



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO
SUPPORTADO EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA APLICAÇÃO
EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

ESTELLE SILVA DIORATO TEIXEIRA DE MENDONÇA

ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSÉ ALVES DIAS

Brasília (DF),

2021



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

ESTELLE SILVA DIORATO TEIXEIRA DE MENDONÇA

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE ÁCIDO FOSFOTÚNGSTICO
SUPPORTADO EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS PARA APLICAÇÃO
EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília como parte do
requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSÉ ALVES DIAS

Brasília (DF),

2021

Aos meus avós, Estelina e Arnaldo, *in memoriam*, que,
de onde estão, olham por mim.

Aos meus filhos, Benício e Heitor, que me ensinam
diariamente sobre o que é o amor.

“Aprende de mim, que sou manso e humilde de coração.” Mateus 11:29

Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda misericórdia e piedade, Jesus tem me carregado no colo em todos os momentos de angústia e aflição.

Agradeço ao meu fiel companheiro, Jorge Mendonça, parceria forte na alegria e na tristeza, por me amar, respeitar, incentivar e sobretudo acreditar; saiba que esta conquista também é sua. Aos meus filhos Benício e Heitor por cada abraço, por cada sorriso; são vocês que me impulsionam a dar o meu melhor, sempre.

Ao meu querido orientador Prof. Zeca e à Prof. Silvia por tanta empatia, carinho, compreensão e enorme contribuição na minha formação profissional e como ser humano. Vocês são inspiração de simplicidade, honestidade, integridade e honradez.

Aos meus amigos queridos que a ciência me deu e não largo nunca mais: Mayara, Mateus e Elon, amo vocês. Obrigada por tudo, em especial Mateus, não tenho palavras que possam te agradecer. Ao Gabriel e à Anna Carolina pelas contribuições científicas.

Às minhas tias Aidil, Dica e tia Nena pelo apoio e amor incondicional durante minha gestação e durante a minha vida; à minha mãe Noemi, pelo enorme apoio, carinho e constante oração, ao meu pai Adenor e irmãs e irmão por tanto amor, carinho e admiração. À família do meu esposo, pelo carinho e cuidado com os meus. Em especial Dona Mirian, Rose e Dinda Sue por me receberem de braços abertos chegando de Brasília em meio a tantas fragilidades.

À melhor amiga do mundo todo, Clarissa Zinato, uma irmã que a vida me deu, aquela que vibra pelas nossas conquistas e também sofre junto. Obrigada pelo colinho, pelo acalanto. A Francisca e Martinha pelo poder de oração e transformação em minha vida.

A Dra Cybelle Bertoldo, Dra Alexandra Sartore e toda equipe por serem instrumento de Deus. Ao Dr Pedro Paulo Bastos e Dra Regina Bastos por cuidar do outro com amor.

À terapeuta Renata Lima pela escuta, acolhimento e sobretudo por nos trazer esperança em dia melhores.

A Capes pelos meses de bolsa de doutorado e aos patrocinadores do LabCat: DPP/IQ/UnB, CAPES, MCTIC/CNPq, FAPDF, FINATEC, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra e Petrobras.

Até onde você foi? Fui até o fim, mas não fui sozinha.

Com amor,

Estelle

Resumo

A síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos de heteropoliácidos do tipo Keggin suportados em nanopartículas magnéticas (NPM) a base de ferro, tais como a magnetita, têm sido uma alternativa interessante dentro dos pilares da Química verde. No presente trabalho, primeiramente a magnetita foi sintetizada pelo processo de coprecipitação dos precursores Fe(III) e Fe(II) em meio alcalino amoniacal, sob refluxo. A fim de observar a reprodutibilidade da preparação, o método foi realizado em triplicata, mostrando que a metodologia é adequada para a síntese da magnetita com alta aproximação entre os domínios cristalinos. Para manter o material estável em condições reacionais específicas, foi revestido com uma proporção específica de tetraetilortosilicato (TEOS) pelo método Sol-Gel, sendo a amostra denominada NPM@SiO₂. A proporção real de sílica agregada à magnetita (13% m/m) foi analisada por espectrometria de fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRX/EDX). A esse suporte foi adicionado o ácido 12-tungstofosfórico, pelo método de impregnação incipiente e então, os materiais X%HPW/NPM@SiO₂ foram caracterizados por: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Análise Textural por Adsorção-Dessorção de Nitrogênio e Adsorção/dessorção gasosa de piridina (Py-TPD). Por fim, as atividades catalíticas desses materiais sintetizados foram avaliadas utilizando uma reação de esterificação do ácido oleico com etanol. Os resultados indicaram que os catalisadores sintetizados mantiveram as características estruturais e magnéticas das NPM@SiO₂ e uma boa dispersão e estabilidade do HPW em sua superfície. Na reação modelo foram observadas alta atividade e seletividade (100%) com rendimentos de 98, 66 e 54% de oleato de etila quando foi usado 30, 20 e 10% HPW/NPM@SiO₂, respectivamente, para um tempo de reação de uma hora e uma razão molar de ácido para etanol de 1: 6. Nenhuma lixiviação da fase ativa foi detectada (por UV-Vis espectrofotometria) até quatro ciclos da reação usando o melhor catalisador (30% HPW/NPM@SiO₂).

Palavras-chave: *Catálise Heterogênea, Heteropoliácidos, Ácido 12-tungstofosfórico, Magnetita, Esterificação, Oleato de etila.*

Abstract

The synthesis and characterization of heterogeneous Keggin-type heteropolyacid catalysts supported on iron-based magnetic nanoparticles, such as magnetite, has been an interesting alternative within the principles of Green Chemistry. In the present work, magnetite was synthesized by the process of co-precipitation of the precursors Fe(III) and Fe(II) in alkaline ammonia medium, under reflux. In order to observe the reproducibility of the preparation, the method was performed in triplicate, showing that it is suitable for the synthesis of magnetite with high approximation between the crystalline domains. In order to keep the stability of the material under specific reaction conditions, it was coated with a specific tetraethylorthosilicate (TEOS) by the Sol-Gel method, being the sample called MNP@ SiO₂. The actual ratio of the silica aggregated to magnetite (13 wt.%) was analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (FRX/EDX). To this support, 12-tungstophosphoric acid was added by the incipient impregnation method and then the materials X%HPW/MPN@SiO₂ were characterized by: X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), low temperature N₂ physisorption, and pyridine gas adsorption/desorption (Py-TPD). Finally, it was applied in the esterification reaction of oleic acid with ethanol. The results indicated the synthesis of the catalysts, keeping the structural and magnetic characteristics of the MNP@SiO₂ and providing a good dispersion and stability of HPW on its surface. In the model reaction, high activity and selectivity (100%) were observed with yields of 98, 66 and 54% of ethyl oleate when using 30, 20 and 10% HPW/NPM@SiO₂, respectively, for a reaction time of one hour and an acid to ethanol molar ratio of 1:6. No leaching of the active phase was detected (by UV-Vis spectroscopy) for up to four cycles of the best used catalyst (30%HPW/MNP@SiO₂).

Keywords: *Heterogeneous Catalysis, Heteropolyacids, 12-tungstophosphoric acid, Magnetite, Esterification, Ethyl oleate.*

Sumário

Folha de aprovação	iii
Dedicatória.....	iii
Folha de Citação.....	iv
Agradecimentos.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract	viii
Sumário	ix
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xi
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Figuras	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Revisão Bibliográfica.....	2
1.1.1. A Magnetita e sua superfície	2
1.1.2. A Sílica e sua superfície no revestimento de nanopartículas magnéticas.....	6
1.1.3. Heteropoliácidos do tipo Keggin.....	7
1.1.4. Reação de esterificação	11
2. Objetivos	14
3. EXPERIMENTAL	15
3.1. Materiais.....	15
3.2. Metodologia	15
3.2.1. Preparação das Nanopartículas.....	15
3.2.2. Revestimento das Nanopartículas com Sílica.....	16
3.2.3. Inserção da fase ativa	16
3.2.4. Reação de esterificação	16
3.3. Técnicas de Caracterização	17
3.3.1. Termogravimetria (TG/DTG).....	18
3.3.2. Difração de raios X (DRX)	18
3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	19
3.3.4. Análise Elementar (EDX/FRX).....	19
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
3.3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	19

3.3.7.	Análise Textural	20
3.3.8.	Caracterização ácida dos materiais por adsorção gasosa de piridina	21
3.3.9.	Termogravimetria (TG/DTG) para quantificação dos sítios ácidos após adsorção gasosa de Piridina.....	22
3.3.10.	Medidas de Propriedades Magnéticas (VSM- Vibrating Sample Magnetometer) 23	
3.3.11.	Quantificação do produto da reação por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	23
3.3.12.	Teste de lixiviação utilizando Absorção na Região Ultravioleta-Visível.....	26
4.	RESULTADOS & DISCUSSÃO.....	27
4.1.	Caracterizações das nanopartículas magnéticas revestidas por sílica, NPM@SiO ₂	27
4.2.	Análise Estrutural, Morfológica e Textural do suporte com a fase ativa impregnada, X%HPW/NPM@SiO ₂	35
4.3.	Análise da acidez e atividade do catalisador X%HPW/NPM@SiO ₂	46
5.	CONCLUSÕES.....	52
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	55
7.	REFERÊNCIAS	56
8.	ANEXOS.....	65

Lista de Abreviaturas e Acrônimos (ordem alfabética)

- ASAP – Accelerated Surface Area and Porosimetry (Analisador de Área Superficial e Porosimetria)
- BET – Brunauer-Emmet-Teller
- BJH – Barrett-Joyner-Halenda
- CTAB – Cetyltrimethylammonium bromide (Brometo de Cetiltrimetiamônio)
- DRX – Difração de Raios X
- DSC – Differential scanning calorimetry dsc (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- FRX/EDX – Energy-dispersive X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva)
- FT-IR – Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier)
- HPA – Heteropoliácido
- HPW – Ácido dodecatungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}]$)
- 1H RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- NPM – Nanopartículas Magnéticas
- PPMS – Sistema de Medidas de Propriedades Físicas
- Py- Piridina
- TEOS – Tetraetilortosilicato
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TG/DTG – Termogravimetria/termogravimetria derivada
- TPD – Dessorção com temperatura programada
- UV-Vis – Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível
- VSM – Magnetômetro de Amostras Vibrantes

Lista de Tabelas

Tabela 1. Diâmetro médio do domínio cristalino do cristal (DM) e parâmetros texturais das amostras de catalisadores: área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros (D_p) e volume total de poros (V_p).	37
Tabela 2. Número total de sítios ácidos (n_{py}), número teórico de prótons no carregamento real de HPW suportado (n_{HPW}), rendimento (R) para oleato de etila (erro = $\pm 2\%$) e número de rotação (TON) do catalisador, valores numéricos obtidos nas reações de esterificação de ácido oleico e etanol.	47
Tabela 3. Desempenho de diferentes catalisadores sob aproximadamente as mesmas condições experimentais de reação de esterificação do ácido oleico com de etanol.....	49

Lista de Figuras

Figura 1. (i) Representação da célula unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária. (ii) Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de $\frac{1}{4}$ de uma célula unitária da magnetita.	3
Figura 2. Estrutura cristalina para as ferritas: a) Magnetita, b) Maghemita, c) Hematita	5
Figura 3. Tríades M_3O_{13}	8
Figura 4. Estrutura primária e diferentes posições dos átomos de oxigênio na estrutura do heteropoliânion. Adaptado.	8
Figura 5. Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPAs	9
Figura 6. Representação da reação conhecida como Esterificação de Fischer.....	11
Figura 7. Mecanismo proposto para reação de esterificação catalisada por ácido de Bronsted..	12
Figura 8. Representação da reação de transesterificação.....	13
Figura 9. Representação do sistema de adsorção gasosa com piridina.	21
Figura 10. Representação esquemática do experimento de identificação e quantificação do produto catalítico.....	24
Figura 11. Representação da molécula de éster etílico com indicação das áreas de integração usada para quantificar a mistura de ácido oléico e oleato de etila por 1H RMN.	25
Figura 12. DRX das NPM sintetizadas em triplicata e da $NPM@SiO_2$	27
Figura 13. Curvas TG/DTG da NPM.	28
Figura 14. Microscopia eletrônica de transmissão: a) amostra 1a da NPM; b) mistura física das amostras 1b e 1c sintetizadas na triplicata da NPM.	29
Figura 15. Espectros FT-IR para as amostras NPM e $NPM@SiO_2$	30
Figura 16. Magnetização em função de um alto campo magnético a 300 K; a) NPM b) $NPM@SiO_2$ (2,2% de sílica)	31
Figura 17. Magnetização em função de um alto campo magnético a 5 K; a) NPM b) $NPM@SiO_2$ (2,2% de sílica).....	32
Figura 18. Magnetização de saturação em função do campo magnético a 300 K: a) NPM; b) $NPM@SiO_2$ (2,2% de sílica).....	33
Figura 19. Laço de histerese de curvas M versus H para as amostras, em 5 K; a) NPM b) $NPM@SiO_2$ (2,2% de sílica).....	33
Figura 20. Espectros FT-IR para as amostras $NPM@SiO_2$, X%HPW/ $NPM@SiO_2$ e HPW puro.	35
Figura 21. Difratoograma de Raios X de $MNP@SiO_2$, X%HPW/ $MNP@SiO_2$ e HPW puro.	36
Figura 22. Isotermas do tipo I ao VI, conforme classificação IUPAC.....	39
Figura 23. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (-196 °C) e curvas de distribuição de tamanho de poro (BJH) de $NPM@SiO_2$ e X%HPW/ $NPM@SiO_2$	40
Figura 24. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras em escala de 10, 5 e 1 μ m para as amostras: a) NPM, b) o suporte $NPM@SiO_2$, c) HPW, d) o catalisador 30%HPW/ $NPM@SiO_2$ antes da reação e e) o catalisador 30%-R-HPW/ $NPM@SiO_2$ após 3 ciclos.	42
Figura 25. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra 30%HPW/ $NPM@SiO_2$ antes da reação.....	43

Figura 26. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra 30%HPW/NPM@SiO ₂ após reação.	44
Figura 27. Análise por EDX para a amostra 30%HPW/NPM@SiO ₂	45
Figura 28. Espectros de FT-IR após adsorção com Piridina em HPW puro e HPW/NPM@SiO ₂ .46	
Figura 29. Espectros de FT-IR de 30%HPW/NPM@SiO ₂ após reação (primeiro uso) e recuperado após o quarto ciclo usando tratamento térmico (200 °C por 4 h).....	49

1. INTRODUÇÃO

A Catálise tem se consolidado nas últimas décadas pela grande importância científica e tecnológica devido ao impacto social e econômico causado. Apoiando-se sobre os pilares da Química Verde, esses materiais que preenchem os requisitos de atividade, seletividade, estabilidade térmica, estabilidade mecânica e vida útil são utilizados não somente na Química Fina, mas em escala industrial, tornando possível a utilização comercial de diversas reações que podem ocorrer muito lentamente na ausência desses materiais, permitindo as suas aplicações e conseqüentemente a obtenção de seus produtos.

Sendo assim, catalisadores desenvolvidos com heteropoliácidos do tipo Keggin (HPW) são ótimos candidatos pois possuem excelente acidez de Brønsted, boa estabilidade térmica, baixa corrosividade e alta atividade catalítica, podendo catalisar diversas reações como a reação de esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa, como por exemplo, o ácido oleico no contexto da produção do biodiesel, uma vez que está presente nas principais culturas oleaginosas.¹⁻⁵ No entanto, os heteropoliácidos apresentam baixa área superficial ($< 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e alta solubilidade em solventes polares; para superar as desvantagens apresentadas, esforços consideráveis na pesquisa têm sido adotados para melhorar a eficiência catalítica e estabilidade usando diferentes estratégias, tal como dispersão em suportes sólidos com alta área superficial.⁶⁻⁸

Nanopartículas de magnetita são de grande interesse científico para aplicações em catálise⁹, administração direcionada de medicamentos e hipertermia^{10,11}, agente de contraste para imagem por ressonância magnética¹², entre outras pesquisas na área da tecnologia e ciência médica. Dentro da catálise heterogênea é possível encontrar muitos sistemas desenvolvidos com nanopartículas magnéticas no desenvolvimento do suporte para facilitar a conversão dos reagentes ao produto-alvo, devido principalmente à sua superfície específica relativamente alta, alta suscetibilidade magnética e superparamagnetismo facilitando a separação e boa reutilização, aumentando a viabilidade econômica.¹³⁻¹⁵

A maioria das aplicações supracitadas requerem que esses materiais sejam quimicamente estáveis, biocompatíveis e altamente dispersivos em meio líquido em

diversas faixas de pH. ¹⁶⁻¹⁸ No entanto, devido à sua alta reatividade química, por exemplo, oxidando a maghemita e posteriormente a hematita, é necessário que haja seu recobrimento com materiais que possam funcionalizar e diminuir tais efeitos.

Nanocompósitos revestidos por sílica têm sido amplamente utilizados na catálise por possuírem dupla abordagem: i) sanar tais efeitos, encapsulando a nanopartícula e evitando, portanto, a exposição ao meio reacional diminuindo sua desativação magnética e, ii) por servir de superfície para ancoragem de fase ativa, funcionalizando o catalisador. Em alguns casos, emprega-se micelas para controlar o revestimento, porém, um grande esforço é requerido para a separação do surfactante associado ao sistema. ^{15,17}

1.1. Revisão Bibliográfica

1.1.1. A Magnetita e sua superfície

A magnetita é um dos principais minérios de Ferro de ocorrência natural, com alto teor de Ferro, cerca de 72% em massa, se apresentando como um material com interessantes propriedades magnéticas, elétricas, físico-química e mecânicas, cujas se relacionam diretamente com a estrutura cristalina, morfologia e tamanho das partículas. É um óxido metálico duplo que contém Fe^{2+} como íon metálico divalente na fórmula MFe_2O_4 e obrigatoriamente o íon Fe^{3+} , possuindo o que é conhecido por estrutura de espinélio inverso. ¹⁹

Pode ser descrita como um mineral ferrimagnético tendo composição FeOFe_2O_3 ; onde, os íons O^{2-} coordenam tanto os íons Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} nos interstícios octaédricos e os íons Fe^{3+} nos interstícios tetraédricos. Os momentos de spin desses oito átomos de Fe^{3+} estão divididos entre as posições tetraédricas e octaédricas e então não existe momento magnético resultante de presença desses íons, pois são opostos e se cancelam; os oito átomos de Fe^{2+} , por sua vez, residem nos interstícios octaédricos, sendo estes responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material. ²⁰

A estrutura de espinélio inverso e distribuição de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos podem ser visualizadas na representação esquemática na **Figura 1**, de modo a facilitar a compreensão da estrutura e propriedades da magnetita.

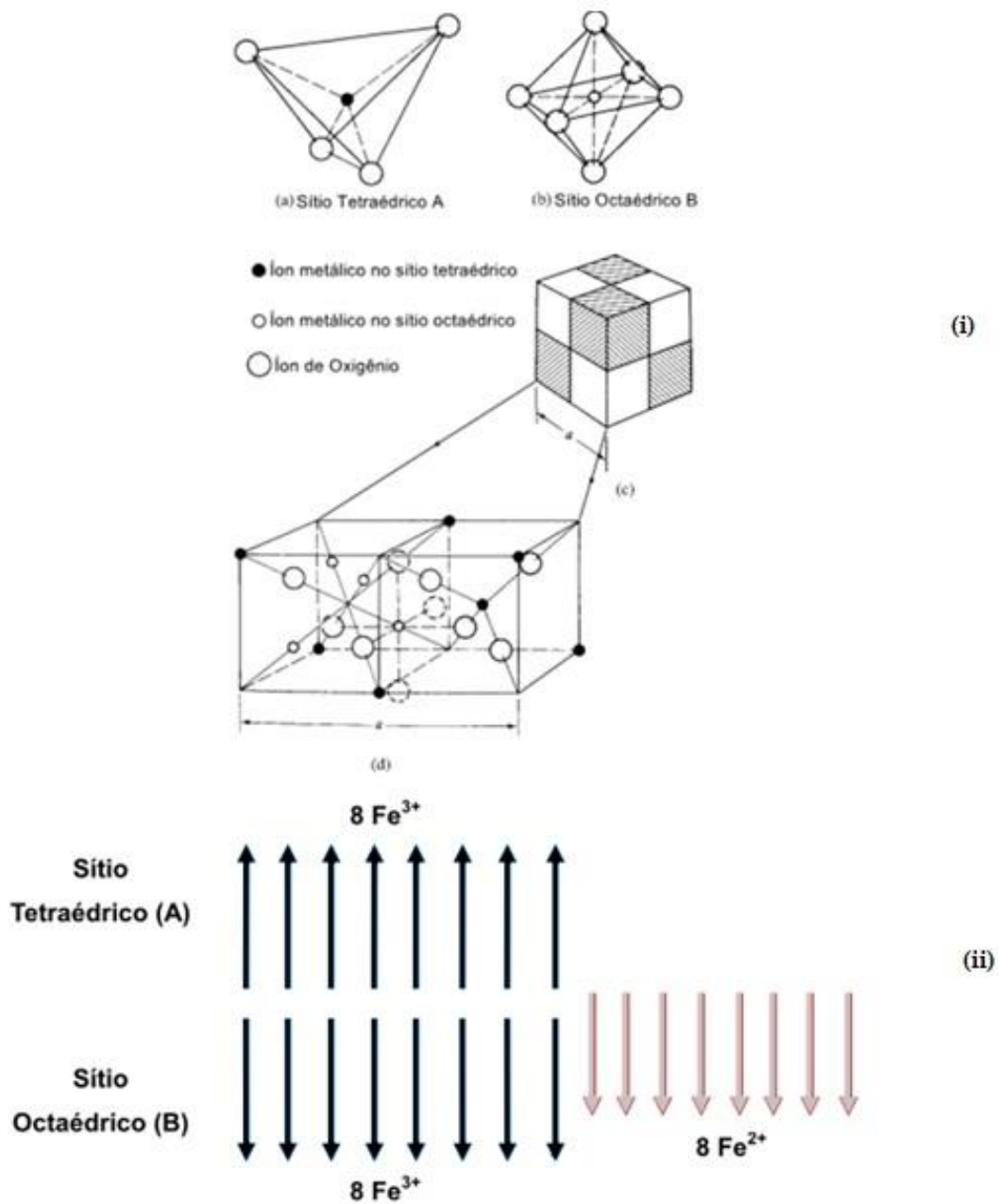
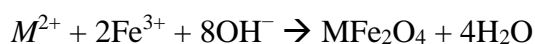


Figura 1. (i) Representação da célula unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária. (ii) Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de $\frac{1}{4}$ de uma célula unitária da magnetita. ²¹

Nanopartículas de magnetita têm sido utilizadas na construção de diversos compósitos e estão divididas em duas etapas no processo de preparação: preparação das nanopartículas e, em seguida, modificação da superfície. Desde a descoberta das nanopartículas magnéticas, inovações nos métodos de preparação e seus cenários de aplicação são destaques de pesquisa. Atualmente, a preparação de nanopartículas magnéticas se concentra em processos físicos e métodos químicos.¹⁵

O método de coprecipitação é um método químico, simples, de baixo custo, bem estabelecido e popular para sintetizar nanopartículas metálicas por reação química em fase líquida, tendo sido amplamente reportado na literatura. Baseia-se no produto de reações químicas realizadas em uma solução aquosa com o processo da nucleação e crescimento dos núcleos de hidróxido de ferro para o caso da magnetita, podendo ser descrita pela equação 1, abaixo.²²

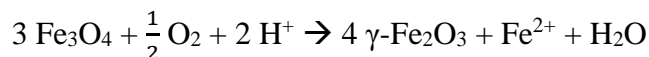


Equação 1

As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a polidispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante, será obtido um pequeno número de partículas com grande tamanho.²³ No entanto, não somente esses processos citados acima serão determinantes; a natureza dos precursores e a razão entre eles, a ordem de adição dos reagentes, a temperatura e o pH são alguns dos parâmetros que afetam a estrutura, morfologia, textura, homogeneidade e tamanho das nanopartículas magnéticas.²⁴

No que se refere à superfície da magnetita, os átomos de ferro que além de ligados aos átomos de oxigênio na rede, atuam como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar pares de elétrons (bases de Lewis). Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila. A superfície da magnetita pode ser positiva ou negativa em dispersões aquosas dependendo do pH da solução. O pH no qual a superfície tem o mesmo número de cargas positivas e negativas é o chamado ponto isoelétrico, que é 6,8 para a magnetita.²⁵

A magnetita está sujeita à oxidação em meio reacional, na presença de oxigênio, por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4) que possui saturação magnética, $M_s = 92\text{-}100 \text{ emu.g}^{-1}$ oxida-se a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, um óxido de Fe^{3+} , também isoestrutural ao espinélio), $M_s = 60\text{-}80 \text{ emu.g}^{-1}$, segundo equação 2, abaixo.



Equação 2

Neste processo, a magnetita tende a formar primeiramente maghemita, depois hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), onde as formas bem cristalizadas passam por magnetita não estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) até $x = 0,33$, formando rapidamente maghemita. De forma minuciosa, o Fe^{2+} octaédrico é oxidado a Fe^{3+} octaédrico resultando em vacâncias confinadas no sítio octaédrico e o ciclo da equação citada acima continua até que todo o material seja oxidado. ^{26,27}

A **Figura 2** abaixo, mostra a estrutura cristalina para as ferritas supracitadas.

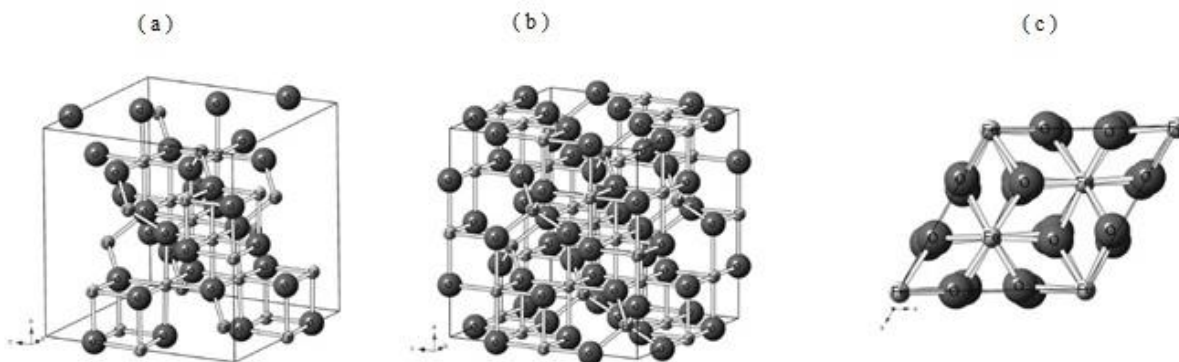


Figura 2. Estrutura cristalina para as ferritas: a) Magnetita, b) Maghemita, c) Hematita. Adaptada ²⁰

Assim, é de grande interesse que seja feito um estudo acerca do revestimento e funcionalização dessa superfície aliado ao aspecto da viabilidade econômica para a manutenção da estabilidade das nanopartículas de magnetita, uma vez que a magnetita possui uma diversidade de interessantes propriedades em detrimento de outras ferritas.

1.1.2. A Sílica e sua superfície no revestimento de nanopartículas magnéticas

As nanopartículas de magnetita (NPM) podem ser estabilizadas com revestimentos diversos¹⁵, materiais como a sílica são usados com a finalidade de prevenir a corrosão e a sinterização, além de aumentar a estabilidade em condições de alta temperatura e valor baixo de pH.^{24,25} A superfície da sílica possui uma abundância de grupos silanóis, formando ligações de modo não somente proteger as nanopartículas da completa degradação, mas fazendo, ainda com que essas NPM revestidas possam ser facilmente ativadas com vários grupos funcionais para aplicação em catálise e outras aplicações.²⁸

Sembiring²⁹ e colaboradores estudaram o efeito do revestimento das nanopartículas de magnetita utilizando Tetraetilortosilicato (TEOS) para aplicação em ferrolubrificante. Deng³⁰ e colaboradores estudaram o revestimento de NPM utilizando sílica em duas fases, primeiramente utilizando TEOS e subsequente utilizando sílica com *template* CTAB (brometo de cetiltrimetilamonio), resultando em um material core-shell, $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$, para aplicação biomédica. Farimani³¹ e colaboradores estudaram o revestimento da magnetita por sílica, modificando primeiramente a superfície da ferrita e obteve um material superparamagnético com alto potencial para aplicações biomédicas. Ni¹⁶ e colaboradores sintetizaram o nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag}$ com o objetivo de degradar o azul de metileno e reduzir o 4-nitrofenol em solução aquosa.

O processo sol-gel é uma rota de síntese química que se baseia nas reações de hidrólise e condensação. Tem sido amplamente adotado para a preparação de NPM revestidas com sílica, utilizando alcóxidos de silício como a fonte matriz de sílica. Entre as vantagens estão as condições reacionais de fácil manipulação, baixo custo e ausência da necessidade do emprego de surfactantes.³²

O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico).³³ O termo sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolve uma solução que passa por uma transição chamada sol-gel. Nessa transição, a suspensão de partículas coloidais ou sol transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou

entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional tendo sido muito bem reportada por Stober.³⁴

A superfície da sílica (SiO₂), praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si–OH) que são considerados sítios ácidos de ligação de hidrogênio, os quais em termos de força, são avaliados normalmente como fracos a moderados.³⁵

O estudo das propriedades ácidas da superfície de um suporte na construção de um catalisador é essencial no levantamento dos padrões de atividade em reações que ocorrem via mecanismo ácido-base. Neste caso, a própria reação catalítica pode ser utilizada como técnica de caracterização, mas também outras técnicas são capazes de elucidar o comportamento ácido-base.

Entre as técnicas existentes para a investigação de acidez, a adsorção de moléculas sonda como NH₃, piridina (Py), CH₃CN, NO e CO, aliada a técnicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microcalorimetria, análise termogravimétrica e dessorção por temperatura programada (TPD), têm sido empregadas com frequência como uma importante ferramenta na determinação da natureza e do número de sítios ácidos em sólidos.³⁶

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais comuns para se avaliar a natureza da acidez em sólidos porosos. Regularmente, utiliza-se a quimissorção da molécula de piridina como molécula sonda, uma vez que esta interage com os sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis para gerar espécies com frequências de vibração características, que são correlacionadas à natureza e força dos sítios.

1.1.3. Heteropoliácidos do tipo Keggin

Os heteropoliácidos (HPA) são compostos da classe dos polioxometalatos e se caracterizam por possuírem estruturas na forma de clusters aniônicos de óxidos metálicos. Os HPAs representam as formas protonadas dos polioxometalatos. De modo geral, a estrutura aniônica pode ser representada pela fórmula [X_xM_mO_y]^{q-} sendo, $x \leq m$, M um metal de transição, como Mo⁶⁺ ou W⁶⁺, em seus estados de maior oxidação, X um heteroátomo como P⁵⁺ ou Si⁴⁺, que pode estar presente ou não na estrutura; enquanto x, m e y representam as proporções molares dos elementos.³⁷

A estrutura mais amplamente utilizada é a do tipo Keggin, devido sua alta acidez de Brønsted. Ela pode ser expressa em termos da seguinte fórmula: $[XM_{12}O_{40}]^{9-}$, X representa o átomo central que pode ser Si^{4+} , P^{3+} , Ge^{4+} , entre outros. Como exemplos de HPAs com estrutura de Keggin tem-se o $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$.³⁸

A estrutura completa dos heteropoliácidos de Keggin, especificamente o ácido 12-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW), pode ser descrito em formas de subestruturas primária, secundária e terciária para facilitar a compreensão da estrutura e conseqüentemente de suas propriedades. A estrutura primária corresponde ao ânion de Keggin, um tetraedro (XO_4 ; onde o X para este caso é o átomo de Fósforo, P) rodeado por um arranjo de 12 octaedros de WO_6 compartilhados pelas arestas e vértices, formando os quatro grupos de três octaedros, denominados tríades M_3O_{13} , conforme **Figura 3**.³⁹

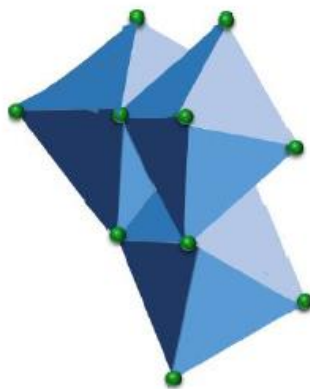


Figura 3. Tríades M_3O_{13} .³⁹

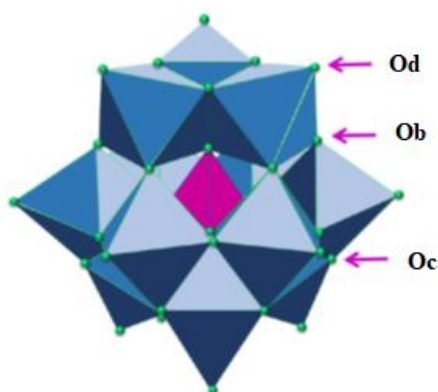


Figura 4. Estrutura primária e diferentes posições dos átomos de oxigênio na estrutura do heteropoliânion. Adaptado.³⁹

Cada grupo M_3O_{13} é conectado a um heteroátomo de fósforo no tetraedro central. Devido aos átomos de oxigênio ocuparem posições distintas no heteropoliânion, os polioxometalatos do tipo Keggin possuem três sítios passíveis de serem protonados devido a átomos de oxigênio terminal $M=O$ (O_d) e outros dois átomos de oxigênios em ponte ($M-O-M$), com um compartilhando uma aresta (O_c) e outro compartilhando um vértice (O_b), conforme a **Figura 4**, a identificação e a caracterização desses oxigênios são muito importantes na compreensão das propriedades físicas e químicas desses materiais e no entendimento do comportamento catalítico.⁸

A estrutura secundária é formada por algumas unidades da estrutura primária unidas por águas de cristalização e a estrutura terciária representa o aglomerado de várias estruturas secundárias, conforme ilustração da **Figura 5**. Propriedades como estrutura porosa e distribuição de poros referem-se à estrutura terciária.^{40,41}

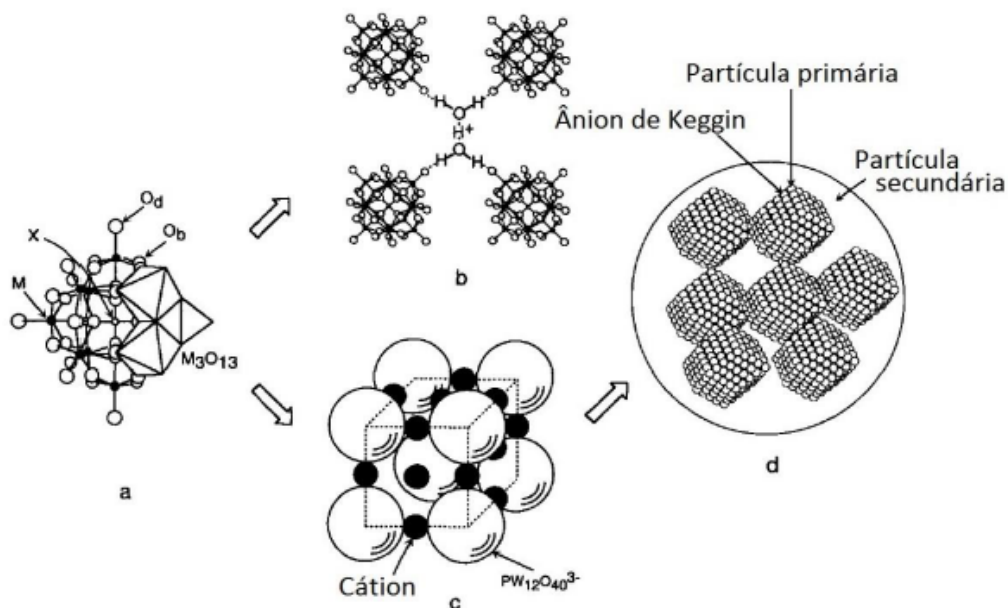


Figura 5. Estrutura primária (a) secundária (b e c) e terciária (d) dos HPAs.⁴¹

Como resultado do tamanho do heteropoliânion e da densidade de carga baixa e deslocalizada, a interação entre os heteropoliânions e os prótons de compensação é fraca, trazendo como consequência uma forte acidez.⁴²

As propriedades ácidas dos heteropoliácidos têm sido documentadas, incluindo natureza dos sítios, força, número e distribuição. A acidez pode ser medida em solução

ou no estado sólido; em estado sólido, uma base (amônia, piridina, n-butilamina, cicloexilamina, entre outras) pode ser adsorvida na superfície do sólido, sendo a dessorção acompanhada por dessorção com temperatura programada (TPD) em análise termogravimétrica (TGA) ou detector de condutividade térmica (TCD) ou ainda analisada a base adsorvida por FT-IR. ⁴³⁻⁴⁶

A partir dos dados na literatura de infravermelho de piridina adsorvida, os heteropoliácidos possuem apenas sítios ácidos de Brønsted. A piridina adsorvida em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ é completamente dessorvida a 300°C , enquanto $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ retém o íon piridínio por temperaturas muito mais elevadas. ⁸

Os heteropoliácidos mássicos apresentam baixa área superficial específica, usualmente entre $1\text{-}10\text{ m}^2/\text{g}$, trazendo, como consequência, baixa atividade, devido à inacessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos. Assim, a dispersão dos heteropoliácidos em suportes que possam oferecer ao catalisador um aumento de área superficial, além de torná-los insolúveis (os HPAs são muito solúveis, como água e solventes polares) e de fácil separação tem sido uma alternativa viável para um melhor desempenho catalítico. ^{6,8,38}

Alguns exemplos na literatura podem ser descritos; Raffie ⁶ e colaboradores prepararam e caracterizaram nanopartículas magnéticas revestidas com amido e impregnadas com ácido 12-fosfotungstico, denominando HPW/SMNs. A atividade do catalisador foi investigada através da reação de alquilação de Friedel-Crafts, as conversões mostraram que o catalisador tem forte acidez, que são responsáveis por seu excelente desempenho catalítico.

Hou ⁴⁷ e colaboradores sintetizaram nanopartículas magnéticas encapsuladas por sílica e impregnadas com ácido 12-fosfotungstico, denominando $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{HPW}$. O estudo fotocatalítico sugeriu que o catalisador apresentou elevada eficiência fotocatalítica para a degradação de Rodamina B (RB) sob radiação ultravioleta, podendo ser reutilizado por até 4 ciclos.

Raffie ¹⁴ e colaboradores estudaram a preparação, lixiviação e acidez de heteropoliácidos do tipo Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) suportados em nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encapsuladas por sílica. A força e dispersão dos prótons na amostra denominada PW/Fe@Si (aquele impregnado com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) mostraram-se consideravelmente alto, além de que, foi eficaz na esterificação oxidativa

em fase líquida de uma gama de arilaldeídos com peróxido de hidrogênio, podendo ser classificado como oxidante verde.

1.1.4. Reação de esterificação

Os cientistas Fischer e Speier⁴⁸ constataram que era possível a obtenção de ésteres através do aquecimento de um ácido carboxílico e um álcool na presença de catalisador ácido. A reação ficou conhecida como esterificação de Fischer (Figura 6), sendo um dos principais métodos utilizados na produção de ésteres.

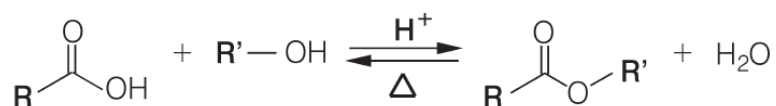


Figura 6. Representação da reação conhecida como Esterificação de Fischer.⁴⁸

A reação de esterificação via catálise ácida é um mecanismo bem estabelecido na literatura (Figura 7) e pode ser explicada uma vez que inicialmente o oxigênio do grupo carbonila do ácido carboxílico é protonado por ação do hidrogênio ácido do catalisador, ocasionando a polarização da ligação C=O, que se torna bastante susceptível ao ataque pelo grupo hidroxila do álcool de cadeia curta, segundo uma adição nucleofílica. As etapas seguintes são de transferência de prótons, eliminação da água e finalmente a desprotonação e formação do éster. Convencionalmente, a reação é realizada na presença de ácidos inorgânicos como HCl, HBr, H₂SO₄, H₃PO₄, HBF₄, dentre outros, gerando inconvenientes tais como resíduos poluentes, reações colaterais e corrosão de maquinário industrial, sendo recomendável a substituição deles por catalisadores heterogêneos ácidos dentro perspectiva ambiental.^{49,50}

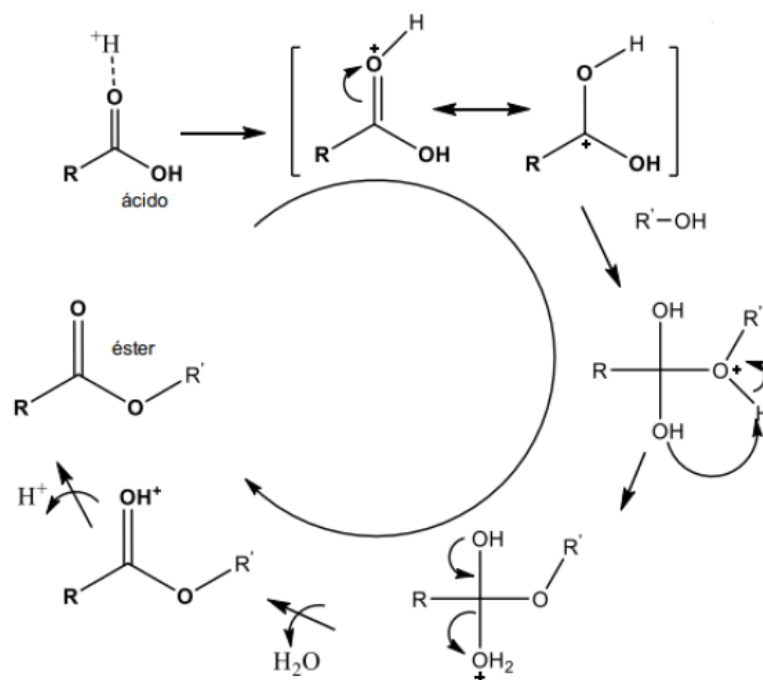


Figura 7. Mecanismo proposto para reação de esterificação catalisada por ácido de Brønsted.⁵¹

Prasertpong⁵² e colaboradores realizaram um estudo cinético da esterificação do ácido oleico (representado como um composto modelo de bio-óleo derivado de agro-resíduos) em etanol catalisado por ácido 12-tungstosilícico ($\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$). As condições utilizadas no estudo foram a razão molar de etanol para ácido oleico de 9,11:1, carga de catalisador de 10% em massa e temperaturas de reação na faixa de 35-75 °C. Verificou-se que o modelo cinético pseudo-homogêneo foi adequado para representar a esterificação do composto modelo de bio-óleo com ordem de reação média $n = 1,9$, energia de ativação $E_a = 50,1 \text{ kJ/mol}$ e fator pré-exponencial $A = 11,11 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$.

Na produção do biodiesel, combustível de queima limpa, originário de fontes naturais e renováveis, utiliza-se a reação de esterificação como uma alternativa de pré-tratamentos sobre a matéria-prima com intuito de atingir índice de acidez aceitáveis (inferiores a 3,0 mg.g⁻¹ de KOH), uma vez que, na reação de transesterificação (Figura 8), comumente mais utilizada no processo, há a limitação que diz respeito à possibilidade de saponificação durante a reação afetando a qualidade do biodiesel e rendimento da reação.⁵³

O biodiesel possui propriedades como isenção de enxofre, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas de hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, tem caráter atóxico e biodegradável que se sobrepõe em relação às propriedades dos derivados do petróleo, no entanto, somente pode ser comercializado após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade regida pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão.

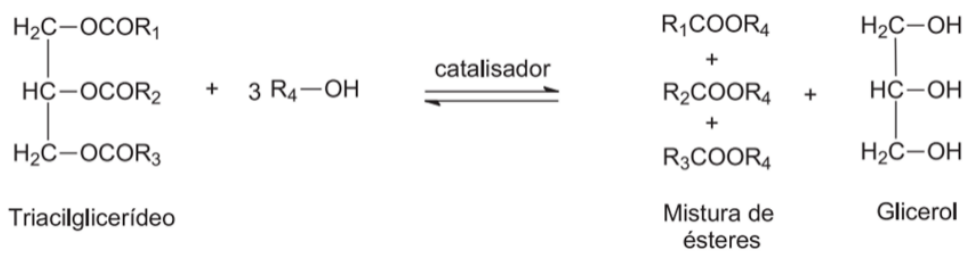


Figura 8. Representação da reação de transesterificação. ⁵³

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um catalisador à base de nanopartículas de ferro encapsuladas por sílica contendo um heteropoliácido do tipo Keggin, a fim de obter um catalisador ativo e de fácil isolamento da mistura reacional pelo emprego da separação magnética.

Como objetivos específicos:

- i) desenvolver nanopartículas magnéticas com recobrimento pela sílica;
- ii) estudar a inserção do heteropoliácido do tipo Keggin na superfície deste material;
- iii) estudar as propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos materiais;
- iv) empregar o catalisador em uma reação modelo de esterificação e avaliar sua atividade catalítica;
- v) estudar processos de reutilização dos catalisadores mais promissores.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

- Sulfato ferroso heptahidratado, FeSO₄·7H₂O, 99,0%, Vetec
- Cloreto de ferro(III) hexahidratado, FeCl₃·6H₂O, 99,5%, Merck
- Água deionizada, DI, Milli-Q model direct 8, Merck Millipore
- Etanol, P.A., C₂H₅OH, 99,8%, Vetec
- Hidróxido de amônio, NH₄OH, 27%, Vetec
- Tetraetilortosilicato, Si(OC₂H₅)₄, 98%, Sigma-Aldrich
- Ácido fosfotúngstico, H₃PW₁₂O₄₀, HPW, 99,9%, Sigma-Aldrich
- Ácido oleico, C₁₈H₃₄O₂, 98,0%, Vetec;
- Piridina anidra (Py), C₅H₅N, pureza = 99,8%, Aldrich;
- Brometo de Potássio, KBr, pureza ≥ 99,5%, Merck;

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparação das Nanopartículas

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação⁵⁴. Foi adicionado 1,251 g de FeSO₄·7H₂O e 2,433 g de FeCl₃·6H₂O, correspondente a uma razão molar de 2:1 (equação 3), a 30 mL de H₂O deionizada (DI) sob agitação à temperatura ambiente, e em seguida 6 mL de NH₄OH 27% gota-a-gota. Então a mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 6 h a 90 °C em banho de óleo. Foi obtido um precipitado preto, o qual foi lavado com água deionizada até pH neutro. O precipitado foi separado do solvente com o auxílio de um ímã e seco a 60 °C. A amostra foi denominada: NPM. Além disso, a síntese foi realizada em triplicata.



Equação 3

3.2.2. *Revestimento das Nanopartículas com Sílica*

As nanopartículas magnéticas de ferro (NPM-Fe₃O₄) foram revestidas posteriormente com sílica pelo método de Stober³⁴ com algumas modificações. 0,3 g de NPM-Fe₃O₄ foi redisperso em uma solução contendo 60 mL de DI, 240 mL de etanol e 1,875 mL de NH₄OH 27% (5:1 em relação ao TEOS). O sistema foi submetido à agitação vigorosa, e, em seguida, adicionou-se 375 µL de TEOS, mantendo a reação por 6 h à temperatura ambiente. ¹ O precipitado foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C e submetido ao processo de calcinação a 200 °C por 2 horas. A amostra foi denominada NPM@SiO₂.

3.2.3. *Inserção da fase ativa*

A fase ativa foi inserida pelo método de impregnação incipiente, utilizando ácido fosfotúngstico, H₃PW₁₂O₄₀ (HPW), o qual foi dissolvido em solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ pulverizado sobre o suporte, mantendo por 30 minutos em banho ultrassônico a 40 kHz. O material foi seco em rota- evaporador sob vácuo com banho a 80 °C por 4 horas, formando então, o catalisador X%HPW/MNP@SiO₂ (X = 10, 20 e 30 % em massa) cujo foi calcinado a 300 °C por 4 h.

3.2.4. *Reação de esterificação*

A reação de esterificação foi realizada utilizando ácido oleico e etanol em uma proporção de 1:6 em reator, agitando-se por uma hora, a 1500 rotações por minuto, a 100 °C, utilizando 10% em massa do catalisador (em relação ao ácido oleico, reagente limitante). O processo foi realizado em triplicata. O catalisador reutilizado, foi separado do meio reacional com auxílio de um ímã e colocado em mufla a 200 °C por 4 h. Em seguida, a reação foi repetida nas mesmas condições.

3.3. Técnicas de Caracterização

As nanopartículas a base de ferro (NPM), as nanopartículas revestidas com sílica (NPM@SiO₂) e o material com impregnação da fase ativa (X%HPW/NPM@SiO₂) sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas. As NPM foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) para verificar a estrutura e cristalinidade do material, uma vez que a magnetita e outras ferritas cristalinas possuem padrões cristalográficos característicos, se torna possível utilizar DRX de forma a detectar a estrutura cristalina sintetizada e avaliar qualitativamente a existência de variação da cristalinidade quando o material é revestido. A Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TG/DTG) foi utilizada para avaliar a estabilidade da nanopartícula revestida, quanto às variações de temperatura. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para verificar estruturalmente as bandas referentes à ligação Si-O acopladas ao material e Fe-O do material originalmente sem revestimento, além da presença do HPW impregnada ao catalisador. Análise elementar por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) para obtenção da composição das amostras, principalmente para se determinar a proporção Fe₃O₄/SiO₂ nas amostras e determinação da proporção de HPW suportado. Adsorção de piridina gasosa como molécula sonda e posterior acompanhamento por Análise Termogravimétrica simulando uma dessorção com temperatura programada, com o objetivo de investigar quantitativamente os sítios ácidos no material. Adsorção de piridina gasosa como molécula sonda e posterior acompanhamento por FT-IR para investigação da natureza dos sítios ácidos no material, podendo detectar a provável presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para análise morfológica. Análise textural por adsorção de N₂ a baixa temperatura (-196 °C) com o propósito de determinar a área superficial específica e distribuição, diâmetro e volume médio de poros. Medidas de propriedades magnéticas foram realizadas através de um magnetômetro de amostras vibrantes (VSM-Vibrating Sample Magnetometer).

Após reação catalítica, a identificação e quantificação dos ésteres foram realizadas via ¹H RMN. Uma medida quantitativa de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-vis) foi

realizada nas soluções, na ausência do catalisador, com o objetivo de verificar a presença de heteropoliácido lixiviado.

Os programas computacionais utilizados para análise dos espectros de infravermelho e para os difratogramas foram: GRAMS, SPECMANAGER, OPUS-NT (Bruker, versão 3.1), OriginPro 8.1. para o tratamento dos dados de análises térmicas foi utilizado o programa Universal Analysis (TA Instruments, versão 3.1E) e ImageJ para determinação do tamanho de partículas através das imagens obtidas por MET.

3.3.1. Termogravimetria (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG/DTG) foram obtidas em um analisador térmico modelo 2960, Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. As análises foram obtidas com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, variando da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, em fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} , em cadinhos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, empregando aproximadamente 10 mg de amostra.

3.3.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de Raios X Bruker D8 FOCUS com radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,5418\text{ \AA}$ a 40 kV e 30 mA, coletada na faixa de $2\theta = 20$ a 70° a $0,1^{\circ}\text{ min}^{-1}$. O diâmetro médio do domínio cristalino das nanopartículas foi calculado a partir da largura a meia altura (β) e do ângulo de Bragg (θ) de cada uma das reflexões [220], [311], [400], [422], [511], [440] e com o auxílio da equação 4:

$$D_m = k \lambda / \beta \cos \theta$$

Equação 4

onde D_m é o diâmetro médio do domínio cristalino das partículas; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (assumida como esférica, $k = 0,9$); λ é o comprimento de onda utilizado da radiação X do Cu ($1,5406\text{ \AA}$) e θ o ângulo de Bragg.

3.3.3. *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)*

Os espectros no infravermelho (FT-IR) da região estrutural da ferrita contendo sílica e após o experimento de adsorção gasosa de piridina foram obtidos em um espectrômetro Varian model 640, utilizando-se uma mistura de 1% da amostra diluída em KBr para a verificação estrutural da ferrita e 30% da amostra diluída em KBr para a verificação da natureza dos sítios ácidos após o experimento de adsorção gasosa com piridina. Os espectros foram adquiridos com 4 cm^{-1} de resolução após o acúmulo de 128 aquisições abrangendo a região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4. *Análise Elementar (EDX/FRX)*

A análise elementar dos materiais foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X da Shimadzu (modelo EDX 720) sob vácuo (45 MPa) e fonte de raios X de ródio a 15 kV (Na-Sc) e 50 kV (Ti-U), analisando, portanto, a faixa de elementos do sódio (^{11}Na) ao urânio (^{92}U).

3.3.5. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As imagens por MEV foram obtidas utilizando-se um microscópio de varredura Quanta FEG 250 operando a 7,5 kV. Para preparação das amostras, as nanopartículas foram depositadas sobre uma fita de carbono adesiva, sobre o porta amostra (“stub”), seguida de metalização com platina.

3.3.6. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As imagens por MET foram obtidas utilizando-se um microscópio de transmissão JEOL 1011 operando a 80 kV. Para preparação das amostras, as nanopartículas foram dispersas em álcool isopropílico com auxílio de um banho de ultrassom, depositadas em tela de cobre de 300 malhas cobertas com Formvar 0,4% e secas a temperatura ambiente por 24 h em papel filtro.

3.3.7. Análise Textural

As propriedades texturais foram avaliadas utilizando o equipamento ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micromeritics. Foi determinada a área superficial específica pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), e a distribuição, diâmetro e volume de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) a -196 °C (77 K). O tratamento prévio da amostra (degaseificação) foi realizado por meio de aquecimento a pressão reduzida (pressão alvo de 20 µmHg) à temperatura de 200 °C por 4 h para retirada de substâncias adsorvidas na superfície do material.

Os dados das propriedades de superfície e porosidade investigadas pelo processo de sorção com nitrogênio a 77 K basearam-se na interpretação da curva de adsorção de nitrogênio com o auxílio da equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Equação 5). Para a obtenção da área superficial específica, S_{BET} (m² g⁻¹), foi utilizada a Equação 6, calculada pelo programa fornecido pelo equipamento. Também foram analisadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e o tipo de histerese resultante da diferença entre elas. ^{55,56}

$$[P/X(P-P_0)] = (1-X_m C) + [(C - 1)/(X_m C) (P/P_0)]$$

Equação 5

Em que P é a pressão parcial do gás, P₀ é a pressão de vapor de saturação do gás, X é a quantidade de gás adsorvido, X_m é a quantidade de gás correspondente à monocamada de moléculas adsorvidas e C é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorbato (gás) e o adsorvente (sólido).

$$S_{BET} = X_m a_m N$$

Equação 6

onde X_m é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa (mol.m⁻²), a_m é a área ocupada por uma molécula de gás (0,162 nm² por molécula de nitrogênio, N₂) e N é o número de Avogadro (6,02 x 10²³ moléculas mol⁻¹). ⁵⁶

3.3.8. Caracterização ácida dos materiais por adsorção gasosa de piridina

Foi utilizado um sistema desenvolvido no Laboratório de Catálise – LabCat/UnB (Figura 9), o qual permitiu a adsorção gasosa de piridina das amostras de forma simultânea.

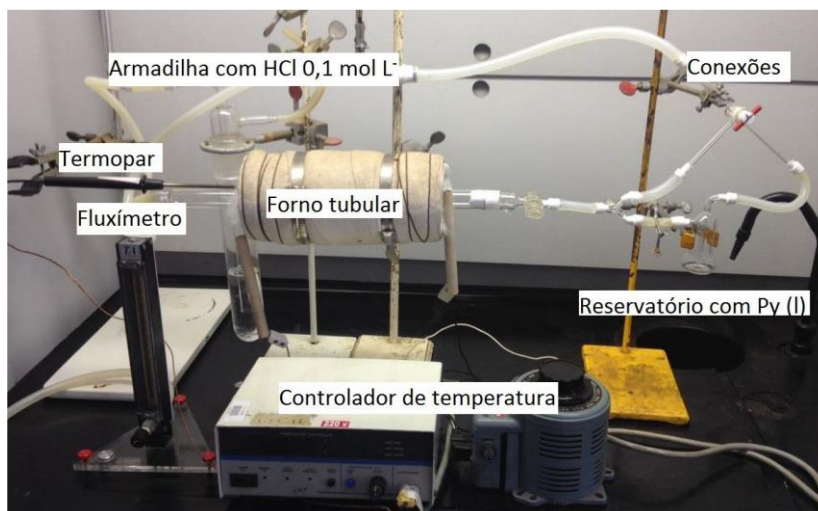


Figura 9. Representação do sistema de adsorção gasosa com piridina.

As amostras foram colocadas separadamente em cadinhos de alumínio (aproximadamente 30 mg de amostra), os quais foram, em seguida, dispostos em uma cápsula de porcelana. A cápsula de porcelana foi inserida no reator que é envolto por uma manta de aquecimento, a qual é conectada a um gerador de aquecimento do tipo Variac e este, por sua vez, conectado a um controlador de temperatura. Por meio de conexões de vidro, o N_2 é capaz de passar por dois caminhos: i) na ausência de piridina, permitindo uma secagem prévia dos materiais, ii) na presença de piridina líquida, carreando-a pelo tubo de vidro onde estão as amostras. Na saída do tubo, conectou-se uma armadilha (“trap”) contendo HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para neutralizar o excesso de base, além de poder verificar a velocidade do fluxo de gás que está passando pelo tubo. Dessa forma, o experimento pode ser resumido nas seguintes etapas:

- As amostras foram inicialmente tratadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de N_2 (100 mL min^{-1}) por 1 hora;
- Resfriou-se o sistema para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ com contínua passagem de N_2 ;

- Após o sistema estabilizar-se a 150 °C, as amostras foram tratadas com fluxo de N₂ contendo piridina por 1 hora;
- Tratamento das amostras com fluxo de N₂ para a remoção da piridina fisicamente adsorvida;
- Resfriamento do sistema sob fluxo de N₂ até a temperatura ambiente.

Após o processo, as amostras foram analisadas por meio dos espectros obtidos por FT-IR utilizando 30% de amostra em KBr.

3.3.9. Termogravimetria (TG/DTG) para quantificação dos sítios ácidos após adsorção gasosa de Piridina

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para obter dados de experimentos de dessorção térmica programada (TPD) em um equipamento modelo SDT 2960 da TA Instruments (analisador simultâneo TG-DSC). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando-se um cadinho de platina com cerca de 15 mg de amostra e α-alumina como referência. A análise foi realizada em atmosfera de N₂, com fluxo de 100 mL min⁻¹.

Este método foi utilizado para quantificação de Piridina adsorvida nos sítios ácidos dos materiais após experimento de adsorção gasosa. O cálculo de quantificação baseia-se na comparação de perda de massa das amostras após a adsorção de Piridina com a perda de massa de amostras que não passaram pelo experimento de adsorção gasosa de Piridina. Foi utilizada a Equação 7 para obtenção do número de mmol de Piridina por grama de material (n_{Py}).

$$n_{Py}(mmol) = \frac{\overbrace{\left(\frac{m_{600}}{m_{total} - m_{200}} \right)}^{Catalyst-Py} - \overbrace{\left(\frac{m_{600}}{m_{total} - m_{200}} \right)}^{Catalyst}}{MM_{Py}} \times 1000$$

Equação 7

Em primeiro lugar, é determinada a diferença entre a massa total (m_{total}) do catalisador adsorvido com piridina e a perda de massa (m_{200}) entre a temperatura ambiente

(25 °C) e 200 °C (ou seja, a faixa de temperatura onde há perdas de água e qualquer piridina fisicamente adsorvida restante). Então, a perda de massa (m_{600}) entre 200 e 600 °C é normalizada para um grama, dividindo essa massa (m_{600}) por aquela diferença ($m_{total} - m_{200}$). Conseqüentemente, o mesmo método é aplicado ao catalisador sem piridina (isto é, catalisador puro antes do experimento de adsorção de piridina). Assim, a subtração das massas normalizadas (Catalisador-Py - Catalisador) dá a piridina adsorvida na amostra sólida. Finalmente, a massa é convertida em mmol de piridina (n_{py}) dividindo-se pela massa molar de piridina (MM_{py}) e multiplicando por 1000.

3.3.10. Medidas de Propriedades Magnéticas (VSM- Vibrating Sample Magnetometer)

As propriedades magnéticas da $NPM@SiO_2$ foram obtidas à temperatura ambiente, e em regime quase estático, aplicando campos de até 90 kOe, por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) em um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS), modelo M6000, da Quantum Design. Os valores de magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_R) foram obtidos graficamente utilizando o software OriginPro 8.

3.3.11. Quantificação do produto da reação por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de 1H foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III HD Ascend de 14,1 T, relativo a 600 MHz para o núcleo de 1H . A identificação e quantificação do éster gerado, conforme ilustração da **Figura 10**, foi feita com base na metodologia descrita por Di Pietro, Mannu e Mele (2020)⁵⁷, fazendo uso dos resultados de análises de RMN de 1H , conforme representação esquemática abaixo. Utilizou-se uma sonda BBFO de 5 mm, já que se tratava de análises líquidas, cujas especificações experimentais foram: solubilização da amostra em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$, $\delta = 7,3$ ppm) dosado com a referência interna de

tetrametilsilano (TMS); velocidade de 12 Hz; intervalo entre os pulsos de 1 s; mínimo de 20 aquisições.

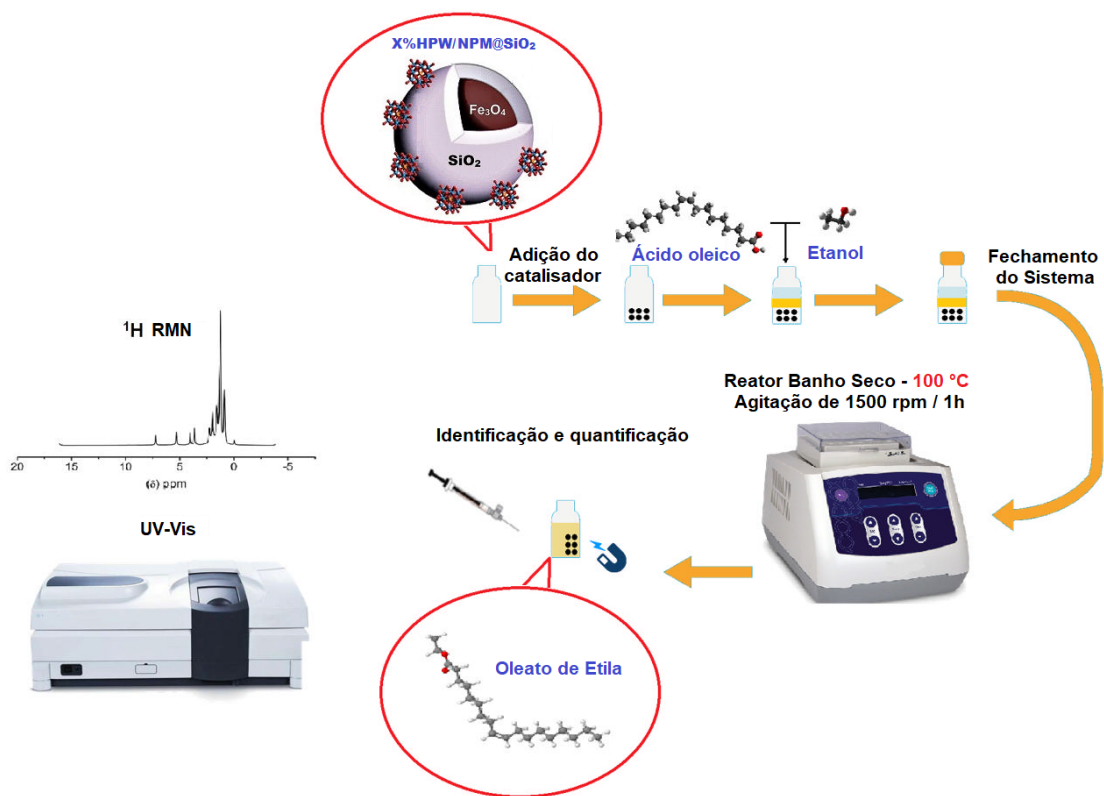


Figura 10. Representação esquemática do experimento de identificação e quantificação do produto catalítico.

A quantificação do produto da reação em termos de rendimento, uma vez que se tem a formação somente de oleato de etila, foi adquirida utilizando a equação:

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \times \frac{\text{Área do } (-\text{CH}_2 -)\#}{\text{Área do } (-\text{CH}_2 -) *}$$

Equação 8

Onde:

- i) $(-\text{CH}_2)^{\#}$ representa a área sob o sinal quádruplo do espectro de RMN de ^1H da amostra de solução, relativo ao sinal de RMN que vem unicamente dos dois hidrogênios presentes no grupo $\text{O}-\text{CH}_2-$ do oleato de etila situado no intervalo entre 4,20 - 4,00 ppm;
- ii) $(-\text{CH}_2)^*$ representa a área sob o sinal tripleto, está relacionada com os dois hidrogênios do grupo $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}$ ($\alpha\text{-CH}_2$ do grupo acil), que se correlacionam diretamente com a quantidade de oleato de etila e ácido oleico no volume da amostra no intervalo entre 2,31 - 2,20 ppm.

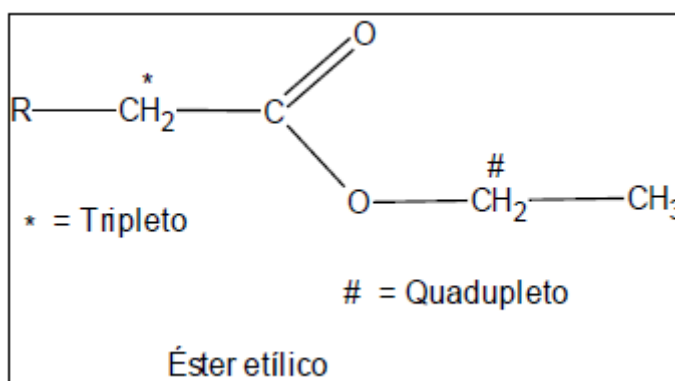


Figura 11. Representação da molécula de éster etílico com indicação das áreas de integração usada para quantificar a mistura de ácido oleico e oleato de etila por ^1H RMN.

3.3.12. *Teste de lixiviação utilizando Absorção na Região Ultravioleta-Visível*

Com o objetivo de verificar a estabilidade dos catalisadores, foram realizados testes de lixiviação através da Absorção na região do Ultravioleta visível, com alíquota real do produto, de modo a verificar a presença de heteropoliácido lixiviado. Uma quantidade conhecida de cada catalisador de 0,1 g foi adicionada a um balão de fundo redondo contendo 50 mL de etanol; então, manteve-se a mistura sob agitação e alíquotas da solução foram retiradas com uma seringa conectada a um filtro (13 mm, 0,45 m) por 90 min (a cada 10 min). Foram utilizados uma cubeta de quartzo de 1 cm (0,5 mL) e um espectrofotômetro Beckman DU-650 UV – vis em um comprimento de onda de 263–265 nm, que corresponde ao máximo da banda de absorção do ânion Keggin, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$.^{7,59,60} A concentração de heteropoliácido livre foi obtida usando a seguinte curva analítica abaixo (Equação 9) dentro do intervalo de $3,5 \times 10^{-6}$ até $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, que foram capazes de detectar um mínimo de 3 ppm de heteropoliácido em solução:

$$\text{Absorbância} = 4,3229 \times 10^4 [\text{HPW}] + 0,0254 \quad \text{Coeficiente de Correlação, } R^2 = 0,9998$$

Equação 9

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

4.1. Caracterizações das nanopartículas magnéticas revestidas por sílica, NPM@SiO₂

Para verificar se o material sintetizado, em triplicata, correspondia à magnetita, foi submetido à difração de Raios X, vide **Figura 12**, observou-se a presença de um pico em $2\theta = 30,27^\circ$ e um pico intenso em $2\theta = 35,71^\circ$, além de outros 4 picos característicos, revelando uma alta concordância com os picos da magnetita no padrão cristalográfico de número 01-71-6337 da base de dados Power Diffraction File (PDF), podendo assim, indexar os mesmos como tal.

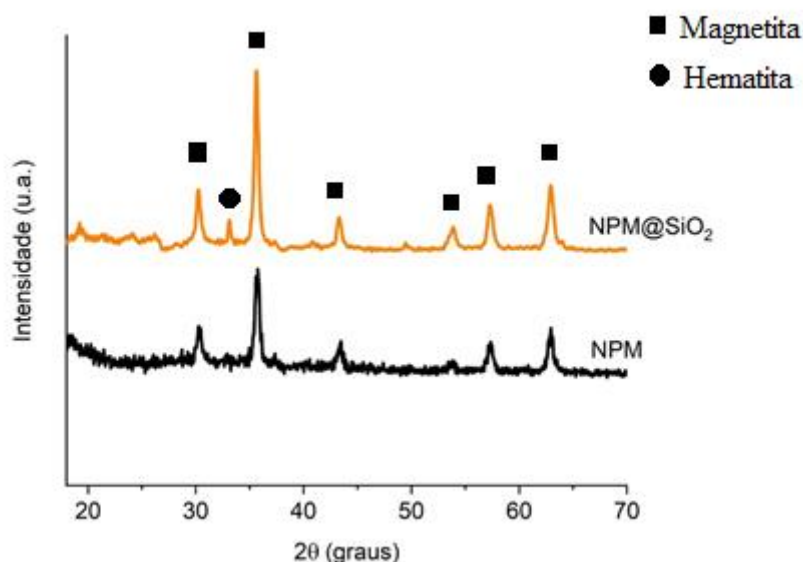


Figura 12. DRX das NPM sintetizadas em triplicata e da NPM@SiO₂.

Pela equação de Scherrer, vide Equação 4, as dimensões médias do domínio cristalino (D_m) das nanopartículas foram calculadas⁶¹ e apresentaram um tamanho na mesma ordem de grandeza e baixa variação, obtendo uma média de $12,0 \pm 2,3$ nm, utilizando todos os índices de Miller. Foi ainda possível observar uma significativa reprodutibilidade dos ângulos de difração (2θ) entre as amostras para todos os índices de Miller.

A fim de verificar a estabilidade da NPM sintetizada, utilizou-se a Análise Termogravimétrica, conforme **Figura 13**, onde na curva observada há perda de água fisissorvida na faixa de temperatura até aproximadamente 170°C (transformação

endotérmica) e um máximo de perda de massa em aproximadamente 277 °C (faixa de aproximadamente 190 a 400 °C), sendo atribuída à perda de grupos OH superficiais na estrutura da magnetita pela reação de desidroxilação⁶², conforme Equação 10, sendo estas as reações que ocorrem na faixa de temperatura até 600 °C.



Equação 10

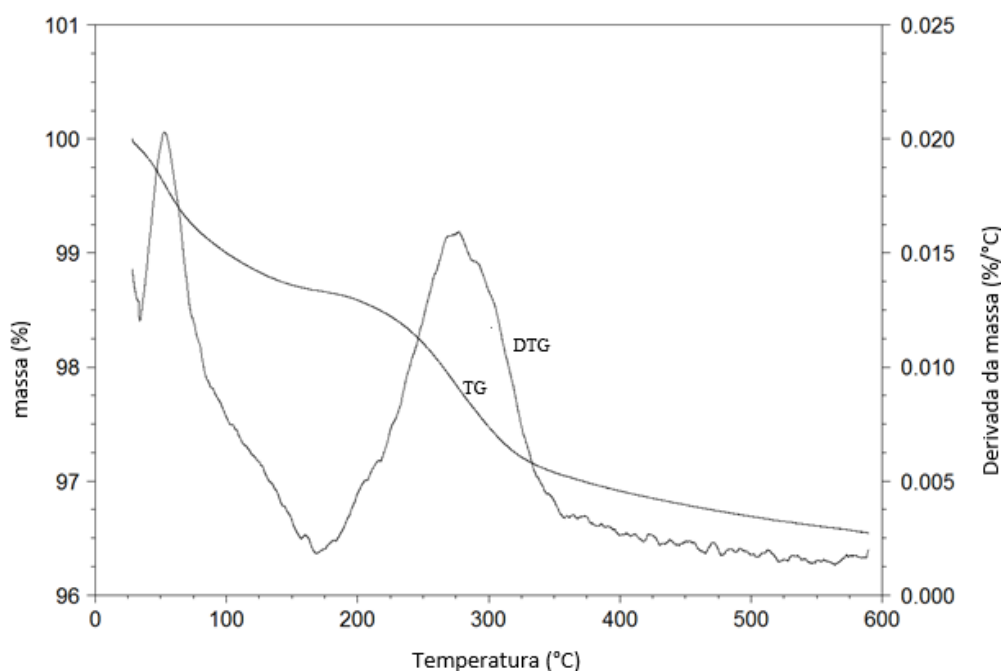


Figura 13. Curvas TG/DTG da NPM.

A morfologia da NPM foi investigada por meio de microscopia eletrônica de transmissão, **Figura 14**.

A **Figura 14a** refere-se à primeira síntese da magnetita sem revestimento e a **Figura 14b** à combinação de duas outras sínteses (referentes à triplicata) de magnetita sem revestimento, mostrando que existe uma reprodutibilidade na preparação do material. As imagens mostraram um formato esférico para as nanopartículas de todas as amostras, as quais não variaram quando redispersas em meio básico e alcóolico para revestimento das NPM. Ainda no que se refere à morfologia, há estudos na literatura⁶³, que consideram o tempo e os contra-íons na síntese da magnetita, os principais responsáveis pelo formato

da nanopartícula, uma vez que, a depender da combinação destes fatores, a formação da magnetita pode passar por diferentes intermediários.

No entanto, no presente trabalho, inferimos que o principal fator determinante é a utilização da base; por exemplo, Drummond ⁶⁴ sintetizou nanopartículas nas mesmas condições (mesmos contra-íons, proporções e tempo de reação), utilizando ureia e obteve nanopartículas com formato acicular. Além disso, estudo realizado por Schwaminger ⁶⁵ e colaboradores evidenciaram que os parâmetros de síntese influenciam o tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas. A proporção de sais de Ferro para o Hidróxido de Sódio é apontada como o parâmetro mais significativo; uma razão estequiométrica origina partículas maiores quando comparado à síntese em que existe um excesso de Cloretos de Ferro ou excesso de Hidróxido de Sódio.

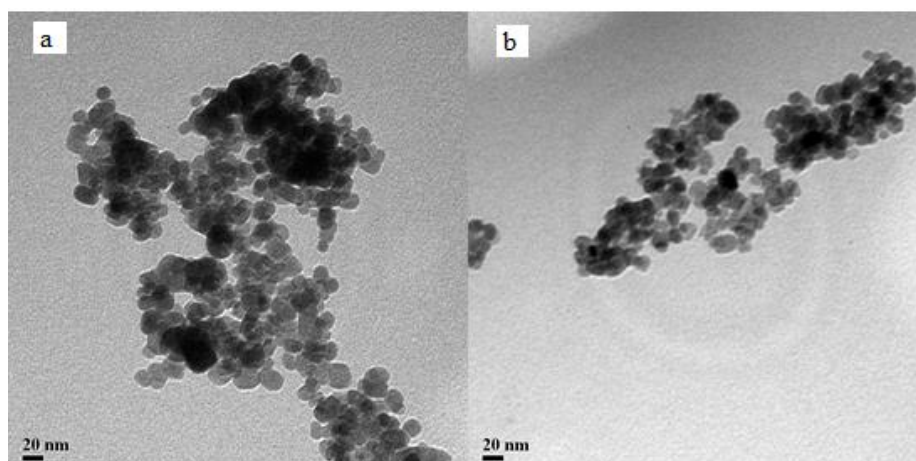


Figura 14. Microscopia eletrônica de transmissão: a) amostra 1a da NPM; b) mistura física das amostras 1b e 1c sintetizadas na triplicata da NPM.

A magnetita como um mineral ferrimagnético, possuindo ferro no estado de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} , onde metade desses íons metálicos trivalentes ocupam o sítio de geometria tetraédrica, e a outra metade dos íons trivalentes mais os íons metálicos divalentes o sítio de geometria octaédrica (conforme esquemas representativos constantes na **Figura 1**); estando submetido ao meio reacional pode sofrer degradação. Neste processo, o Fe^{2+} do sítio octaédrico é oxidado a Fe^{3+} , resultando em vacâncias confinadas no sítio octaédrico, o ciclo continua até que toda a partícula seja oxidada, dando lugar à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e posteriormente à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), influenciando as propriedades do material. Diante do exposto, faz-se necessário o revestimento para evitar tal limitação. Assim as

nanopartículas foram revestidas com sílica, a Análise elementar via FRX/EDX indicou que o conteúdo de sílica no revestimento foi de 13% (equivalente a 375 μ L de TEOS na síntese) e 87 % de Fe₃O₄.

A partir da inserção de TEOS como revestimento na NPM, vide **Figura 12**, verifica-se que existe a presença característica de sílica no material devido a uma contribuição de um pico amorfo com máximo em aproximadamente $2\theta = 30^\circ$, além da diminuição da intensidade dos picos característicos do material. Contudo não houve a perda total da cristalinidade, inferindo que a estrutura interna da NPM foi mantida.

Os espectros FT-IR, conforme **Figura 15**, da NPM e da NPM@SiO₂ mostraram bandas em 650 cm⁻¹ podendo ser atribuído ao estiramento da ligação Fe-O na estrutura da ferrita⁶¹ e banda na faixa entre 1000 e 1200 cm⁻¹ referentes ao estiramento antissimétrico Si-O-Si com o revestimento na amostra NPM@SiO₂. Esta banda está deslocada para menor comprimento de onda em relação à sílica pura, indicando que ocorreu um enfraquecimento na ligação em decorrência da interação com as NPM.

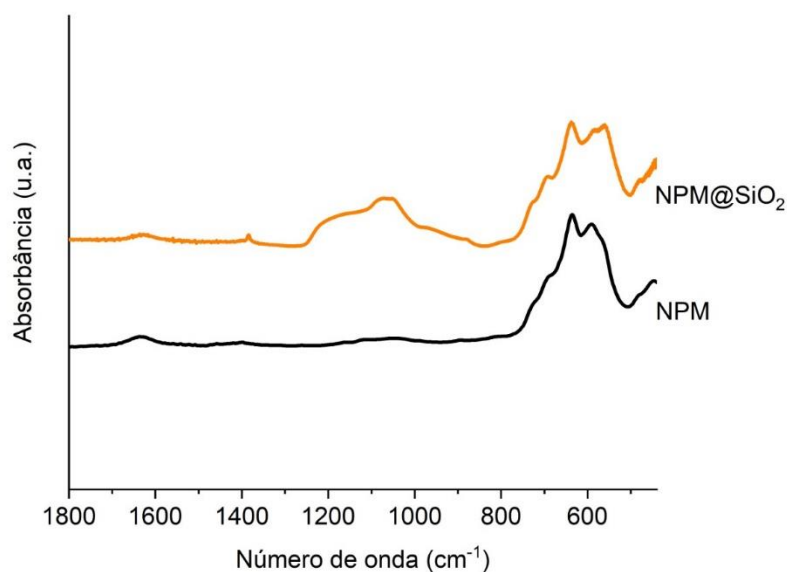


Figura 15. Espectros FT-IR para as amostras NPM e NPM@SiO₂.

O espectro ainda apresenta absorções em outras regiões que não foram evidenciadas no presente trabalho, em aproximadamente 2350 cm⁻¹ que se deve ao modo de estiramento assimétrico do dióxido de carbono proveniente da atmosfera e duas outras

bandas em aproximadamente 3750 e 1600 cm^{-1} que se referem ao modo de estiramento e dobramento de moléculas de água adsorvidas ao material ⁶⁶.

As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas aplicando-se um campo magnético H . Foi possível notar que a sua magnetização M aumentou com o aumento da força do campo aplicado até um valor máximo, denominado magnetização de saturação, M_s . As curvas M vs H das nanopartículas obtidas, vide **Figura 16**, mostraram que ambas as amostras atingiram a saturação magnética. Os valores de M_s foram $71,97\text{ emu/g}$ e $67,13\text{ emu/g}$ para a amostra sem revestimento e para a amostra revestida com $2,2\%$ de sílica, respectivamente, conforme dados obtidos a partir da técnica de fluorescência de raios X, evidenciando a existência de uma pequena queda de M_s quando o material é revestido, não afetando o objetivo de preparar um suporte que seja facilmente isolado do meio reacional, através de um emprego magnético.

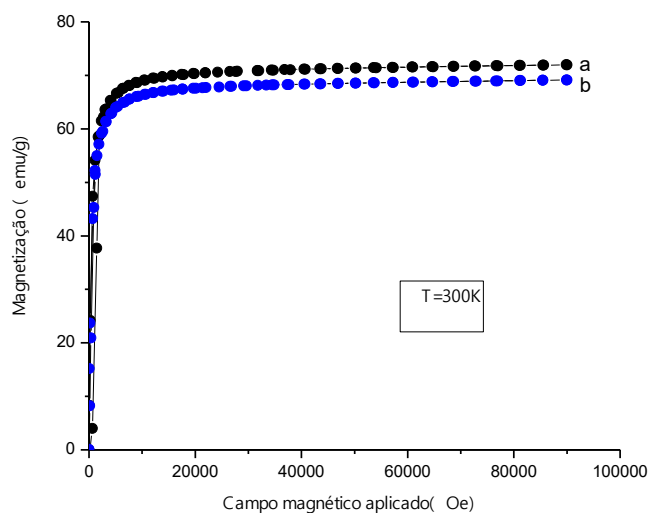


Figura 16. Magnetização em função de um alto campo magnético a 300 K; a) NPM b) NPM @SiO₂ (2,2% de sílica)

As mesmas amostras foram submetidas a regime quase-estático, empregando uma temperatura de 5 K, apresentando uma curva M vs H com o mesmo perfil para a mesma situação em temperaturas ambientes, conforme **Figura 17**, porém apresentaram diferentes valores de magnetização de saturação. Os novos valores foram $82,27\text{ emu/g}$ e $78,51\text{ emu/g}$ para a amostra sem revestimento e para a mesma amostra revestida com

2,2% de sílica, respectivamente. Pode-se inferir que os valores de M_s mais baixos para a situação a 300 K foi devido ao não alinhamento dos momentos magnéticos de todos os domínios em virtude da agitação magnética.

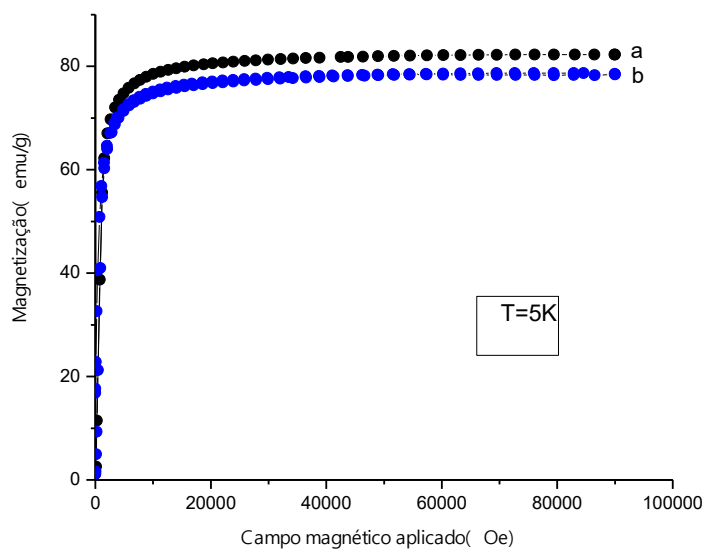


Figura 17. Magnetização em função de um alto campo magnético a 5 K; a) NPM b) NPM@SiO₂ (2,2% de sílica)

As amostras foram também submetidas a um campo magnético variando de -5000 a 5000 Oe em 300 K, vide **Figura 18**, confirmando o fato de que, quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se orientar na direção desse campo, e que a partir de certo valor, conduz todos os momentos magnéticos a se alinharem paralelamente à sua direção, atingindo a magnetização de saturação. Na medida em que o campo é reduzido, não há magnetização remanente e, portanto, não há laço de histerese⁶⁷. Observou-se que para as amostras estudadas, à temperatura ambiente, não apresentam laço de histerese e sendo assim se comportam como superparamagnéticas.

Ao aplicar um campo magnético variando de -5000 Oe a 5000 Oe em 5 K, a curva de M vs H mostrou um laço de histerese correspondente à magnetização e desmagnetização, **Figura 19**, porque nem todos os domínios magnéticos da amostra retornaram às suas orientações originais, quando o campo magnético aplicado é reduzido, após ter atingido a M_s . Nessa situação, quando aplicado o campo magnético, os momentos magnéticos de todos os domínios estão alinhados e quando H retorna a zero, há uma magnetização

remanente, M_r , que pode ser removida pela aplicação de um campo magnético reverso, denominado campo coercivo, H_c . Dessa forma, se conclui que elas apresentaram comportamento ferrimagnético em baixas temperaturas.

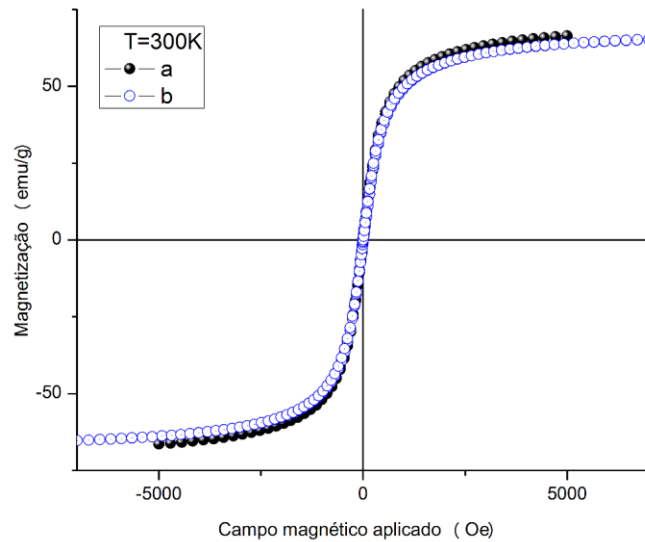


Figura 18. Magnetização de saturação em função do campo magnético a 300 K: a) NPM; b) NPM@SiO₂ (2,2% de sílica).

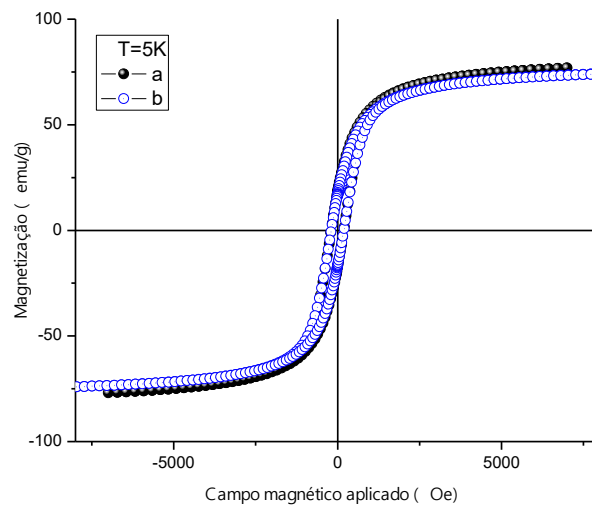


Figura 19. Laço de histerese de curvas M versus H para as amostras, em 5 K; a) NPM b) NPM@SiO₂ (2,2% de sílica).

A partir dos dados de magnetização acima, foi possível inferir a existência de uma parcial oxidação da magnetita a maghemita, uma vez que a literatura descreve um M_s para a magnetita de 90-100 emu/g enquanto para a maghemita 60 – 80 emu/g⁶¹ ou ainda, a probabilidade de que essa diminuição nos valores de M_s se refira à reação de revestimento no material, uma vez que a reação de condensação também é uma reação de oxidação. O mais importante é que foi demonstrado que não houve prejuízo das propriedades magnéticas em função do revestimento do material com sílica.

4.2. Análise Estrutural, Morfológica e Textural do suporte com a fase ativa impregnada, X%HPW/NPM@SiO₂

Foi realizada uma reação de impregnação incipiente conforme descrito no item 3.2.3 a fim de suportar o ácido fosfotúngstico às nanopartículas revestidas por sílica. A análise elementar via FRX/EDX indicou que os materiais preparados apresentaram teores de 11, 19 e 30% de heteropoliácido, muito próximos ou iguais aos valores nominais.

Os espectros FT-IR da **Figura 20** mostraram a presença de bandas atribuídas aos movimentos assimétricos em 1081 cm⁻¹ correspondente à vibração $\nu_{as}(P - O_a)$ do átomo de fósforo central, 980 cm⁻¹ correspondente à vibração $\nu_{as}(W = O_d)$ dos oxigênios terminais, 890 cm⁻¹ correspondente as vibrações $\nu_{as}(W - O_c - W)$ e 797 cm⁻¹ correspondente as vibrações $\nu_{as}(W - O_e - W)$, indicando a manutenção da estrutura de Keggin. ^{59,68} Os átomos de oxigênio do ânion de Keggin são indicados como, O_a – interno, O_b – compartilhamento pelo vértice, O_c – compartilhamento pela aresta e O_d – terminal.

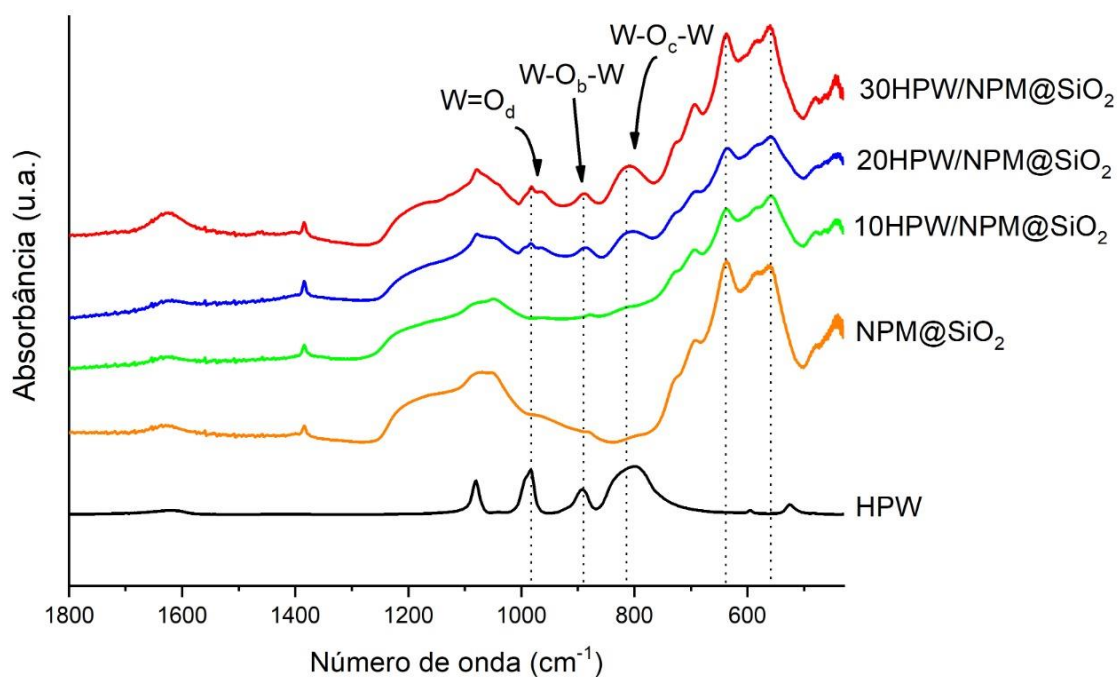


Figura 20. Espectros FT-IR para as amostras NPM@SiO₂, X%HPW/NPM@SiO₂ e HPW puro.

Os padrões de DRX, **Figura 21**, apresentaram 6 picos característicos da estrutura de espinélio invertido, sendo eles em $2\theta = 30,2^\circ$ (220), $35,7^\circ$ (311), $43,4^\circ$ (400), $53,9^\circ$ (422), $57,3^\circ$ (511) e $62,9^\circ$ (440) correspondentes à fase de magnetita, revelando concordância com os picos padrão no número do banco de dados ICDD (PDF-01-71-6337), uma cópia da Figura 21 encontra-se ampliada em anexo. Além disso, como a magnetita é capaz de oxidar a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou mesmo a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em contato com o ar, então alguns dos picos característicos da fase maghemita decorrentes da oxidação das nanopartículas antes do revestimento com sílica foram detectados.

Os materiais suportados contendo 10 e 20% de HPW apresentam sinais na faixa de $23,0^\circ - 24,0^\circ$ podendo estar associados à fase bernalita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)⁶⁹. Para os catalisadores com 30 e 20%, observa-se um sinal em aproximadamente $26,4^\circ$, indicando possivelmente a presença do polimorfo $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o qual se atribui como fase intermediária durante a conversão de maghemita à hematita.⁷⁰

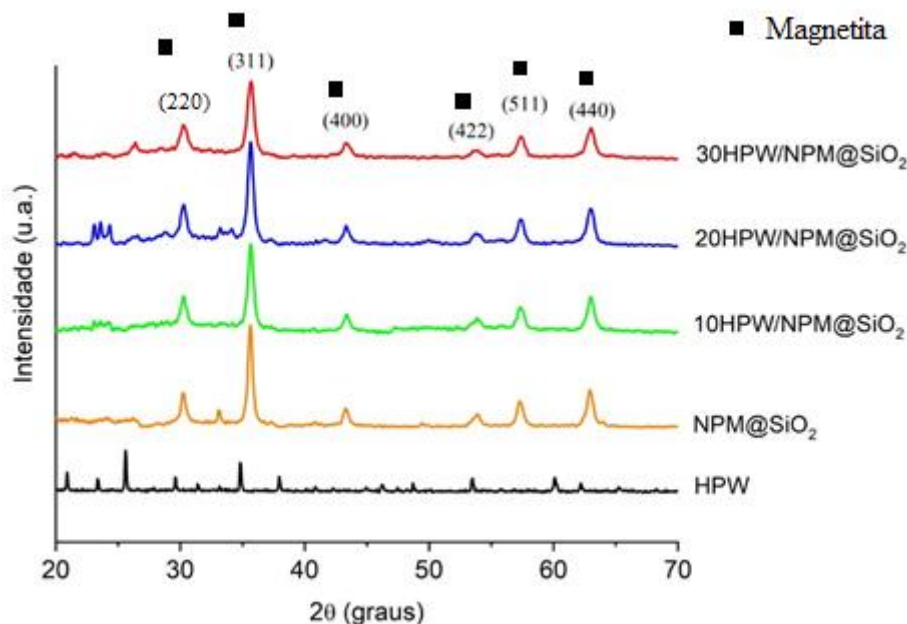


Figura 21. Difratrogramas de Raios X de MNP@SiO_2 , $X\%\text{HPW/MNP@SiO}_2$ e HPW puro.

Ao analisar a largura a meia altura dos picos de difração característicos da magnetita, usando a equação de Scherrer, conforme pode ser visto na seção 4.1, foi possível estimar o tamanho médio do domínio das nanopartículas cristalinas sintetizadas, vide **Tabela 1**. As nanopartículas magnéticas puras apresentaram um domínio cristalino

de cerca de 12 nm, e após o revestimento com sílica, houve um leve aumento no tamanho para 16 nm, consistente com o HPW suportado que se apresentou com tamanho médio em torno de 16 nm, evidenciando partículas agregadas à NPM após a cobertura de sílica e HPW suportado. O HPW puro apresentou tamanhos cristalinos de 40 nm. Não foi possível estimar o tamanho das nanopartículas com 10% de HPW suportado; porém, após aumentar o carregamento para 20 e 30% de HPW suportado, diâmetros de 8 e 18 nm, respectivamente, foram estimados para nanocristais de HPW, utilizando o pico a $2\theta = 26,3^\circ$ plano hkl [222]. Assim, é possível inferir que os nanocristais de HPW foram possivelmente depositados na superfície da NPM@SiO₂ dos nanomateriais.

Tabela 1. Diâmetro médio do domínio cristalino do cristal (DM) e parâmetros texturais das amostras de catalisadores: área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros (D_P) e volume total de poros (V_P).

Amostra	D_M (nm) ^a	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^b	D_P (nm) ^c	V_P (cm ³ g ⁻¹) ^d
NPM	12	91	12	0.32
NPM@SiO ₂	16	66	13	0.21
10%HPW/NPM@SiO ₂	17	60	13	0.18
20%HPW/ NPM@SiO ₂	17	57	13	0.17
30%HPW/ NPM@SiO ₂	14	54	12	0.15

^a Diâmetro médio do domínio cristalino da NPM obtido por DRX plano hkl [311] usando a equação de Scherrer;

^b Área superficial específica obtida pelo método BET ($0,02 < p/p_0 < 0,25$). O erro (2σ) foi ± 2 m² g⁻¹

^c Diâmetro médio dos poros obtido pelo método BJH

^d Volume total de poros obtido pela quantidade de gás N₂ adsorvido em $p/p_0 = 0,98$

Os materiais também tiveram suas propriedades texturais investigadas, e de acordo com os parâmetros utilizados dados pelas equações 3 e 4, mostrado na seção 3.3.7, foram obtidos os dados da área superficial específica BET, do volume de poros e do diâmetro de poros mostrados na Tabela 1. As propriedades texturais de um catalisador são aspectos importantes de serem estudados, pois afetam as condições de reatividade, da

mesma forma que, está bem estabelecido que a área superficial específica, o tamanho dos poros e a distribuição dos poros dependem das condições de preparação do material.⁷¹

O formato da isoterma é consequência do tipo de porosidade do sólido e a histerese, fenômeno que é consequência da diferença no mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido no interior dos poros, explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar. Esta teoria está usualmente associada com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas, trazendo consigo informações importantes sobre a geometria dos poros.³⁸

A IUPAC classifica as isotermas em 6 tipos, conforme representação na **Figura 22** e propõe 4 tipos básicos de histerese; a isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso mais raro entre os materiais mais comuns. Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção.⁷²

Ainda de acordo com a IUPAC, é possível classificar a histerese como do tipo H1, característico de materiais mesoporosos e representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, caracterizando-se como partículas esféricas de tamanho uniforme com modelo de poro cilíndrico aberto nas extremidades.⁷³ Materiais porosos adsorventes, que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida, possuem uma histerese tipo H2. O loop de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda; de maneira similar, o tipo H4 é típico de poros estreitos tipo fenda.

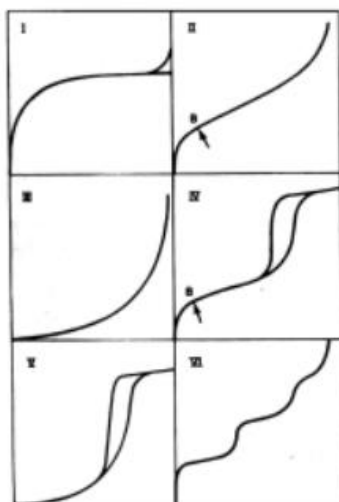


Figura 22. Isothermas do tipo I ao VI, conforme classificação IUPAC. ⁷²

Assim, algumas considerações foram feitas com base na análise das isothermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio (-196 °C) e curvas de distribuição de tamanho de poro das amostras NPM@SiO₂ e X%HPW/MNP@SiO₂, pelo método BJH.

- i) As nanopartículas magnéticas sem revestimento mostraram isothermas do tipo IV com histerese do tipo H1.
- ii) O revestimento das NPM com sílica e o suporte de HPW não modificam significativamente os perfis da isoterma, como pode ser visto na **Figura 23**, mas uma mudança gradual no formato de histerese para H2 pode ser observada.

Observa-se que esta mudança gradual está associada ao bloqueio de poros, às larguras de poros e distribuição de tamanho. Com base nessas isothermas, a classificação como tipo IV com histerese do tipo H2 pode ser confirmada para os materiais HPW suportados. Isothermas do tipo IV são frequentemente encontradas para catalisadores heterogêneos contendo mesoporosos, essa isoterma atinge a saturação com o aumento da pressão, correspondendo à condensação completa nos poros capilares. Esses materiais também mostraram partículas com tamanho bastante regular e grande distribuição de poros, conforme observado nas curvas de distribuição de tamanho de poros. Assim, os materiais HPW suportados apresentaram uma diminuição regular da área específica e dos volumes dos poros, principalmente pelo bloqueio dos poros, o que indica uma deposição da fase ativa nos mesoporos do suporte NPM@SiO₂.

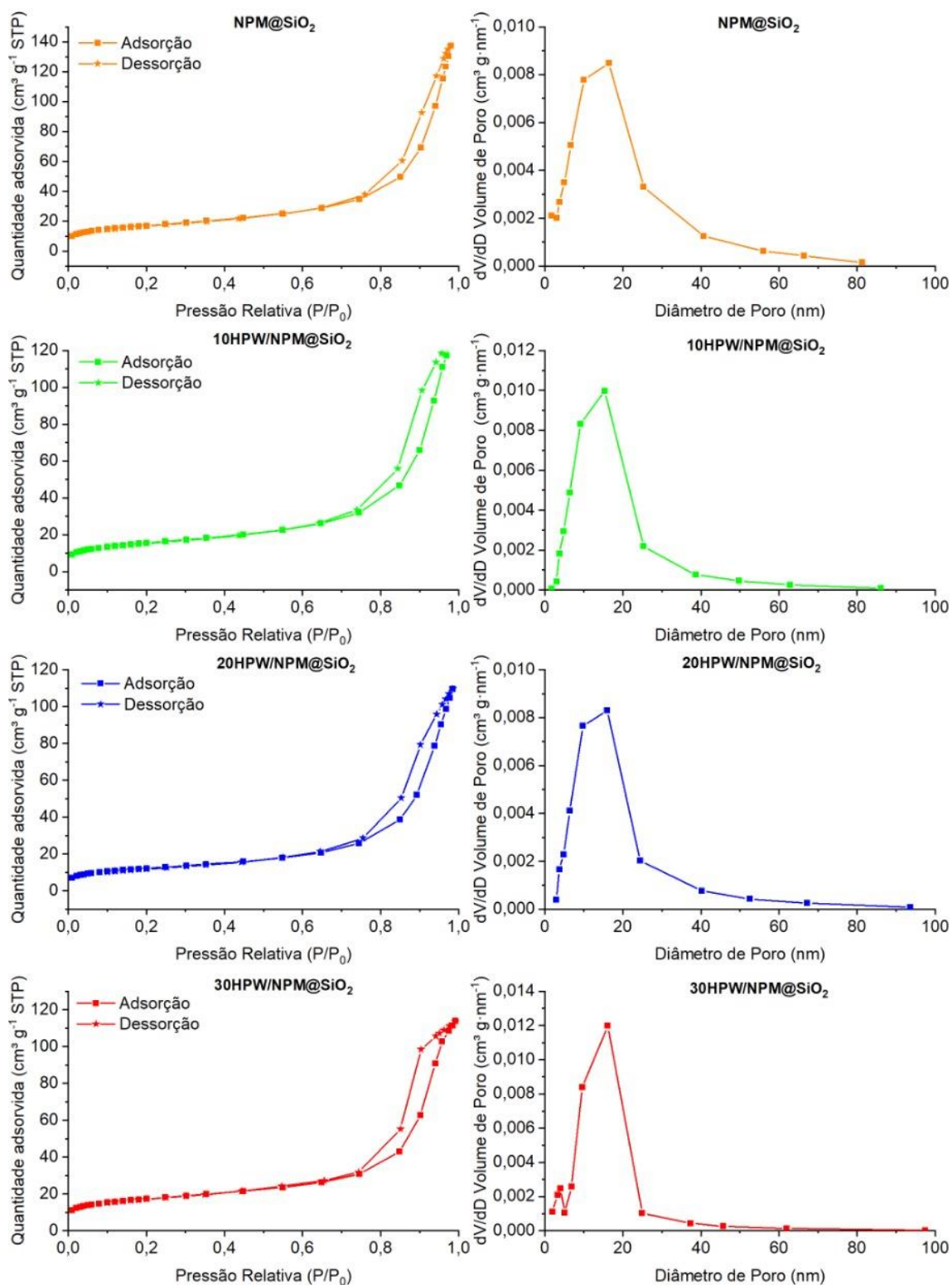


Figura 23. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (-196 °C) e curvas de distribuição de tamanho de poro (BJH) de NPM@SiO₂ e X%HPW/NPM@SiO₂.

A partir da **Figura 24** abaixo, podem ser visualizadas as imagens das amostras de NPM, NPM@SiO₂ e HPW submetidas à análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, em uma barra de escala de 10, 5 e 1 μm. Entre as amostras, uma amostra do melhor catalisador foi submetida à análise para avaliar mudanças em sua morfologia antes e após a reutilização, sendo respectivamente identificados como 30%HPW/NPM@SiO₂ e 30%R-HPW/NPM@SiO₂.

Os materiais NPM e NPM@SiO₂ apresentaram partículas aproximadamente esféricas com um número significativo de aglomerados, a formação dos aglomerados de NPM foi atribuída à atração dipolar anisotrópica presente em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro não modificado, embora as nanopartículas tenham sido revestidas por sílica, podem ocorrer através da conexão entre grupos hidroxila da superfície (Si-OH) acoplando os vários cristalitos.^{74,75}

Para o HPW, houve uma não regularidade na forma e tamanho de partícula; a superfície se apresenta bastante rugosa com alta agregação entre os cristais. Após a impregnação de 30% de HPW ao suporte, a superfície foi aparentemente ocupada pelo mesmo, levando a uma aparente menor agregação de suas partículas, exibindo a mesma morfologia do suporte, NPM@SiO₂. Na literatura, essa característica foi observada para outros materiais de HPW suportados, como HPW em zeólita HY⁵⁹ ou HPW em Fe₃O₄@SBA-15⁷⁶.

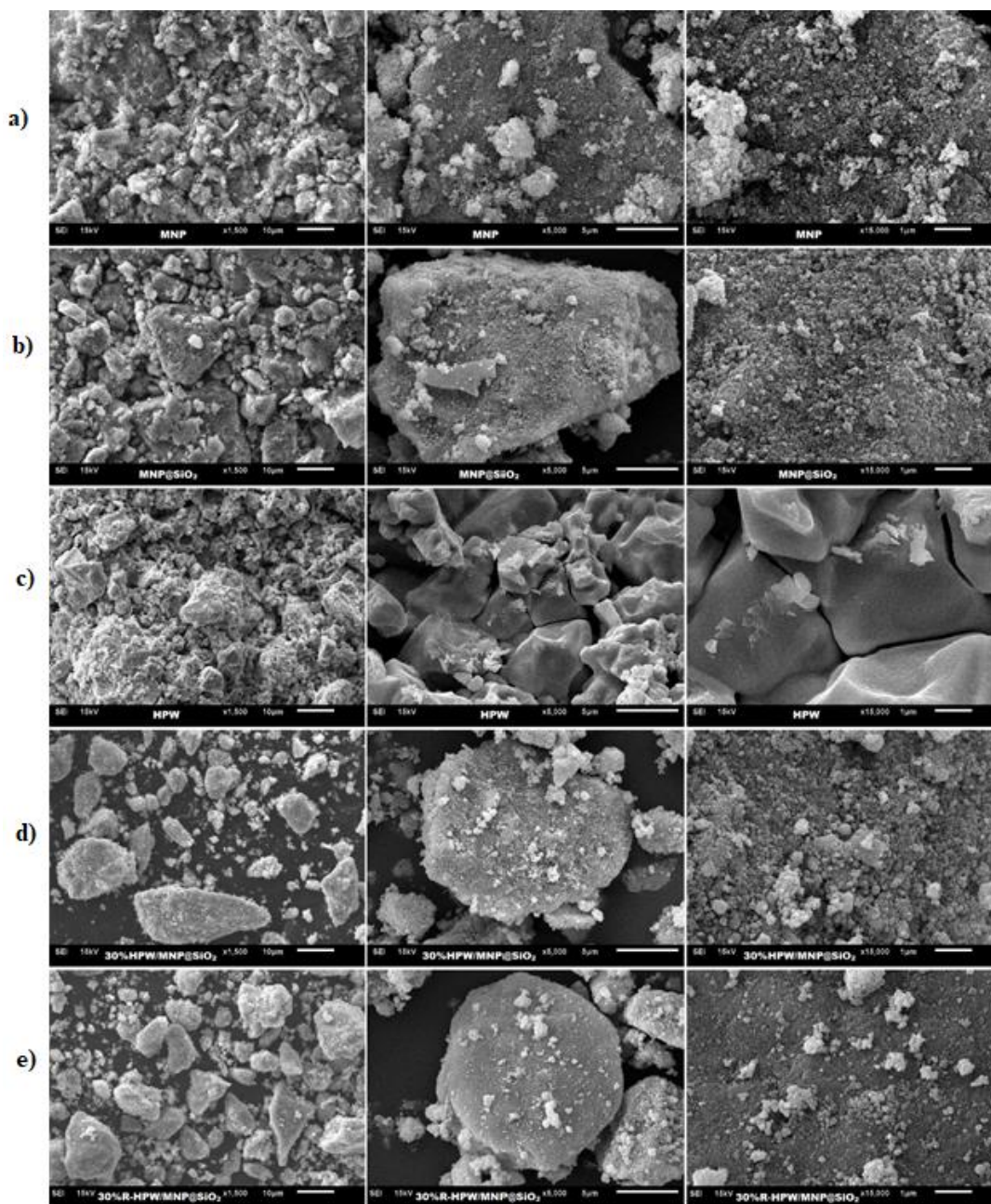


Figura 24. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras em escala de 10, 5 e 1µm para as amostras: a) NPM, b) o suporte NPM@SiO₂, c) HPW, d) o catalisador 30%HPW/NPM@SiO₂ antes da reação e e) o catalisador 30%-R-HPW/NPM@SiO₂ após 3 ciclos.

Nas **Figuras 25 e 26**, podem ser visualizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras 30%HPW/NPM@SiO₂ e 30%R-HPW/NPM@SiO₂. Após reação e recuperação desse catalisador, identificado como 30% R-HPW/ NPM@ SiO₂, observou-se a manutenção das partículas de HPW na superfície do NPM@SiO₂. As imagens do catalisador antes da reação e após 3 ciclos eram aproximadamente as mesmas. Para determinação do tamanho de partícula e histograma, utilizou-se o software ImageJ, obtendo-se um diâmetro médio de $14,39 \pm 0,3$ nm , tanto para a amostra antes quanto para aquela após a reação, sugerindo que não houve modificação na morfologia.

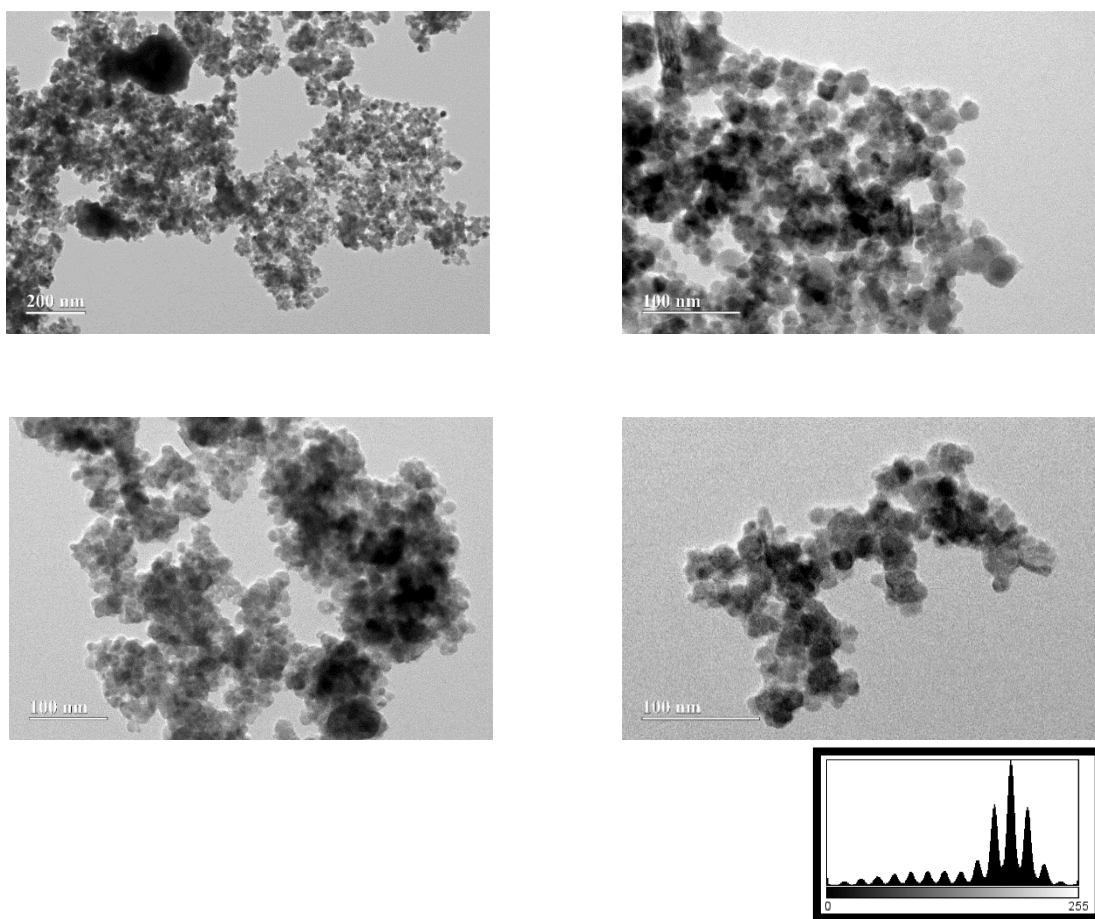


Figura 25. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra 30%HPW/NPM@SiO₂ antes da reação.

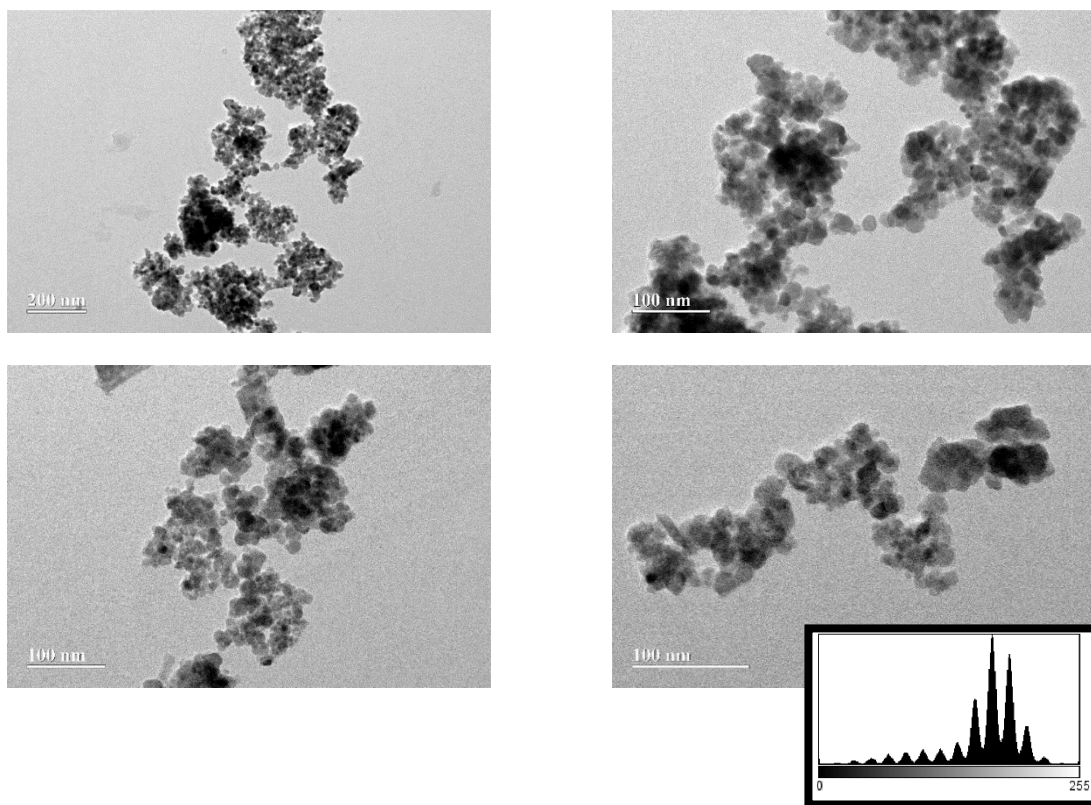


Figura 26. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra 30%HPW/NPM@SiO₂ após reação.

A composição elementar dos materiais preparados foi fornecida por análise de energia dispersiva de Raios X (EDX). Os espectros de EDX das mesmas amostras analisadas pelo MEV: NPM, NPM@SiO₂, HPW, 30%HPW/NPM@SiO₂ e 30%R-HPW/NPM@SiO₂ reutilizado, trazendo consigo com a presença de Fe, O, Si e W, de acordo com a amostra, vide exemplo de um espectro na **Figura 27** para o catalisador 30%HPW/NPM@SiO₂, os demais espectros encontram-se no Anexo I. Deve-se notar que a composição observada em diferentes pontos da imagem tem uma distribuição bem uniforme, principalmente para materiais com HPW suportado.

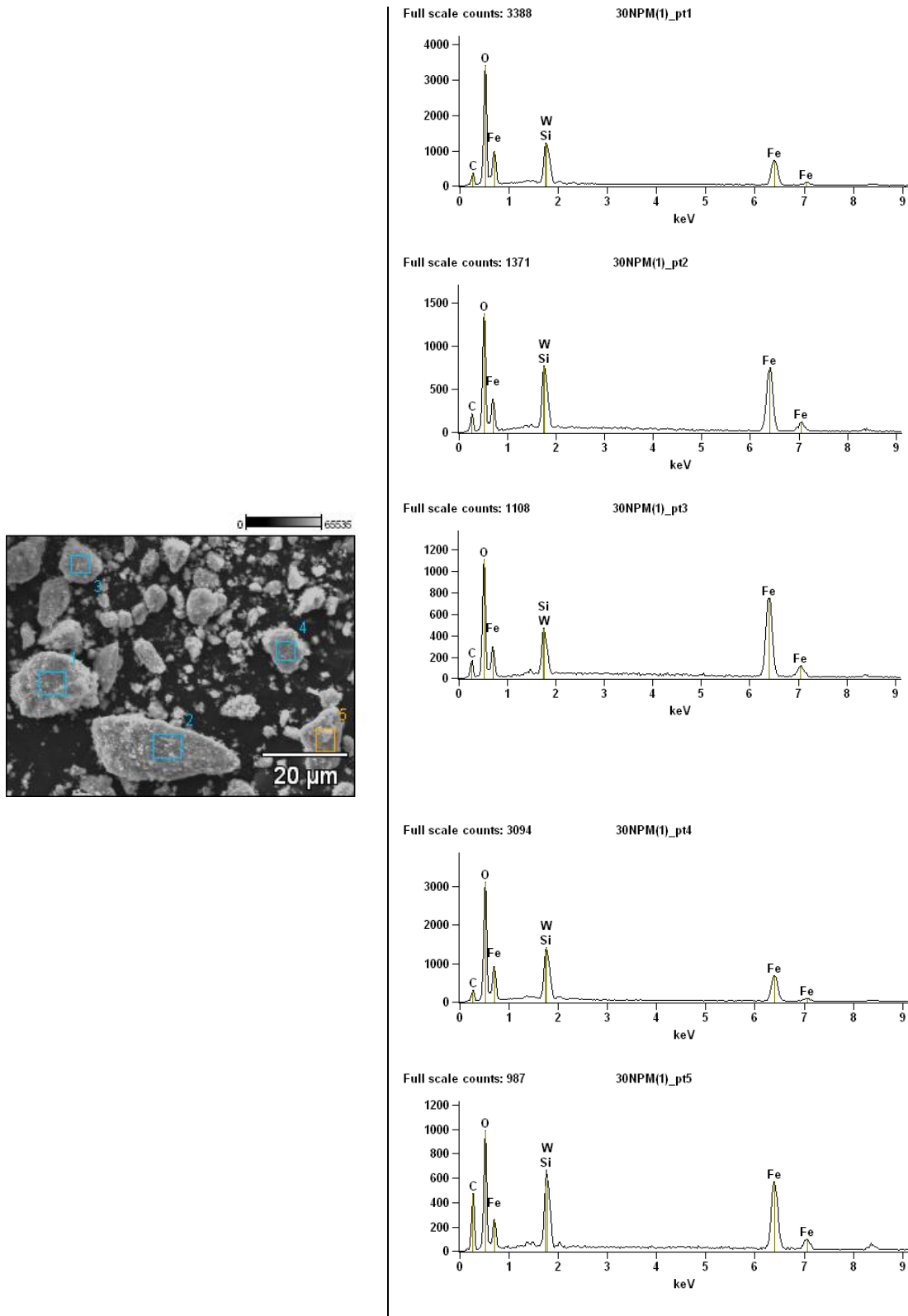


Figura 27. Análise por EDX para a amostra 30%HPW/NPM@SiO₂.

4.3. Análise da acidez e atividade do catalisador X%HPW/NPM@SiO₂

Foi realizada uma análise preliminar para determinar a natureza dos sítios ácidos utilizando piridina como molécula sonda, utilizando espectroscopia de FT-IR, baseado em estudo realizado por Parry ⁷⁷. A partir da **Figura 28** foi possível observar três bandas nos espectros referentes à piridina adsorvida em sítios ácidos:

- i) uma banda em 1442 cm⁻¹, referente à piridina coordenada a sítios de Lewis (característico na região entre 1450 – 1620 cm⁻¹);
- ii) uma segunda banda em 1542 cm⁻¹, podendo ser indexada como deformação N-H⁺ da presença de íons piridínio, demonstrando a presença de sítios de Brønsted (característico na região entre 1540 - 1640 cm⁻¹);
- iii) uma terceira banda em 1490 cm⁻¹, correspondendo a uma combinação desses dois tipos de sítios ácidos.

Os sítios de Lewis são atribuídos à presença de Ferro que não foram completamente revestido por sílica, enquanto os sítios de Brønsted se originam da presença de HPW na superfície. Uma nova distribuição de acidez nos catalisadores, com sítios mais ativos para atuar durante as reações ácidas como esterificação parecem ter surgido.

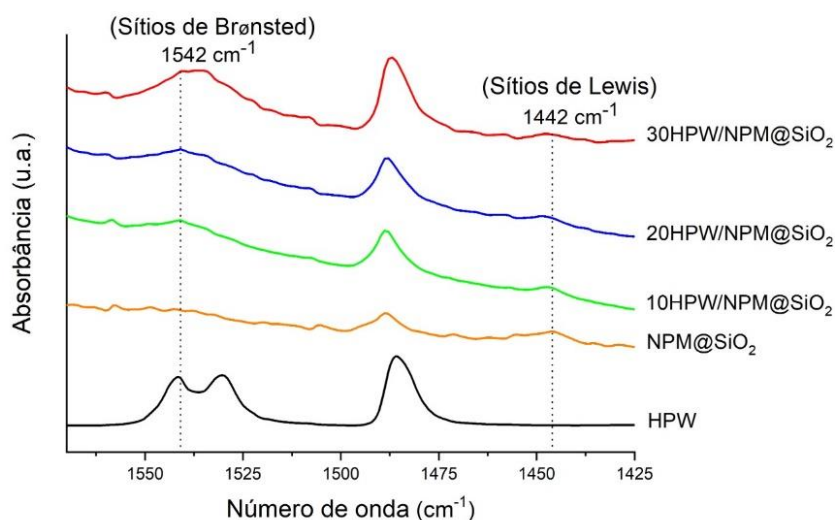


Figura 28. Espectros de FT-IR após adsorção com Piridina em HPW puro e HPW/NPM@SiO₂.

A quantificação dos sítios ácidos foi obtida por dessorção com programação de temperatura (TPD) de piridina usando detecção por TG/DTG. O número total de sítios ácidos é apresentado na **Tabela 2** e observa-se que a inserção do HPW levou a um aumento geral no número total de sítios ácidos conforme previsto pelo cálculo teórico baseado nos prótons, H^+ total, presente no HPW suportado, de acordo com o seu carregamento. A maioria dos sítios acessados, entre estes, são Brønsted, como sugerido pelos espectros FT-IR; ressalta-se também que grande parte dos prótons disponíveis no HPW puro foram neutralizados em sua impregnação no suporte, provavelmente em decorrência da forte interação com o NPM@SiO₂, uma vez que o HPW interage muito efetivamente com suportes aluminossilicatos ^{7,78}.

Tabela 2. Número total de sítios ácidos (n_{Py}), número teórico de prótons no carregamento real de HPW suportado (n_{HPW}), rendimento (R) para oleato de etila (erro = $\pm 2\%$) e número de rotação (TON) do catalisador, valores numéricos obtidos nas reações de esterificação de ácido oleico e etanol.

Amostra ^a	n_{Py} (mmol g ⁻¹)	n_{HPW} (mmol g ⁻¹)	R (%) ^b	TON ^c
HPW	0.90	1.04	90	36
NPM@SiO ₂	0.03	0	4	47
10%HPW/NPM@SiO ₂	0.05	0.104	54	382
20%HPW/NPM@SiO ₂	0.07	0.208	66	334
30%HPW/NPM@SiO ₂	0.14	0.312	98	248

^a Condições de reação: 10% em massa de catalisador; razão molar ácido oleico: etanol = 1: 6; temperatura = 100 °C; tempo de reação = 1 h

^b Rendimento apenas com os reagentes = 4%. A reação com HPW é homogênea

^c TON (número de rotação do catalisador) = mol de oleato de etila / mol de sítios ácidos (n_{Py})

Os catalisadores sintetizados foram testados na reação do ácido oleico com etanol, os quais apresentaram bons rendimentos nas condições experimentais, vide Tabela 2. Um aspecto importante a se considerar na construção de um catalisador heterogêneo, é a separação deste do meio reacional; utilizando o suporte magnético, NPM@SiO₂, foi

possível remover de forma ágil e com simplicidade, na mesma proporção em que formou-se um produto praticamente quantitativo (98% de oleato de etila) com 100% de seletividade para o catalisador 30% HPW/NPM@SiO₂ com apenas uma hora de reação. Os valores de rendimento calculado conforme metodologia em *sessão 3.3.11.*, utilizando ¹H RMN (Em anexo um exemplo de espectro de ¹H RMN obtido após reação) e TON calculados indicaram alta atividade aos catalisadores preparados. O rendimento aumentou de forma crescente e linear com o carregamento de HPW e nenhuma restrição de massa ou efeito de difusão pode ser observada, uma vez que foi testado em experimentos separados usando diferentes quantidades de catalisador.

A amostra contendo 10% de HPW suportado apresentou a melhor atividade, porém um baixo rendimento (54%), além da menor disponibilidade de número total de sítios ácidos (nPy) disponíveis para a reação. A amostra contendo 30% de HPW suportado apresentou um rendimento (98%) que superou o HPW puro (90%), testado como catalisador em fase homogênea e, portanto, muito mais difícil de recuperar e reutilizar. O catalisador sintetizado mais promissor, 30%HPW/NPM@SiO₂, foi reciclado e reutilizado nas mesmas condições de reação por até quatro ciclos, obtendo conversão média de cerca de 98% (98, 99, 97; e 99%). Deve-se ainda mencionar que a reciclagem também foi realizada em experimentos em triplicata.

Após cada processo de reciclagem, uma alíquota dos produtos da fase líquida (éster e solução aquosa) foi analisada por espectroscopia na região UV-Vis, conforme método experimental descrito na *seção 3.3.12.* A análise não detectou a presença de unidades Keggin estruturais em solução nas condições experimentais da reação, sugerindo que, na faixa de detecção de 3-6 ppm, um grande número de prótons que interagiram fortemente com os sítios do suporte de NPM@SiO₂ podem ter sido usados, o que provavelmente contribuiu para não detecção de lixiviação do HPW após as reações de esterificação.

É importante verificar se as fases ativa e de suporte foram mantidas após o uso deste catalisador. Um espectro FT-IR foi obtido após o quarto ciclo de uso do catalisador, como pode ser verificado na **Figura 29**. Observou-se uma banda em 1709 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação C=O na carbonila (típico na região de 1730 a 1700 cm⁻¹), relacionada ao ácido oleico provavelmente adsorvido no catalisador. Tendo este processo em vista, um tratamento térmico foi realizado no catalisador, i.e., um aquecimento em

temperatura de 200 °C por 4 h entre cada reutilização para manter a conversão em níveis elevados. No espectro em questão, pode-se observar que a banda em 1709 cm^{-1} desapareceu, confirmando a remoção de qualquer resíduo de ácido oleico das reações previamente realizadas na superfície do catalisador. Além disso, uma análise elementar (CHN) foi realizada no catalisador usado após quatro ciclos, e nenhum carbono foi detectado. Assim, é possível inferir que o processo de regeneração foi eficaz. Portanto, esse tratamento foi adotado para o catalisador reutilizado antes de cada reaproveitamento.

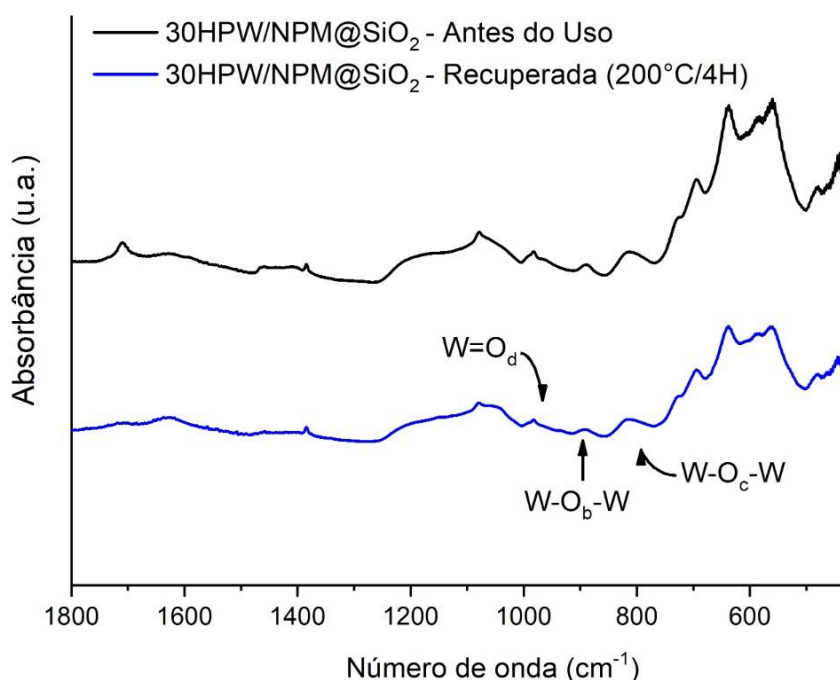


Figura 29. Espectros de FT-IR de 30%HPW/NPM@SiO₂ após reação (primeiro uso) e recuperado após o quarto ciclo usando tratamento térmico (200 °C por 4 h).

Uma comparação, vide Tabela 3, entre os resultados supracitados e os resultados de outros sistemas usando o HPW suportado em óxidos⁵⁰ ou sais de HPW⁷⁹ relatados na literatura mostra a aplicabilidade potencial do catalisador 30%HPW/NPM@SiO₂. As vantagens residem na alta conversão (98%), tempo de reação curto (1 h), facilidade de separação usando um magneto externo simples e sua reutilização após uma condição de tratamento térmico moderado (200 °C por 4 h).

Tabela 3. Desempenho de diferentes catalisadores sob aproximadamente as mesmas condições experimentais de reação de esterificação do ácido oleico com de etanol.

Catalisador / (% em massa) ^a	C (%)	RM ^b	t (min)	T (°C)	Referência
30%HPW/MNP@SiO ₂ / (10)	98	1:6	60	100	
20%HPW/ZrO ₂ / (10)	25	1:6	60	100	50
(NH ₄) ₂ Cs _{0.5} H _{0.5} PW / (10)	60	1:6	60	100	79
12.5%HPW/SBA-15 / (20)	40	1:8	60	60	80
H ₄ PNbW ₁₁ O ₄₀ /WO ₃ -Nb ₂ O ₅ / (20)	40	1:50	480	100	81
γ-Al ₂ O ₃ / (5)	10	1:5	120	86	82
H ⁺ SCER-CH-A / (20) ^c	93	1:9	480	82	1
Amberlyst-15 / (5)	98	1:2	300	80	83
SG-T-P / (14.5) ^d	77	1:9	600	112	84
H ₂ SO ₄ / (1)	99	1:3	60	110	85
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8/TiO ₂ / (6)	80	1:30	62	50	86
NbOPO ₄ .nH ₂ O / (10)	71	1:11	30	279	87
10%HPW/Al ₂ O ₃ -ZnO / (5)	89	1:2	210	80	88
PC200S-SO ₃ H / (10) ^e	71	1:20	600	90	89
2.6SZA900/ (10) ^f	71	1:5	360	70	90

a % em massa relativa do catalisador em relação ao reagente limitante

b Razão molar (RM) de ácido oleico: etanol

c Resina de troca catiônica sulfonada comercial (@Shandong Dongda Chemical Industry) na forma protônica

d Sílica funcionalizada com ácido organofosfônico

e Carbono poroso sulfonado

f Estrôncio e nitrato de zinco suportado em óxido de alumina

No que se refere à proposição de um mecanismo de reação para o catalisador construído, é possível encontrar na literatura algumas propostas envolvendo analogias com os estudos homogêneos. Da Silva e Liberto ⁹¹, Kuihua e colaboradores ⁷⁴ e Ma e colaboradores ⁷⁵ relatam que na presença de sítios ácidos de Brønsted, o grupo carbonila do ácido graxo será protonado e então ocorrerá um ataque pelo grupo hidroxila do álcool, seguido pela eliminação da água e formação do éster. Porém, se for considerado um sistema suportado, a maior diferença será que as moléculas do reagente permanecerão adsorvidas ao catalisador heterogêneo, de acordo com um mecanismo de sítio único (Eley-Riedel), um exemplo desse comportamento foi relatado por Tavlarides ⁷⁶ para os estudos de cinética da esterificação do ácido oleico com metanol na presença de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nakagaki e colaboradores ⁹² realizaram a esterificação do ácido palmítico com metanol, catalisada por nanopartículas magnéticas revestidas de sílica. Devido à coordenação incompleta dos íons de ferro na superfície, mesmo com o revestimento de sílica, sítios de ácido de Lewis estavam presentes nesse catalisador, concordando com a tese em questão. Esses sítios podem promover o fortalecimento catalítico dos sítios ácido de Brønsted em um processo denominado mecanismo cooperativo, o qual se caracteriza por haver primeiro uma polarização da ligação OH do álcool induzida pela presença de sítios ácidos de Lewis, seguida pela abstração de seu próton. Na próxima etapa, os sítios de Brønsted são combinados com o oxigênio carbonílico do ácido, tornando o carbono carbonílico suscetível ao ataque dos pares de elétrons dos intermediários em uma reação nucleofílica. Os intermediários levam à formação de água e, após a dessorção do éster, os sítios ácidos são regenerados, completando assim o ciclo catalítico.

5. CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas neste trabalho juntamente com dados encontrados na literatura mostraram que as Nanopartículas magnéticas (NPM) se apresentaram com características estruturais e magnéticas predominantes da magnetita, podendo ser indexada como tal. O processo sintético foi reproduzível, inclusive quando sintetizado em quantidades de pelo menos três vezes em relação a síntese original, mantendo as características originais. Dados de Análise termogravimétrica (TG/DTG) mostraram que até 600 °C o material ainda se mantém estável, havendo apenas perda de água e reações de desidroxilação.

Em função da oxidação do material a maghemita e hematita, existe a real necessidade de revestimento antes da exposição ao meio reacional. Foi possível detectar por Difração de Raios X (DRX) que a estrutura ainda se manteve cristalina com uma leve diminuição das intensidades dos picos, podendo inferir que a estrutura não foi alterada durante o revestimento da mesma por sílica com o emprego de TEOS em meio básico e alcóolico, podendo ser revestida de maneira controlada por um método simples e acessível.

As imagens de microscopias demonstraram que o material tem um formato esférico para as NPM mesmo após serem revestidas com sílica, sendo o formato dependente da utilização dos precursores de Fe(III) e Fe(II) aliados à utilização de hidróxido de amônio concentrado como base durante a síntese do material, o que está de acordo com a literatura.

Os espectros de FT-IR para as NPM@SiO₂ apresentaram bandas em 650 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação Fe-O na estrutura da ferrita; bandas na faixa entre 1000 e 1200 cm⁻¹, as quais se intensificaram com o aumento do teor de sílica conforme o revestimento, referentes às vibrações das ligações Si-O. Foi possível ainda perceber um deslocamento desta banda referente à ligação Si-O para menor número de onda indicando que o aumento da massa reduzida dos átomos, ou seja, o acoplamento da sílica à superfície da magnetita fez com que a força da ligação diminuísse. Sendo assim, a presença dos grupos silanóis na superfície da NPM tem um duplo efeito, tanto de revestimento quanto de funcionalização, servindo como alicerce para posterior inserção de sistemas catalíticos ativos.

As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas aplicando-se um campo magnético H nas temperaturas de 5 K e a 300 K. As curvas de magnetização (M) versus campo aplicado (H) das nanopartículas mostraram que todas as amostras atingiram a saturação magnética. Os valores de M_s foram 82,27 emu/g e 78,51 emu/g a 5 K para a amostra sem revestimento e para a amostra NPM@SiO₂ (revestida com 2,2% de sílica conforme dados obtidos a partir da técnica de fluorescência de raios X), respectivamente, evidenciando a existência de uma pequena queda de M_s quando o material é revestido, não afetando o objetivo de preparar um suporte que seja facilmente isolado do meio reacional, através de um emprego magnético. Ainda se observou comportamento ferrimagnético para as amostras quando submetidas a um campo magnético variando de -5000 a 5000 Oe a 5 K e comportamento superparamagnético para as mesmas amostras submetidas ao mesmo campo, porém a 300 K, demonstrando que a energia térmica superou a energia de barreira KV, possibilitando que o sentido do momento magnético oscile continuamente de um estado de equilíbrio para outro.

Os espectros FT-IR para o catalisador X% HPW/NPM@SiO₂ (X = 10, 20 e 30% em massa) mostraram a interação do núcleo de ferro com a sílica, bem como as bandas de impressão digital descrevendo as ligações HPW no suporte.

Os dados obtidos de área superficial específica pelo método BET, bem como o formato da isoterma, classificaram o material com que possui mesoporos com isoterma do tipo IV e histerese do tipo H1, caracterizando-se como partículas esféricas de tamanho uniforme com modelo de poro cilíndrico aberto nas extremidades, porém uma mudança gradual no formato da histerese para do tipo H2 foi observada a partir da inserção da fase ativa.

Pelas análises de acidez obtidas por adsorção/dessorção de piridina foi possível inferir a presença de sítios ativos de Lewis decorrentes de íons de Fe coordenativamente insaturados na superfície do suporte NPM@SiO₂ e sítios de Brønsted decorrentes da inserção do HPW.

Todos os catalisadores preparados foram ativos na esterificação de ácido oleico em oleato de etila e testados por até 4 reusos. Entre os ciclos, o catalisador 30%HPW/NPM@SiO₂ foi tratado a 200 °C por quatro horas, o que foi muito eficaz na recuperação da atividade original. A análise CHN elementar do catalisador não detectou nenhum resíduo de carbono após o quarto uso. Além disso, as imagens de Microscopia

eletrônica de varredura do catalisador em seu primeiro uso e após 3 ciclos de reação foram praticamente as mesmas, o que sugeriu lixiviação inexistente na detecção de fase ativa (HPW) nas condições experimentais durante e após esses ciclos.

Sendo assim, o catalisador 30%HPW/NPM@SiO₂ se mostrou um material de grande vantagem principalmente pelo fato de que ele foi facilmente separado dos produtos da reação usando um simples magneto externo. Foi ainda capaz de manter sua atividade por até quatro ciclos reacionais, com uma conversão média idêntica ao catalisador em sua primeira utilização (ou seja, 98%), usando 10% do catalisador, com uma razão molar de 1:6 de ácido oleico para etanol e sob um tempo de reação de uma hora.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar novas Análises Termogravimétricas (TG/DTG/DTA) utilizando atmosfera inerte como pré-tratamento e faixa de temperatura até 900 °C e estudar de forma quantitativa as curvas obtidas, avaliando, portanto, se seria possível correlacionar a massa de hidroxilas perdidas com o estudo empregado de acidez/basicidade.
- Realizar a deconvolução do espectro Raman a fim de verificar a porcentagem de maghemita e hematita presente no material, correlacionando com os valores de saturação magnética, Ms. ^{65,93}
- Desenvolver um estudo utilizando sais dos heteropoliácidos, obtidos a partir da troca – parcial ou total – dos prótons do HPW por outro contra-cátion. Os sais de HPW contendo Cs⁺, Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, por exemplo, estão muito bem fundamentados na literatura e obedecem aos princípios da Química Verde. Apresentam-se insolúveis em água e solventes orgânicos, possuem maior estabilidade térmica, têm estrutura de micro e mesoporos e podem ser preparados com superfície específica maior que 100 m².g⁻¹ demonstrando maior atividade catalítica em certas reações que o HPW. ^{94,95}
 - Estudar a lixiviação do ferro utilizando método analítico sensível e exato, uma vez que as faixas de concentração de metais no biodiesel são relativamente baixas. É indesejável que o biodiesel contenha metais presentes na sua composição, pois este pode provocar vários problemas como: promover a oxidação e decomposição do biodiesel, desviando, portanto, a sua qualidade, provocar corrosão em bicos e partes mecânica dos veículos automotores, envenenamento dos catalisadores automotivos, além da emissão de compostos metálicos para a atmosfera. ^{96,97}
 - Estudar a reutilização e destinação do catalisador após desativação catalítica com base nos princípios da Química Verde.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Jiang, Y.; Lu, J.; Sun, K.; Ma, L.; Ding, J. Esterification of Oleic Acid with Ethanol Catalyzed by Sulfonated Cation Exchange Resin: Experimental and Kinetic Studies. *Energy Convers. Manag.* **2013**, *76*, 980–985. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.011>.
- (2) He, Z.; Wang, H.; Yu, H.; Zhang, L.; Song, C.; Huang, K. Encapsulation of Heteropolyacids within Hollow Microporous Polymer Nanospheres for Sustainable Esterification Reaction. *React. Funct. Polym.* **2021**, *169* (August), 105063. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105063>.
- (3) Wang, H.; Li, D. M.; Wu, Y.; Ding, Y. Preparation of Tungstophosphoric Acid Intercalated MgAl Layered Double Hydroxides with a Tunable Interlayer Spacing and Their Catalytic Esterification Performance in the Deacidification of Crude Oil. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* **2020**, *48* (1), 44–51. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(20\)30002-5](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(20)30002-5).
- (4) Xie, W.; Gao, C.; Li, J. Sustainable Biodiesel Production from Low-Quantity Oils Utilizing H6PV3MoW8O40 Supported on Magnetic Fe₃O₄/ZIF-8 Composites. *Renew. Energy* **2021**, *168*, 927–937. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.129>.
- (5) Zhang, P.; Liu, P.; Fan, M.; Jiang, P.; Haryono, A. High-Performance Magnetite Nanoparticles Catalyst for Biodiesel Production: Immobilization of 12-Tungstophosphoric Acid on SBA-15 Works Effectively. *Renew. Energy* **2021**, *175*, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.033>.
- (6) Rafiee, E.; Khodayari, M. Synthesis and Characterization of a Green Composite of H3PW12O40 and Starch-Coated Magnetite Nano Particles as a Magnetically-Recoverable Nano Catalyst in Friedel-Crafts Alkylation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *398*, 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.005>.
- (7) De Mattos, F. C. G.; De Carvalho, E. N. C. B.; De Freitas, E. F.; Paiva, M. F.; Ghesti, G. F.; De Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Acidity and Characterization of 12-Tungstophosphoric Acid Supported on Silica-Alumina. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28* (2), 336–347. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160183>.
- (8) Kozhevnikov, I. V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171–198.
- (9) Zhao, Q.; Liang, H.; Huang, S.; Han, X.; Wang, H.; Wang, J.; Wang, Y.; Ma, X. Tunable Fe₃O₄ Nanoparticles Assembled Porous Microspheres as Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis to Lower Olefins. *Catal. Today* **2021**, *368* (January 2020), 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.017>.
- (10) Vangijzegem, T.; Stanicki, D.; Laurent, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Drug Delivery: Applications and Characteristics. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2019**, *16* (1), 69–78. <https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1554647>.

- (11) Shen, L.; Li, B.; Qiao, Y. Fe₃O₄ Nanoparticles in Targeted Drug/Gene Delivery Systems. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (2), 1–29. <https://doi.org/10.3390/ma11020324>.
- (12) Ma, M.; Yan, F.; Yao, M.; Wei, Z.; Zhou, D.; Yao, H.; Zheng, H.; Chen, H.; Shi, J. Template-Free Synthesis of Hollow/Porous Organosilica-Fe₃O₄ Hybrid Nanocapsules toward Magnetic Resonance Imaging-Guided High-Intensity Focused Ultrasound Therapy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (44), 29986–29996. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10370>.
- (13) Zhang, Q.; Yang, X.; Guan, J. Applications of Magnetic Nanomaterials in Heterogeneous Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (8), 4681–4697. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00976>.
- (14) Rafiee, E.; Eavani, S. Controlled Immobilization of Keggin-Type Heteropoly Acids on the Surface of Silica Encapsulated γ -Fe₂O₃ Nanoparticles and Investigation of Catalytic Activity in the Oxidative Esterification of Arylaldehydes with Methanol. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *373*, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.024>.
- (15) Liu, S.; Yu, B.; Wang, S.; Shen, Y.; Cong, H. Preparation, Surface Functionalization and Application of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *281*, 102165. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>.
- (16) Chishti, A. N.; Ni, L.; Guo, F.; Lin, X.; Liu, Y.; Wu, H.; Chen, M.; Diao, G. W. Magnetite-Silica Core-Shell Nanocomposites Decorated with Silver Nanoparticles for Enhanced Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol and Degradation of Methylene Blue Dye in the Water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (2), 104948. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104948>.
- (17) Wang, S.; Tang, J.; Zhao, H.; Wan, J.; Chen, K. Synthesis of Magnetite-Silica Core-Shell Nanoparticles via Direct Silicon Oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *432*, 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.062>.
- (18) Cendrowski, K.; Sikora, P.; Zielinska, B.; Horszczaruk, E.; Mijowska, E. Chemical and Thermal Stability of Core-Shelled Magnetite Nanoparticles and Solid Silica. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *407*, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.118>.
- (19) Emilly, L.; Chagas, D. A. S. NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM NÚCLEOS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO REVESTIDOS POR SÍLICA, Universidade Federal de Lavras, 2017.
- (20) Oliveira, L. C. A. ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALÍTICOS: UMA REVISÃO. 2013, pp 123–130.
- (21) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed.; Inc., J. W. & S., Ed.; New Jersey, 2009.
- (22) Ma, Y.; Chen, T.; Iqbal, M. Z.; Yang, F.; Hampp, N.; Wu, A.; Luo, L. Applications of Magnetic Materials Separation in Biological Nanomedicine. *Electrophoresis* **2019**, *40* (16), 2011–2028. <https://doi.org/10.1002/elps.201800401>.

- (23) Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; Thomson: São Paulo, 2006.
- (24) Ferreira, R. V. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas Com Núcleo Magnético de Magnetita, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- (25) Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*, 6^a ed.; S.A., L.-L. T. e C. E., Ed.; Rio de Janeiro, 2002.
- (26) Rebodos, R. L.; Vikesland, P. J. Effects of Oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite. *Langmuir* **2010**, *26* (22), 16745–16753. <https://doi.org/10.1021/la102461z>.
- (27) Santana, G. P.; Ramos, A. M.; Fabris, J. D. Uma Estratégia Adaptada Para Síntese de Magnetita. *Quim. Nova* **2008**, *31* (2), 430–432. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000200043>.
- (28) Du, G. H.; Liu, Z. L.; Xia, X.; Chu, Q.; Zhang, S. M. Characterization and Application of Fe₃O₄/SiO₂ Nanocomposites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *39* (3), 285–291. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-7780-5>.
- (29) Dayana, I.; Sembiring, T.; Tetuko, A. P.; Sembiring, K.; Maulida, N.; Cahyarani, Z.; Setiadi, E. A.; Asri, N. S.; Ginting, M.; Sebayang, P. The Effect of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) Additions as Silica Precursors on the Magnetite Nanoparticles (Fe₃O₄) Properties for the Application of Ferro-Lubricant. *J. Mol. Liq.* **2019**, *294*, 111557. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111557>.
- (30) Deng, Y.; Qi, D.; Deng, C.; Zhang, X.; Zhao, D. Superparamagnetic High-Magnetization Microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO₂ Shell for Removal of Microcystins. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (1), 28–29. <https://doi.org/10.1021/ja0777584>.
- (31) Farimani, M. H. R.; Shahtahmasebi, N.; Rezaee Roknabadi, M.; Ghows, N.; Kazemi, A. Study of Structural and Magnetic Properties of Superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ Core-Shell Nanocomposites Synthesized with Hydrophilic Citrate-Modified Fe₃O₄ Seeds via a Sol-Gel Approach. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2013**, *53*, 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.032>.
- (32) Lu, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol-Gel Approach. *Nano Lett.* **2002**, *2* (3), 183–186. <https://doi.org/10.1021/nl015681q>.
- (33) ALMEIDA, G. D. N. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BATIO₃ OBTIDO PELOS MÉTODOS SOL-GEL E SOL-PRECIPITAÇÃO, 2020.
- (34) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- (35) Moreno, E. L.; Rajagopal, K. Desafios Da Acidez Na Catálise Em Estado Sólido.

Quim. Nova **2009**, 32 (2), 538–542.

- (36) Borges, L. D. Tese_Doutorado_Luciana.Pdf. 2014, p 223.
- (37) Alves, M. R. Preparação , Caracterização E Aplicação De Derivados Do Ácido 12-Tungstosfórico Preparação , Caracterização E Aplicação De Derivados Do Ácido 12-Tungstosfórico Suportado Em Sba-15. **2016**.
- (38) Gomes, W. A. Aplicações Dos Heteropoliácidos Do Tipo Keggin à Acilação Friedel-Crafts e à Síntese de Chalconas, UFBA, 2008.
- (39) LOPES, N. P. G. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE CATALISADORES SAIS HETEROPOLIÁCIDOS DE CÉSIO EM REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DE MONOTERPENOS, Universidade Federal de Viçosa, 2019, Vol. 1.
- (40) Freitas, E. F. de. REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E DE BIGINELLI VIA CATÁLISE POR POLIOXOMETALATOS IMPREGNADOS EM ZEÓLITA Y, Universidade de Brasília, 2017.
- (41) Misono, M. Unique Acid Catalysis of Heteropoly Compounds (Heteropolyoxometalates) in the Solid State. *Chem. Commun.* **2001**, 1 (13), 1141–1153. <https://doi.org/10.1039/b102573m>.
- (42) Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- (43) Corma, A.; Martínez, A.; Martínez, C. Acidic Cs⁺, NH₄⁺, and K⁺ Salts of 12-Tungstophosphoric Acid as Solid Catalysts for Isobutane/2-Butene Alkylation. *J. Catal.* **1996**, 164 (2), 422–432. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0398>.
- (44) Bhatt, N.; Patel, A.; Selvam, P.; Sidhpuria, K. Fresh and Calcined Supported 12-Tungstosilicicacid: Synthesis, Characterization and Application to Some Acid Catalyzed Reactions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 275 (1–2), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.019>.
- (45) Russell S. Drago,* Jose´ A. Dias, and T. O. M.; Contribution. An Acidity Scale for Bronsted Acids Including H3PW12O40. **1997**, 119 (8), 7702–7710.
- (46) Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. A Calorimetric Study of the Acidity of Bulk and Silica-Supported Heteropoly Acid H3PW12O40. *J. Catal.* **2004**, 224 (1), 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.001>.
- (47) Hou, Y.; Ma, J.; Wang, T.; Fu, Q. Phosphotungstic Acid Supported on Magnetic Core-Shell Nanoparticles with High Photocatalytic Activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 39, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.015>.
- (48) Costa, T. S.; Ornelas, D. L.; Guimarães, P. I. C.; Merçon, F. Confirmando a Esterificação de Fischer Por Meio Dos Aromas. *Química Nov. na Esc.* **2004**, 19, 36–38.

- (49) Paiva, M. F. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DE ZEÓLITA FAUJASITA MODIFICADA POR HETEROPOLIÁCIDOS, Universidade de Brasília, 2021.
- (50) Oliveira, C. F.; Dezaneti, L. M.; Garcia, F. A. C.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Alvim, K. S. P. Esterification of Oleic Acid with Ethanol by 12-Tungstophosphoric Acid Supported on Zirconia. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *372* (2), 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.027>.
- (51) Caroline Duarte Prates. UTILIZAÇÃO DE UM REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO NO DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR HETEROGÊNEO ÁCIDO PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL, Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.
- (52) Prasertpong, P.; Shimpalee, S.; Tippayawong, N. Kinetic Model for Esterification of Oleic Acid Catalyzed by a Green Catalyst in Ethanol. *Energy Reports* **2020**, *6*, 66–70. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.10.039>.
- (53) Rovere, B. O.; Rodrigues, J. H.; Teleken, J. G. Redução Do Índice de Acidez Através Da Neutralização e Esterificação Para Produção de Biodiesel. *Brazilian J. Dev.* **2020**, *6* (5), 24678–24686. <https://doi.org/10.34117/bjdv6n5-064>.
- (54) de Mendonça, E. S. D. T.; de Faria, A. C. B.; Dias, S. C. L.; Aragón, F. F. H.; Mantilla, J. C.; Coaquira, J. A. H.; Dias, J. A. Effects of Silica Coating on the Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles. *Surfaces and Interfaces* **2019**, *14* (November 2018), 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.005>.
- (55) S. J. Gregg; K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Press, A., Ed.; London, 1982.
- (56) Amgarten, D. R. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2006.
- (57) Di Pietro, M. E.; Mannu, A.; Mele, A. NMR Determination of Free Fatty Acids in Vegetable Oils. *Processes* **2020**, *8* (4). <https://doi.org/10.3390/PR8040410>.
- (58) Claudinei Fabiano de Oliveira. PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CexZr1-XO2 (0,0 ≤ x ≤ 1,0) EM COMBUSTÃO DE FULIGEM DE DIESEL E COMO SUPORTE PARA H3PW12O40, Universidade de Brasília, 2011, Vol. 2.
- (59) Freitas, E. F.; Paiva, M. F.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Generation and Characterization of Catalytically Active Sites of Heteropolyacids on Zeolite Y for Liquid-Phase Esterification. *Catal. Today* **2017**, *289*, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.010>.
- (60) Freitas, E. F.; Araújo, Á. A. L.; Paiva, M. F.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Comparative Acidity of BEA and Y Zeolite Composites with 12-Tungstophosphoric and 12-Tungstosilicic Acids. *Mol. Catal.* **2018**, *458* (August 2017), 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.005>.

- (61) Cornell, R. M. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.*; New York, 1996.
- (62) Drummond, A. L.; Feitoza, N. C.; Duarte, G. C.; Sales, M. J. A.; Silva, L. P.; Chaker, J. A.; Bakuzis, A. F.; Sousa, M. H. Reducing Size-Dispersion in One-Pot Aqueous Synthesis of Maghemite Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12* (10), 8061–8066. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6614>.
- (63) Liu, X.; Ma, Z.; Xing, J.; Liu, H. Preparation and Characterization of Amino-Silane Modified Superparamagnetic Silica Nanospheres. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *270* (1–2), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.07.006>.
- (64) Drummond, A. L. *Desenvolvimento de Sistemas Magnéticos Nanoestruturados Para Aplicações Biomédicas*, UnB, 2012.
- (65) Schwaminger, S. P.; Syhr, C.; Berensmeier, S. Controlled Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Magnetite or Maghemite? *Crystals* **2020**, *10* (3), 1–6. <https://doi.org/10.3390/cryst10030214>.
- (66) Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M. Aplicação e Modificação Química Da Sílica Gel Obtida de Areia. *Quim. Nova* **2005**, *28* (3), 544–547. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000300030>.
- (67) Holanda, L. M.; Ramos, I. R. O.; Lima, A. P.; Braga, J. P. M.; Souza, H. T. C. M. Comportamento Magnético de Materiais Por Meio Da Mecânica Estatística. *Rev. Bras. Ensino Física* **2020**, *42*. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2019-0196>.
- (68) Lai, S. Y.; Ng, K. H.; Cheng, C. K.; Nur, H.; Nurhadi, M.; Arumugam, M. Photocatalytic Remediation of Organic Waste over Keggin-Based Polyoxometalate Materials: A Review. *Chemosphere* **2021**, *263*, 128244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128244>.
- (69) Birch, W. D.; Pring, A.; Reller, A.; Schmalle, H. W. Bernalite, Fe(OH)₃, a New Mineral from Broken Hill, New South Wales: Description and Structure. *Am. Mineral.* **1993**, *78* (7–8), 827–834.
- (70) Tronc, E.; Chane, C.; Jolivet, J. P. Structural and Magnetic Characterization of Epsilon-Fe₂O₃. *J. Solid State Chem.* **1998**, *139* (139), 93–104.
- (71) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (72) Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais Métodos de Caracterização Da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Quim. Nova* **2001**, *24* (6), 808–818. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.
- (73) Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer Science

Business Media LLC, F., Ed.; 2003.

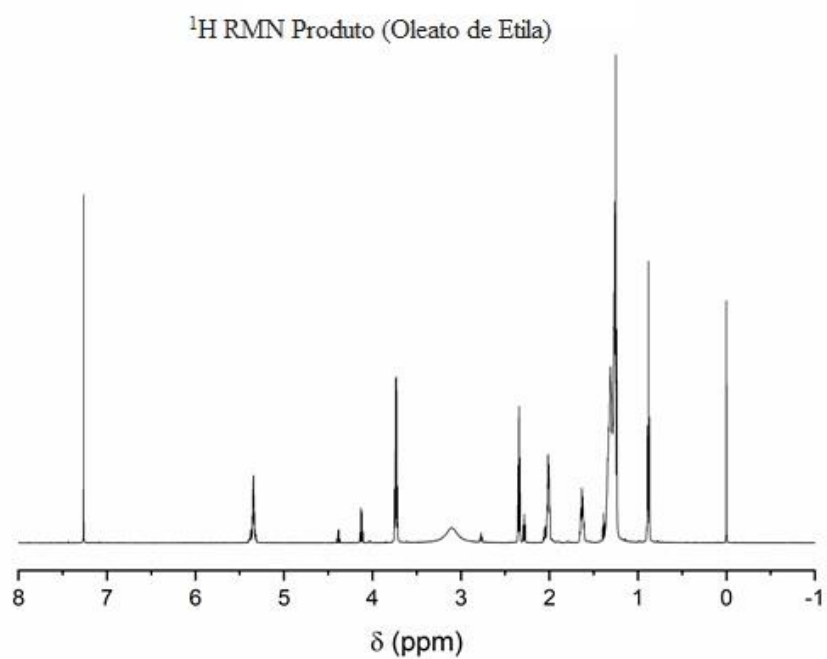
- (74) Tang, X.; Niu, S.; Zhao, S.; Zhang, X.; Li, X.; Yu, H.; Lu, C.; Han, K. Synthesis of Sulfonated Catalyst from Bituminous Coal to Catalyze Esterification for Biodiesel Production with Promoted Mechanism Analysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *77*, 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.008>.
- (75) Zhang, Q.; Zhang, Y.; Deng, T.; Wei, F.; Jin, J.; Ma, P. *Sustainable Production of Biodiesel over Heterogeneous Acid Catalysts*; Elsevier B.V., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00016-0>.
- (76) Zhang, J.; Liu, J.; Huang, X.; Choi, S.; Zhu, R.; Tang, S.; Bond, J. Q.; Tavlarides, L. L. Heterogeneous Catalytic Esterification of Oleic Acid under Sub/Supercritical Methanol over γ -Al₂O₃. *Fuel* **2020**, *268* (February), 117359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117359>.
- (77) Parry, E. P. An Infrared Study of Pyridi. *J. Catal.* **1963**, *2*, 371–379.
- (78) Freitas, E. F.; Araújo, Á. A. L.; Paiva, M. F.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Comparative Acidity of BEA and Y Zeolite Composites with 12-Tungstophosphoric and 12-Tungstosilicic Acids. *Mol. Catal.* **2018**, *458* (March), 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.005>.
- (79) Santos, J. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; de Macedo, J. L.; Garcia, F. A. C.; Almeida, L. S.; de Carvalho, E. N. C. B. Acidic Characterization and Activity of (NH₄)XCs_{2.5}-xH_{0.5}PW₁₂O₄₀ Catalysts in the Esterification Reaction of Oleic Acid with Ethanol. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *443–444*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.013>.
- (80) Castanheiro, J. E.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J. Tungstophosphoric Acid Immobilised in SBA-15 as an Efficient Heterogeneous Acid Catalyst for the Conversion of Terpenes and Free Fatty Acids. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *249*, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.047>.
- (81) Katada, N.; Hatanaka, T.; Ota, M.; Yamada, K.; Okumura, K.; Niwa, M. Biodiesel Production Using Heteropoly Acid-Derived Solid Acid Catalyst H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *363* (1–2), 164–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.012>.
- (82) Álvarez, M.; Ortiz, M. J.; Roperó, J. L.; Niño, M. E.; Rayon, R.; Tzompantzi, F.; Gomez, R. Evaluation of Sulfated Aluminas Synthesized via the Sol-Gel Method in the Esterification of Oleic Acid with Ethanol. *Chem. Eng. Commun.* **2009**, *196* (10), 1152–1162. <https://doi.org/10.1080/00986440902831722>.
- (83) Cannilla, C.; Bonura, G.; Costa, F.; Frusteri, F. Biofuels Production by Esterification of Oleic Acid with Ethanol Using a Membrane Assisted Reactor in Vapour Permeation Configuration. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *566* (May), 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.014>.
- (84) Yin, P.; Chen, L.; Wang, Z.; Qu, R.; Liu, X.; Ren, S. Production of Biodiesel by Esterification of Oleic Acid with Ethanol over Organophosphonic Acid-

- Functionalized Silica. *Bioresour. Technol.* **2012**, *110*, 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.115>.
- (85) Lucena, I. L.; Saboya, R. M. A.; Oliveira, J. F. G.; Rodrigues, M. L.; Torres, A. E. B.; Cavalcante, C. L.; Parente, E. J. S.; Silva, G. F.; Fernandes, F. A. N. Oleic Acid Esterification with Ethanol under Continuous Water Removal Conditions. *Fuel* **2011**, *90* (2), 902–904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.022>.
- (86) Moatamed Sabzevar, A.; Ghahramaninezhad, M.; Niknam Shahrak, M. Enhanced Biodiesel Production from Oleic Acid Using TiO₂-Decorated Magnetic ZIF-8 Nanocomposite Catalyst and Its Utilization for Used Frying Oil Conversion to Valuable Product. *Fuel* **2021**, *288* (February), 119586. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119586>.
- (87) Rade, L. L.; Lemos, C. O. T.; Barrozo, M. A. de S.; Ribas, R. M.; Monteiro, R. de S.; Hori, C. E. Optimization of Esterification Reaction over Niobium Phosphate in a Packed Bed Tubular Reactor. *Renew. Energy* **2019**, *131*, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.041>.
- (88) Gilvari, T.; Aghabarari, B.; Pazouki, M. Immobilizing Phosphotungstic Acid on Al₂O₃-ZnO Nano Mixed Oxides as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production by the Esterification of Free Fatty Acids Journal of Renewable. **2019**, *6* (3), 1–6.
- (89) Tamborini, L. H.; Casco, M. E.; Militello, M. P.; Silvestre-Albero, J.; Barbero, C. A.; Acevedo, D. F. Sulfonated Porous Carbon Catalysts for Biodiesel Production: Clear Effect of the Carbon Particle Size on the Catalyst Synthesis and Properties. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *149*, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.006>.
- (90) Al-Saadi, A.; Mathan, B.; He, Y. Esterification and Transesterification over SrO–ZnO/Al₂O₃ as a Novel Bifunctional Catalyst for Biodiesel Production. *Renew. Energy* **2020**, *158*, 388–399. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.171>.
- (91) Da Silva, M. J.; Liberto, N. A. ChemInform Abstract: Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *ChemInform* **2016**, *47* (36), 1263–1283. <https://doi.org/10.1002/chin.201636258>.
- (92) dos Santos-Durndell, V. C.; Peruzzolo, T. M.; Ucoski, G. M.; Ramos, L. P.; Nakagaki, S. Magnetically Recyclable Nanocatalysts Based on Magnetite: An Environmentally Friendly and Recyclable Catalyst for Esterification Reactions. *Biofuel Res. J.* **2018**, *5* (2), 806–812. <https://doi.org/10.18331/BRJ2018.5.2.4>.
- (93) Jubb, A. M.; Allen, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (10), 2804–2812. <https://doi.org/10.1021/am1004943>.
- (94) Dias, J. A.; Caliman, E.; Dias, S. C. L. Effects of Cesium Ion Exchange on Acidity of 12-Tungstophosphoric Acid. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *76* (1–3), 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.021>.

- (95) Santos, J. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; MacEdo, J. L.; Sousa, F. S. G.; Almeida, L. S. Mixed Salts of Cesium and Ammonium Derivatives of 12-Tungstophosphoric Acid: Synthesis and Structural Characterization. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *394* (1–2), 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.034>.
- (96) Wiseman, C. L. S.; Levesque, C.; Rasmussen, P. E. Characterizing the Sources, Concentrations and Resuspension Potential of Metals and Metalloids in the Thoracic Fraction of Urban Road Dust. *Sci. Total Environ.* **2021**, *786*, 147467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147467>.
- (97) Korn, M. das G. A.; Santos, D. S. S. dos; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. de C.; Ferreira, S. L. C. Atomic Spectrometric Methods for the Determination of Metals and Metalloids in Automotive Fuels - A Review. *Talanta* **2007**, *73* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.036>.

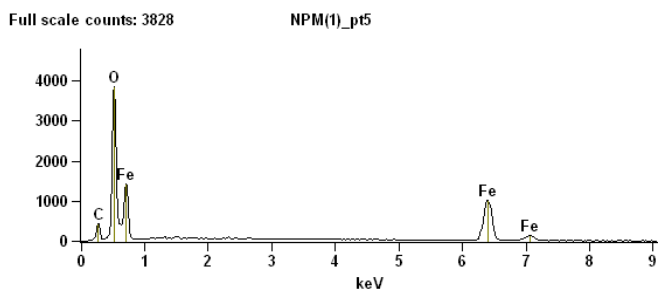
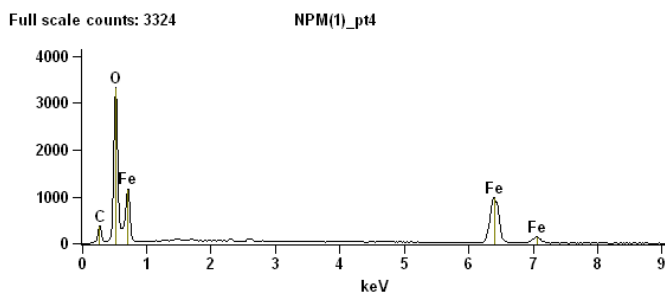
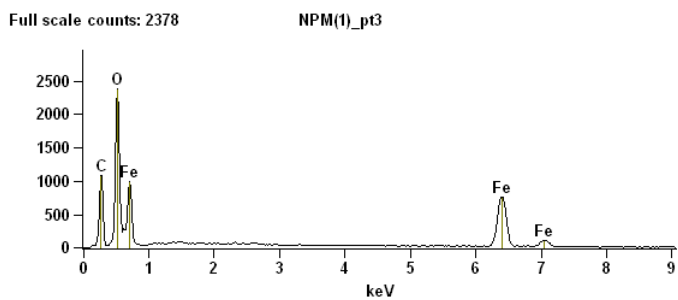
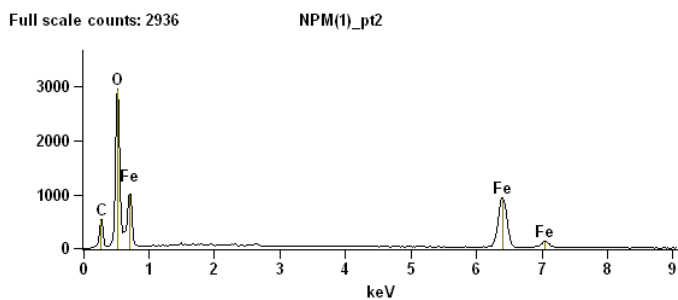
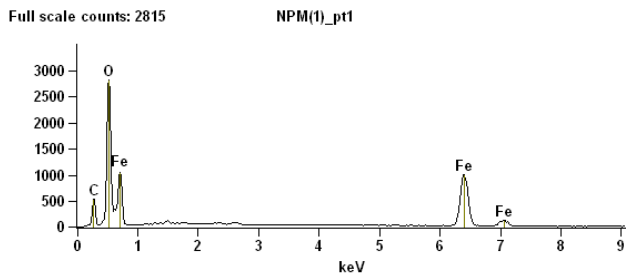
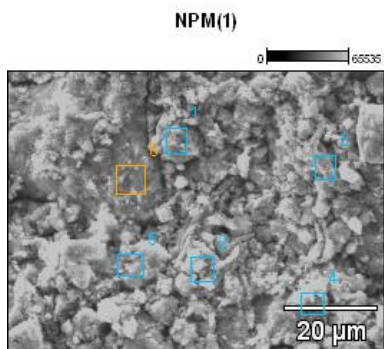
8. ANEXOS

Anexo I – Exemplo de Espectro de ^1H RMN após reação

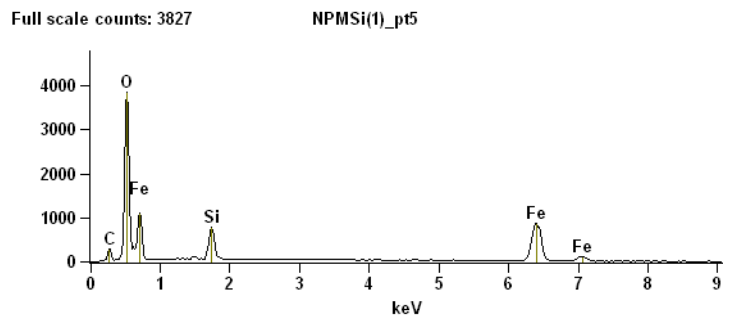
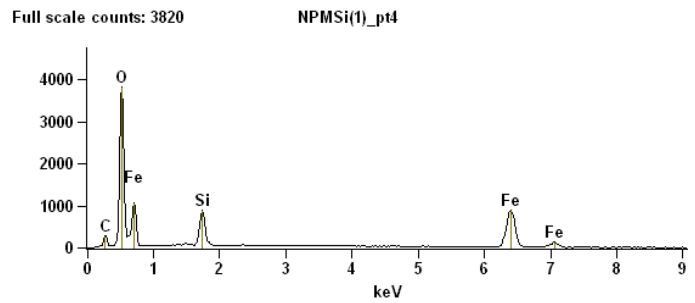
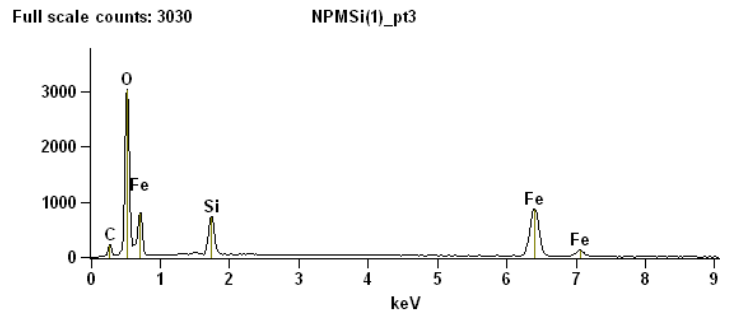
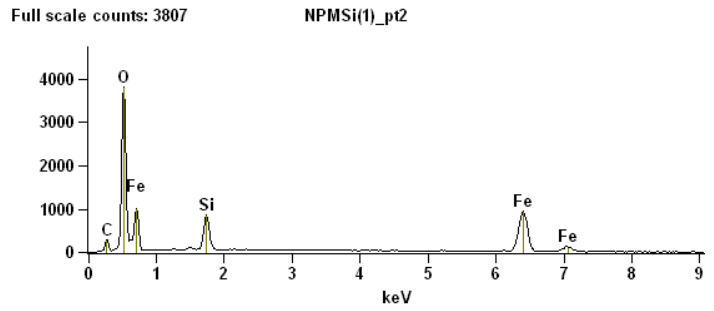
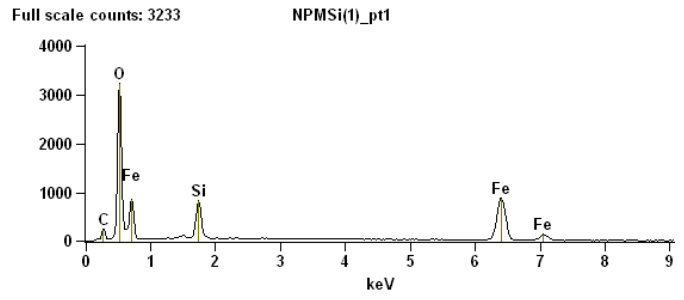
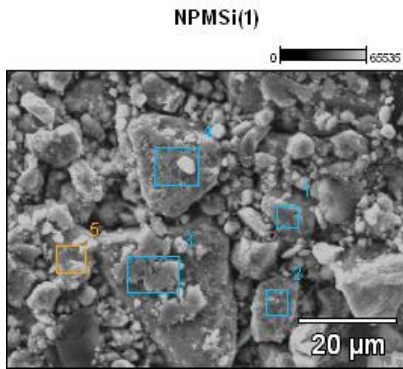


Anexo II – Espectros EDX para a NPM, o suporte NPM@SiO₂, HPW e o catalisador 30%HPW/NPM@SiO₂ antes da reação e após 3 ciclos de uso e recuperação.

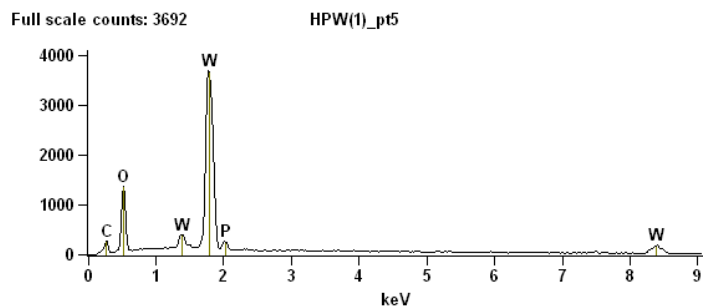
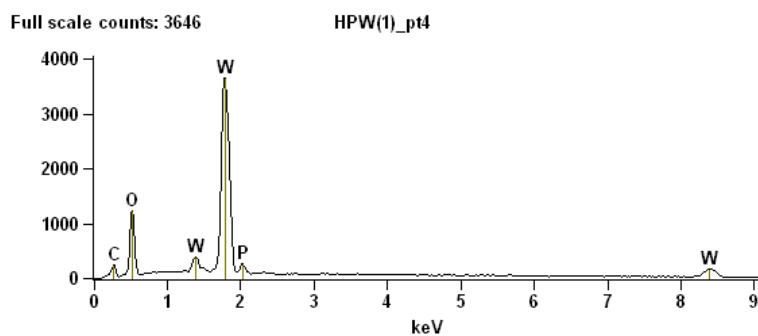
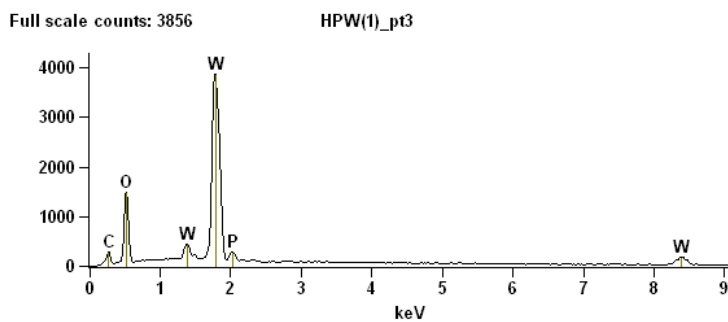
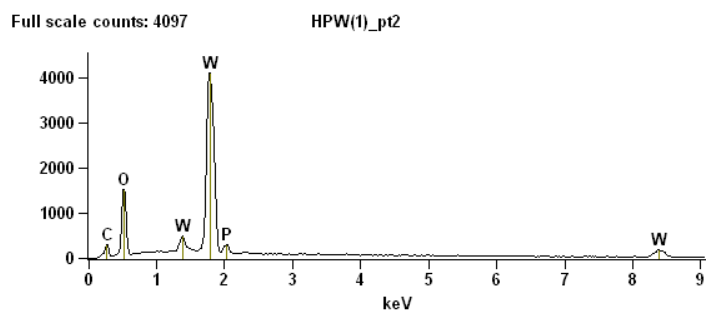
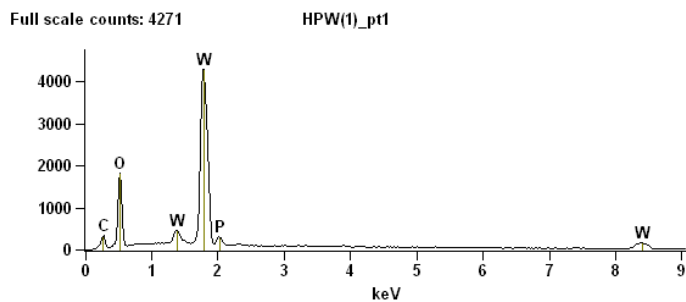
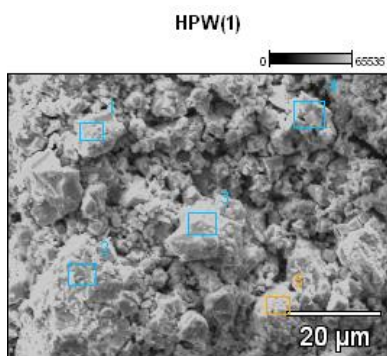
NPM (Fe₃O₄)



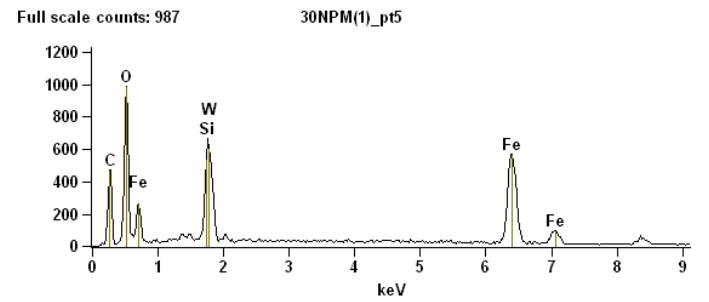
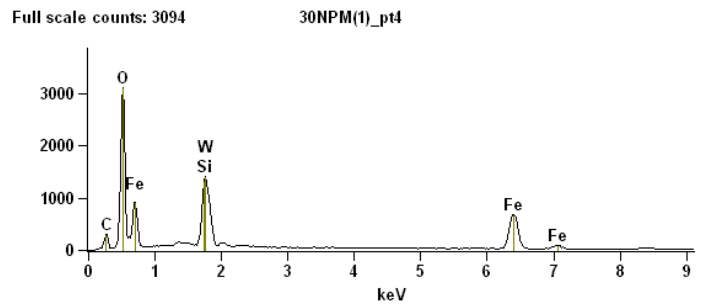
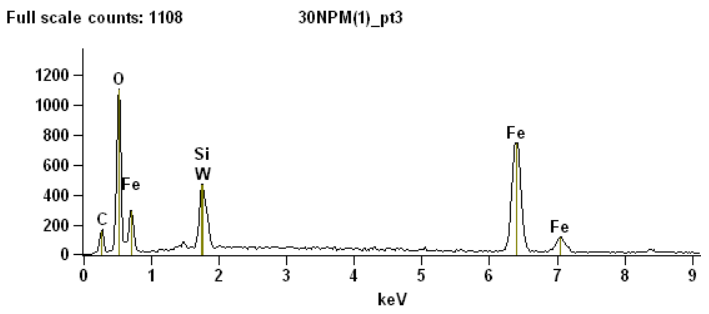
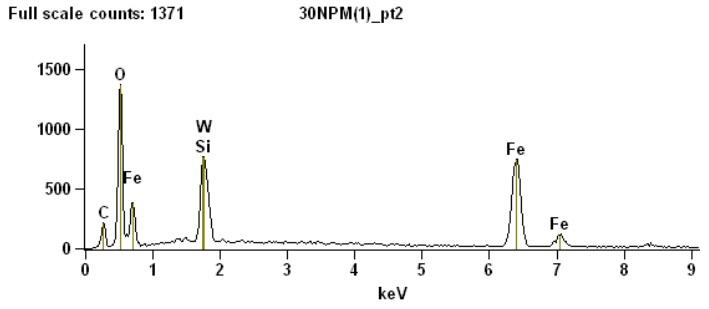
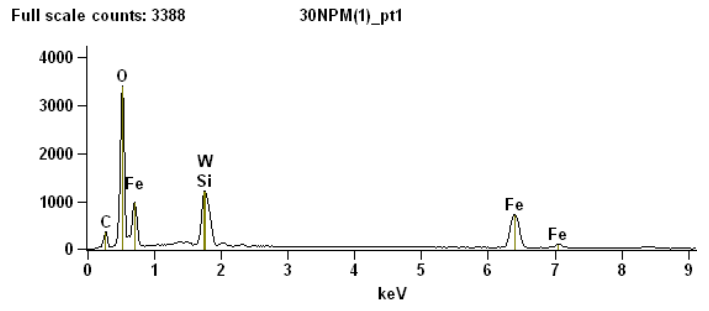
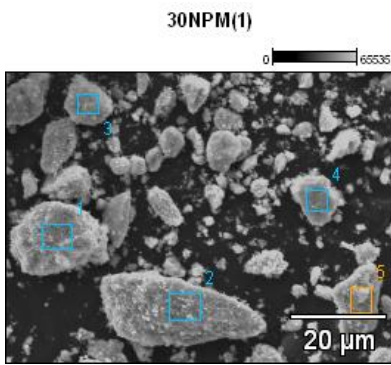
NPM@SiO₂ (Fe₃O₄@SiO₂)



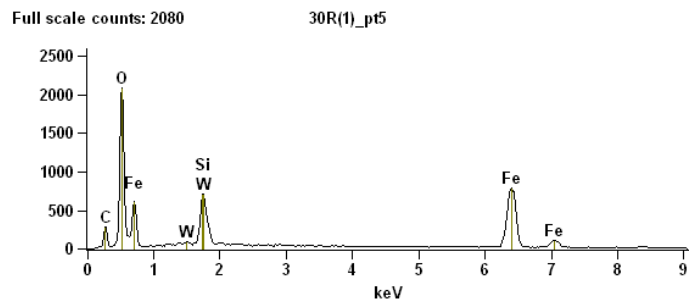
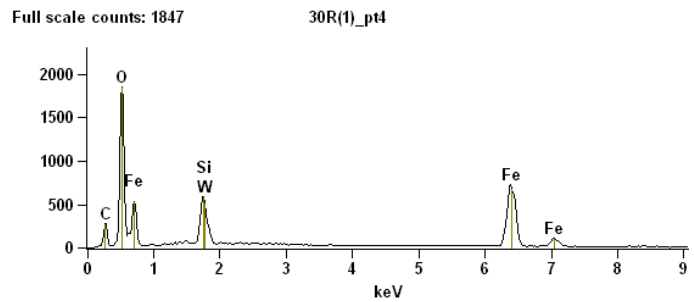
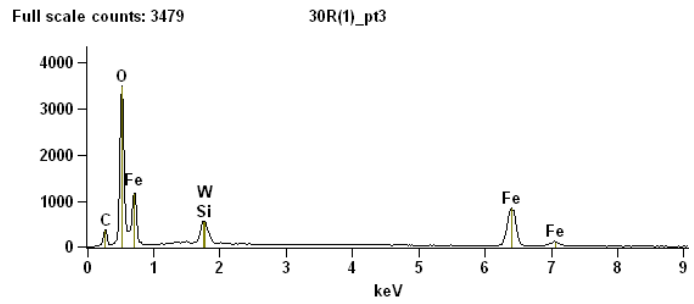
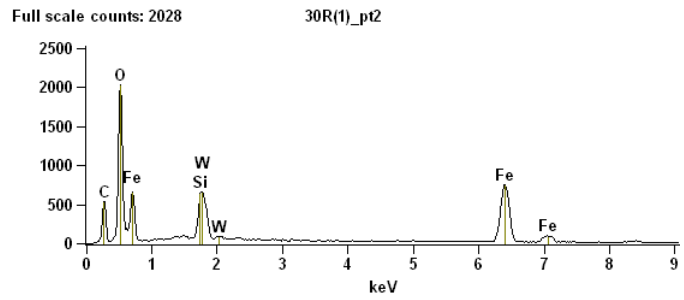
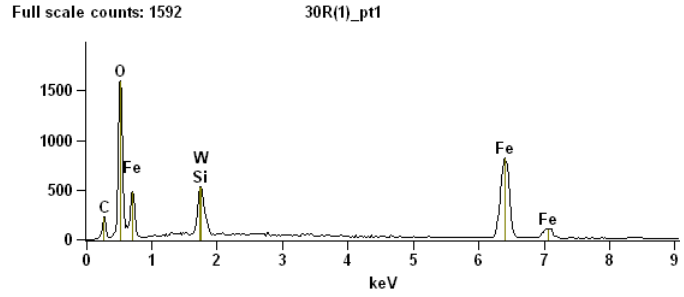
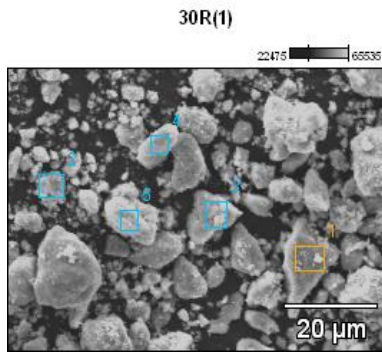
HPW ($H_3PW_{12}O_{40}$)



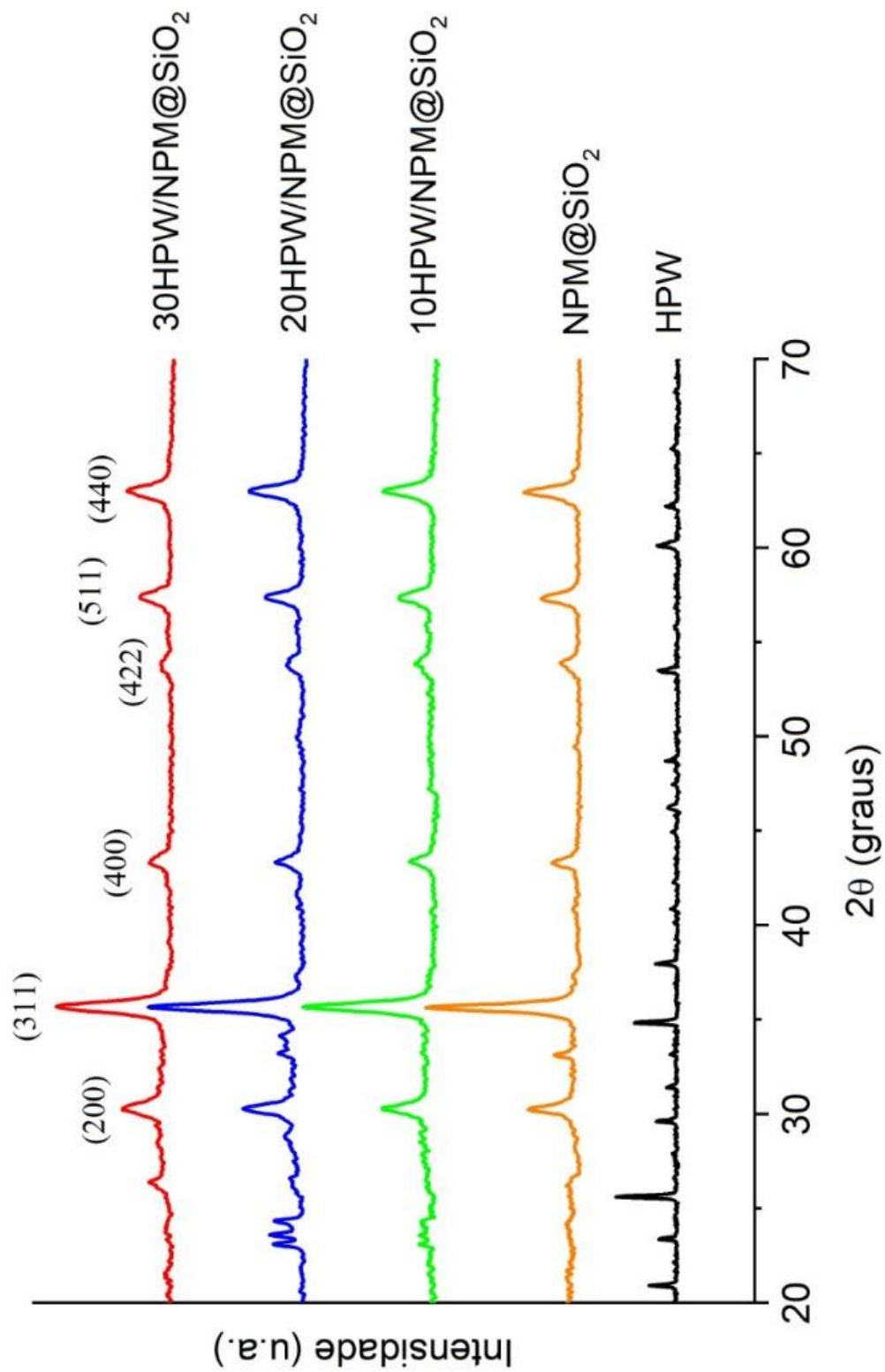
30%HPW/NPM@SiO₂



30%R-HPW/NPM@SiO₂ (após
reação e recuperação)



Anexo III – Figura 21 ampliada - Difratoograma de Raios X de MNP@SiO₂, X%HPW/MNP@SiO₂ e HPW puro.





Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles[☆]

Estelle Silva Diorato Teixeira de Mendonça^a, Anna Carolina Britto de Faria^a,
Sílvia Cláudia Loureiro Dias^a, Fermin F.H. Aragón^b, John C. Mantilla^b, José A.H. Coaquira^{b,*},
José Alves Dias^{b,*,*}

^a Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte – Instituto de Química – Laboratório de Catálise, Brasília, DF 70910-900, Brazil
^b Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords

Magnetic nanoparticle
Magnetite
Surface functionalization
Silica coated magnetite
Silica coated magnetic composite
Activity of magnetic nanoparticles

ABSTRACT

Research on magnetic nanoparticles of magnetite (MNPs) has intensified because it can be coated with different materials leading to diverse properties. In this work, MNPs and silica coated MNPs were synthesized by coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) precursors, different proportions of tetraethylorthosilicate (TEOS), and scales showing high reproducibility and proximity of crystalline domains. Spectra of FT-IR exhibited the formation of Si–OH–Fe bonds. TEM images revealed that most of the MNPs were spherical with a fair distribution of encapsulated nanoparticles. Magnetization increased as the amount of silica coating increases. Silica coating did not modify the shape and structure of the MNPs cylindrical mesoporous open in the extremities. Adsorption of pyridine on the MNPs demonstrated the presence of hydrogen bonding, Lewis and Brønsted sites. For MNPs coated with silica, there was a neutralization of the Brønsted leading to weaker Lewis (coordinatively unsaturated iron) and hydrogen bonding sites (silanol groups).

1. Introduction

The synthesis of magnetic nanoparticles (MNPs) is increasingly popular for application in environmental and technological materials [1–3]. One of the main characteristics of these materials is their superparamagnetism, i.e., strong magnetic susceptibility, lack of remanent field and coercivity, and absence of hysteresis. The presence of this magnetism in MNPs is an advantage in chemical reactions, since these materials can easily be isolated from a solution by applying an external magnetic field [4].

Among the various magnetic nanoparticles synthesized for different purposes reported in the literature, one of the most widely used is magnetite (Fe₃O₄) [5,6]. It is a ferrimagnetic mineral containing iron in two oxidation states (II and III) and has inverse spinel structure. In this structure, Fe(II) ions reside in the octahedral interstices, which is responsible for the saturation magnetization or the net magnetic behavior of the material. However, it may gradually lose its magnetic properties when submitted to a reaction medium with pH less than 4, because iron (II) is easily oxidized to iron(III) and then becomes vulnerable to the loss of magnetism. Faced with this limitation, several routes have been

studied for enhancing the efficiency of iron oxides by coating them with different and more inert oxides (e.g., SiO₂, Al₂O₃) and for producing core-shell structured materials [7,8].

Silica (SiO₂) has been considered an ideal material to protect magnetite due to its chemical stability, versatility of surface modifications, and slight decrease in the original magnetization [9]. The deposition of SiO₂ prevents degradation of the MNP and functionalizes the surface with silanol groups (Si–OH), which can be used as coupling agents for other specific binders. There are several methodologies proposed for silica coating, and the sol-gel method is one of the most efficient and well documented [10], and its advantages over other methods have been noted [11,12]. Applications of these materials have been widely used in many fields, such as drug delivery, electronics, paints, beauty care, and catalysis [13].

Generally, in the latter case, a third component is added to the silica layer to enhance its properties. For instance, a nanocomposite containing magnetite, silica, and gold has been developed through a one-step synthesis and showed high conversion, selectivity, and reusability in the catalytic oxidation reaction of benzyl alcohol to benzaldehyde [14]. In another study, Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 was prepared with

[☆] Contribution from: Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil <http://www.labcet.unb.br>.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: coaquiraja@gmail.com (J.A.H. Coaquira), jdias@unb.br (J.A. Dias).

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.005>

Received 29 June 2018; Received in revised form 13 November 2018; Accepted 16 November 2018

Available online 16 November 2018

2468-0230/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Synthesis, characterization, and application of phosphotungstic acid supported on iron-based magnetic nanoparticles coated with silica[☆]

Mateus Freitas Paiva, Gabriel Ali Atta Diab, Estelle Silva Diorato Teixeira de Mendonça, Sílvia Cláudia Loureiro Dias, José Alves Dias^{*}

Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro – Asa Norte – Instituto de Química – Laboratório de Catalise, Brasília, DF 70910-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Magnetic nanoparticles
Magnetite
Silica coating
Phosphotungstic acid (HPW)
Esterification of oleic acid with ethanol
Supported HPW/MNP@silica

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles based on magnetite (MNP) are important materials for different research applications, particularly when they are coated with inert phases. For instance, coating them with silica forms MNP@SiO₂, which has various uses, including as a support for catalysts because it has surface functional groups that form bonds to a coating layer; the material presents itself with high magnetic susceptibility, turning it easily separable from the reaction in a heterogeneous medium. Herein, magnetite was synthesized and coated with tetraethoxysilicate (TEOS) and then used to support phosphotungstic acid (H₂PW₁₂O₄₀, HPW). The X%HPW/MNP@SiO₂ materials were characterized by several techniques, such as EDXRF, XRD, SEM, FT-IR, low temperature N₂ physisorption, and pyridine gas adsorption/desorption (Py-TPD) and then applied to the esterification reaction of oleic acid with ethanol. The results successfully indicated the synthesis of the catalysts, keeping the structural and magnetic characteristics of the MNP@SiO₂ and providing a good dispersion and integrity of HPW on its surface. In the model reaction, high activity, selectivity (100%), and stability were observed, with yields of 98%, 66% and 54% of ethyl oleate when using 30%, 20% and 10%HPW/MPN@SiO₂, respectively, for a reaction time of one hour and an acid to ethanol molar ratio of 1:6. No leaching of the active phase was detected up to four recycles of the best catalyst (30%HPW/MPN@SiO₂).

1. Introduction

The industrial demand for improved quality in regenerating catalysts and advances in the production of more sophisticated supports are becoming increasingly important in green chemistry research [1,2]. A key property is the heterogenization of an active phase on a suitable support of an analogous homogeneous catalytic compound that could improve the economic viability through increased activity and selectivity while decreasing the wastage [1–3]. From this perspective, research on magnetic nanoparticles (MNP) is important because it has a relatively high specific surface (a nanometer-scale material), strong magnetic susceptibility, and absence of hysteresis (absence of remnant field and coercivity) [4–8]. These materials have a wide range of applications in different areas of science and technology. Thus, their properties as supports are very favorable when considering the recoverability of MNP, and when it is covered to protect its degradation, an additional active phase may be inserted for various applications,

including chemical reactions [5–9]. Some examples of these applications include Mannich-type reactions in water [10], the removal of metals and organic pollutants from wastewater [11], and the extraction of phenolic compounds from water samples [12].

Among the magnetic nanoparticles synthesized for use as catalytic support, one of the most explored is magnetite (Fe₃O₄) because it is superparamagnetic. However, it gradually loses its properties when subjected to a reaction medium with a pH below 4 or at elevated temperatures, thus oxidizing the iron(II) ions to iron(III), which causes it to lose its superparamagnetic character [7,8,13,14]. Considering these limitations, an alternative technique should be presented, aiming at greater efficiency in separating the catalyst from the reaction medium without losing its properties. Silica (SiO₂) and alumina (Al₂O₃) are considered to be appropriate materials to protect magnetite due to its chemical stability, versatility on its surface modification, and little reduction of the original magnetization [1,5,8]. Several methods have been proposed, but the sol-gel has proved to be one of the most

[☆] Contribution from Laboratório de Catalise – Instituto de Química Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil. <http://www.labcat.unb.br>.

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: jdias@unb.br, josediasunb@gmail.com (J.A. Dias).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.032>

Received 9 February 2021; Received in revised form 24 May 2021; Accepted 25 June 2021
Available online 14 July 2021

0920-5861/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: Mateus Freitas Paiva, Catalysis Today, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.032>

