

# SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DO TIPO CORE-SHELL EM CATÁLISE E DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS<sup>1</sup>.

Raphael V. Szymanek<sup>2</sup>, Karine Priscila Naidek<sup>3</sup>, Daniel de Souza Cachiolo<sup>4</sup>, Adriana Seidel<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Vinculado ao projeto “Complexos Trinucleares contendo o ligante 2,3,6,7,10,11-hexaidroxitrifenileno (HHTP): Síntese, Caracterização e Avaliação da Atividade Biológica”.

<sup>2</sup>Acadêmico (a) do Curso de Química – CCT – Bolsista PROBIC/UDESC.

<sup>3</sup>Orientador, Departamento de Química – CCT – karine.naidek@udesc.br.

<sup>4</sup>Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Química – CCT - UDESC.

Um dos grandes motores da economia é encontrar formas de criar produtos que possam atender as demandas da sociedade e que sejam de natureza renovável, buscando diminuir os impactos no meio ambiente. Boa parte destes produtos necessitam de sínteses orgânicas para serem produzidas. Para a viabilização destes processos é necessário encontrar formas de otimização para que ela seja competitiva no mercado. Pensando nisso um dos métodos mais viáveis é a utilização de catalizadores heterogêneos.

Baseados nesta necessidade buscamos uma síntese de viável de nano partículas magnéticas do tipo *core-shell* revestidas de Nióbio e Zinco e estudar sua empregabilidade como catalisadores em reações orgânicas.

Para a síntese das NPMs, utilizou-se a metodologia adotada por Bisht e colaboradores (2016). Para a formação de NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizou-se uma solução de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,5 M) que foi misturada com uma solução de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,5 M) em uma taxa de 1:1. Hidróxido de amônio (1,5 M) foi então adicionado à solução anterior e mantida a 80°C sob vigorosa agitação magnética. O precipitado de coloração escura foi então filtrado, lavado com água destilada e etanol, para então ser seca de um dia para o outro. As partículas secas foram coletadas por separação magnética. A produção de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi baseada na metodologia utilizada por Lima e colaboradores (2014). Essas NPMs foram sintetizadas pelo método de impregnação nas NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, utilizando oxalato niobato de amônio hidratado (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub>·xH<sub>2</sub>O) como fonte de Nióbio. A hidrólise do precursor de Nióbio em meio alcalino induz a uma agregação de hidróxido de Nióbio ao redor da superfície das NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que sobre condensação para eliminação da água, forma uma camada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A síntese de NPMs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO, adotou-se a metodologia proposta por Dehghani Dashtabi e colaboradores (2018). Esta metodologia consiste na separação de 0,2 mg de NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que devem ser dispersas em etanol e sob banho ultrassônico durante 30 minutos, seguido de refluxo a 50°C, por 2 horas. Após essa etapa, adicionou-se hidróxido de amônia, gota a gota, até a mistura atingir pH 10. Separadamente, foi adicionado 0,1 g de acetato de zinco misturado em 20 mL de etanol. Esta mistura foi adicionada a mistura anterior e foi submetida novamente a refluxo, a 80°C. A seguir, o substrato sólido foi lavado e seco. A quantificação dos dados de formação da beta-enaminona foi realizada através da técnica de cromatografia em fase gasosa em conjunto com espectrometria de massas (CGMS). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo SHIMADZU modelo GCMS-QP2010 Ultra, disponibilizado no laboratório de análises instrumentais (LAI) do Departamento de Química do CCT/UDESC. O rendimento foi calculado na forma de porcentagem de produto formado, comparando-se as áreas da beta-enaminona e da

anilina. O solvente utilizado para a extração do substrato foi acetato de etila. Os testes foram realizados utilizando-se de um método baseado nas características dos compostos analisados. O método utilizado baseou-se na utilização de uma coluna cromatográfica HP-5ms, 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25  $\mu\text{m}$  de fase estacionária, de composição 95% de metil polisiloxano e 5% de difenil polisiloxano. A fase móvel consistia em gás Hélio ultra puro, com vazão de 1,61 mL/min. O tempo total de corrida adotado em cada análise foi de 15 minutos. A temperatura inicial do forno é de 60° C, mantido por 2 minutos, com taxa de aquecimento de 15° C/min até 200° C com nova taxa de aquecimento a 40°C até 300° C, sendo mantido a esta temperatura durante 2 minutos. A temperatura do injetor foi ajustada para 300° C, assim como a temperatura da interface (MS). A temperatura da fonte de íons foi mantida a 200° C e a janela de análise foi ajustada entre 35- 300 m/z. Foram realizados também análises via espectroscopia de infravermelho e de microscopia ótica de luz refletida. As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se espectrômetro de infravermelho INVENIO-S, marca Bruker, com programa de aquisição de dados OPUS versão 8.2 e com número de aquisições por espectro igual a 32 scans. A resolução é de 4  $\text{cm}^{-1}$  e a aquisição de dados foi feita de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Este equipamento também está disponibilizado no laboratório de análises instrumentais (LAI) do Departamento de Química do CCT/UDESC. A análise por microscopia foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizando-se de um microscópio óptico de luz refletida NEOPHOT, com lente Carl Zeiss de 50x. Nesta análise, as NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram dispersas em água e colocadas em um substrato de alumínio.

Através dos dados obtidos via CGMS, observou-se que a não utilização de catalisador para esta reação, apresentou um rendimento equivalente quando comparado ao uso das NPCS revestidas  $\text{ZnO}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nota-se também que, quando utilizadas em maiores quantidades, as NPMs revestidas por  $\text{ZnO}$ , obtiveram um rendimento maior e com resultados mais precisos, durante um tempo de reação de até 4 horas. Analisando os resultados da espectroscopia de infravermelho, notou-se que cada NP ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}$ ) apresentou um comportamento no espectro vibracional diferente, caracterizando assim que houve uma certa modificação na estrutura do material após o revestimento destas nanopartículas. Dentre as perspectivas do projeto, estão a descoberta de uma condição reacional que aumente a velocidade de produção da beta-enaminona, em condições brandas, além da utilização do mesmo catalisador em várias catálises seguidas, sem uma perda considerável de sua atividade catalítica.

**Palavras-chave:** Nanopartículas. *Core-shell*. Catálise.