em meio aquoso. Além da carga superficial das nanopartículas, há também um balanceamento de íons de cargas opostas, conduzindo assim, a formação do efeito de dupla camada elétrica. Nesse caso, para que ocorra a estabilização das nanopartículas, as forças repulsivas devem se sobrepor às forças atrativas, mantendo as nanopartículas a uma certa distância de separação entre si e, assim, impedindo que o processo de agregação se inicie.²⁸

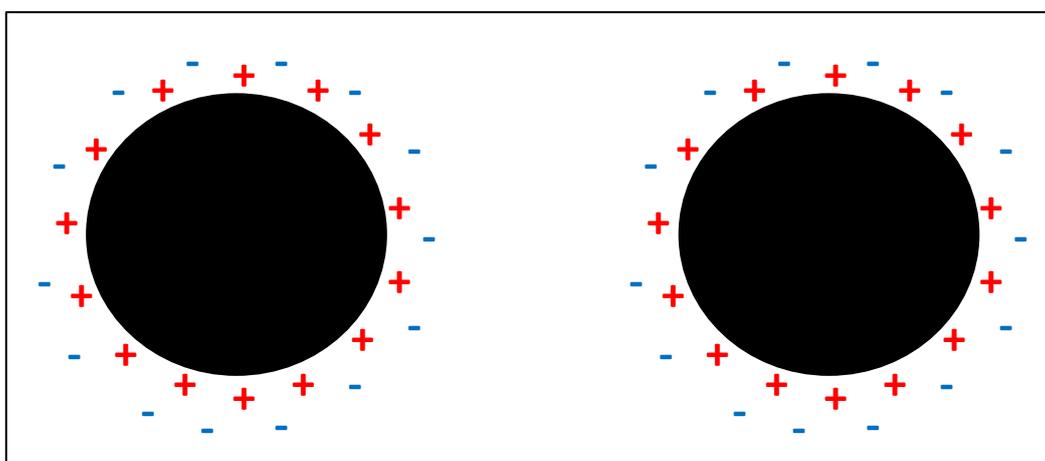


Figura 6 - Representação esquemática de estabilização eletrostática de nanopartículas.

A estabilização estérea (Figura 7) consiste na adsorção de moléculas de cadeia longa como forma de haver uma separação física entre as nanopartículas em suspensão.²⁸ Alguns estudos apontam o uso de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais como agentes de estabilização de nanopartículas.²⁹

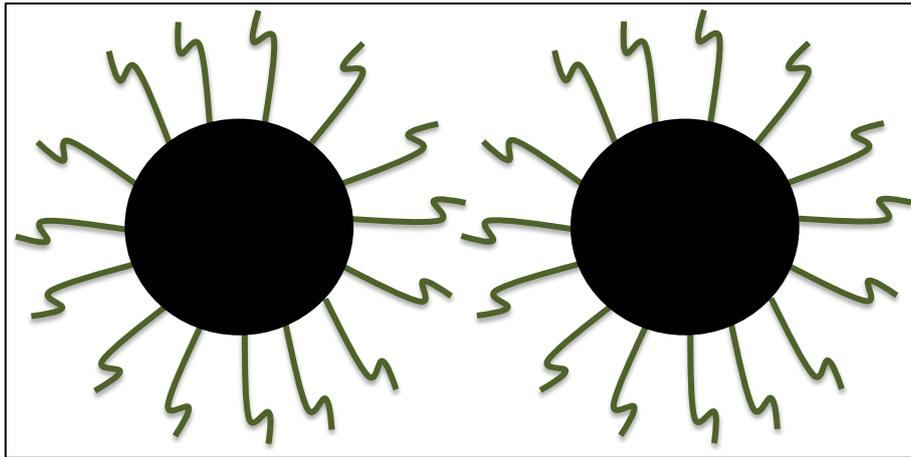


Figura 7 - Representação esquemática de estabilização estérica de nanopartículas.

A estabilização eletrostática (Figura 8) consiste na soma dos efeitos eletrostático e estérico.²⁸ Esse tipo de estabilização é obtido, geralmente, pela adsorção de surfactantes iônicos e por moléculas poliméricas ionizáveis. Estudos recentes também mostram a eficiência do uso de líquidos iônicos, principalmente aqueles baseados no íon imidazólio, na estabilização de nanopartículas metálicas.⁹

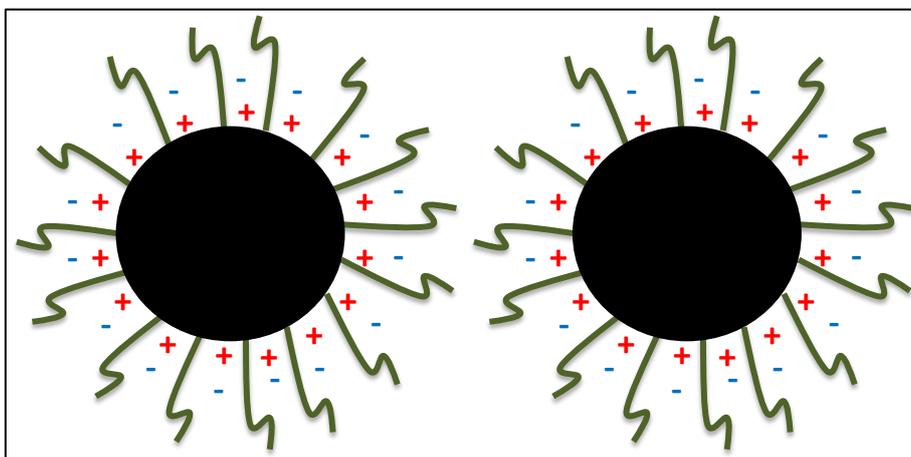


Figura 8 – Representação esquemática de estabilização eletrostática de nanopartículas.

1.2 – Óleos Vegetais

O uso de óleos e gorduras pelo homem data da antiguidade. Suas composições químicas e propriedades específicas permitiram-lhe encontrar

diversas aplicações, que vão desde o uso em alimentos até o uso como combustíveis, dentre outros.

A fonte de óleos e gorduras é numerosa e vai desde a origem vegetal até a origem animal. Os óleos de origem vegetal podem ser obtidos de sementes, frutas ou nozes através de diferentes técnicas de prensagem e extração por solventes.

As primeiras pesquisas relacionadas à constituição dos óleos e gorduras foram elaboradas pelo químico francês Michel-Eugène Chevreul no início do século XIX. Por meio de reações de hidrólise de óleos e gorduras, ele observou que o resultado era a formação de ácidos graxos e glicerol.³⁰

A partir das observações realizadas por Chevreul, os óleos e gorduras passaram a ser chamados de triglicerídeos (ou ésteres de glicerol). Assim, um triglicerídeo é formado a partir de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Em geral, os ésteres de ácidos graxos podem contribuir com até 96 % da massa total de um óleo.³¹ A Figura 9 mostra a representação geral de um triglicerídeo.

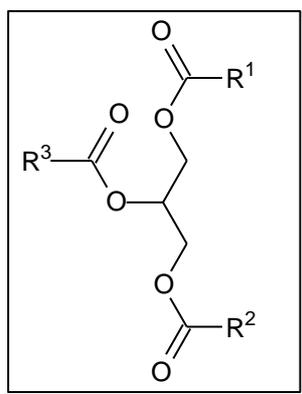


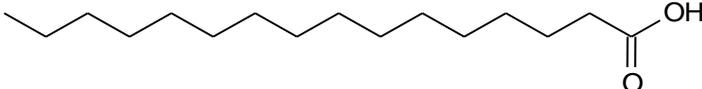
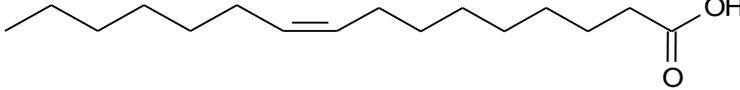
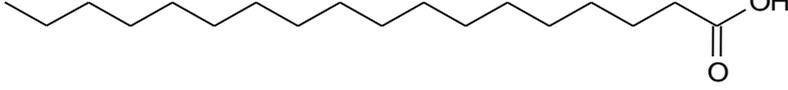
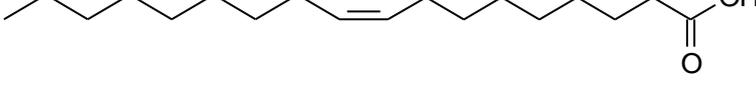
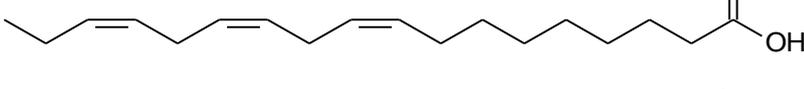
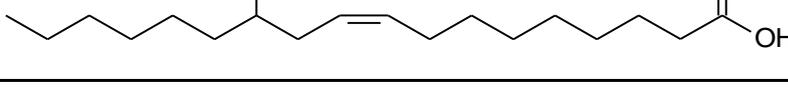
Figura 9 – Representação geral de um triglicerídeo.

O ponto de fusão dos triglicerídeos é dependente do número de insaturações presentes nas cadeias derivadas de ácidos graxos. Os óleos apresentam elevada quantidade de ácidos graxos insaturados, assim, são líquidos a temperatura ambiente. Da mesma maneira, as gorduras são sólidas ou pastosas a temperatura ambiente, havendo, então, predominância de ácidos graxos saturados.

Em geral, os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora haja ácidos com maior ou menor número de

átomos de carbono em diferentes óleos. Os principais ácidos graxos presentes em uma molécula de triglicerídeo são os ácidos oléico, linoléico e esterárico. A Tabela 3 lista alguns dos principais ácidos graxos encontrados em óleos vegetais.³¹

Tabela 3 – Alguns ácidos graxos encontrados em óleos vegetais (adaptado de Güner et al.³¹).

Nome do ácido	Fórmula estrutural
Ácido palmítico	
Ácido palmitoleico	
Ácido esteárico	
Ácido oléico	
Ácido linoléico	
Ácido α-linolênico	
Ácido ricinoléico	

Alguns óleos de origem vegetal, tais como os óleos das sementes de goiaba e de maracujá, apresentam alta composição percentual de ácido linoléico. Esse ácido é considerado um agente anti-obesidade em potencial, devido, possivelmente, a suas propriedades moduladoras no metabolismo lipídico.³² A Tabela 4 mostra a composição percentual dos óleos de goiaba e maracujá.

Tabela 4 – Composição percentual de ácidos graxos nos óleos de goiaba e maracujá.^{33,34}

Ácido Graxo	Óleo de Goiaba (% em massa)	Óleo de Maracujá (% em massa)
Ácido Esteárico	4,6	3
Ácido Linoléico	76,4	68
Ácido Linolênico	0,1	0,5
Ácido Oléico	10,8	17
Ácido Palmítico	6,6	11
Outros	1,5	0,5

Esses óleos de sementes de goiaba e sementes de maracujá possuem potencialidades na estabilização estérea de nanopartículas metálicas, quando utilizados na etapa de síntese. A estabilização ocorre através da interação dos grupos carboxílicos com a superfície das nanopartículas e, devido à longa cadeia de átomos de carbono, ocorre um impedimento estéreo, evitando então, a aglomeração das nanopartículas metálicas.³⁵

2 – OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a síntese e caracterização de nanopartículas de paládio estabilizadas por óleos vegetais, extraídos de sementes de goiaba e sementes de maracujá, para serem utilizadas em reações catalíticas de hidrogenação seletiva e reações de oxidação.

2.2 – Objetivos específicos

- Extrair óleos de sementes de goiaba e sementes de maracujá.
- Sintetizar nanopartículas de paládio pela redução do precursor metálico por H₂.
- Promover a estabilização estérea das nanopartículas de paládio utilizando os óleos extraídos.
- Caracterizar os óleos vegetais antes e após as reações de síntese de nanopartículas de paládio.
- Caracterizar os catalisadores sintetizados baseados em nanopartículas de paládio.
- Testar a atividade catalítica dos catalisadores em reações de hidrogenação seletiva e reações de oxidação.
- Avaliar a estabilidade catalítica em reações de reciclo do catalisador.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Extração dos óleos vegetais

Os óleos vegetais foram extraídos utilizando um extrator soxhlet acoplado a um condensador e a um balão imerso em um banho de óleo aquecido a 70 °C (Figura 10.a). Para evitar o entupimento do sifão pelas sementes, palha de aço foi colocada no fundo do extrator. Foram extraídos óleos de sementes de goiaba (*Psidium guajava*) e sementes de maracujá (*Passiflora edulis*). As sementes foram obtidas de um produtor local, juntamente com a polpa.

Inicialmente, as sementes foram separadas da polpa por arraste com água e posteriormente secas a sombra com uma corrente de ar forçada. Logo após, as sementes foram trituradas em um moinho de facas. Para cada extração de óleo, foi utilizado cerca de 0,20 kg de semente triturada e 0,50 L de hexano. Cada ciclo de extração do óleo no soxhlet durou cerca de 40 minutos e foram realizados aproximadamente 13 ciclos até o esgotamento das sementes. Em seguida, os voláteis foram removidos do óleo em um rotaevaporador.

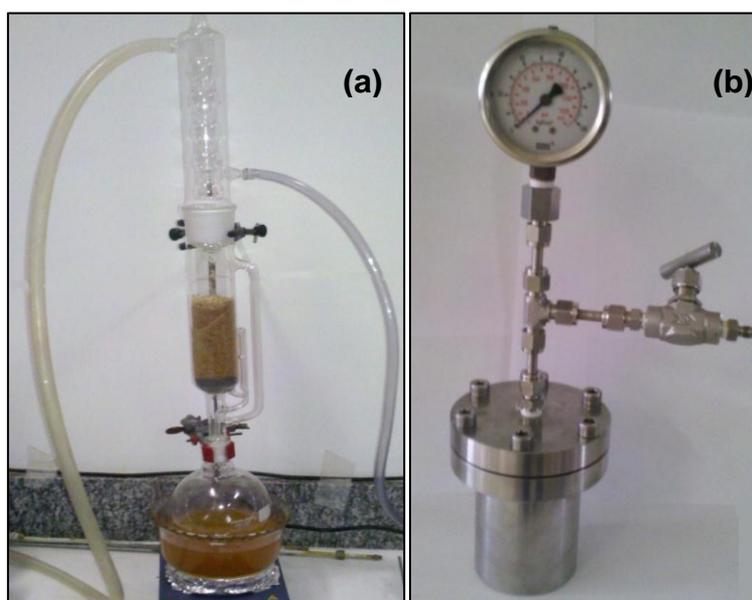


Figura 10 – (a) Modelo de extração dos óleos vegetais. (b) Autoclave utilizada na síntese das nanopartículas de paládio.

3.2 – Síntese das nanopartículas de paládio

As nanopartículas de paládio foram sintetizadas a partir de acetato de paládio, Pd(OAc)₂ por meio da redução com H₂. A síntese foi realizada em uma autoclave (Figura 10.b) imersa em banho de óleo. Em uma síntese característica, 5 mL de óleo vegetal foram adicionados a uma solução de 10 mg ($4,45 \times 10^{-2}$ mmol) de acetato de paládio (Sigma-Aldrich) em 2 mL de hexano. Em seguida, os voláteis foram removidos durante 30 minutos sob agitação magnética e em corrente de ar suave. Então, a autoclave foi fechada e pressurizada com 5 bar de H₂. Foram utilizadas duas temperaturas de síntese diferentes: 50 °C e 100 °C.

Após 24 horas de reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o conteúdo do reator foi dissolvido/dispersado em hexano (cerca de 10 mL). Para promover a dispersão e facilitar a lavagem, as nanopartículas foram colocadas em um banho de ultrassom durante 10 minutos. Após isso, as nanopartículas foram colocadas em uma centrífuga a fim de se retirar o sobrenadante. Este procedimento foi repetido outras duas vezes.

3.3 – Caracterização das nanopartículas de paládio

As nanopartículas de paládio sintetizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas. O tamanho e a estrutura cristalina das nanopartículas foram analisadas pela técnica de Difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Bruker D8-FOCUS, equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA) operando em uma faixa de $2 \leq 2\theta \leq 115$ com incremento de $0,05^\circ$ e velocidade de 1° min^{-1} . Por causa da pequena quantidade de catalisador sintetizado e a ausência de uma lâmina de vidro para análise de DRX que exigisse pouca quantidade de amostra, foi necessário desenvolver um método para preparar as amostras para análise de DRX. No preparo das amostras, as nanopartículas de paládio foram dispersas em acetato de etila e adicionadas, gota a gota, sob a lâmina de vidro. A Figura 11 mostra o método de preparo das amostras para análises de DRX.

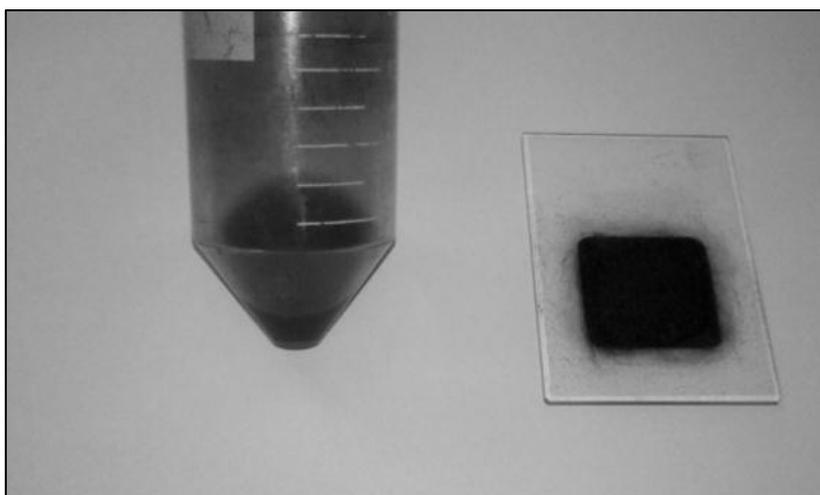


Figura 11 – Método de preparo das amostras para análise de DRX.

Através dos dados obtidos pela DRX, foi possível calcular o diâmetro médio das nanopartículas utilizando a equação de Scherrer (1), onde D é o diâmetro médio, κ é a constante de proporcionalidade, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de difração.³⁶ Pela equação de Scherrer, pode ser observado que o diâmetro médio da partícula será inversamente proporcional a largura do pico.

$$D = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

A análise morfológica das nanopartículas de paládio foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando um equipamento da Jeol, modelo JEM-1011, operando com uma voltagem de aceleração de 80 keV. A contagem de partículas foi realizada utilizando o software ImageTool, versão 3.0. As nanopartículas também foram caracterizadas quanto a sua composição química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720.

A caracterização dos óleos de goiaba e maracujá e também de seus produtos de hidrogenação obtidos durante síntese das nanopartículas de Pd também foi realizada por diferentes técnicas. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando uma termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60H, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min de 30 °C a 800 °C e 30 mL/min de N₂. Também foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) através do método de refletância total atenuada (ATR), utilizando um equipamento Jasco, modelo FT/IR 4100 e a técnica de espectroscopia de ressonância magnética Nuclear (RMN), utilizando um equipamento da Varian, modelo Mercury Plus 7.05 T, operando em 300 MHz para ¹H.

3.4 – Testes catalíticos

Todas as reações catalíticas foram realizadas na mesma autoclave utilizada para sintetizar as nanopartículas de paládio (Figura 10.b). Os produtos de todas as reações catalíticas foram analisados qualitativamente utilizando um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Plus, com uma coluna capilar de sílica fundida (Restek, Rtx®-5MS) de 30 m x 0,25 µm x 0,25 µm. As condições de análise foram: velocidade linear de 30,5 cm.s⁻¹ com gás de arraste Hélio; pressão na coluna de 31,4 kPa; temperatura do injetor de 250 °C e temperatura do forno de 60 °C a 280 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O espectrômetro de massas foi utilizado com uma varredura de *m/z* de 40 a 350 Da, a fonte de íons e a interface foram mantidas em 250 °C.

A análise quantitativa dos resultados foi realizada utilizando um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID) da Shimadzu, modelo GC-2010, com uma coluna capilar de sílica fundida (Restek, Rtx®-1) de 30 m x 0,25 µm x 0,25 µm. As condições de análise foram: pressão na coluna de 100 kPa, velocidade linear de 29,4 cm.s⁻¹, fluxo total de 59,7 mL.min⁻¹, vazão de purga de 3 mL.min⁻¹, taxa de *split* de 1:50, fluxo da coluna de 1,11 mL.min⁻¹. A temperatura de equilíbrio da coluna foi 60 °C durante 3

minutos, a temperatura do forno foi de 200 °C durante 20 min, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Hidrogenação seletiva de estireno. Foram utilizados 2 mL de etanol (VETEC), 1 mg ($9,4 \times 10^{-3}$ mmol) de nanopartículas de paládio, 312 mg (3 mmol) de estireno (Sigma-Aldrich) e 5 bar de pressão de H₂. Variou-se o tempo de reação de 15 a 60 min. Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente. O produto de cada reação foi extraído com 10 mL de éter etílico e o catalisador foi separado do meio reacional por decantação.

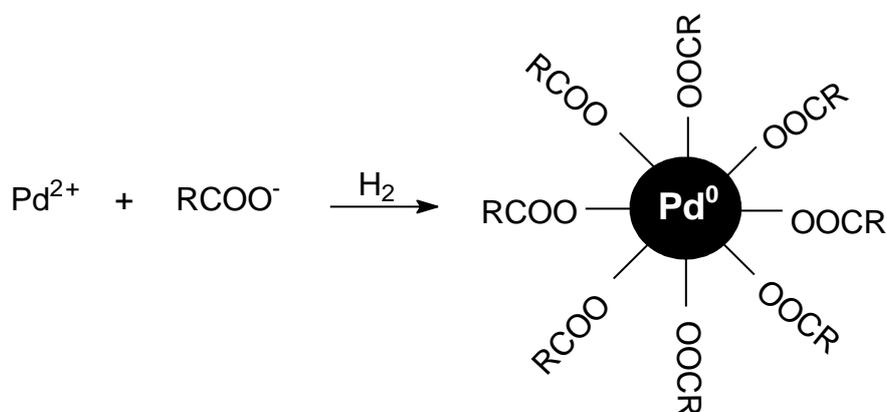
Hidrogenação seletiva de 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD). Foram utilizados 1 mg ($9,4 \times 10^{-3}$ mmol) de nanopartículas de paládio, 2 g (18 mmol) de 1,5-COD (Sigma-Aldrich) e 10 bar de pressão de H₂. A temperatura utilizada em todas as reações foi igual a 90 °C. O tempo de reação variou em 1 h e 2 h. Após isto, o catalisador foi separado do meio reacional por decantação e o produto de cada reação realizada foi extraído com 10 mL de hexano.

Oxidação do álcool benzílico. Nas reações de oxidação do álcool benzílico, foram utilizados 1,3 mg ($1,22 \times 10^{-2}$ mmol) de nanopartículas de paládio, 2,1 g (19,4 mmol) de álcool benzílico (VETEC), 5 bar de pressão de O₂. O tempo de reação foi de 2 h ou 4 h. A temperatura utilizada em todas as reações foi igual a 80 °C. O produto de cada reação realizada foi extraído com 10 mL de etanol absoluto e o catalisador foi separado do meio reacional por decantação.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As nanopartículas de Pd foram sintetizadas pela redução de Pd²⁺ a Pd⁰, utilizando uma atmosfera redutora de H₂. O uso de óleos vegetais no processo de síntese promoveu uma estabilização estérea às nanopartículas de Pd conforme é mostrado no Esquema 1. A Tabela 5 mostra a variação nos parâmetros de síntese das nanopartículas de Pd e a nomenclatura dada a cada catalisador sintetizado. Para cada catalisador foi realizado em média 10 sínteses sucessivas, sendo que os produtos das sínteses foram misturados no final com o objetivo principal de aumentar sua reprodutibilidade.



Esquema 1 – Representação da formação das nanopartículas de paládio estabilizadas por ácidos graxos de óleos vegetais.

Tabela 5 – Variação nos parâmetros de síntese das nanopartículas de Pd.

Catalisador	Óleo vegetal	Temperatura (°C)
PdOM50	Maracujá	50
PdOM100	Maracujá	100
PdOG50	Goiaba	50
PdOG100	Goiaba	100

Condições reacionais: 5 mL de óleo vegetal, 5 bar de H₂ e 24 h de reação.

4.1 – Caracterização dos óleos

A Figura 12 mostra os espectros de FTIR dos óleos de goiaba e maracujá. Em 3009 cm^{-1} , observa-se o estiramento referente à ligação C-H sp^2 . Em 2924 cm^{-1} , a banda de absorção corresponde ao estiramento de C-H sp^3 . Observa-se que a vibração do estiramento do grupo C=O do óleo de maracujá absorveu em, aproximadamente, 1715 cm^{-1} , enquanto no óleo de goiaba, sofreu um deslocamento e absorveu em, aproximadamente, 1746 cm^{-1} . As bandas características do estiramento C-O podem ser observadas, no espectro do óleo de goiaba, em 1110 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , e 1238 cm^{-1} , e no espectro do óleo de maracujá, as bandas podem ser observadas em 1238 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} . Em 725 cm^{-1} , observa-se a banda de cadeia longa (movimento de *rocking*: quatro ou mais grupos CH_2).³⁷

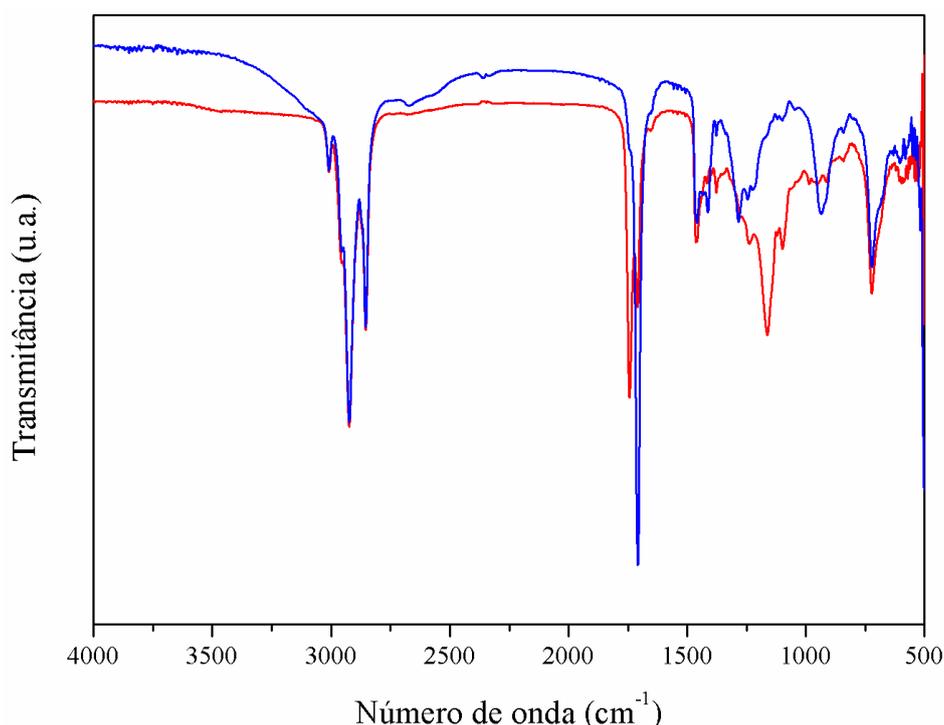


Figura 12 – Espectros de FTIR dos óleos de (—) goiaba e (—) maracujá.

Sabe-se que a composição de ácidos graxos em óleos vegetais apresenta diferenças. No entanto, estas não são evidentes em espectros de

FTIR, devido ao fato de que a alteração na composição dos ácidos não altera significativamente o número de grupos funcionais não equivalentes.³⁸

A Figura 13 mostra os espectros de FTIR dos produtos de hidrogenação dos óleos das amostras PdOM50 e PdOM100, obtidos após as reações de síntese das nanopartículas de paládio. Em 2920 cm^{-1} , pode-se observar o estiramento da ligação C-H sp^3 . A vibração do estiramento do grupo C=O absorveu em, aproximadamente, 1700 cm^{-1} . A banda de absorção de dobramento do grupo metileno (CH_2) pode ser observada em 1475 cm^{-1} . As bandas relacionadas ao estiramento C-O podem ser observadas em 1106 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , e 1228 cm^{-1} . Em 725 cm^{-1} , observa-se a banda de cadeia longa (movimento de *rocking*: quatro ou mais grupos CH_2).³⁷

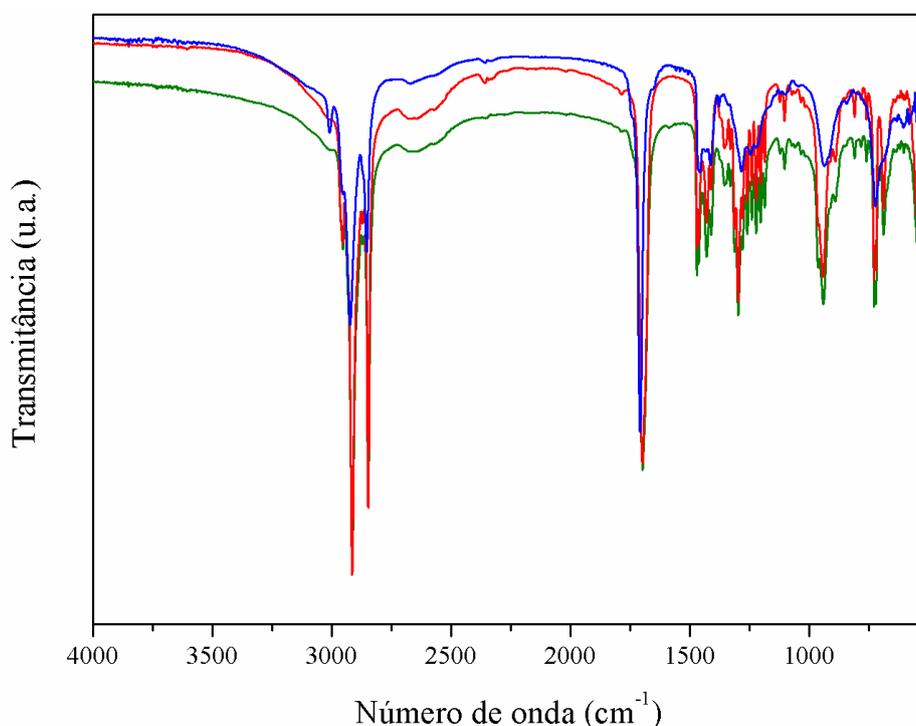


Figura 13 - Espectros de FTIR do óleo de (—) maracujá e de seus produtos, (—) PdOM50 e (—) PdOM100, obtidos após as reações de síntese de nanopartículas.

A Figura 14 mostra os espectros de FTIR dos produtos de hidrogenação dos óleos das amostras PdOG50 e PdOG100, após as reações de síntese de nanopartículas, juntamente com o espectro do óleo de goiaba antes da reação. Observa-se em 2917 cm^{-1} o estiramento da ligação C-H sp^3 . A vibração do estiramento do grupo C=O absorveu em, aproximadamente, 1700 cm^{-1} . A

banda de absorção de dobramento do grupo metileno (CH_2) pode é observada em 1475 cm^{-1} . As bandas características do estiramento C-O podem ser observadas em 1106 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , e 1228 cm^{-1} . Em 725 cm^{-1} , observa-se a banda de cadeia longa (movimento de *rocking*: quatro ou mais grupos CH_2).³⁷

Nos espectros de FTIR dos produtos dos óleos de goiaba, PdOG50 e PdOG100, e de maracujá, PdOM50 e PdOM100, não foi observado as bandas características dos estiramentos de C-H sp^2 , encontradas na região de 3009 cm^{-1} . Esse desaparecimento pode ser associado à hidrogenação da ligação C=C presente nos triglicerídeos de óleos vegetais utilizados nas reações de síntese de nanopartículas de Pd.

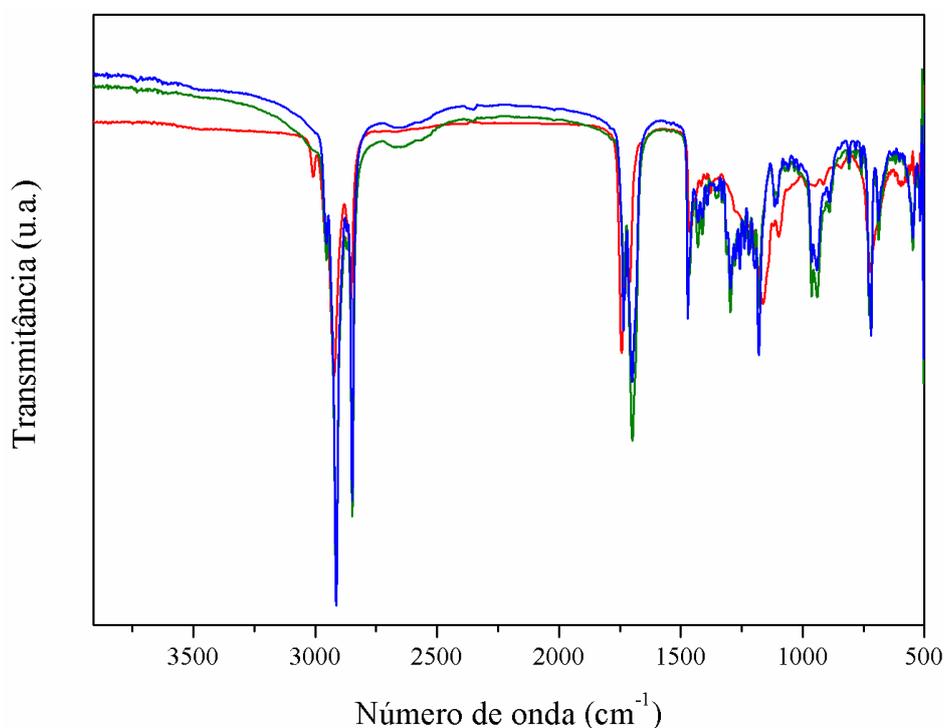


Figura 14 - Espectros de FTIR do óleo de (—) goiaba e de seus produtos, (—) PdOG50 e (—) PdOG100, obtidos após as reações de síntese de nanopartículas.

A técnica de RMN também foi utilizada para identificar possíveis mudanças estruturais nos produtos dos óleos vegetais utilizados, embora exista certa dificuldade em identificar os sinais e suas multiplicidades, devido ao fato das amostras serem misturas de ácidos graxos.

A Figura 15 mostra os espectros de ^1H RMN do óleo de goiaba e das amostras PdOG50 e PdOG100. Os sinais em $0,90\text{ ppm}$ correspondem aos

hidrogênios do grupo metila ($-\text{CH}_3$). Os sinais em 1,29 ppm correspondem aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$). Os sinais em 1,61 ppm correspondem aos hidrogênios do grupo $-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Os sinais em 1,85 ppm correspondem aos hidrogênios alílicos, hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma dupla ligação ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Os sinais em 2,34 ppm referem-se aos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao grupo acila ($-\text{OCO}-\text{CH}_2-$). O sinal em 2,77 ppm corresponde aos hidrogênios do grupo $=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=-$.³⁹ O sinal em 5,37 ppm refere-se a hidrogênios vinila, hidrogênios ligados a carbonos de uma dupla ligação ($-\text{CH}=\text{CH}-$).³⁷

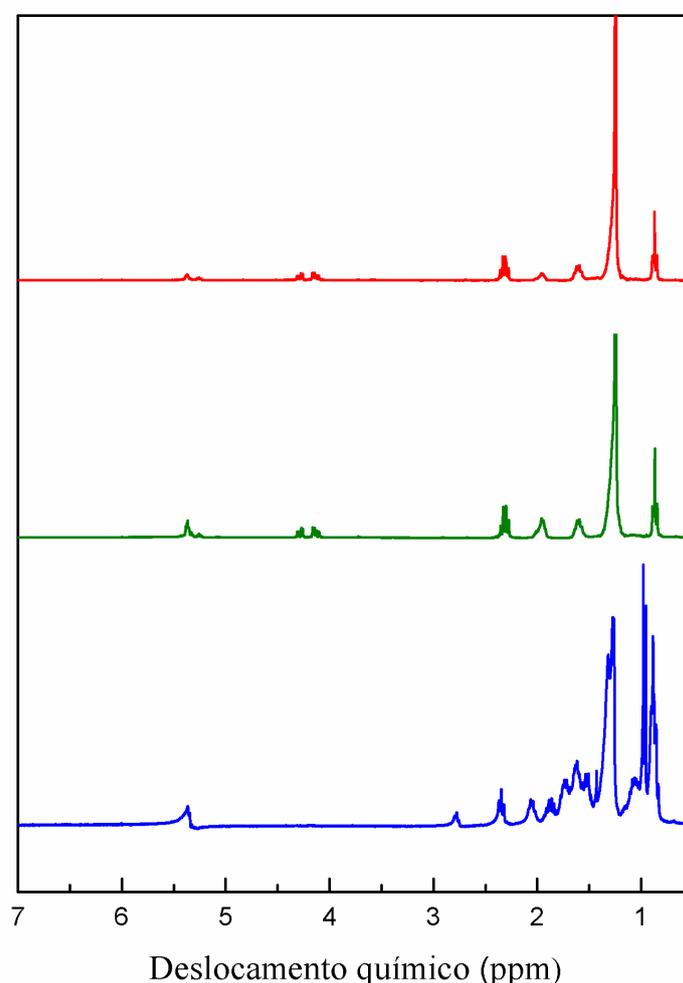


Figura 15 – Espectros de ¹H RMN do (—) óleo de goiaba e das amostras (—) PdOG50 e (—) PdOG100 (300 MHz).

A Figura 16 mostra os espectros de ¹H RMN do óleo de maracujá e das amostras PdOM50 e PdOM100. Os sinais em 0,89 ppm correspondem aos

hidrogênios do grupo metila ($-\text{CH}_3$). Os sinais em 1,30 ppm correspondem aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-$). Os sinais em 1,63 ppm correspondem aos hidrogênios do grupo $-\text{OCO}-\text{CH}-\text{CH}_2-$. Os sinais em 2,02 ppm correspondem aos hidrogênios alílicos, hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma dupla ligação ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$). Os sinais em 2,33 ppm referem-se aos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao grupo acila ($-\text{OCO}-\text{CH}_2-$), que estão desblindados devido a anisotropia do grupo acila. Em 2,77 ppm, observa-se o sinal correspondente a hidrogênios do grupo $=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$.³⁹ Os sinais em 5,37 ppm referem-se a hidrogênios vinila, ou seja, refere-se a hidrogênios ligados a carbonos de uma dupla ligação ($-\text{CH}=\text{CH}-$).³⁷

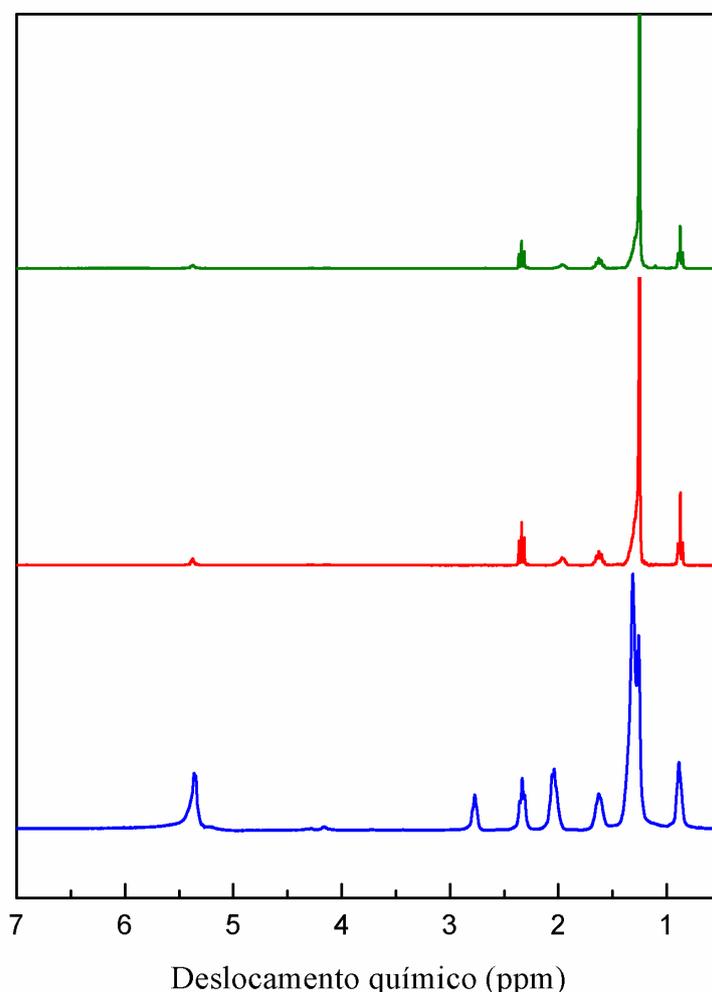


Figura 16 – Espectros de ¹H RMN do (—) óleo de maracujá e das amostras (—) PdOM50 e (—) PdOM100 (300 MHz).

Através das análises de RMN ^1H foi possível verificar que o ácido linoléico, componente majoritário dos óleos de goiaba e maracujá, que em sua estrutura apresenta duas duplas ligações, sofreu apenas hidrogenação parcial após as reações de síntese das nanopartículas de paládio, formando assim o ácido oléico, que apresenta apenas uma dupla ligação em sua estrutura. Este fato pode ser comprovado pelo desaparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios bis-aliílicos ($=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$).

A Figura 17 mostra os termogramas de TGA dos óleos de goiaba e de maracujá. Observa-se que o óleo de maracujá permaneceu estável termicamente até uma temperatura de aproximadamente 200 °C. A 305 °C, o óleo de maracujá havia perdido aproximadamente 80 % de sua massa e a 470 °C toda a massa do óleo de maracujá já havia sido consumida. Para o óleo de goiaba, houve uma pequena perda de massa no início do aquecimento devido à presença de solvente. Uma segunda perda, desta vez mais acentuada, é observada a partir de 210 °C. A uma temperatura de 300 °C, aproximadamente 76 % da massa do óleo de goiaba havia sido consumida e, a 470 °C, toda a massa já havia sido consumida.

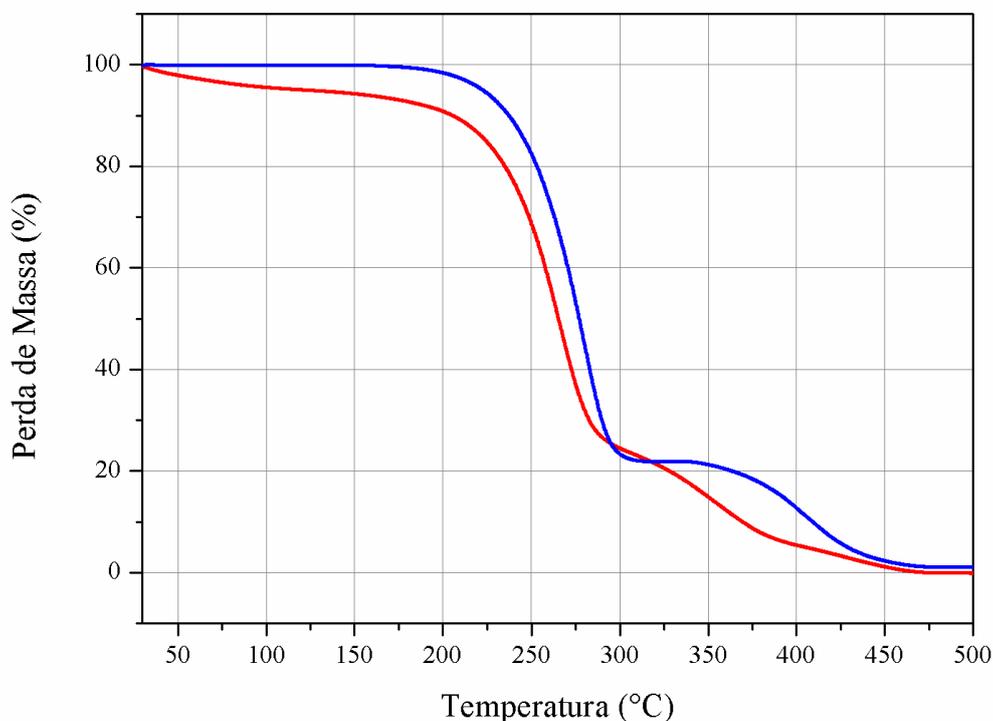


Figura 17 – Termogramas de TGA dos óleos de (—) goiaba e (—) maracujá.

A Figura 18 mostra os termogramas de TGA das amostras PdOM50, PdOM100 e também do óleo de maracujá. Observa-se que ambas as amostras permaneceram estáveis até uma temperatura de, aproximadamente, 200 °C. A 290 °C, a amostra PdOM50 já havia perdido cerca de 84 % de sua massa inicial, enquanto para a amostra PdOM100, a perda foi de 94 % da massa inicial na mesma temperatura. Essas perdas iniciais são atribuídas à degradação do ácido linoléico, presente majoritariamente em todas as amostras. Nota-se que ao relacionar os termogramas das amostras PdOM50 e PdOM100 com o termograma do óleo de maracujá, há uma diminuição na quantidade de ácidos graxos que se degradam em temperaturas superiores a 300 °C, tais como o ácido oléico, ácido esteárico e ácido palmítico.

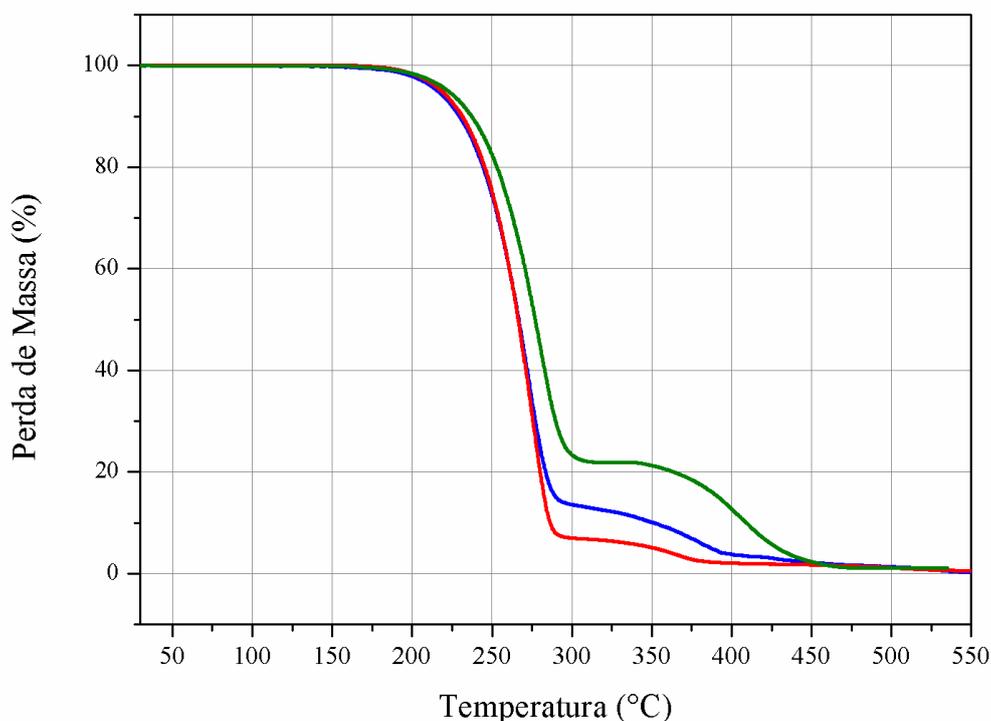


Figura 18 – Termogramas de TGA do óleo de (—) maracujá e das amostras (—) PdOM50 e (—) PdOM100, obtidos após as reações de síntese de nanopartículas.

A Figura 19 mostra os termogramas de TGA do óleo de goiaba e, também, das amostras PdOG50 e PdOG100. Observa-se que as perdas de massas apresentadas por essas amostras são diferentes do que aquela apresentada pelo óleo de goiaba. As amostras permaneceram estáveis

termicamente até uma temperatura de aproximadamente 200 °C. A 300 °C, a amostra PdOG50 havia perdido cerca de 10 % de sua massa inicial, enquanto para a amostra PdOG100, a perda foi de 14 %. Essa primeira perda é atribuída à degradação do ácido linoléico. A 450 °C, as duas amostras degradaram-se totalmente. Essa diferença observada na perda de massa das amostras PdOG50 e PdOG100, em relação a perda de massa do óleo de goiaba, é atribuída a hidrogenação de cadeias linoléicas, formando cadeias oléicas, que por sua vez, possivelmente sofreram polimerização. Essa degradação observada nos termogramas da Figura 19 é típica de polímeros obtidos a partir de derivados de óleos vegetais.⁴⁰

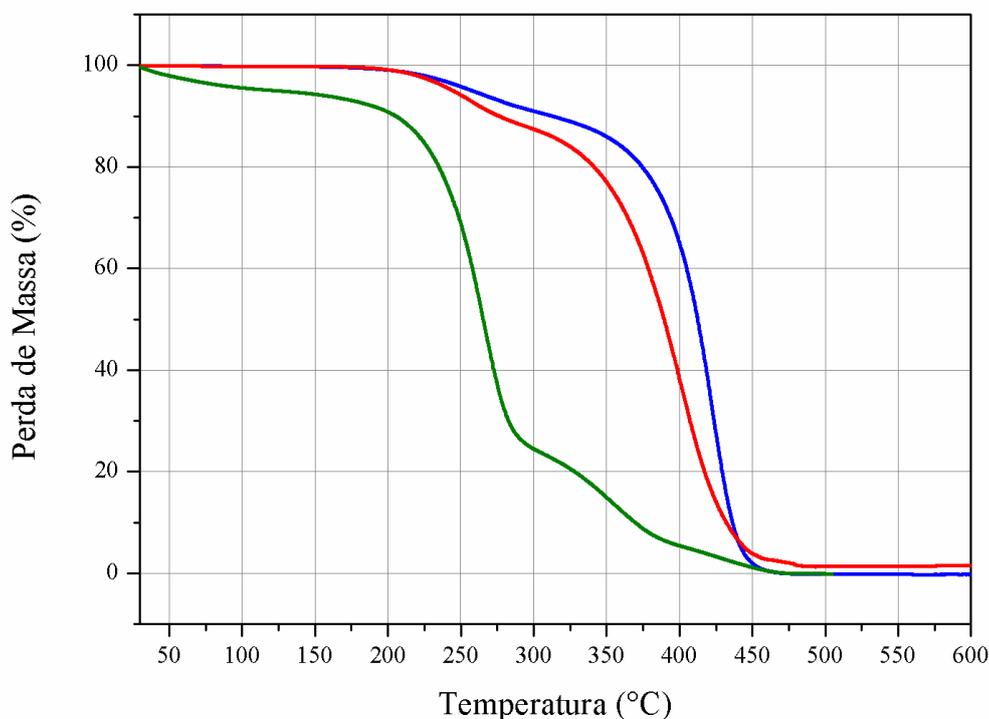
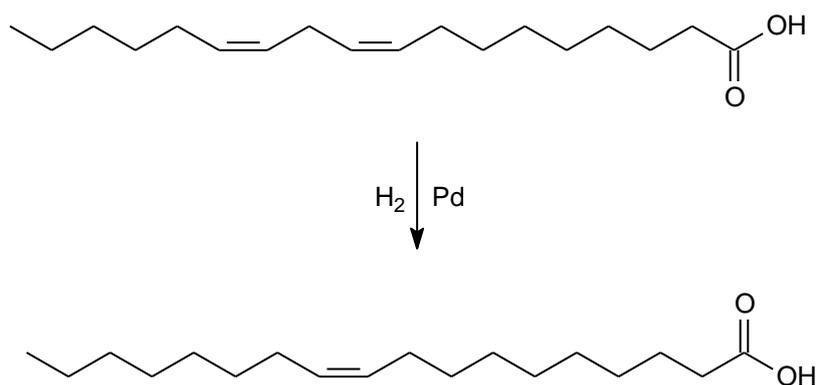


Figura 19 – Termogramas de TGA do óleo de (—) goiaba e das amostras (—) PdOG50 e (—) PdOG100, obtidos após as reações de síntese de nanopartículas.

O Esquema 2 mostra a formação do ácido oléico através da hidrogenação do ácido linoléico. É importante lembrar que essa reação de hidrogenação ocorreu de forma paralela à formação das nanopartículas de paládio (produto principal da reação), conforme mencionado no item 3.2.



Esquema 2 – Formação do ácido oléico através da hidrogenação do ácido linoléico.

4.2 – Caracterização das nanopartículas de paládio

A Figura 20 mostra as imagens de MET do catalisador PdOM50. Observa-se que as nanopartículas de Pd possuem um formato esférico e são pouco homogêneas, além de apresentarem-se aglomeradas devido à estabilização proporcionada pelo óleo de maracujá, utilizado na síntese das nanopartículas. Através da contagem de partículas, foi possível estimar o diâmetro médio do catalisador PdOM50, sendo o diâmetro encontrado igual a aproximadamente 5,1 nm.

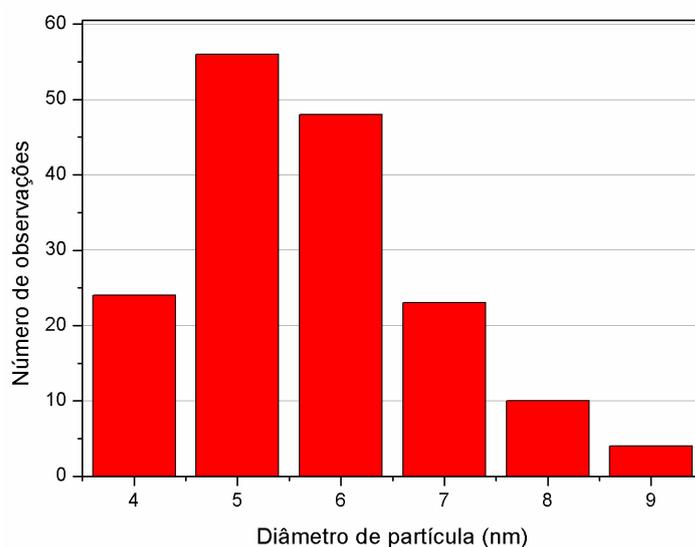
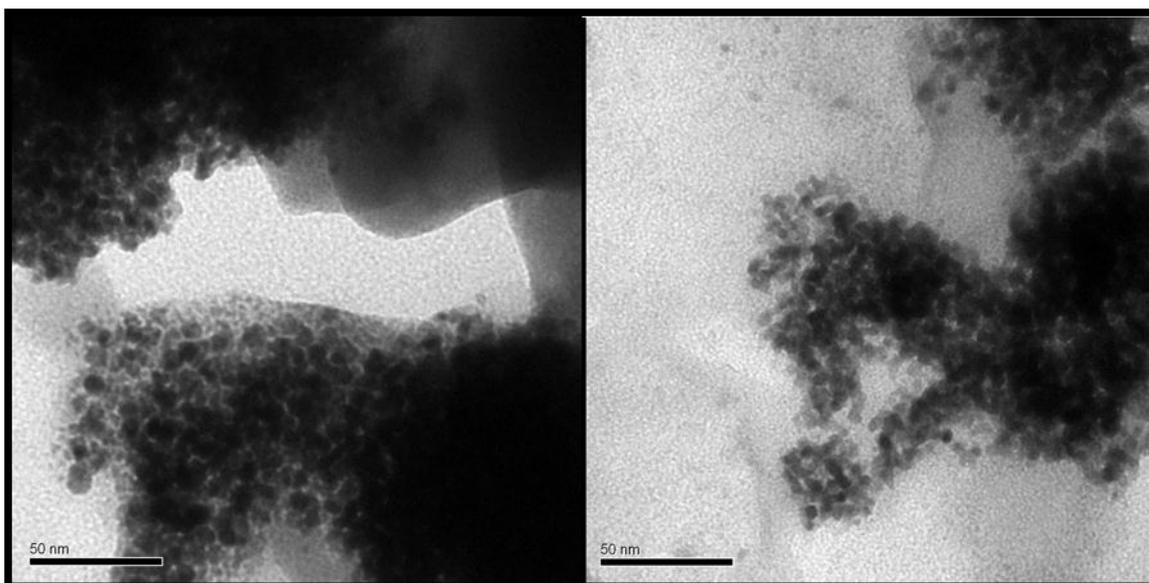


Figura 20 – Imagens de MET do catalisador PdOM50 e o respectivo histograma da contagem de partículas.

A Figura 21 mostra as imagens de MET do catalisador PdOM100. É observado que as nanopartículas de Pd possuem um formato esférico e pouco homogêneo, e encontram-se aglomeradas devido à estabilização proporcionada pelo óleo de maracujá. Foi possível estimar o diâmetro médio do catalisador PdOM50 através da contagem de partículas, sendo o diâmetro estimado igual a aproximadamente 6,4 nm.

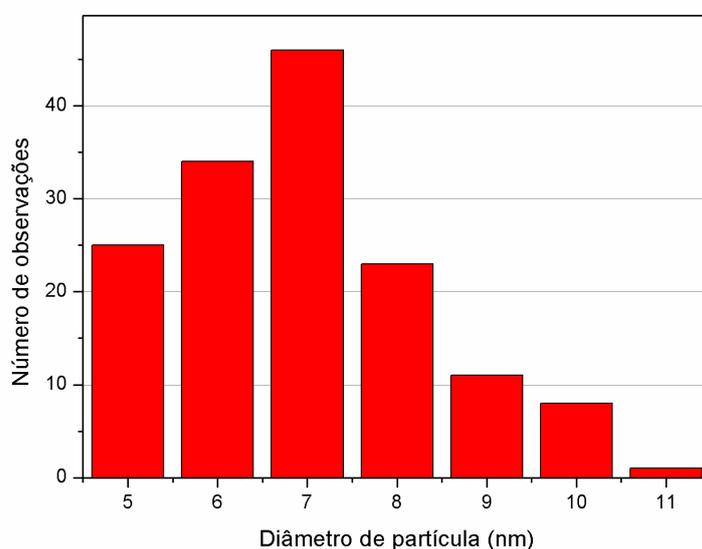
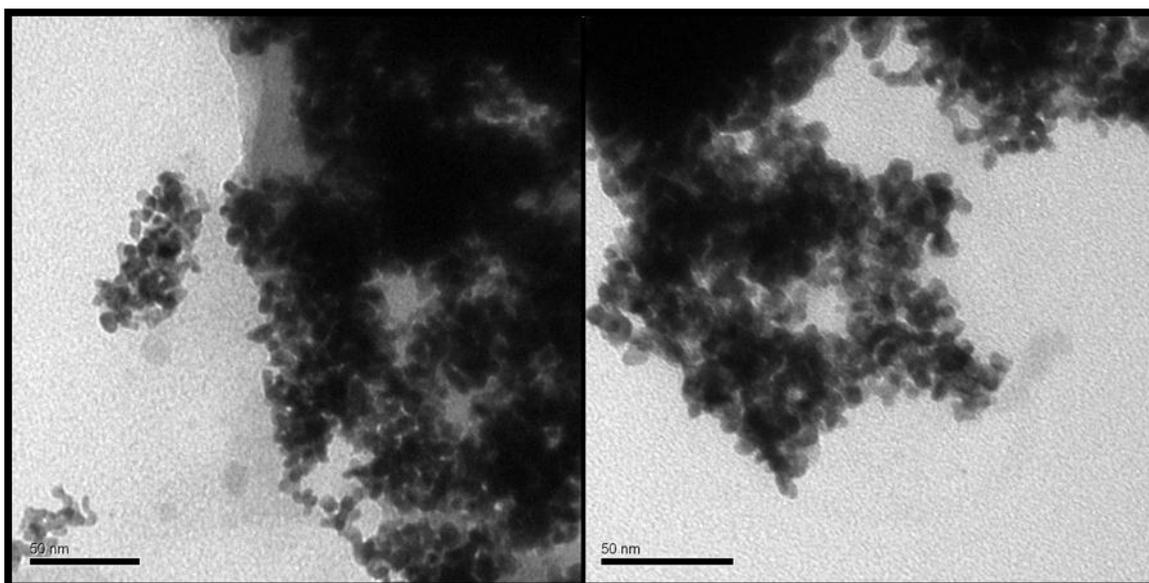


Figura 21 – Imagens de MET do catalisador PdOM100 e o respectivo histograma da contagem de partículas.

A Figura 22 mostra as imagens de MET do catalisador PdOG50. Nota-se que não foi possível visualizar as nanopartículas com precisão devido à baixa concentração da amostra preparada para análise, devido a isso, também não foi possível estimar o diâmetro médio através da contagem de partículas. Contudo, algumas partículas podem ser observadas e nota-se que essas também possuem um formato esférico e são pouco homogêneas.

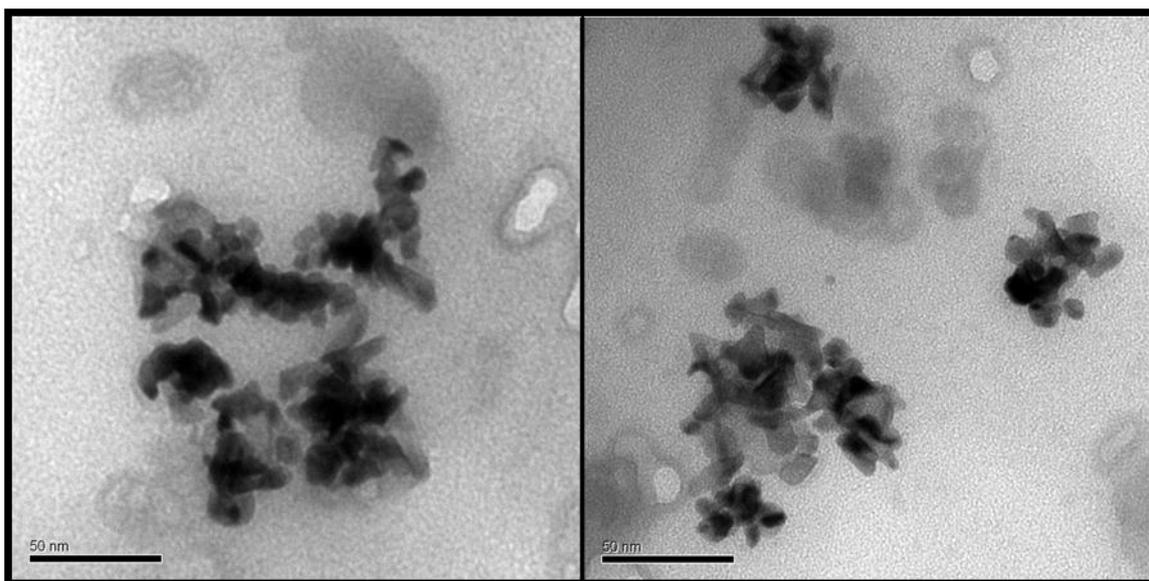


Figura 22 – Imagens de MET do catalisador PdOG50.

A Figura 23 mostra as imagens de MET do catalisador PdOG100. Observa-se que as nanopartículas de Pd desta amostra também possuem um formato esférico e apresentam baixa homogeneidade. Também é possível visualizar que as nanopartículas estão muito próximas uma das outras, por causa da estabilização estérea proporcionada pelo óleo de goiaba. Através da contagem de partículas, o diâmetro encontrado para esse catalisador foi de 9,3 nm.

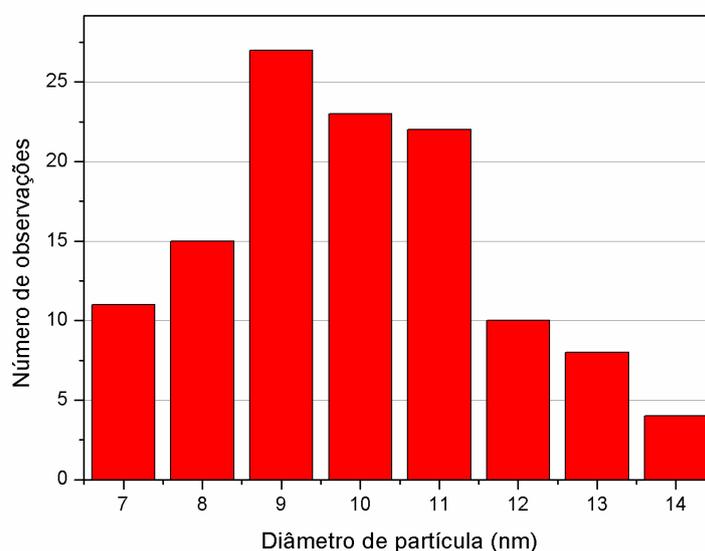
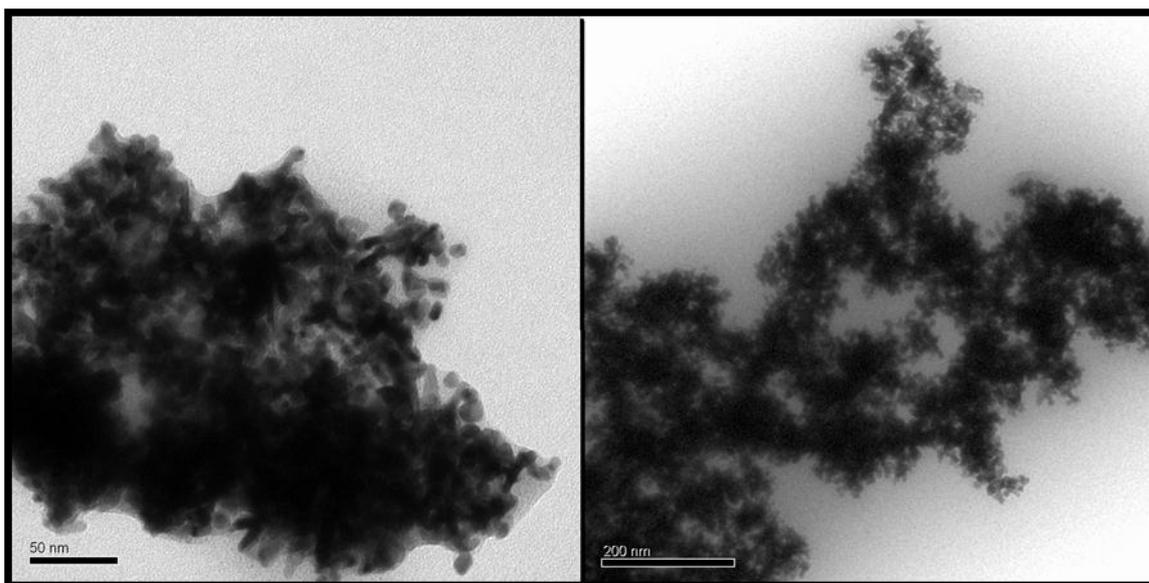


Figura 23 – Imagens de MET do catalisador PdOG100 e o respectivo histograma da contagem de partículas.

A técnica de DRX de pó foi utilizada para determinar o tamanho e a estrutura cristalina das nanopartículas de paládio sintetizadas. A Figura 24 mostra os difratogramas de raios X de pó dos catalisadores PdOM50, PdOM100, PdOG50 e PdOG100. Os ângulos de difração de $40,2^\circ$, $46,5^\circ$, 68° , $82,1^\circ$ e $86,5^\circ$ correspondem as reflexões dos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente, confirmando então, uma estrutura cúbica da face centrada.³⁵ Na região de 5° a 40° , são observados picos agudos, estranhos a difratogramas de nanopartículas de paládio, indicando a presença de algum contaminante cristalino nos catalisadores. O diâmetro médio das

nanopartículas foi estimado através do cálculo da equação de Scherrer. Para os catalisadores PdOM50, PdOM100, PdOG50 e PdOG100, os diâmetros médios estimados foram iguais a 5,2 nm, 6,1 nm, 10,7 nm e 9,8 nm, respectivamente. A título de comparação, é mostrado na Figura 25, um exemplo de difratograma de raios X de nanopartículas de paládio presente na literatura.³⁵

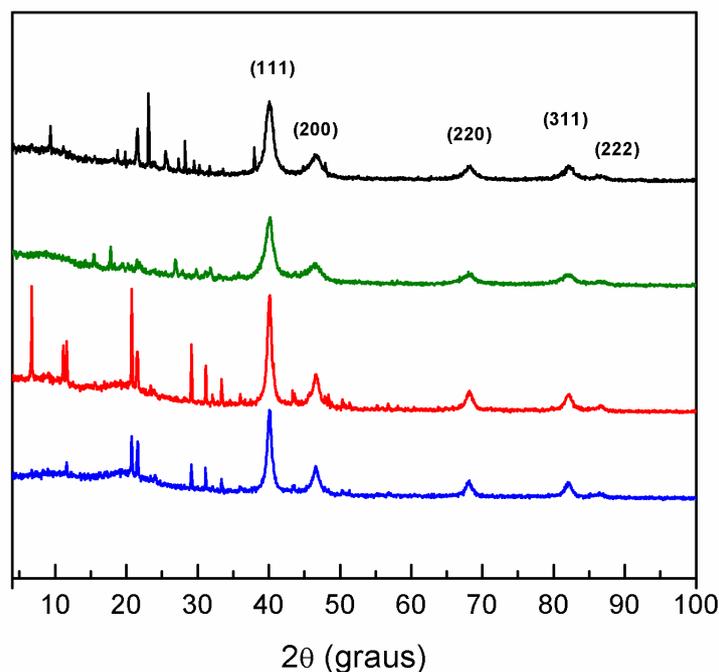


Figura 24 – Difratogramas de raios X de pó dos catalisadores (—) PdOM50, (—) PdOM100, (—) PdOG50 e (—) PdOG100.

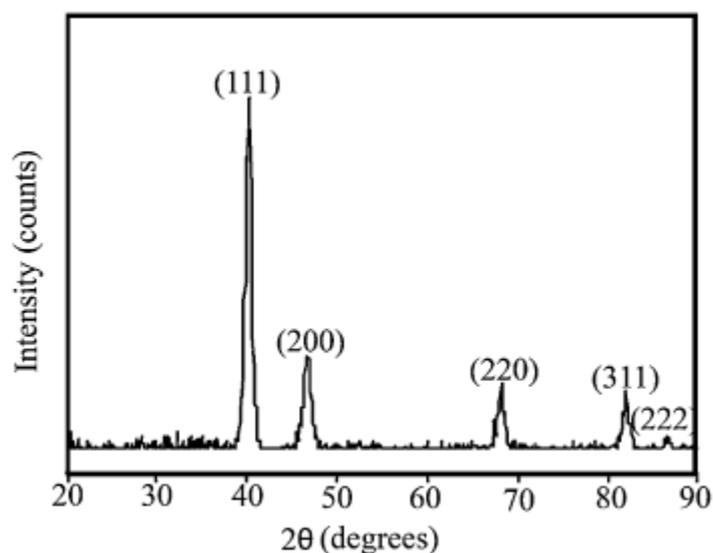


Figura 25 – Difratograma de raios X de nanopartículas de paládio (adaptado de Philip et al.³⁵).

É mostrado na Figura 26 o difratograma de raios X de uma amostra de sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em um trabalho publicado por Wang e colaboradores.⁴¹ Nota-se que alguns dos picos do difratograma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são observados em alguns dos difratogramas dos catalisadores sintetizados, principalmente no difratograma do catalisador PdOG100. Sendo assim, pode-se sugerir que houve contaminação dos catalisadores por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Outro forte indício de que realmente houve contaminação por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é devido aos altos teores de enxofre e cálcio encontrados nos catalisadores (Tabela 6), principalmente aqueles sintetizados com óleo de goiaba. A constatação de presença de enxofre nas amostras não é um bom sinal, pois o enxofre pode envenenar os sítios catalíticos e, assim, diminuir a atividade catalítica dos catalisadores.

Existem duas hipóteses sobre a origem da possível contaminação das amostras por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a primeira é a contaminação dos catalisadores no momento das análises de DRX, e a segunda é que esse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi extraído das sementes juntamente com óleo vegetal.

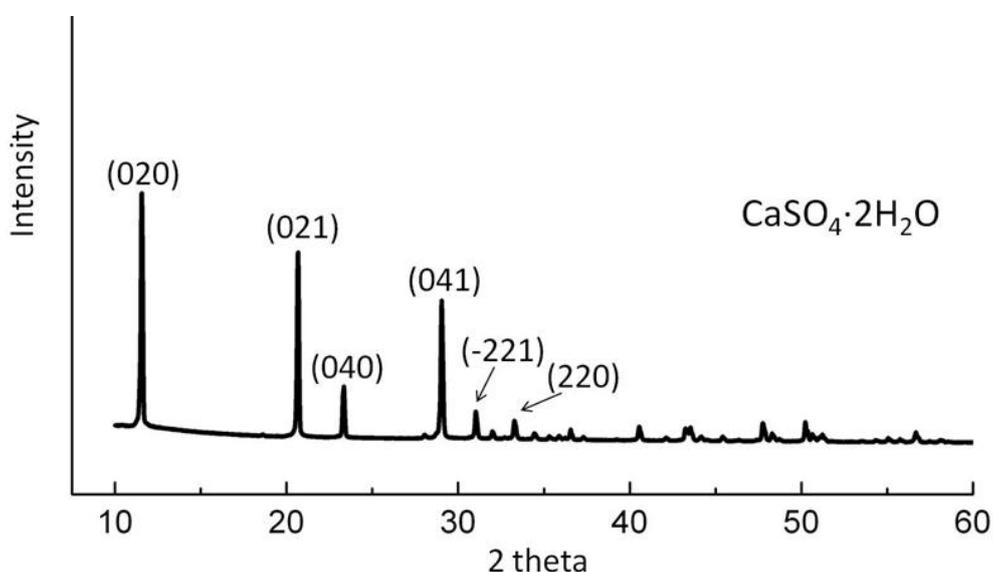


Figura 26 – Difratograma de raios X de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (adaptado de Wang et al.⁴¹).

A Tabela 6 mostra os resultados semi-quantitativos obtidos pelas análises de EDX. Observa-se que em todas as amostras houve o aparecimento de quantidades significativas de enxofre e cálcio, principalmente, nas amostras sintetizadas com óleo de goiaba. Conforme foi discutido anteriormente, o

aparecimento de cálcio e enxofre está relacionado com a contaminação dos catalisadores por $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, extraído das sementes juntamente com os óleos vegetais. A contaminação minoritária dos catalisadores por outros metais, tal como o Fe, pode ser atribuída ao transporte atmosférico.

Tabela 6 – Resultados semi-quantitativos das análises de EDX.

Elemento	PdOM50 (%)	PdOM100 (%)	PdOG50 (%)	PdOG100 (%)
Pd	91,2	92,2	73,6	61,8
Ca	2,1	1,5	16,8	21,5
S	3,3	2,1	7,9	13,4
Fe	0,2	1,8	0,5	0,5
Si	0,2	0,4	0,4	0,1
Cu	0,1	0,1	0,2	0,1
Outros	2,9	1,9	0,5	2,6

A Tabela 7 mostra os diâmetros encontrados para as amostras de nanopartículas de paládio sintetizadas utilizando as técnicas de DRX e MET. Os diâmetros estimados para cada amostra foram semelhantes nas duas técnicas utilizadas. É observado, também, pela análise da Tabela 7, que as nanopartículas de paládio sintetizadas com o óleo de maracujá possuem diâmetro médio menor do que aquelas sintetizadas com o óleo de goiaba. Este fato é explicado, possivelmente, devido à hidrogenação sofrida pelo óleo de goiaba, pois a mesma situação não ocorreu com o óleo de maracujá na síntese das nanopartículas de paládio, sendo assim, a estabilização estérea promovida pelo óleo de maracujá foi mais efetiva. Vale ressaltar que não foi possível estimar o diâmetro médio das nanopartículas da amostra PdOG50 por MET, devido a impossibilidade de realizar a contagem de partículas.

Tabela 7 – Diâmetros médios das nanopartículas de paládio estimados por DRX e MET.

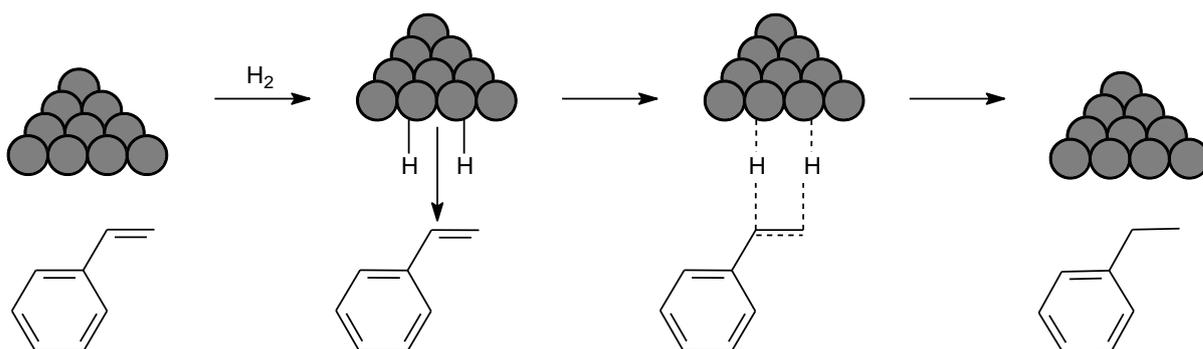
Amostra	DRX (nm)	MET (nm)
PdOM50	5,2	5,1 ± 1,2
PdOM100	6,1	6,4 ± 1,6
PdOG50	10,7	-
PdOG100	9,8	9,3 ± 2,1

4.3 – Resultados dos testes catalíticos

Os rendimentos das reações de hidrogenação seletiva de estireno podem ser observados na Tabela 8. Observa-se que as reações de 60 minutos das quatro amostras preparadas obtiveram rendimento quantitativo superior a 99 % na hidrogenação de estireno, obtendo o etilbenzeno como produto (veja reação a seguir). O Esquema 3 mostra o mecanismo proposto para a hidrogenação de estireno utilizando nanopartículas de Pd como catalisadores. Inicialmente, os átomos de hidrogênio são adsorvidos na superfície das nanopartículas de Pd, logo após, eles começam a se ligar na dupla ligação do estireno e, ao mesmo tempo, as ligações com as nanopartículas de Pd começam a se quebrar, formando em seguida o etilbenzeno.

Tabela 8 – Rendimentos das reações de hidrogenação seletiva de estireno.

Entrada	Catalisador	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	PdOG50	15	84
2	PdOG50	30	92
3	PdOG50	60	> 99
4	PdOG100	15	86
5	PdOG100	30	97
6	PdOG100	60	> 99
7	PdOM50	15	90
8	PdOM50	30	98
9	PdOM50	60	> 99
10	PdOM100	15	91
11	PdOM100	30	97
12	PdOM100	60	> 99



Esquema 3 – Mecanismo proposto para a hidrogenação de estireno (baseado em Dupont et al.²⁴).

Os catalisadores PdOM50 e PdOM100 obtiveram melhores rendimentos do que os catalisadores PdOG50 e PdOG100, nas reações de hidrogenação de estireno de 15 e 30 minutos.

Para testar a capacidade de reutilização de uma mesma porção de catalisador em reações sucessivas de hidrogenação de estireno, o catalisador PdOM100 (escolhido aleatoriamente) foi separado do meio reacional por decantação, sem a necessidade de removê-lo de dentro do reator e, assim, uma nova quantidade de substrato foi adicionada. Como mostrado na Figura 27, foi possível reutilizar o catalisador PdOM100, utilizado nas reações de 30

minutos de hidrogenação de estireno, em 5 reações consecutivas. A atividade catalítica foi expressa em termos de *turnover frequency*, TOF, que é dado pelo número de mols de substrato convertido por mol de catalisador por hora de reação. Levando em consideração que todos os sítios catalíticos das nanopartículas de paládio estão disponíveis, os valores de TOF calculados variaram na faixa de 622 h⁻¹ a 500 h⁻¹. Essa perda de atividade catalítica ocorreu devido ao envenenamento dos sítios catalíticos. É importante lembrar que não foi possível realizar um número maior de ciclos catalíticos devido, principalmente, a lixiviação das nanopartículas de paládio.

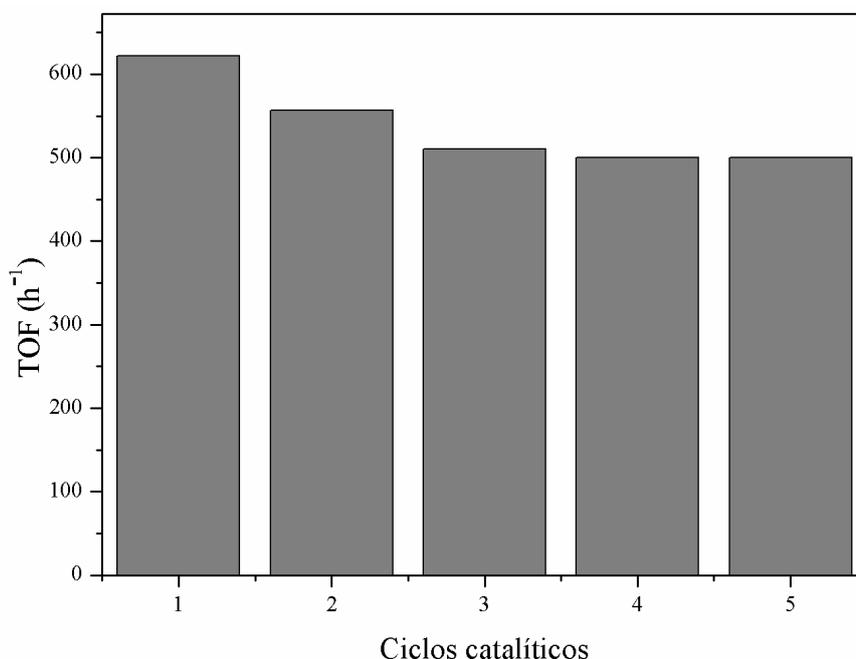


Figura 27 – Testes de reciclo do catalisador PdOM100.

A Figura 28 mostra o cromatograma da reação de hidrogenação de estireno a etilbenzeno, utilizando o catalisador PdOG100. Observa-se pela análise do cromatograma que o catalisador foi 100 % seletivo ao produto etilbenzeno em reações de hidrogenação de estireno.

Pode ser observado na Figura 29, o espectro de massa do produto etilbenzeno, obtido nas reações de hidrogenação de estireno, com 98 % de similaridade em relação ao espectro de massa do etilbenzeno oriundo da base de dados do software do GC-MS.

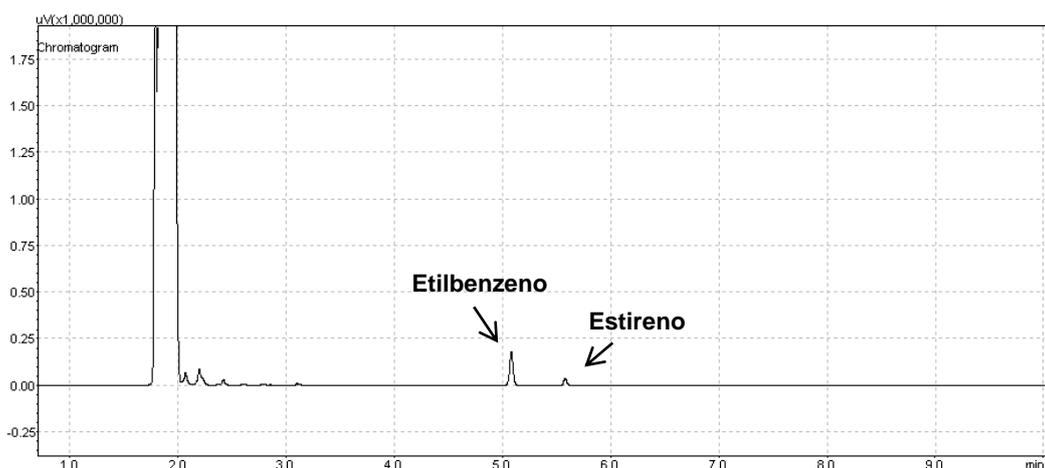


Figura 28 – Cromatograma mostrando a seletividade do catalisador PdOG100 na hidrogenação de estireno a etilbenzeno.

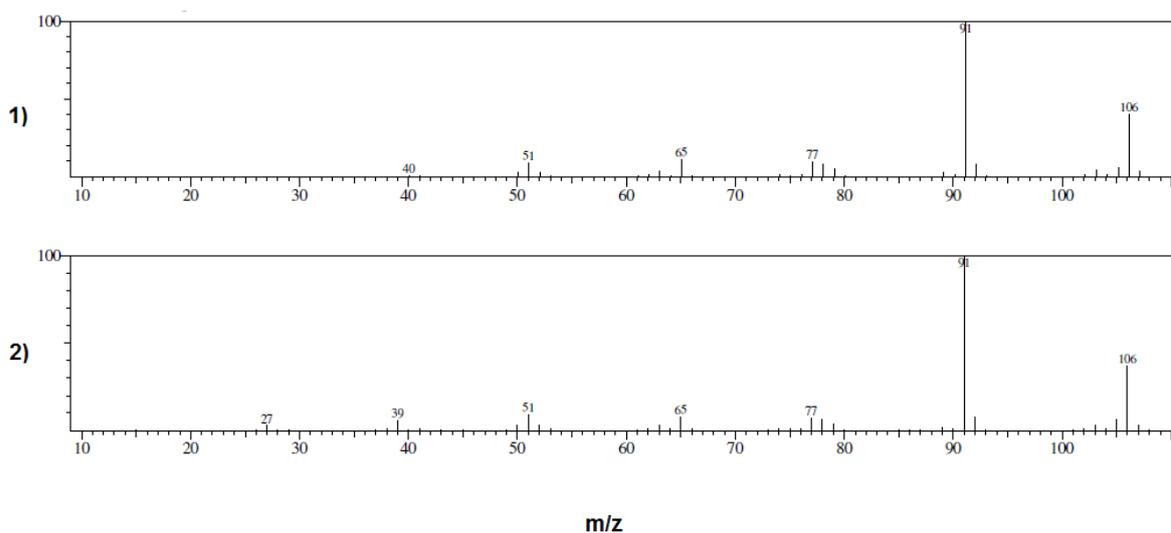
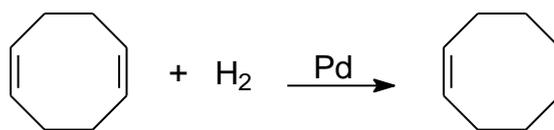


Figura 29 – Espectros de massa do (1) etilbenzeno obtido nas reações de hidrogenação de estireno e do (2) etilbenzeno presente na base de dados do software do GC-MS.

Os rendimentos encontrados para as reações de hidrogenação seletiva do 1,5-COD podem ser visualizados na Tabela 9. Pode ser observado que, em todas as amostras, ao dobrar o tempo de reação, os rendimentos na hidrogenação seletiva do 1,5-ciclooctadieno, obtendo o cicloocteno como produto (reação abaixo), também aumentaram significativamente.



A amostra que obteve os resultados mais expressivos na hidrogenação seletiva do 1,5-COD foi a amostra PdOG100, pois ao aumentar o tempo de reação de 1 h para 2 h, o rendimento quantitativo aumentou de 47 % para 96 %, enquanto a amostra PdOM100 foi aquela que conseguiu obter o maior valor de rendimento, alcançando um valor de 98 % na hidrogenação do 1,5-COD.

Tabela 9 – Rendimentos das reações de hidrogenação seletiva do 1,5-COD.

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	PdOG50	1	66
2	PdOG50	2	96
3	PdOG100	1	47
4	PdOG100	2	95
5	PdOM50	1	63
6	PdOM50	2	83
7	PdOM100	1	54
8	PdOM100	2	98

A Figura 30 mostra o cromatograma da reação de hidrogenação de 1,5-COD a cicloocteno, utilizando o catalisador PdOM50. Observa-se pela análise do cromatograma que o catalisador foi 100 % seletivo ao produto cicloocteno em reações de hidrogenação de 1,5-COD. Pode ser observado na Figura 31, o espectro de massa do produto cicloocteno, obtido nas reações de hidrogenação de 1,5-COD, com 97 % de similaridade em relação ao espectro de massa do cicloocteno oriundo da base de dados do software do GC-MS.

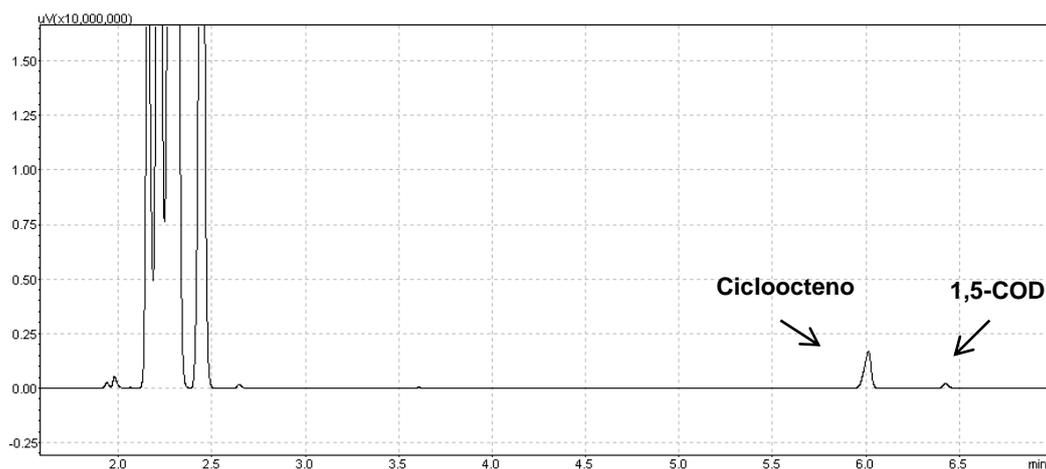


Figura 30 – Cromatograma mostrando a seletividade do catalisador PdOM50 na hidrogenação de 1,5-COD a cicloocteno.

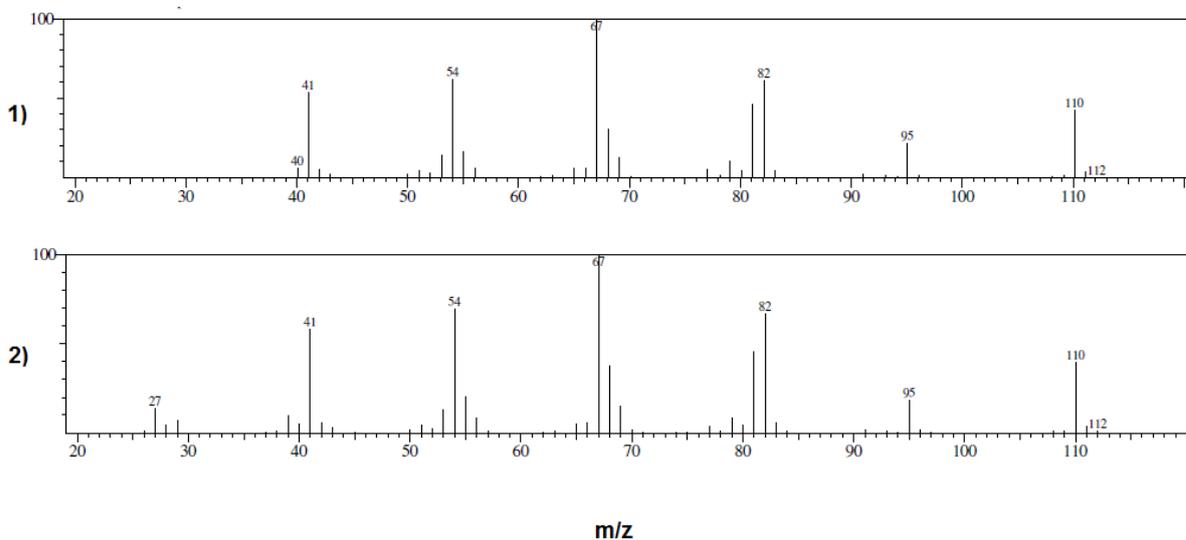
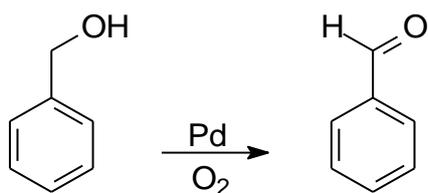


Figura 31 - Espectros de massa do (1) cicloocteno obtido nas reações de hidrogenação do 1,5-COD e do (2) cicloocteno presente na base de dados do software do GC-MS.

A Tabela 10 mostra os rendimentos das reações de oxidação do álcool benzílico. Observa-se que os rendimentos obtidos foram razoáveis, mostrando que as nanopartículas de paládio não são bons catalisadores em reações de oxidação, pois ao aumentar o tempo de reação de 2 h para 4 h, os rendimentos das reações de oxidação do álcool benzílico, obtendo o benzaldeído como produto (reação a seguir), aumentaram muito pouco.



Dentre as reações realizadas, os catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos foram os catalisadores PdOM100 e PdOG100 que, após 4 h de reação, converteram cerca de 50 % de álcool benzílico a benzaldeído.

Tabela 10 – Rendimentos das reações de oxidação do álcool benzílico.

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	PdOG50	2	36
2	PdOG50	4	41
3	PdOG100	2	37
4	PdOG100	4	50
5	PdOM50	2	35
6	PdOM50	4	46
7	PdOM100	2	45
8	PdOM100	4	50

A Figura 32 mostra o cromatograma da reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, utilizando o catalisador PdOM50. Observa-se pela análise do cromatograma que o catalisador foi 100 % seletivo ao produto benzaldeído em reações de oxidação do álcool benzílico. Pode ser observado na Figura 33, o espectro de massa do produto benzaldeído, obtido nas reações de oxidação do álcool benzílico, com 97 % de similaridade em relação ao espectro de massa do benzaldeído oriundo da base de dados do software do GC-MS.

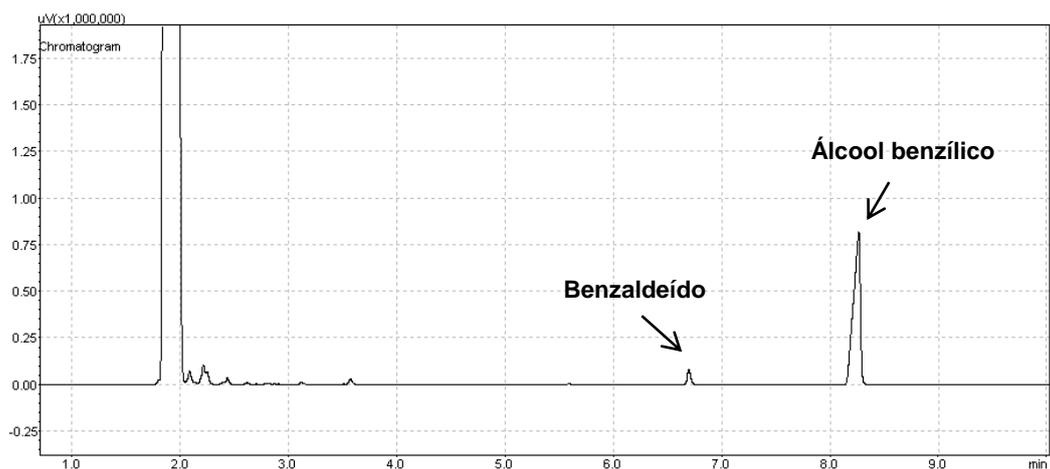


Figura 32 – Cromatograma mostrando a seletividade do catalisador PdOM50 na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

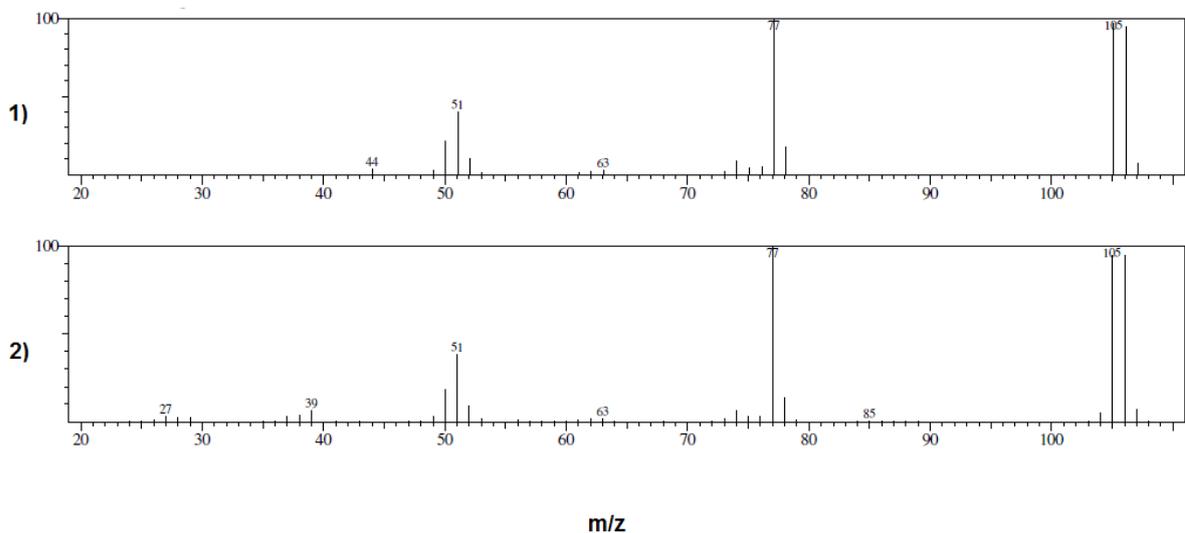


Figura 33 - Espectros de massa do (1) benzaldeído, obtido nas reações de oxidação do álcool benzílico e do (2) benzaldeído presente na base de dados do software do GC-MS.

É importante ressaltar que todos os catalisadores sintetizados (PdOM50, PdOM100, PdOG50 e PdOG100) foram 100 % seletivos em todas as reações catalíticas realizadas. Nas reações de hidrogenação de estireno, os catalisadores foram seletivos ao produto etilbenzeno, nas reações de hidrogenação de 1,5-COD, foram seletivos ao produto cicloocteno e nas reações de oxidação do álcool benzílico, foram seletivos ao produto benzaldeído.

4 – CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

A utilização de óleos vegetais, tais como os óleos das sementes de goiaba e de maracujá, na síntese de nanopartículas de Pd mostrou-se um método eficiente na estabilização de nanopartículas de Pd. Através das várias técnicas de caracterização utilizadas, foi observado que o óleo de goiaba sofreu hidrogenação, enquanto o óleo de maracujá não sofreu nenhuma mudança estrutural significativa após as reações de síntese das nanopartículas.

As nanopartículas de Pd sintetizadas a partir da utilização do óleo de maracujá como agente de estabilização obtiveram diâmetro médio menor do que aquelas nanopartículas sintetizadas com o óleo de goiaba. A análise morfológica das nanopartículas de Pd mostrou que elas apresentam formatos esféricos, são pouco homogêneas e possuem diâmetro médio variando entre 5,1 e 10,7 nm.

As propriedades catalíticas das nanopartículas de Pd foram investigadas em reações de hidrogenação seletiva de estireno a etilbenzeno, hidrogenação seletiva de 1,5-ciclooctadieno a cicloocteno, e também, na oxidação do álcool benzílico. Nas reações de hidrogenação seletiva, as nanopartículas de Pd apresentaram alta atividade catalítica e boa estabilidade, enquanto nas reações de oxidação, apresentaram baixa atividade catalítica.

Portanto, pode-se concluir com o presente trabalho que a utilização de óleos de origem vegetal na estabilização de nanopartículas de Pd mostrou-se um método eficiente e inovador, obtendo nanopartículas com baixo tamanho e boas propriedades catalíticas, como atividade e seletividade, em reações de hidrogenação seletiva.

6 – BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Rangel, M.C.; Ferreira, H.S. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1860.
- [2] Amato, Ivan. *Nanotechnology: Shaping the world atom by atom*. National Science and Technology Council. 1999. <http://www.wtec.org/loyola/nano/IWGN.Public.Brochure/IWGN.Nanotechnology.Brochure.pdf> acessado em 24 de julho de 2012.
- [3] Silva, C.G. *O que é nanotecnologia?* Com Ciência - Nanociência & Nanotecnologia, 2002. <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm> acessado em 25 de julho de 2012.
- [4] Uskokovic, Vuk. *Technol. Soc.* **2007**, *29*, 43.
- [5] Dai, L. In *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials and Science and Device Applications*; Dai, L., ed.; Elsevier: Amsterdam, 2006, ch. 1.
- [6] Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63*, 24.
- [7] Kiss, Janice. *Nanotecnologia avança no campo brasileiro*. Jornal Valor Econômico, 2012. <http://www.valor.com.br/empresas/2722508/nanotecnologia-avanca-no-campo-brasileiro> acessado em 26 de julho de 2012.
- [8] Nagarajan, R.; In *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*; Nagarajan, R.; Hatton, A., eds.; American Chemical Society: Washington, 2008, ch. 1.
- [9] Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
- [10] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [11] Ramirez, E.; Eradès, L.; Philippot, K.; Lecante, P.; Chaudret, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219.
- [12] Mayrhofer, K.J.J.; Blizanac, B.B.; Arenz, M.; Stamenkovic, V.R; Ross, P.N.; Markovic, N.M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14433.
- [13] Sobjerg, Lina Sveidal; Lindhardt, Anders T.; Skrydstrup, Troels; Finster, Kai; Meyer, Rikke Louise. *Colloid. Surface. B* **2011**, *85*, 373.
- [14] Vesecky, S.M.; Chen, P.J. Xu, X.; Goodman, W. *J. Vac. Sci. Technol.* **1995**, *13*, 1539.
- [15] Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY-VCH, **2003**.

- [16] Toshima, N.; Yonezawa, T. *New J. Chem.* **1998**, 1179.
- [17] Silva, E.C.; Silva, M.G.A.; Meneghetti, S.M.P.; et al. *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 201.
- [18] Corain, B.; Schmid, G.; Toshima, N. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control.* **2008**, Elsevier B. V.
- [19] Dupont, J.; Fonseca, G.S.; Umpierre, A.P.; Fichtner, P.F.P.; Teixeira, S.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- [20] Urbano, F.J.; Marinas, J.M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, *173*, 329.
- [21] Markusse, A.P.; Kuster, B.F.M.; Schouten, J.C. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**, *158*, 215.
- [22] Durand, J.; Teuma, E.; Malbosc, F.; Kihn, Y.; Gómez, M. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 273.
- [23] Harraz, F.A.; El-Hout, S.E.; Killa, H.M.; Ibrahim, I.A. *J. Catal.* **2012**, *286*, 184.
- [24] Dupont, J.; Umpierre, A.P.; Machado, G.; Fecher, G.H.; Morais, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404.
- [25] Hutchings, G.J.; Miedziak, P.J.; He, Q.; Edwards, J.K.; Taylor, S.H.; Knight, D.W.; Tarbit, B.; Kiely, C.J. *Catal. Today* **2011**, *163*, 47.
- [26] Sheldon, R.A.; Mifsud, M.; Parkhomenko, K.V.; Arends, I.W.C.E. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1040.
- [27] Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Urbina, R.H.; Silvert, P-Y.; Tekaiia-Elhsissen, K. *NanoStruct. Mater.* **1999**, *11*, 1277.
- [28] Roucox, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- [29] Kang, Y.S.; Kim, C. W.; Cha, H.G.; Kim, Y.H.; Jadhav, A.P.; Ji, E.S.; Kang, D.I. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5081.
- [30] McNamara, J.R.; Warnick, G.R.; Cooper, G.R. *Clin. Chim. Acta* **2006**, *369*, 158.
- [31] Güner, F. S.; Yagci, Y. Erciyes, A.T. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633.
- [32] Mourão, D.M.; Monteiro, J.B.R.; Costa, N.M.B.; Stringheta, P.C.; Minim, V.P.R.; Dias, C.M.G.C. *Rev. Nutr.* **2005**, *18*, 391.
- [33] Prasad, N.B.L.; Azeemoddin, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 4.

- [34] Pardauil, J.J.R.; Souza, L.K.C; Molfetta, F.A.; Zamian, J.R.; Filho, G.N.R.; Costa, C.E.F. *Bioresource Technol.* **2011**, *102*, 5873.
- [35] Philip, D.; Shen, D.S.; Mathew, J. *Spectrochim. Acta A* **2012**, *91*, 35.
- [36] Gonçalves, N.S.; Carvalho, J.A.; Lima, Z.M.; Sasaki, J.M. *Mater. Lett.* **2012**, *72*, 36.
- [37] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. In *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning: Washington, 2010.
- [38] Ahmed, M.K.; Daun, J.K.; Przybylski, R.; *J. Food Compos. Anal.* **2005**, *18*, 358.
- [39] Guillén, M.D.; Ruiz, A.; *Trends Food Sci. Tech.* **2001**, *12*, 328.
- [40] Nicolau, A. In *Polímeros obtidos a partir de ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução*. Porto Alegre: UFRGS, 2009, 113 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UFRGS.
- [41] Wang, Y-W.; Kim, Y-Y.; Christenson, H.K.; Meldrum, F.C. *Electronic Supplementary Material for Chem. Commun.* **2012**, *48*, 469.