



Nanopartículas de óxido de ferro como catalisadores na reação de hidroxidação da acetona

Palavras-Chave: Nanopartículas, Óxido de Ferro, Catálise Heterogênea

Autores(as):

Breno Artuzi, IQ – UNICAMP

Gabriel B. Báfero, IQ – UNICAMP

Guilherme B. Strapasson, IQ – UNICAMP

Profa. Dra. Daniela Zanchet (orientadora), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A utilização de fontes de energia e matérias-primas renováveis, como derivados de biomassa, é uma das diversas frentes na busca da mitigação dos gases do efeito estufa e seus impactos ambientais. O sucesso de todos esses processos passa pelo desenvolvimento de catalisadores seletivos, preferencialmente a partir de elementos abundantes.

O ferro metálico e os óxidos de ferro são materiais de baixo custo que apresentam um bom desempenho catalítico em várias reações, como na síntese da amônia e na reação de deslocamento gás d'água em altas temperaturas [1]. Em outros processos, como nas reações de reforma de metano e hidroxidação (HDO) de derivados de biomassa, ainda existem pontos a serem esclarecidos. Na reação de HDO, particularmente, catalisadores de ferro têm se mostrado bastante seletivos a produtos de desoxidação, mas a sua estabilidade está mais associada à natureza da fase oxidada/metálica, que depende, por exemplo, do tamanho das partículas e da interação com o suporte, quando houver. Assim, o design fino de catalisadores torna-se uma etapa estratégica em qualquer estudo/aplicação.

Dentre os catalisadores de ferro, as nanopartículas (NPs) são interessantes por apresentarem maior área superficial, maior disponibilidade de sítios e propriedades eletrônicas que podem ser dependentes do tamanho. Existem muitos métodos conhecidos para preparação de NPs como a síntese coloidal, que permite uma gama de tamanhos (1-100 nm), formas e composições químicas [2,3]. As NPs coloidais podem ser dispersas em solventes, através de estabilização eletrostática (carga superficial) ou estérica (ligantes), podem ser depositadas em suportes de alta área superficial, produzindo catalisadores modelo, onde os parâmetros que impactam na atividade catalítica, como dispersão da fase metálica e a interação com o suporte podem ser mais facilmente racionalizados. Um dos sistemas estudados em detalhe pelo nosso grupo foi o AuCu, no qual pudemos mostrar claramente o papel do suporte, o efeito do tamanho das NPs e da atmosfera reacional na estabilidade da liga AuCu frente a segregação e como esses parâmetros influenciaram na criação e estabilidade dos sítios catalíticos [4].

Com base no exposto, neste trabalho foi proposta a síntese coloidal de nanopartículas de óxido de ferro com tamanhos de 5-20 nm, sua caracterização e impregnação por via úmida para obtenção de catalisadores suportados, além da aplicação catalítica na reação de HDO da acetona. Paralelamente, com propósito comparativo, foram preparados e testados catalisadores suportados utilizando método convencional de impregnação úmida de nitrato de ferro.

METODOLOGIA:

As NPs de óxido de ferro foram sintetizadas utilizando o método coloidal de decomposição térmica descrito pela literatura [5]. Os reagentes utilizados foram o $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (pentacarbonil de ferro (0), 1,52 mmol), $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (ácido oleico, AO, 1,52 mmol), $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (n-óxido de trimetilamina dihidratado, 4,56 mmol) e, como solvente, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ (dioctil éter, 10 mL).

Para a síntese dos catalisadores suportados ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) foi utilizado o método de impregnação úmida, no qual uma quantidade adequada de SiO_2 -Aerosil 380 (Evonik - $380 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) foi dispersa em hexano, também utilizado para dispersão das NPs. Os catalisadores suportados usando nitrato de ferro também foram preparados utilizando impregnação úmida ($\text{Fe}(\text{III})/\text{SiO}_2$), mas utilizando água deionizada na dispersão. Todas as amostras foram calcinadas a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

As NPs de óxido de ferro foram analisadas por difração de raios-X de pó (DRX) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os materiais suportados foram submetidos à reação de HDO da acetona, sendo os parâmetros utilizados otimizados em trabalho anterior do nosso grupo [6]. A conversão de acetona (Eq. 1) e distribuição de produtos (Eq. 2) foram calculados de acordo com o mesmo trabalho [6]. Os principais produtos obtidos da reação de HDO de acetona foram CH_4 , C3E (propeno), C3A (propano), C4 (butano e buteno), IPA (isopropanol) e produtos de condensação C6O e C9O. A porcentagem de produtos de desoxigenação foi calculada pela somatória dos produtos CH_4 , C3E, C3A e C4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A fase cristalina e o grau de cristalinidade das NPs de óxido de ferro preparadas foram analisados através de DRX, sendo obtido o difractograma mostrado na Figura 1a. Foram observados picos em $35,4^\circ$, $56,9^\circ$ e $62,5^\circ$ que podem ser atribuídos, respectivamente, aos planos cristalográficos (1 1 3), (3 3 3) e (4 0 4) dos cristais da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. É possível inferir que o tamanho reduzido das NPs seja responsável pelo alargamento dos picos e, como consequência, há certa dificuldade na distinção entre as fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . Foi estimado o tamanho de cristalito a partir da largura à meia altura do pico principal, relativo aos planos (1 1 3), sendo obtido um valor de 4 nm, que corresponde ao tamanho médio esperado para as NPs.

A partir das imagens obtidas por MET foi possível observar a formação das NPs, de formato esférico, mas com um grau de coalescência e formação de partículas com morfologia ovalada, como mostra a Figura 1b. Um histograma foi feito com base em medidas das dimensões das NPs (Figura 1c),

sendo observado um tamanho médio de 6,5 nm, com desvio padrão de 1,7 nm. Os resultados indicam que foi possível obter as NPs de óxido de ferro, com dispersão de tamanhos um pouco maior que o esperado devido a coalescência de algumas partículas, sendo que será importante refazer a síntese das NPs para ajustes mais finos dos parâmetros de síntese.

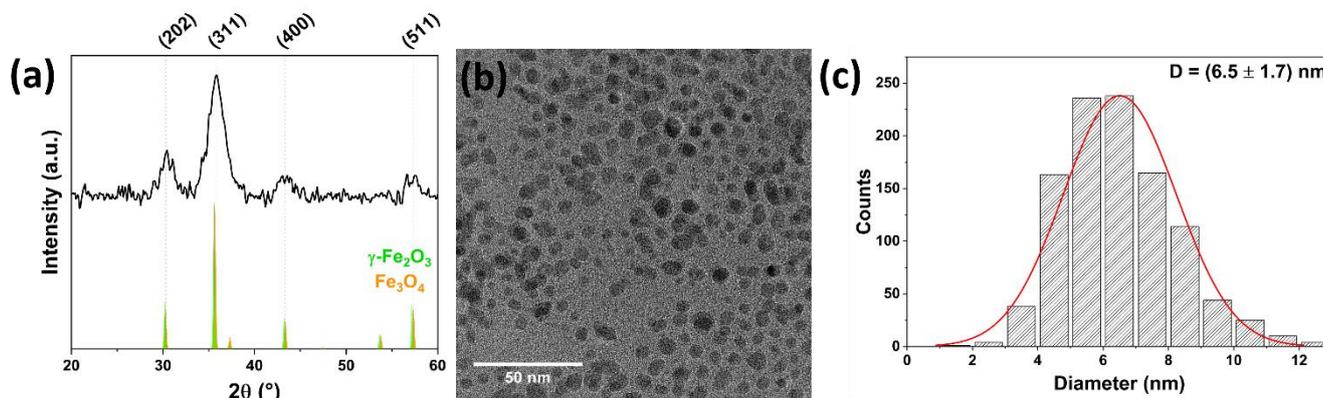


Figura 1. (a) Difratoograma de raios-X das NPs de óxido de ferro obtidas a partir da síntese coloidal. Os picos de linha verde correspondem a estrutura $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICSD: 250541) e os de linha laranja correspondem a estrutura Fe_3O_4 (ICSD: 26410); (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (c) Histograma de tamanho das nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

As NPs de óxido ferro foram utilizadas na preparação de catalisadores 10 e 30 % em massa de Fe_2O_3 suportados em sílica (SiO_2 , $380 \text{ m}^2/\text{g}$). Para fins de comparação, também foram feitas impregnações utilizando nitrato de ferro. Os catalisadores foram então testados na reação de HDO da acetona. Primeiramente, ocorre a adsorção da acetona em um sítio ativo na superfície do catalisador. Dependendo da natureza e força desse sítio, além da proximidade entre sítios diferentes, um determinado mecanismo é privilegiado, como mostra a Figura 2. Nas diversas etapas destacadas atuam comumente sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (BAS e LAS), vacâncias de oxigênio (OVS) e sítios com características metálicas (MS), isto é, que catalisam reações de hidrogenação e hidrogenólise.

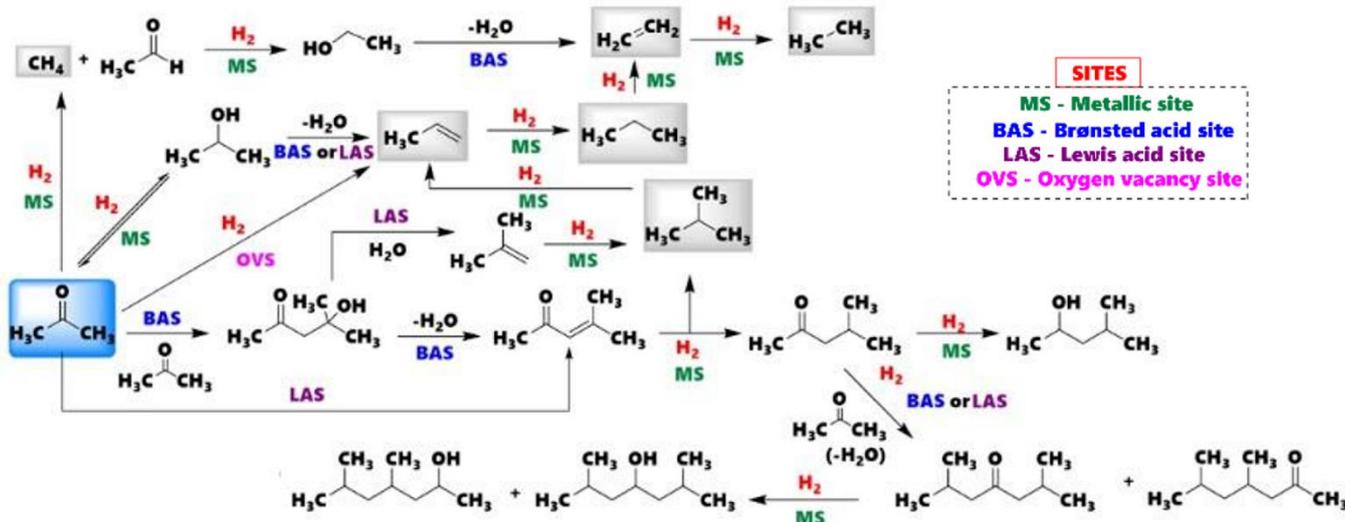


Figura 2. Esquema simplificado dos mecanismos da reação de hidrodessoxigenação da acetona. Adaptado de [6].

Ao serem submetidas à reação de HDO da acetona a 400 °C, as amostras Fe₂O₃/SiO₂_30% e Fe₂O₃/SiO₂_10% (Figura 3) apresentaram conversões e distribuições de produtos semelhantes, sendo obtidos CH₄, C3E, C3A, C4, C6O, C9O e IPA. Na amostra Fe₂O₃/SiO₂_10%, nota-se que o grau de desoxigenação é de aproximadamente 60%, enquanto na amostra Fe₂O₃/SiO₂_30% ocorre uma diminuição para cerca de 40%. Essa diferença deve estar relacionada a exposição da sílica e aos sítios de interface formados com as NPs e/ou presença de resíduo dos ligantes. Análises mais avançadas são necessárias para estabelecer uma correlação mais precisa com a natureza dos sítios.

Para comparação, a amostra Fe(III)/SiO₂_10% também foi testada a 400 °C durante 3 h (Figura 3), apresentando conversão menor que a Fe₂O₃/SiO₂_10%. Os mesmo produtos foram obtidos, com uma tendência de formar mais produtos de condensação C6O com o avanço da reação e queda da conversão (desativação). O grau de desoxigenação também ficou em torno de 40 %.

Apesar das amostras de Fe₂O₃/SiO₂_10% e Fe(III)/SiO₂_10% possuírem teores de ferro semelhantes, apresentam conversões bem distintas. Primeiramente, foi observado que a diferença de conversão da amostra com NPs é cerca de 50 % maior que a preparada com nitrato de ferro. Esse fato pode estar associado a diferença de tamanho das partículas de óxido de ferro formadas. Além disso, a amostra que contém NPs, comparativamente, privilegiou produtos C3A, obtidos através de sítios mais hidrogenantes.

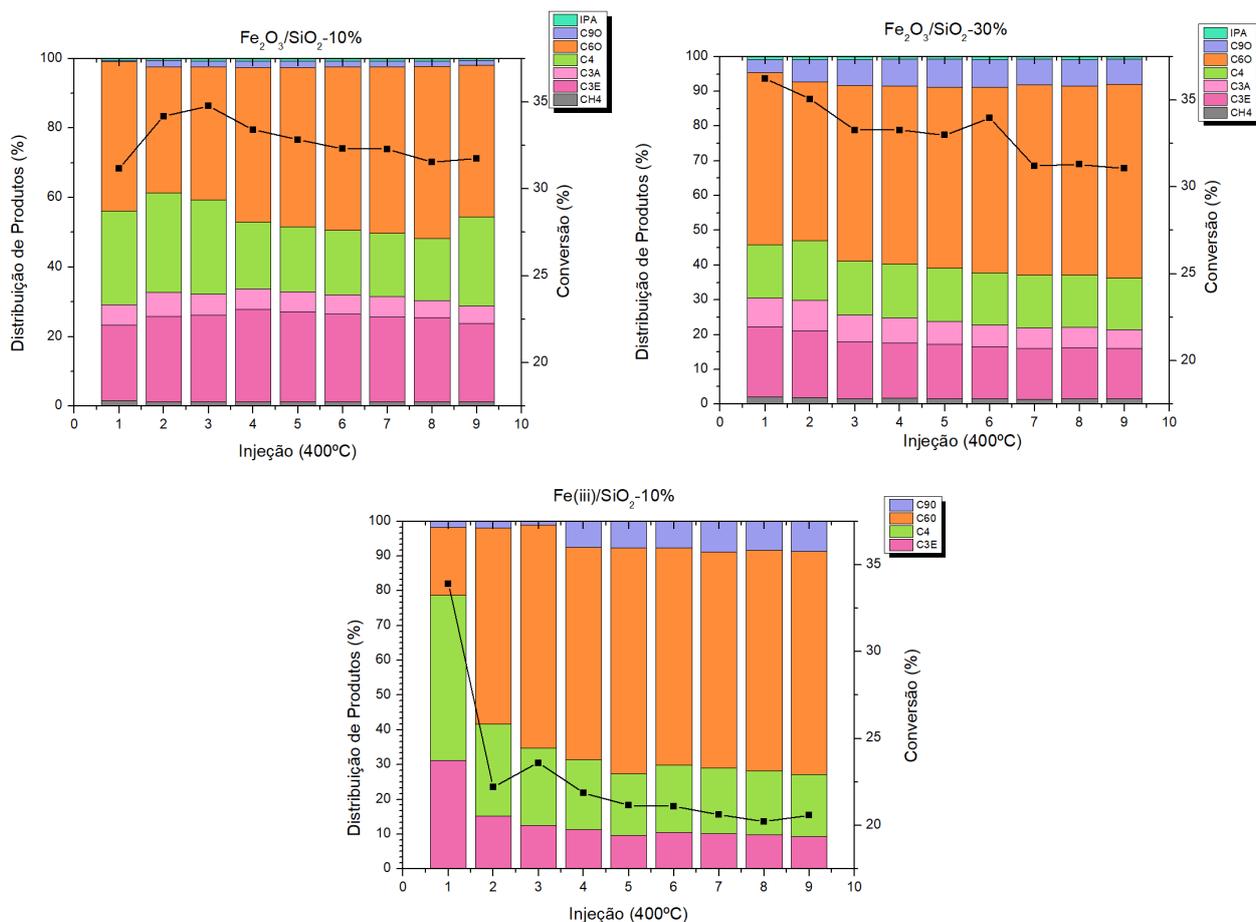


Figura 3. Conversão (quadrados pretos) e distribuição de produtos (varras coloridas) para os catalisadores Fe₂O₃/SiO₂_10%, Fe₂O₃/SiO₂_30% e Fe(III)/SiO₂_10% durante a reação de HDO da acetona a 400 °C por 3 h. Produtos principais: IPA, produtos de condensação (C6O e C9O) e produtos desoxigenados (CH₄, C3E e C3A).

CONCLUSÕES:

Em relação a síntese das NPs, foi possível obter amostras com partículas de tamanho médio de 6,5 nm, evidenciadas pelas técnicas de MET e DRX. As NPs foram utilizadas para obter catalisadores suportados com diferentes teores. Para fins de comparação, amostras suportadas com nitrato de ferro(III) também foram preparadas. Os catalisadores foram então empregados na reação de HDO da acetona; aqueles preparados utilizando as NPs de óxido de ferro apresentaram seletividade a produtos desoxigenados e estabilidade superiores.

Agradecemos a FAPESP pela bolsa e oportunidade de desenvolver este trabalho (2018/01258-5, 2022/03824-3).

BIBLIOGRAFIA:

- [1] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH, 2003.
- [2] L. Carbone, P.D. Cozzoli, *Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms*, *Nano Today*. 5 (2010) 449–493.
- [3] T. Margossian, K. Larmier, S.M. Kim, F. Krumeich, C. Müller, C. Copéret, *Supported Bimetallic NiFe Nanoparticles through Colloid Synthesis for Improved Dry Reforming Performance*. *ACS Catal.* 7 (2017) 6942–6948.
- [4] P. Destro, Tese de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2016; T.E.R. Fiuza, Tese de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2020, e artigos resultantes.
- [5] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S.C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2872 – 2877.
- [6] D.S. Leite, G.B. Strapasson, D. Zanchet, *Unveiling the effect of metallic and oxidized phases of cobalt on acetone hydrodeoxygenation*. *Mol. Catal.* 530 (2022) 112623.