

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO $Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ E A SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM ACETILAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS

Casagrande¹, D.S; Costa, W.V; Hechenleitner¹, A.A.W.; de Oliveira¹, D.M.F.;Pineda¹, E.A.G.

¹Universidade Estadual de Maringá – Av Colombo, 5790, Jardim universitário, Maringá – PR CEP: 87020-900

Diogo_casagrande@msn.com

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas ferritas de cobre e zinco (0 – 10% com relação ao cobre), pelo método de combustão utilizando citrato como estabilizador. As amostras obtidas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman e difratometria de raios-X (DRX). Nas ferritas sintetizadas foram encontradas as fases hematita, maguemita e ferrita de cobre. O aumento do teor de zinco leva a diminuição da fase hematita. O incremento de zinco levou a um aumento do tamanho das partículas. Os melhores resultados para acetilação do óleo de mamona foram obtidos com as ferritas apresentando 2 e 4% de zinco, em que o aumento do rendimento do produto acetilado chegou até 19% quando comparado com a ferrita sem zinco

Palavras-chave: Ferritas, Ferritas de cobre, Ferritas de cobre e zinco, Catalisadores magnéticos, Acetilação.

1 INTRODUÇÃO

As ferritas são uma classe de materiais de fórmula molecular MFe_2O_4 , em que M representa um cátion de um metal divalente, tal como: cobre, zinco, cobalto, níquel, entre outros. São considerados óxidos mistos com uma composição molar de 70% de óxido de ferro e 30% de um óxido de um cátion divalente. As ferritas

possuem propriedades magnéticas e estabilidade química e térmica, com propriedades para serem empregadas como adsorventes ⁽¹⁾, eletrônicos, na forma de isolantes ⁽²⁾ e indutores ⁽³⁾, isolantes de radiação de micro-ondas ⁽⁴⁾, na catálise de reações orgânicas ⁽⁵⁾, entre outras aplicações ⁽⁶⁾. Estes óxidos são considerados materiais cerâmicos magnéticos e possuem normalmente estrutura cristalina do tipo espinélio, podendo ainda conter estruturas do tipo granada, hexaferritas, dentre outras ⁽⁷⁾.

As ferritas de cobre podem apresentar duas estruturas diferentes, a estrutura tetragonal e estrutura cubica de face centrada (espinélio), em que a estrutura cubica apresenta maior magnetização que a estrutura tetraédrica ⁽⁸⁾.

Ferritas de cobre apresentam propriedades interessantes, tais como: elevada estabilidade térmica e química, magnetismo, propriedades dielétricas e catalíticas, sendo empregada como catalisador em diversas reações orgânicas, tais como, síntese de fenóis ⁽⁹⁾, alcoxilação de composto orgânicos ⁽⁵⁾, em reações de acilação de Friedel-Crafts ⁽¹⁰⁾, dentre outras. Outra característica das ferritas de cobre é a possibilidade de sua reutilização, relatos na literatura mostram uma perda de apenas 8% do rendimento da reação após cinco utilizações subsequentes do catalisador ⁽¹¹⁾.

A incorporação de zinco nas ferritas de cobre causam mudanças nas propriedades originais das ferritas de cobre, tais como alterações estruturais ⁽²⁾, propriedades dielétricas ⁽²⁾ e propriedades magnéticas ⁽¹²⁾. A literatura ainda mostra que a mistura de ferritas do tipo normal, como a ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$), e inversa, como a ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$), leva a um aumento da magnetização ⁽¹³⁾.

Devido ao tamanho reduzido dos materiais em escala nanométrica, a separação destes do meio reacional é de difícil execução. Neste sentido as ferritas tem uma vantagem, já que a separação passa a ser feito pela aplicação de um campo magnético ⁽¹⁴⁾.

Na literatura há relatos de reações de acetilação utilizando ferritas ⁽¹⁵⁾. Esse tipo de reação pode ser utilizado para a produção de biolubrificantes, que são uma alternativa mais sustentável aos lubrificantes, já que os biolubrificantes possuem diversas vantagens sobre os óleos de origem mineral, tais como, biodegradabilidade, baixa volatilidade, alta viscosidade e menor toxicidade, além de sua obtenção por meio de fontes renováveis. Estes também apresentam algumas deficiências, tais como, instabilidade oxidativa, hidrolisam facilmente e em baixas temperaturas suas propriedades lubrificantes podem ser reduzidas ⁽¹⁶⁾.

Dentre os óleos que podem ser usados para a produção de biolubrificantes, se encontra o óleo de mamona ⁽¹⁷⁾, que é constituído principalmente pelo ácido ricinoleico, entre 87,7 e 90.4% da sua composição ⁽¹⁸⁾.

O objetivo deste trabalho foi a síntese e a caracterização de ferritas de cobre dopadas com zinco, em que a substituição de cobre por zinco variou de 0 a 10% em mol.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese e caracterização das ferritas

O método utilizado para a síntese das ferritas foi o método de combustão utilizando citrato como estabilizador (19). Primeiramente os nitratos (de cobre (Vetec), de ferro (Vetec) e de zinco (Synth) e o ácido cítrico (Merck), que atua como estabilizador, utilizados na razão molar de 1:1, citrato / nitratos, são solubilizados em água com posterior agitação por 2 horas. Logo em seguida a solução é aquecida para que ocorra evaporação do solvente, dando assim origem ao sólido chamado de precursor. O precursor foi levado a mufla e calcinado em atmosfera de ar durante 6 horas a temperatura de 600 °C. Os óxidos obtidos após a calcinação foram analisados por DRX, RAMAN e FTIR.

As análises de DRX foram realizadas em um difratometro de raios-X SHIMADZU 7000, usando radiação de cobre $K\alpha$ 1,5405 Å, utilizando como condições $2\theta = 10 - 110^\circ$, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tempo de contagem de 2º/min. Os espectros Raman foram realizados em espectrômetro SENTERRA (Bruker), no intervalo de 40 – 4450 cm^{-1} , utilizando laser de excitação 532 nm (potência de 20 mW, 50 scans e tempo de integração de 3s). Os espectros de FTIR das ferritas foram realizados em espectrômetro de FTIR – BOMEN 100, utilizando-se pastilhas de KBr.

2.2 Síntese e caracterização do biolubrificante obtido a partir do óleo de mamona

Foram produzidos biolubrificantes na proporção de substituição das hidroxilas de 1:1, 2:1, 3:1, a partir das moléculas do triéster de ácido ricinoleico do óleo de mamona.

Inicialmente foram colocados no reator o anidrido acético, o óleo de mamona e o catalisador, sendo utilizado na proporção de 10% (m/m), a mistura foi deixada em agitação mecânica durante 2 horas, a 25 °C. Posteriormente, a solução foi retirada do reator e colocada em funil de separação, adicionou-se a solução de NaCl saturada, descartando posteriormente a fase aquosa, na fase orgânica remanescente adicionou-se uma solução de NaHCO₃ a 5% (m/v) até que a solução atingisse o pH 6, novamente descartou-se a fase aquosa e na fase orgânica adicionou-se novamente uma solução de NaCl saturada e recolheu-se a fase orgânica (superior). Adicionou-se sulfato de sódio em quantidade suficiente para que a amostra fosse seca. O produto foi analisado por FTIR

As análises de FTIR do biolubrificantes foram realizadas no espectrômetro de FTIR – BOMEN 100, utilizando-se janela de cloreto de sódio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X das ferritas de cobre e das ferritas de cobre com zinco são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada**.1. Podem ser observados picos intensos que indicam a presença de fase cúbica de ferrita de cobre, caracterizada pela presença dos picos na escala de 2θ em 30°; 35,5°; 37°; 43°; 53,5°; 57°; 62,5°; 74° correspondentes ao planos 220, 311, 222, 400, 422, 511 e 440 respectivamente de acordo com o cartão PDF 25-283 ⁽²⁰⁾. Nas ferritas contendo teores de 2, 4 e 6% de zinco foram observados picos referentes a hematita próximos a 33,48° e 49,70° de acordo com o cartão PDF79-1741 ⁽²⁰⁾. A intensidade destes picos diminui conforme aumenta o teor de zinco. Logo a substituição do zinco induz a diminuição da fase hematita.

Na Tabela 1 se encontram os diâmetros médios de cristalitos obtidos por Scherrer. O menor diâmetro médio de cristalito foi obtido para a ferrita de cobre que não contém zinco (8 nm), e o maior diâmetro de partícula para a partícula contendo 6% de zinco, (29 nm). Esse aumento provavelmente ocorreu pelo fato do raio iônico do zinco (88 pm) ser maior que o do cobre (73 pm) ⁽²¹⁾. A partir da Tabela 1 é possível observar que o crescimento dos cristalitos se dá de forma uniforme em todos os planos de difração, não havendo um plano preferencial de contração e/ou

expansão.

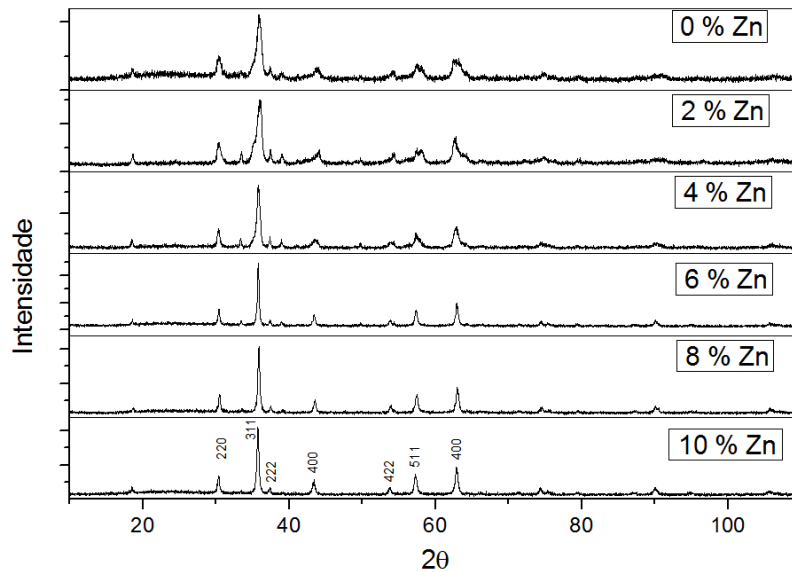


Figura 1. Difratomogramas de raios-X (DRX) das ferritas de cobre (CuFe_2O_4) e das ferritas dopadas com zinco ($\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Na Figura 2 são mostrados os espectros Raman das ferritas ($\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$). As bandas próximas a 226, 295, 496, 613, 666 cm^{-1} são características de CuFe_2O_4 , as dos números de onda 613 e 666 cm^{-1} são referentes às estruturas tetraédricas e dos números de onda 226, 295 e 496 cm^{-1} às estruturas octaédricas ⁽²²⁾. As bandas em 220 e 502 cm^{-1} são referentes a modo vibracional A_{1g} , as bandas em 245, 292, 410 e 608 cm^{-1} referentes ao modo vibracional E_g e a banda 1316 cm^{-1} se refere a um espalhamento de segunda ordem da hematita ⁽²³⁾. Há ainda bandas em 700, 500 e 350 cm^{-1} características da maguemita ⁽²⁴⁾. Os dados obtidos pela espectroscopia de espalhamento Raman foram condizentes com os de DRX, ou seja, também mostraram a presença fases ferrita de cobre, hematita e maguemita. Porém a fase hematita é confirmada pelo espectro Raman também nas amostras com 8 e 10% de zinco, o que por DRX é praticamente imperceptível.

Na Figura 3 observa-se o espectro de FTIR de todas as amostras de ferrita ($\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) em que a banda encontrada em $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibração $\text{Cu}^{2+} \text{O}^{2-}$ das estruturas octaédricas ⁽²⁵⁾, a banda em $\sim 585 \text{ cm}^{-1}$ refere-se a vibração $\text{Fe}^{3+} \text{O}^{2-}$ das estruturas tetraédricas da ferrita ⁽²⁵⁾, a banda em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$

corresponde a estiramentos das moléculas de H₂O e a banda em ~3400 cm⁻¹ corresponde aos estiramentos das moléculas de H₂O e dos grupos O-H ⁽²⁶⁾.

Tabela 1. Diâmetros médios de cristalito de ferritas de cobre calculados para os seis planos cristalinos nos diferentes planos cristalinos.

Amostra	Tamanho (nm)						Média
	220	311	400	442	511	440	
0% Zn	12	11	7	11	4	5	8
2% Zn	14	10	11	18	4	12	11
4 % Zn	18	16	7	6	8	12	11
6 % Zn	30	34	27	25	26	25	29
8 % Zn	31	27	22	24	22	21	24
10 % Zn	26	25	21	22	20	20	22

Os óleos lubrificantes foram obtidos através da reação de acetilação das hidroxilas que se encontram no carbono 12 do ácido ricinoleico, um dos principais constituintes do óleo de mamona, utilizando as nanopartículas de ferrita Zn_xCu_{1-x}Fe₂O₄, como catalisadores.

Por meio de reações de acetilação, podem-se obter os produtos monoacetilados, diacetilados e triacetilados, controlando-se a razão ácido ricinoleico: anidrido acético utilizados no processo de síntese. Neste trabalho as razões utilizadas foram de 1:1, 2:1 e 3:1 (anidrido acético/ triéster de ácido ricinoleico).

Os espectros de FTIR para as mostras de óleo de mamona e para os produtos mono, di e tri-substituídos sintetizados utilizando-se a ferrita de cobre são mostrados na Figura 4. São observadas bandas em 3456 cm⁻¹ referente aos grupos OH presentes no ácido ricinoleico, em 1736 cm⁻¹ referente aos grupos carbonila, as bandas em 3006 e 2924 cm⁻¹ representando os alongamentos da ligações C-H dos carbonos sp² e sp³ ⁽²⁷⁾. Próximo a 1736 cm⁻¹ nota-se que há o surgimento de um ombro nas amostras substituídas, essa banda indica a presença de mais um grupamento carbonila oriundo da acetilação que ocorre na hidroxila do ácido ricinoleico.

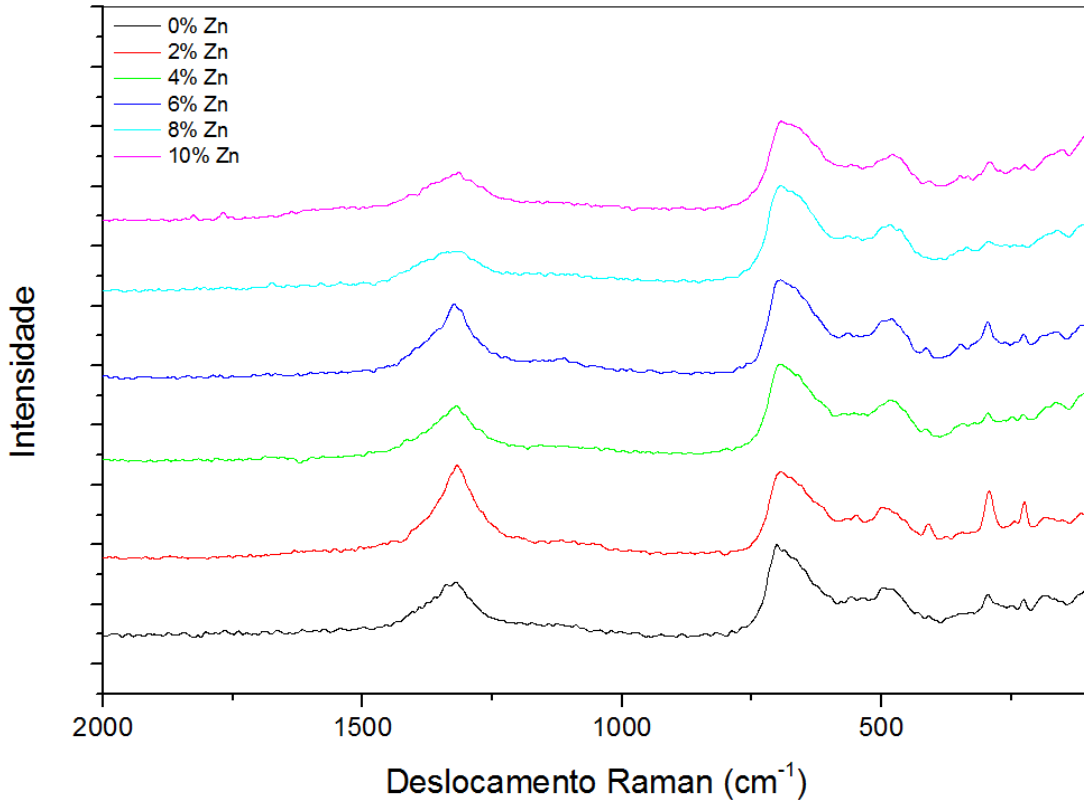


Figura 2. Espectros Raman obtidos para as ferritas $Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$.

Analisando-se as áreas relativas das bandas referentes às carbonilas, vemos que ocorre um aumento gradativo, que ocorre do óleo de mamona até o produto triacetilado, indicando a provável substituição na proporção desejada para cada tipo de produto desejado, ou seja, o triéster monoacetilado, diacetilado e o triacetilado. Quando analisado as áreas relativas das hidroxilas vemos que para estas ocorre o oposto, ou seja, há a diminuição gradual destas áreas relativas o que também reforça a ocorrência da acetilação, nas proporções desejadas.

Os rendimentos obtidos foram maiores para os produtos triacetilados e monoacetilados, quando utilizou-se o catalisador com 2% de zinco, sendo 71,22 e 57,14% respectivamente, já para o produto diacetilado o catalisador com 4% apresentou o melhor rendimento sendo este igual a 68,59%. Quando comparados com os rendimentos utilizando-se o catalisador sem adição de zinco, vemos que os rendimentos para o produto triacetilado, diacetilado e monoacetilados apresentaram um aumento de 19%, 12% e 6% respectivamente.

4 CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar de ferritas do tipo $Zn_xCu_{1-2}Fe_2O_4$ com $0 \leq x \leq 1$, através do método de combustão, utilizando citrato. O tamanho dos cristalitos variou entre 8nm para $CuFe_2O_4$ e 29nm para $Zn_{0,06}CuFe_2O_4$. A incorporação de zinco fez com que ocorresse a diminuição/redução da fase hematita nas ferritas cobre, de modo que nas ferritas contendo 8 e 10% de zinco estas fases não são sinais característicos de CuO nem ZnO , indicando a presença somente da fase cúbica da ferrita de cobre. Análises de espectroscopia de espalhamento Raman identificaram a presença de uma fase maguemita. A incorporação de zinco também fez com que fosse aumentada a área superficial das nanopartículas, mas não de forma linear. Os espectros de FTIR indicaram que o método de síntese utilizado não apresentou nitratos e/ou carbonatos, além de comprovar a formação do complexo Fe-citrato, comprovando que o mesmo atuou como estabilizador na reação.

Foi possível a utilização das ferritas de cobre e zinco como catalisador nas reações de acetilação para a produção de biolubrificantes, sendo que inicialmente a incorporação de zinco levou a um aumento de rendimento, sendo que o melhor rendimento foi obtido para a ferrita com incorporação de 2% em de zinco, também foi possível comprovar que a acetilação pode ser dar de forma controlada, podendo assim ser sintetizados os biolubrificantes triacetilados, diacetilados e monoacetilados.

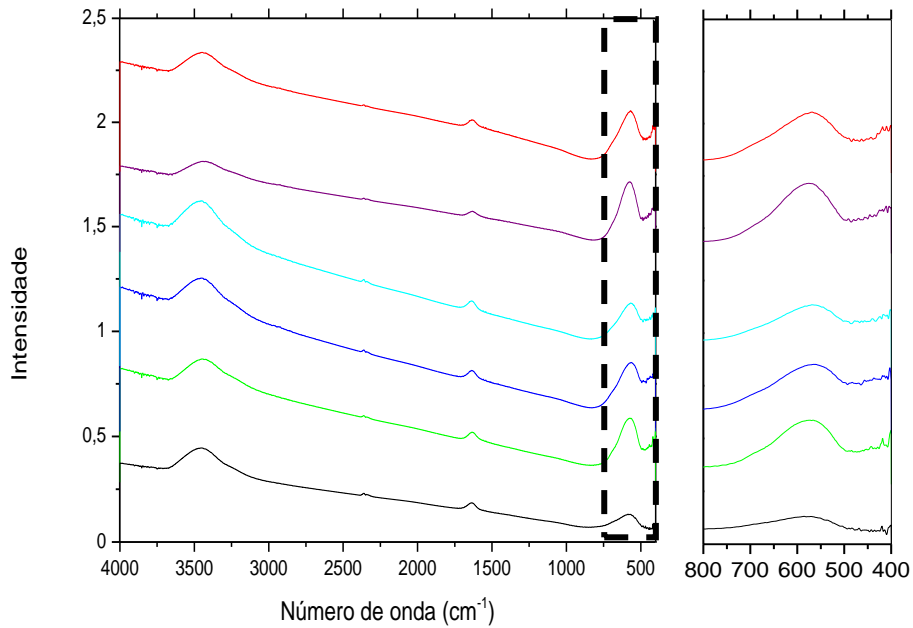


Figura 3. Espectros de FTIR para as amostras de $Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$.

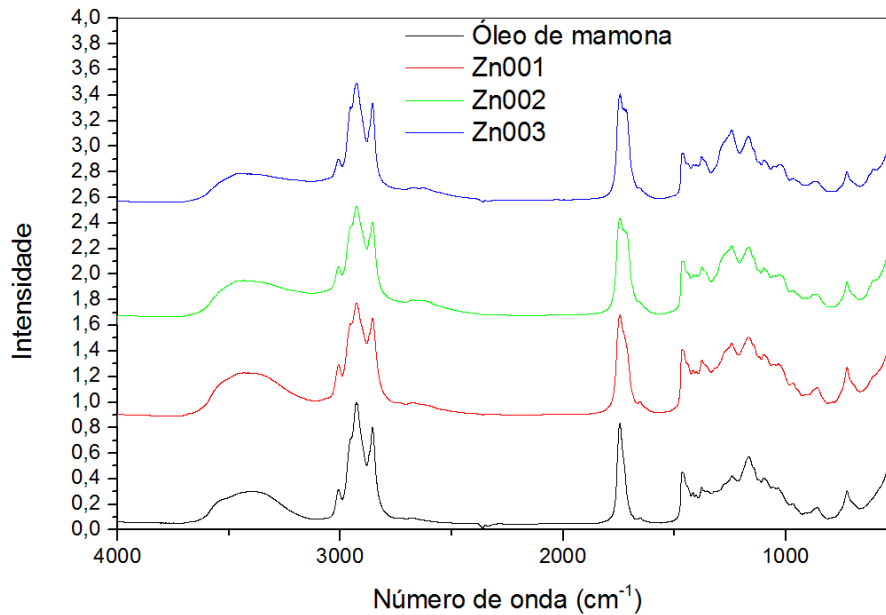


Figura 4. FTIR das amostras de óleo de mamona e dos biolubrificantes sintetizados utilizando o catalisador $CuFe_2O_4$.

5 REFERÊNCIAS

- 1 Khan, M.A.; Alam, M.M.; et al. Sol–gel assisted synthesis of porous nano-crystalline CoFe₂O₄ composite and its application in the removal of brilliant blue-R from aqueous phase: An ecofriendly and economical approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 416–424, 2015.
- 2 Parashar, J.; Saxena, V.K.; et al. Dielectric behaviour of Zn substituted Cu nano-ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 394, p. 105–110, 2015.
- 3 Varalaxmi, N.; Sivakumar, K. V. Structural and dielectric studies of magnesium substituted NiCuZn ferrites for microinductor applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 184, n. 1, p. 88–97, 2014.
- 4 Kuanr, B.K.; Veerakumar, V.; et al. Nonreciprocal microwave devices based on magnetic nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 20, 2009.
- 5 Yang, S.; Xie, W.; et al. Alkoxylation reactions of aryl halides catalyzed by magnetic copper ferrite. **Tetrahedron**, v. 69, n. 16, p. 3415–3418, 2013.
- 6 Lima-tenório, M.K.; Tenório-neto, E.T.; et al. Hydrogel nanocomposite based on starch and Co-doped zinc ferrite nanoparticles that shows magnetic field-responsive drug release changes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 100–105, 2015.
- 7 Suzuki, Y. Epitaxial Spinel Ferrite Thin Films. n. 4, 2001.
- 8 Desai, M.; Prasad, S.; et al. Annealing induced structural change in sputter deposited copper ferrite thin films and its impact on magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 3, p. 2220–2227, 2002.
- 9 Yang, D.; An, B.; et al. A novel sustainable strategy for the synthesis of phenols by magnetic CuFe₂O₄-catalyzed oxidative hydroxylation of arylboronic acids under mild conditions in water. **Tetrahedron**, v. 70, n. 22, p. 3630–3634, 2014.
- 10 Parella, R.; Naveen; et al. Catalytic Friedel-Crafts acylation: Magnetic nanopowder CuFe₂O₄ as an efficient and magnetically separable catalyst. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 13, p. 1738–1742, 2013.
- 11 Sarode, S. a.; Bhojane, J.M.; et al. An efficient magnetic copper ferrite nanoparticle: for one pot synthesis of 2-substituted benzoxazole via redox reactions. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 1, p. 206–210, 2015.
- 12 Najmoddin, N.; Beitollahi, A.; et al. Magnetic properties of crystalline mesoporous Zn-substituted copper ferrite synthesized under nanoconfinement in

silica matrix. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 346–355, 2014.

13 Sugimoto, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 269–280, 1999.

14 Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; et al. Green synthesis of Cu/Fe₃O₄ nanoparticles using *Morinda morindoides* leaf aqueous extract: A highly efficient magnetically separable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 636–644, 2015.

15 Farhadi, S.; Zaidi, M. Chemical Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines , alcohols and phenols under solvent-free conditions. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 299, p. 18–25, 2009.

16 André, J.; Ferreira, V.; et al. Enzymatic Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel. “**Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic,**” v. 122, p. 323–329, 2015.

Meyer, E., C.L.C, J., Luna, F.M.. De, Silva, J.A.. Da, & Moreira, I. de S. (2011). Produção de biolubrificantes baseados no óleo de Mamona. patente PI0905200-3 A2.

18 Binder, R.G.; Regional, W. Chromatographic Analysis of Seed Oils . Fatty Acid Composition of Castor Oil 1. 1962.

19 Yu, F.; Yuan, D.; et al. Preparation and characterization of yttrium gallium garnet nanoparticles by citrate sol–gel method at low temperature. **Materials Letters**, v. 61, n. 11-12, p. 2322–2324, 2007.

20 Manova, E.; Tsoncheva, T.; et al. Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p. 1153–1158, 2011.

21 Deraz, N.M.; Alarifi, A. Structural, morphological and magnetic properties of nano-crystalline zinc substituted cobalt ferrite system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 41–47, 2012.

22 Balaji, M.; Chithra Lekha, P.; et al. Core–shell structure in copper ferrite– polyaniline nanocomposite: Confirmation by laser Raman spectra. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 92–97, 2012.

23 Lin, X.; Zhang, Y.; et al. Characterization and catalytic performance of copper-based WGS catalysts derived from copper ferrite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6424–6432, 2014.

24 Ong, H.T.; Julkapli, N.M.; et al. Effect of magnetic and thermal properties of iron oxide nanoparticles (IONs) in nitrile butadiene rubber (NBR) latex. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 395, p. 173–179, 2015.

25 Wang, Y.; Zhao, H.; et al. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 534–545, 2014.

26 Mahmoodi, N.M. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p. 332–337, 2011.

27 Bildard, G.; Beatus, E.; et al. Materials Science in Semiconductor Processing Synthesis and characterization of castor oil and ricinoleic acid capped CdS nanoparticles using single source precursors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 43, p. 230–237, 2016.

SYNTHESIS AND CARACTEIZATION OF NANOPARTICLES FERRITES OF THE TYPE $Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ AND YOUR APPLICATION CATALYST IN ACETYLATION VEGETABLE OILS.

6 ABSTRACT

In this work were synthesized copper and zinc ferrites (0 – 10% mol with respect to copper), by the combustion method, using citrate as stabilizer. The obtained products were analyzed by Infrared spectrometry (FTIR), Raman spectroscopy (RAMAN) and x-ray diffractometry (DRX). Synthesized ferrites present hematite phase, maghemite phase and copper ferrite phases. The analysis indicated that increasing the zinc content leads to decreased of hematite phase. Increasing of zinc content lead to an increase of particle size. The best results of oil acylation were obtained with ferrites containing 2 and 4% of zinc, wherein the increase the increase of yield of acetylated product reached at 19% when compared with the yield obtained whit copper ferrite without zinc.

Key words: copper ferrites, copper and zinc ferrites, magnetic catalyst, acetylation.