

Síntese e Caracterização de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Modificados com Cobre e Zinco

Paula S. Alves¹, Caroline P. Roldão¹, Dayanne dos Santos¹, Luiz F. Gorup¹, Henrique P. Pacheco², Vanessa B. Mortola¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil.

²Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

* Autor correspondente: paula_schneid@hotmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Materiais magnéticos à base de Fe_3O_4 recobertos com SiO_2 foram sintetizados e modificados com Cu e Zn visando aplicações catalíticas. Os sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $0,3\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $0,2\text{Cu}0,1\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foram obtidos por métodos de co-precipitação e impregnação úmida, sendo caracterizados por TGA, BET, DRX, MEV, TPR e TPD- CO_2 . Os resultados indicam que a adição de metais influencia diretamente a interação metal-suporte, a estabilidade térmica e a área superficial, aspectos relevantes para aplicações em catálise heterogênea.

Palavras-chave: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, cobre, zinco, caracterização, materiais magnéticos.

ABSTRACT - Magnetic materials based on Fe_3O_4 coated with SiO_2 were synthesized and modified with Cu and Zn aiming at catalytic applications. The systems $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $0,3\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $0,2\text{Cu}0,1\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ were obtained by co-precipitation and wet impregnation methods, and were characterized by TGA, BET, XRD, SEM, TPR and TPD- CO_2 . The results indicate that the addition of metals directly influences the metal-support interaction, thermal stability and surface area, relevant aspects for applications in heterogeneous catalysis.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, copper, zinc, characterization, magnetic materials.

Introdução

Materiais à base de magnetita (Fe_3O_4) despertam interesse em catálise heterogênea devido à separação magnética facilitada. No entanto, a aglomeração e oxidação limitam sua eficácia (1-2). O recobrimento com sílica (SiO_2) forma estruturas núcleo-casca (core-shell), melhorando a estabilidade e dispersão, ampliando suas possibilidades de aplicação (2). A modificação com Cu e Zn permite ajustar características estruturais e químicas otimizando o desempenho catalítico (4). Este estudo tem por objetivo sintetizar os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $0,3\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $0,2\text{Cu}0,1\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, além de caracterizá-los quanto às suas propriedades térmicas, texturais, estruturais, morfológicas e superficiais, visando avaliar seu potencial para aplicações em catálise heterogênea.

Experimental

O suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi sintetizado por coprecipitação de FeSO_4 e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2:1 molar) em meio alcalino (NaOH 10 M), sob atmosfera de N_2 , seguido de separação magnética, lavagem e secagem a 60 °C. O recobrimento com sílica foi feito pelo método sol-gel, usando TEOS em meio de isopropanol/água (1:5 v/v) com NH_4OH 28%, sob agitação por 12 h a temperatura ambiente. O suporte de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi calcinado a 250 °C por 2 h. Os catalisadores $0,3\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $0,2\text{Cu}0,1\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foram impregnados com soluções de $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ e/ou

$(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, utilizando evaporador rotativo (80 rpm, 80 °C), seguidos de secagem (70 °C) e calcinação a 250 °C por 4 h sob fluxo de ar.

A caracterização dos sólidos foi realizada por Análise Termogravimétrica (TGA), Adsorção de N_2 , Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Redução a Temperatura Programada (TPR) e Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (TPD- CO_2)

Resultados e Discussão

A presença da fase magnetita foi confirmada por DRX (Figura 1 - A), em todas as amostras, com picos bem definidos em 30°, 35°, 43°, 53°, 57° e 63°. A impregnação de cobre ocasionou um aumento na intensidade dos picos de difração, e com a equação de Scherrer, foi calculado o tamanho do cristalito. Para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, o tamanho do cristalito foi de 12 nm. Na amostra $0,2\text{Cu}0,1\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, os tamanhos de cristalito observados para os picos de maior intensidade de CuO, ZnO e Fe_3O_4 foram de 19 nm, 14 nm e 13 nm, respectivamente. Já para a amostra $0,3\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, os tamanhos de cristalito foram de 25 nm para o CuO e 27 nm para a magnetita, o que vai de acordo com os resultados de área específica dos materiais. A análise de TPD- CO_2 (Figura 1 - B) evidenciou a presença de sítios básicos fracos (100–250 °C), médios (250–400 °C) e fortes (>400 °C). O material $0,2\text{Cu}0,1\text{Zn}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresentou a maior

quantidade de CO₂ desorvido (3,00 μmol CO₂/gcat), indicando uma maior quantidade de sítios básicos disponíveis em comparação às demais amostras, Fe₃O₄@SiO₂ (1,65 μmol CO₂/gcat) e 0,3Cu/Fe₃O₄@SiO₂ (1,34 μmol CO₂/gcat).

A análise de TPR (Figura 1 - C) indicou diferentes etapas de redução. A amostra 0,3Cu/Fe₃O₄@SiO₂ apresentou um pico intenso na faixa de temperatura entre 200–250 °C, atribuído à redução de CuO para Cu⁰, relacionado a redução de espécies metálicas superficiais. Para a amostra 0,2Cu0,1Zn/Fe₃O₄@SiO₂, foi identificado um leve deslocamento deste pico (250–300 °C), sugerindo interação Cu–Zn. Já o material Fe₃O₄@SiO₂ apresentou somente picos mais largos e em faixas de temperatura elevadas (300–700 °C), atribuídos às etapas sucessivas de redução de Fe₃O₄ para FeO e, posteriormente, para Fe⁰, evidenciando sua baixa atividade redutiva (4–5). Os graus de redução calculados foram de 18,7%, 8,1% e 3,6%, para 0,3Cu/Fe₃O₄@SiO₂, 0,2Cu0,1Zn/Fe₃O₄@SiO₂ e Fe₃O₄@SiO₂, respectivamente, destacando a influência da composição na redutibilidade.

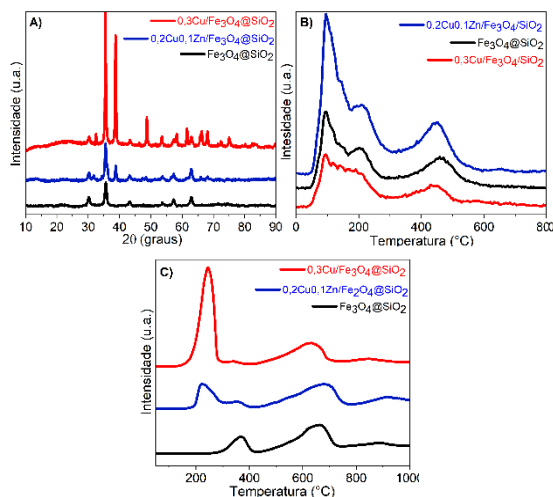


Figura 1. Padrões de DRX (A), perfis de TPD de CO₂ (B) e TPR (C) dos catalisadores.

A Tabela 1 apresenta os dados de área específica e volume de poros das amostras. Verifica-se que a área específica BET do suporte foi 23 m²/g, reduzindo para 16 m²/g após impregnação metálica, atribuída ao recobrimento da superfície e/ou ao bloqueio parcial dos poros. No entanto, houve aumento no diâmetro médio dos poros, indicando reorganização textural. Todas as amostras mantiveram estrutura mesoporosa (isotermas do tipo IV) (4–5).

Tabela 1. Propriedades texturais obtidas por análise BET.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	23	0.07	130
0,3Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	16	0.08	213
0,2Cu0,1Zn/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	16	0.09	229

As análises de TGA mostraram elevada estabilidade térmica, com destaque para a amostra bimetálica. O MEV evidenciou morfologia esférica homogênea com partículas uniformemente distribuídas (1–4–5).

Os resultados de caracterização confirmam que as amostras apresentam propriedades promissoras para a aplicação como catalisadores. Além disso, o caráter magnético foi preservado, favorecendo a recuperação dos materiais em futuras aplicações catalíticas. Os testes em reações catalíticas heterogêneas estão em andamento, visando comprovar seu desempenho prático.

Conclusões

Os materiais preparados apresentaram propriedades morfológicas, estruturais e superficiais adequadas para aplicação em catálise heterogênea. As modificações com Cu e Zn promoveram alterações nessas propriedades, evidenciando que a composição influenciou diretamente as características físico-químicas dos sólidos — o que, por sua vez, tende a impactar seu desempenho catalítico.

Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro e aos laboratórios LCRQ (FURG), NUCAT (UFRJ), DRX/UERJ, CIA e Centro de Microscopia (FURG) pelo suporte técnico e infraestrutura para as análises.

Referências

1. B. O. Tessarolli; P. V. da Silva; E. C. Gallardo; A. G. Magdalena, *Rev. Mater.* **2019**, *24*, e20190831.
2. J. H. Cha; H. H. Choi; Y. G. Jung; S. C. Choi; G. S. An, *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 14384–14390.
3. Y. R. Dias; O. W. Perez-Lopez, *J. CO₂ Util.* **2023**, *68*, 102381.
4. T. Kamsuwan; C. Krutpijit; S. Praserttham; S. Phatanasri; B. Jongsomjit; P. Praserttham, *Heliyon* **2021**, *7*, e07682.