

Síntese de nanopartículas de magnetita funcionalizada com sílica e derivado de cério do ácido 12-tungstofosfórico

Guilherme de França Machado¹, Ana Livia Fernandes Fonseca¹, Marcello Moreira Santos², Sílvia Cláudia Loureiro Dias¹ e José Alves Dias¹

¹Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Brasília-DF, 70910-900, Brazil.

²Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte - Instituto de Química - Laboratório de Degradação e Estabilização de Compostos; Brasília-DF, 70910-900, Brazil.

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, nanopartículas magnéticas (NPM) de magnetita foram sintetizadas via coprecipitação e revestidas com sílica (NPMR) utilizando TEOS como precursor pelo método sol-gel, para posterior aplicação como suporte catalítico. Esse material foi funcionalizado com o sal de cério do ácido 12-tungstofosfórico (CsHPW) em porcentagens de 10, 20 e 30% (m/m). Os catalisadores, identificados como XC₃HPW/NPMR, com X referente à porcentagem teórica de impregnação, foram caracterizados por DRX, FT-IR e adsorção gasosa de piridina, confirmando a preservação da estrutura da magnetita, da fase de Keggin ativa do CsHPW e a presença de acidez de Brønsted nesses materiais. Testes catalíticos preliminares com a esterificação do ácido levulínico com etanol resultaram em conversões de 14%; 22% e 27% para as amostras contendo 10, 20 e 30% de CsHPW, respectivamente. Um estudo inicial sobre o efeito de parâmetros reacionais, como a proporção entre os reagentes e a quantidade de catalisador, identificou que uma proporção 1:4 entre ácido levulínico e etanol, com 10% de catalisador em relação ao ácido levulínico, melhorou ligeiramente a conversão para o catalisador 30CsHPW/NPMR, alcançando cerca de 29%.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, magnetita revestida com sílica, ácido 12-tungstofosfórico (HPW), fosfotungstato de cério (CsHPW), esterificação de ácido levulínico com etanol

ABSTRACT – In this study, magnetic nanoparticles (MNP) of magnetite were synthesized via coprecipitation and coated with silica (MNPR) using TEOS as the precursor by the sol-gel method, aiming its application as a catalytic support. This material was functionalized with the cesium salt of 12-tungstophosphoric acid (CsHPW) at loadings of 10, 20, and 30 wt.%. The catalysts, labeled as XC₃HPW/NPMR, where X represents the theoretical CsHPW loading, were characterized by XRD, FT-IR, and gas-phase pyridine adsorption. These methods confirmed the preservation of the magnetite structure, the Keggin active phase, and showed the presence of Brønsted acidity. Preliminary catalytic tests using the esterification of levulinic acid with ethanol yielded conversions of 14%, 22%, and 27% for the samples containing 10, 20, and 30% CsHPW, respectively. An initial study on the effect of reaction parameters, such as reactant ratio and catalyst loading, indicated that a 1:4 ratio between levulinic acid and ethanol, with 10% catalyst relative to levulinic acid, slightly improved the conversion for the 30CsHPW/NPMR catalyst, reaching about 29%.

Keywords: magnetic nanoparticles, magnetite coated with silica, 12-tungstophosphoric acid (HPW), cesium phosphotungstate (CsHPW), esterification of levulinic acid with ethanol

Introdução

As nanopartículas magnéticas (NPM) de magnetita revestidas com sílica apresentam algumas propriedades particulares que as tornam uma interessante alternativa como suporte catalítico (1). A magnetita (Fe₃O₄) é um óxido misto de ferro, composto por Fe(III) e Fe(II) na proporção 2:1, no qual o ferro trivalente pode apresentar geometria tetraédrica ou octaédrica e o ferro bivalente apresenta geometria octaédrica, formando uma estrutura de espinélio invertido. Quando partículas de tamanho nanométrico são sintetizadas, essas propriedades garantem o

superparamagnetismo da magnetita, já que, sobre a influência de um campo magnético, os momentos magnéticos dessas NPM, até então desordenados, se ordenam, acarretando um comportamento magnético, que desaparece completamente assim que o campo externo é removido. Essa propriedade permite a fácil recuperação das NPM do meio reacional utilizando um ímã.

Contudo, a magnetita é suscetível a uma gradual oxidação caso submetida a condições de acidez ou aquecimento elevado, levando à perda de seu superparamagnetismo. Portanto, um revestimento se faz

necessário. A sílica (SiO₂) é um material interessante para essa aplicação em virtude da sua estabilidade química, do baixo decréscimo que causa no magnetismo e da presença dos grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície, que podem atuar como agentes de acoplamento ao se ligarem com uma fase ativa (2).

Uma das fases ativas que temos utilizado com o suporte de magnetita revestida é o ácido 12-tungstosfórfico, HPW (3). Para minimizar uma questão de possível solubilidade do HPW, uma alternativa que temos pesquisado é a substituição parcial dos íons H⁺ de compensação do ânion de Keggin por cátions monovalentes maiores que formem sais insolúveis, como o Cs⁺ (4). Essa modificação, além disso, pode causar mudanças na acidez do catalisador e aumentar sua área superficial, o que justifica um estudo das propriedades e aplicações desses materiais.

Este trabalho visou unir as duas possibilidades de modificação do HPW ao realizar a síntese de NPM de magnetita por meio da coprecipitação de sais de Fe(III) e Fe(II), seguida pelo revestimento com sílica, de modo a criar um material suporte funcionalizado com o sal de cério do HPW (CsHPW) em concentrações de 10, 20 e 30% (m/m). A expectativa é de criar um material compósito com boa atividade catalítica e que pode ser removido facilmente do meio reacional com o auxílio de um campo magnético externo (ímã). Os catalisadores foram caracterizados por diferentes métodos e uma avaliação preliminar da atividade foi efetuada por meio da reação de esterificação do ácido levulínico com etanol.

Experimental

1. Preparação dos catalisadores

1.1. Síntese das NPM de magnetita

A síntese das nanopartículas de magnetita foi feita pelo método de coprecipitação de um sal férrico e um sal ferroso (Fig. 1). A fim de respeitar a proporção molar de 2:1 entre Fe(III) e Fe(II), 2,433 g de FeCl₃·6H₂O e 1,251 g de FeSO₄·7H₂O foram pesados e dissolvidos em 30 mL de água deionizada (Milli-Q) em um balão de duas bocas. Em seguida foram adicionados 6 mL de NH₄OH 27% (Eq. 1). Aquecimento de 90 °C em banho de óleo, refluxo e agitação magnética foram empregados no sistema por 6 h. Ao final da reação, o precipitado preto foi transferido para um béquer e lavado com pequenas quantidades de água Milli-Q cerca de cinco vezes, até o pH neutro. Um ímã de neodímio foi usado para facilitar essa separação (1). Uma secagem em estufa a 60 °C foi realizada. O rendimento médio foi de 70%.

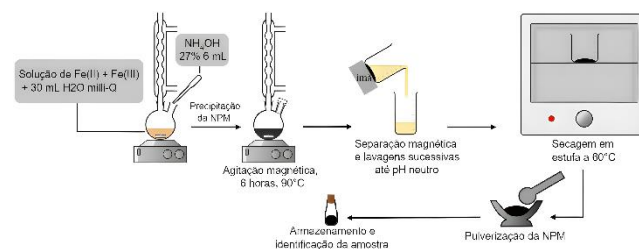
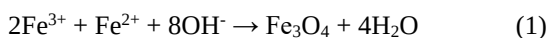


Figura 1. Esquema simplificado da síntese das NPM pela coprecipitação de FeSO₄ e FeCl₃.

1.2. Revestimento das NPM com sílica

O processo Stöber (5) para síntese sol-gel foi empregado de maneira adaptada para esse revestimento (Fig. 2). Aqui, as subsequentes hidrólise e condensação do TEOS resultam na formação de sílica (Eq. 2), que ficou aderida na superfície da magnetita. Para isso, 0,45 g de NPM preparadas, 2,81 mL de NH₄OH 27% e 562,5 mL do precursor de sílica (TEOS) foram adicionados a uma mistura de 360 mL de etanol e 90 mL de água deionizada. O sistema foi submetido a agitação mecânica a temperatura ambiente por 6 horas. Em seguida, um ímã de neodímio foi usado para separação por precipitação das nanopartículas revestidas (NPMR), o líquido foi descartado e esse precipitado foi seco em estufa a 60 °C e calcinado a 200 °C por 2 h.

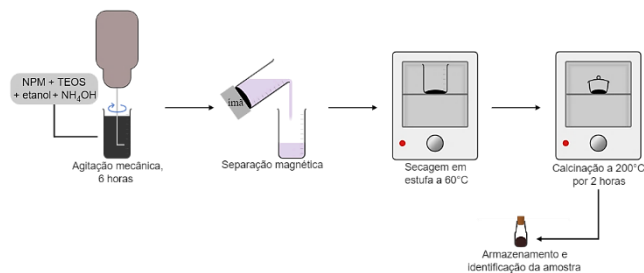
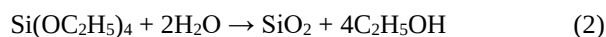


Figura 2. Esquema simplificado do revestimento das NPM com SiO₂.

1.3. Funcionalização com CsHPW

A impregnação incipiente foi utilizada para a deposição da fase ativa no suporte de NPMR (3). O objetivo foi a formação do Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ em proporções equivalentes a 10, 20 e 30% (m/m). Assim, quantidades necessárias de Cs₂CO₃ foram pesadas e dissolvidas em cerca de 0,5 mL de água deionizada para cada proporção, em seguida gotejadas nos suportes de NPMR (6). Um banho ultrassônico a 25 °C por 30 min e uma breve calcinação de 30 min a 200 °C foram empregados nessas amostras. Em seguida, soluções com a quantidade adequada de HPW em 0,5 mL ácido clorídrico 0,1 M foram gotejadas em cada amostra e as misturas foram levadas para o banho ultrassônico a 25 °C por 30 min e secas

em evaporador rotatório com banho de água a 80 °C por cerca de 2 h. Os materiais foram então calcinados a 300 °C por 4 horas (3). As amostras foram identificadas como XC₅HPW/NPMR, sendo X = 10, 20 ou 30% (m/m). O sal de CsHPW (Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀) puro também foi sintetizado a fim de comparação (7). Para isso, quantidades pré-determinadas de soluções aquosas 0,08 M de HPW e 0,2 M de Cs₂CO₃ foram preparadas. A solução de HPW foi submetida a agitação magnética vigorosa e a solução de Cs₂CO₃ foi gotejada lentamente sobre ela. A solução resultante, de aspecto leitoso, foi guardada da noite para o dia e depois foi seca a 50 °C e calcinada a 300 °C por 4 h.

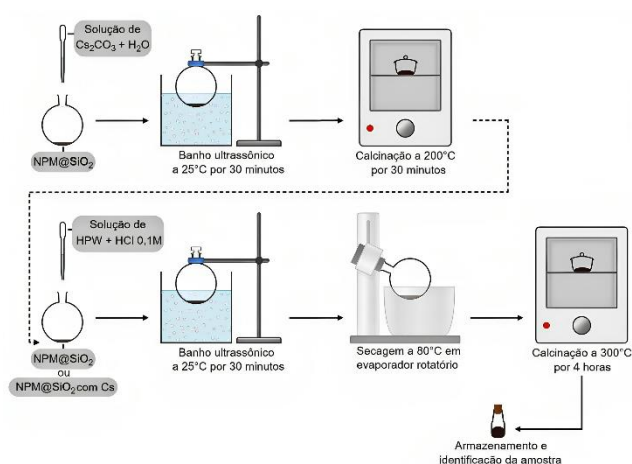


Figura 3. Esquema simplificado da funcionalização de NPMR com CsHPW.

1.4. Caracterização dos materiais

Os materiais catalíticos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e adsorção gasosa de piridina. Detalhes dos métodos e da obtenção dos parâmetros experimentais podem ser encontrados na literatura (3).

1.5. Reação de esterificação

Em testes preliminares de atividade, os catalisadores foram aplicados na esterificação do ácido levulínico com etanol em proporção molar 1:6 usando um reator Loccus DB-HS (Dry Bath Heater and Shaker), com aquecimento a 100 °C e agitação de 1500 rpm por uma hora e 10% de massa de catalisador em relação ao ácido. Ao final da reação, o líquido de cada tubo de ensaio foi separado do catalisador com o auxílio de um ímã, tratado com sulfato de sódio anidro para remoção da água, centrifugado e armazenado em uma geladeira. Após a seleção do melhor catalisador, os parâmetros de temperatura, porcentagem de catalisador e proporção entre ácido e álcool foram variados individualmente a fim de otimizar as condições reacionais. Os produtos da esterificação foram quantificados por

cromatografia com fase gasosa no cromatógrafo GC Shimadzu 17A, equipado com injetor automático modelo AOC-20i e detector de ionização de chama (FID). Uma curva analítica (Fig. 4) foi preparada usando o acetato de etila como padrão interno.

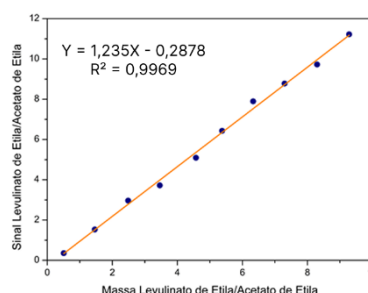


Figura 4. Curva analítica para a quantificação de levulinato de etila por CG/FID

Resultados e Discussão

2.1. DRX, FT-IR e adsorção de piridina dos materiais

As NPM revestidas sintetizadas apresentaram picos de localização e intensidade coerentes quando comparados com os dados padrão do ICDD (Fig. 5). Após o revestimento, foi visível um aumento significativo de intensidade do pico da larga região entre 10° < 2θ < 20°, causado pela estrutura amorfa da sílica formada (1) e um pequeno deslocamento dos picos característicos da magnetita para a direita, causado por um aumento na distância média entre seus planos cristalográficos, o que pode ser atribuído a um aumento do tamanho médio de seus grãos.

A fim de estimar o tamanho do grão (domínio cristalino) desses materiais, foi usada a equação de Scherrer com base no pico característico de maior intensidade da magnetita, em 2θ = 35,7°. Para a NPM foi obtido um diâmetro médio de 9,8 nm, enquanto para a NPMR esse valor foi de 10,6 nm, valor que apresentou pequenos aumentos para os materiais funcionalizados, 11,3 nm; 12,2 nm e 11,1 nm para os materiais com, respectivamente, 10, 20 e 30% de CsHPW. Isso indica a ocorrência de pouca agregação da magnetita durante os processos de revestimento e funcionalização.

Após a funcionalização com CsHPW, a alteração mais perceptível foi o aparecimento de um pico em 26,2° que ficou mais intenso com o aumento da quantidade impregnada. Ao comparar os DRX dos materiais compósitos com a NPMR, pequenas alterações em regiões de picos do CsHPW sintetizado foram observadas, como em 10,5°; 18,5°; 23,7° e 47,1°, os quais dão indícios de uma possível interação dessa fase ativa. O CsHPW puro, por sua vez, apresentou picos em posições coerentes com o que é reportado na literatura (7). A equação de Scherrer foi aplicada no pico em 26,2° do CsHPW, resultando em um

valor de 10 nm, o que é coerente com estimativas documentadas na literatura por esse método (8).

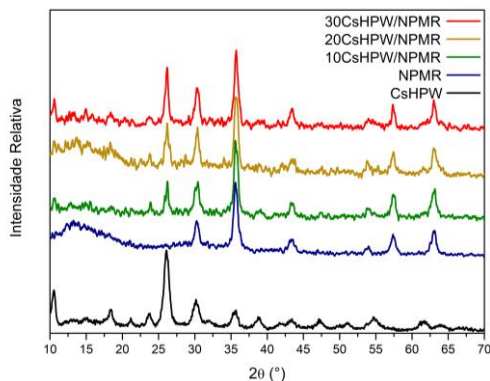


Figura 5. Difrátogramas de raios X das amostras de NPMR, XCSPW/NPMR e CSHPW puro

Os espectros de FT-IR da magnetita revestida e das amostras impregnadas (Fig. 6) mostram uma banda bastante larga por volta de 1100 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico das ligações Si—O—Si do revestimento das NPM (1). A aderência desse revestimento à magnetita é averiguada pela banda em 452 cm^{-1} , advinda do dobramento das ligações Si—O—Fe e Si—OH—Fe (1). As bandas em 650 e 490 cm^{-1} são referentes a estiramentos de ligações Fe—O (9).

As quatro bandas características do ânion de Keggin estão relacionadas ao estiramento das ligações W—O_c—W em 805 cm^{-1} e W—O_b—W em 888 cm^{-1} , ao estiramento assimétrico das ligações P—O_a em 1078 cm^{-1} e ao estiramento da ligação W=O_d (7). Essa última, devido à hidratação dos materiais e à substituição de alguns cátions de compensação H⁺ por Cs⁺, se divide em duas bandas, sendo uma delas em 983 cm^{-1} , interagindo com H⁺ ... (H₂O)_n, e a outra em 993 cm^{-1} , interagindo com Cs⁺ (10). As amostras impregnadas com CSHPW apresentaram essas bandas alinhadas com as do material puro.

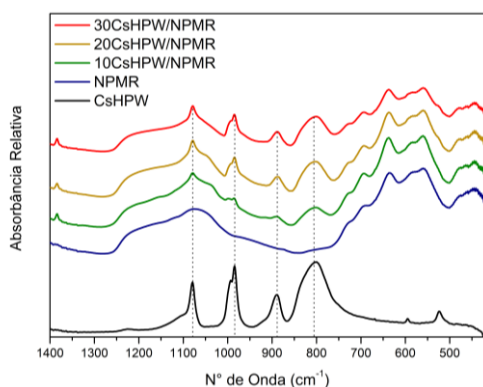


Figura 6. Espectros de absorvância no infravermelho das amostras de NPMR, XCSPW/NPMR e CSHPW puro.

A Figura 7 apresenta os espectros de absorção no infravermelho na região de 1600 a 1400 cm^{-1} das amostras após a adsorção gasosa de piridina. A banda em 1540 cm^{-1} no CSHPW e nos materiais funcionalizados pode ser associada à formação do íon piridínio (11), o que revela a presença de sítios ácidos de Brønsted. Essa acidez protônica torna os catalisadores aptos à aplicação em reações de esterificação. Na região de 1440 cm^{-1} , relacionada à piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis, não foi possível observar uma banda no CSHPW e nos materiais funcionalizados. Na magnetita revestida foi observado um sinal pequeno, que pode ser explicada pela presença de íons de ferro expostos na superfície sem o devido revestimento (1). O sinal em 1488 cm^{-1} , presente em todas as amostras, é causado pela piridina associada a ambos os tipos de sítios ácidos (11).

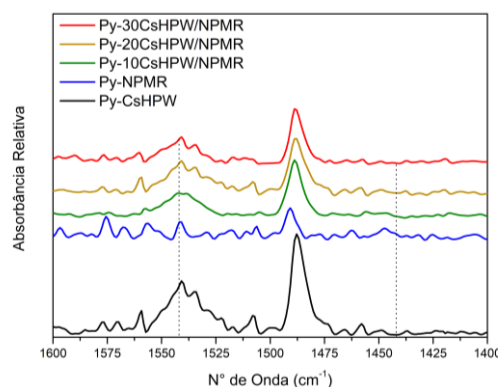


Figura 7. Espectros de FT-IR das amostras de Py-NPMR, Py-XCSPW/NPMR e Py-CSHPW puro.

2.2. Reações de esterificação do ácido levulínico

Na varredura inicial, o catalisador mais promissor foi o 30CsHPW/NPMR, com uma conversão de ácido levulínico em levulinato de etila de 27% em uma hora de reação. As conversões dos demais catalisadores e de uma reação sem catalisador estão dispostas na Fig. 8.

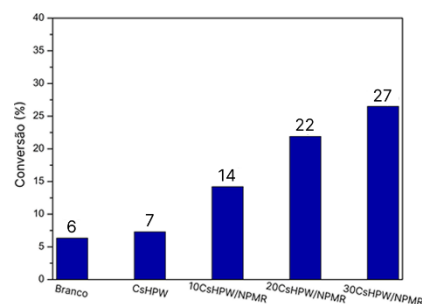


Figura 8. Taxas percentuais de conversão para os catalisadores e para uma reação sem catalisador (branco). Condições: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 1 hora; proporção 1:6 (ácido:álcool); 10% massa de catalisador; 1500 rpm.

As seguintes investigações dos efeitos da mudança de parâmetros de reação se deram utilizando apenas o 30CsHPW/NPMR. A diminuição da temperatura de reação para 80 °C causou uma queda na conversão para 8%, valor similar ao que foi obtido para a reação sem catalisador a 100°C, além de resultar na formação de um produto paralelo, identificado no cromatograma com um tempo de retenção pouco maior que o levulinato de etila. A utilização de 15% de catalisador em relação ao ácido levulínico aumentou a conversão para 31%, o que não foi considerado justificável para adotar esse novo parâmetro, a utilização de 20% de catalisador também resultou em conversões de aproximadamente 31%.

Para as próximas etapas da investigação, uma nova batelada, em maior quantidade, do catalisador foi preparada. No entanto, o tempo de calcinação de 2 horas empregado não se mostrou suficiente, já que, durante as reações, observou-se a presença de partículas em suspensão, as quais conferiram um aspecto leitoso à solução, similar ao que foi observado no CsHPW puro, o que indicia a ocorrência de lixiviação da fase ativa dos materiais compósitos. Com isso, uma etapa adicional de centrifugação foi realizada, e as conversões obtidas foram menores que as da batelada anterior de catalisador.

Para a proporção 6:1 de etanol em relação ao ácido levulínico, a conversão foi de 22%. Quando a proporção foi aumentada para 8:1, observou-se uma leve diminuição na conversão, atingindo 22%. Por outro lado, a redução da proporção para 5:1 e 4:1 resultou em aumentos graduais na conversão, com valores de 26% e 29%, respectivamente. Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição do contato entre o ácido levulínico e os sítios ativos do catalisador em virtude do excesso de etanol.

Cabe salientar que os dados mostrados são apenas preliminares e novas condições de reação estão em fase de estudo para vislumbrar uma melhor conversão do ácido levulínico.

Conclusões

O uso de um revestimento à base de sílica demonstrou eficácia na preservação das propriedades magnéticas da magnetita, impedindo sua oxidação excessiva durante o processo de funcionalização e após pelo menos uma reação. A análise dos catalisadores por DRX apontou a preservação da estrutura cristalina da magnetita e da fase ativa após a síntese, além de confirmar a escala nanométrica desses materiais. A análise via FT-IR, por sua vez, confirmou a interação entre o revestimento e as NMP, além da preservação do ânion de Keggin após as impregnações. A adsorção de piridina indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted nos catalisadores, o que viabiliza o seu uso em reações de esterificação. Etapas subsequentes desta pesquisa buscarão otimizar as condições reacionais, estudar a cinética da reação, testar novas metodologias de síntese dos

catalisadores, investigar o efeito de diferentes cátions de compensação no ânion de Keggin, estudar as propriedades texturais desses catalisadores e quantificar os sítios ácidos por meio de análise de dessorção de piridina.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (Projetos 308693/2022-1, 307413/2021-7); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES. Decanato de Pesquisa e Inovação (DPI) e Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (DPI/IQ/UnB); Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) (Projetos 00193-00001144/2021-60 e 00193-000001176/2021-65); Fundação de Empreendimentos Científicos e Tecnológicos (FINEP); Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP/CTPetro/CTInfra) e Petrobras.

Referências

1. De Mendonça, Estelle Silva Diorato Teixeira; De Faria, Anna Carolina Britto; Dias, Sílvia Cláudia Loureiro; et al. *Surf. Interfaces* **2019**, 14, 34–43.
2. Zhang, Z.; Zhang, L.; Chen, L.; et al. *Biotechnol. Prog.* **2006**, 22, 514–518.
3. Paiva, Mateus Freitas; Diab, Gabriel Ali Atta; De Mendonça, Estelle Silva Diorato Teixeira; et al. *Catalysis Today* **2022**, 394–396, 425–433.
4. Zhao, Shiqiang; Xu, Guizhuan; Chang, Chun; et al. *Catalysts* **2015**, 5, 1897–1910.
5. Stöber, Werner; Fink, Arthur; Bohn, Ernst. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62–69.
6. Yuan, Chaoshu; Zhang, Fumin; Wang, Jun; et al. *Catal. Commun.* **2005**, 6, 721–724.
7. Dias, José Alves; Caliman, Ednéia; Dias, Sílvia Cláudia Loureiro. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 76, 221–232.
8. Da Silva, Marcio Jose; Rodrigues, Alana Alves; Lopes, Neide Paloma Gonçalves. *Chemistry* **2023**, 5, 662–690.
9. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 1st Ed., Wiley, New York, 2003.
10. N. Essayem, A. Holmqvist, P.Y. Gayraud, J.C. Vedrine, Y.B. Taarit, *J. Catal.* **2001**, 197, 273–280.
11. Parry, E. *J. Catal.* **1963**, 2, 371–379.