

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

Paula S. Alves<sup>1</sup>, Caroline P. Roldão<sup>1</sup>, Dayanne dos Santos<sup>1</sup>, Luiz F. Gorup<sup>1</sup>, Henrique P. Pacheco<sup>2</sup>, Vanessa B. Mortola<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Programa 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertos com  $\text{SiO}_2$  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<sub>2</sub>. 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated with  $\text{SiO}_2$  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<sub>2</sub>. 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 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 ( $\text{SiO}_2$ ) 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  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2:1 molar) em meio alcalino ( $\text{NaOH}$  10 M), sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  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.

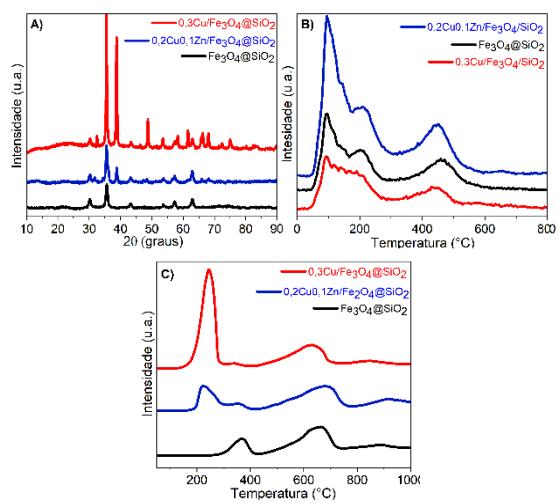
A caracterização dos sólidos foi realizada por Análise Termogravimétrica (TGA), Adsorção de  $\text{N}_2$ , Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Redução a Temperatura Programada (TPR) e Dessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>)

### 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  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{CuO}$  e 27 nm para a magnetita, o que vai de acordo com os resultados de área específica dos materiais. A análise de TPD-CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub> dessorvido (3,00 µmol CO<sub>2</sub>/gcat), indicando uma maior quantidade de sítios básicos disponíveis em comparação às demais amostras, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (1,65 µmol CO<sub>2</sub>/gcat) e 0,3Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (1,34 µmol CO<sub>2</sub>/gcat).

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



**Figura 1.** Padrões de DRX (A), perfis de TPD de CO<sub>2</sub> (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 m<sup>2</sup>/g, reduzindo para 16 m<sup>2</sup>/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 <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	23	0.07	130
0,3Cu/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	16	0.08	213
0,2Cu0,1Zn/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	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. CO<sub>2</sub> Util.* **2023**, 68, 102381.
4. T. Kamsuwan; C. Krutpjit; S. Praserthdam; S. Phatanasri; B. Jongsomjit; P. Praserthdam, *Heliyon* **2021**, 7, e07682.