

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO
DOUTORADO EM QUÍMICA APLICADA



**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE CuFe_2O_4 POR
TERMODECOMPOSIÇÃO DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS, SUPORTADAS EM
PASTILHAS DE VIDROS RECICLADOS E SUA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

ALESSANDRO RETIZLAF

GUARAPUAVA – PR
2024

ALESSANDRO RETIZLAF

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE CuFe_2O_4 POR
TERMOMODIFICAÇÃO DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS, SUPOSTAS EM
PASTILHAS DE VIDROS RECICLADOS E SUA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Orgânica, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Giancarlo Di Vaccari Botteselle

Co-Orientadora: Prof. Dr^a Mariana de Souza Sikora

GUARAPUAVA – PR

2024

Alessandro Retizlaf

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE CuFe_2O_4 POR
TERMODECOMPOSIÇÃO DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS, SUPOSTADAS EM
PASTILHAS DE VIDROS RECICLADOS E SUA APLICAÇÃO EM CATÁLISE.

Tese apresentada à Universidade
Estadual do Centro-Oeste, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação em
Química, área de concentração em Química
Aplicada, para a obtenção do título de Doutor.

Aprovado em 1 de março de 2024.

Prof. Dr. Rafael Marangoni (UNICENTRO)

Prof. Dr. Antonio Luiz Braga (UFSC)

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIOESTE)

Prof. Dr. Ricardo Schneider (UTFPR)

Prof. Dr. Giancarlo Di Vaccari Botteselle (Orientador)

GUARAPUAVA-PR

2024



ePROTOCOLO

Correspondência Interna 010/2024.

Documento: **folharosto.pdf**.

Assinatura Avançada realizada por: **Ricardo Schneider (XXX.244.179-XX)** em 08/03/2024 11:21 Local: CIDADAO, **Rafael Marangoni (XXX.457.169-XX)** em 12/03/2024 16:54 Local: CIDADAO.

Assinatura Simples realizada por: **Giancarlo Di Vaccari Botteselle (XXX.281.510-XX)** em 05/03/2024 12:02 Local: UNICE/DEQ, **Douglas Cardoso Dragunski (XXX.873.099-XX)** em 06/03/2024 09:17 Local: UNIOESTE/PRPPG/DIRETORIADEPESQUISA, **Antonio Luiz Braga (XXX.406.598-XX)** em 08/03/2024 12:26 Local: CIDADAO.

Inserido ao documento **766.050** por: **Fauze Jaco Anaissi** em: 05/03/2024 10:56.



Documento assinado nos termos do Art. 38 do Decreto Estadual nº 304/2021.

A autenticidade deste documento pode ser validada no endereço:

<https://www.eprotocolo.pr.gov.br/spiweb/validarDocumento> com o código:
be861427ec74d64faa7b1f48fc69d090.

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

Retizlaf, Alessandro

R438s

Síntese de nanopartículas magnéticas de CuFe_2O_4 por termodecomposição de 8-hidroxiquinolinatos, suportadas em pastilhas de vidros reciclados e sua aplicação em catálise / Alessandro Retizlaf. – – Guarapuava, 2024.

xvii, 109 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Área de concentração: Química Orgânica, 2024.

Orientador: Giancarlo Di Vaccari Botteselle

Co-Orientadora: Mariana de Souza Sikora

Banca Examinadora: Rafael Marangoni, Antonio Luiz Braga, Douglas Cardoso Dragunski, Ricardo Schneider

Bibliografia

1. Ferrita de cobre. 2. 8-Hidroxiquinolina. 3. Decomposição térmica. 4. Síntese Simultânea. 5. Catalisador. 6. Suporte catalítico. 7. Barra magnética. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

CDD 547

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por me permitir e fornecer as condições para chegar a este momento significativo em minha vida, à minha mãe, Delair Aparecida Leal de Bairro, e ao meu pai, João Maria de Bairro, cujos exemplos valiosos muito me ensinaram ao longo da jornada e os demais familiares.

Dedico este trabalho à minha esposa, Débora Luzia Gomes Retizlaf, e ao meu filho, Isaac Gomes Retizlaf, cujo apoio inabalável e presença constante foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Durante todas as fases desafiadoras deste percurso, a compreensão e o estímulo foram valiosas fontes de inspiração. A dedicação e o amor foram os pilares fundamentais que permitiram superar os obstáculos e atingir esta conquista. Agradeço profundamente por estarem ao meu lado durante esta jornada, compartilhando não somente as alegrias e conquistas, mas também as responsabilidades e desafios. Minha gratidão é eterna.

De forma especial agradeço ao Professor Dr. Ricardo Schneider, Professor Dr. Henrique Emilio Zorel Junior, à minha coorientadora, Professora Dra. Mariana De Souza Sikora e ao meu orientador, Professor Dr. Giancarlo Di Vaccari Botteselle pelas orientações e conhecimentos compartilhados que foram fundamentais para finalização deste trabalho. Agradeço por dedicarem tempo e esforço para guiar-me no desenvolvimento desta pesquisa e por compartilharem seus valiosos conhecimentos e experiências, por serem fontes inspiradoras e por contribuírem significativamente para a minha formação acadêmica. Essa conquista é, em grande parte, reflexo da orientação excepcional que recebi. Muito obrigado.

Não posso deixar de expressar minha gratidão aos colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PPGQA), às universidades UNICENTRO, UTFPR, UFPR e UFMS. À Central de Análise (CA), ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), Grupo de Polímeros e Nanoestruturas (GPAN), Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN), pelos recursos e análises disponibilizados em seus laboratórios.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos colegas e amigos que acreditaram em mim e forneceram apoio fundamental para a conclusão deste trabalho. A jornada foi desafiadora, mas a presença e o respaldo de todos possibilitaram a realização deste projeto. Muito obrigado.

“Os investimentos em conhecimento geram os melhores dividendos.”

Benjamin Franklin.

RESUMO

No presente trabalho, é apresentada uma nova abordagem sintética para a produção de ferrita de cobre por meio da termodecomposição de quelatos de cobre II e ferro III, sintetizados simultaneamente com a 8-Hidroxiquinolina. Os quelatos foram previamente caracterizados por técnicas como DRX, FTIR, FRX, MEV, EDS. Em seguida, foi realizado um estudo térmico detalhado dos quelatos, utilizando TGA, DTG e DTA em atmosferas de oxigênio e nitrogênio, com diferentes taxas de aquecimento. Posteriormente, o quelato foi submetido à calcinação a 1050 °C, resultando na obtenção da CuFe_2O_4 na forma de pó. A ferrita foi analisada por DRX, MEV, TEM, EDS, MAV. Após a caracterização, o pó foi suportado em pastilhas de vidro reciclado, as quais foram analisadas por FRX, MEV, EDS e MAV. As pastilhas produzidas foram avaliadas como potenciais catalisadores em reações de síntese para a produção de tetrazol e perimidina, que foram caracterizados por RMN. Outro aspecto avaliado foi a reciclabilidade das pastilhas sintetizadas, além do estudo da dualidade das mesmas, visto que na reação da perimidina as pastilhas desempenharam simultaneamente o papel de catalisador e barra magnética. Essa abordagem integrada possibilitou a exploração tanto da síntese quanto do potencial catalítico da ferrita de cobre suportada em vidro reciclado, contribuindo para uma compreensão abrangente das propriedades e aplicações desse material.

Palavras-chave: Ferrita de cobre. 8-Hidroxiquinolina. Decomposição térmica. Síntese Simultânea. Catalisador. Suporte catalítico. Barra magnética.

ABSTRACT

In the present work, a new synthetic approach for the production of copper ferrite is presented through the thermodecomposition of copper II and iron III chelates, synthesized simultaneously with 8-Hydroxyquinoline. The chelates were previously labeled using techniques such as XRD, FTIR, FRX, SEM, EDS. Next, a detailed thermal study of the chelates was carried out, using TGA, DTG and DTA in oxygen and nitrogen atmospheres, with different heating rates. Subsequently, the chelate was sent to calcination at 1050 °C, resulting in CuFe_2O_4 in powder form. Ferrite was proven by XRD, SEM, TEM, EDS, MAV. After characterization, the powder was supported on recycled glass tablets, which were tested by XRF, SEM, EDS and MAV. The tablets produced were evaluated as future prospects in describing reactions for the production of tetrazole and perimidine, which were characterized by NMR. Another aspect evaluated was the recyclability of the synthesized tablets, in addition to the study of their duality, since in the occurrence of perimidine the tablets simultaneously played the role of development and magnetic bar. This integrated approach enabled exploration of both the overview and catalytic potential of copper ferrite supported on recycled glass, contributing to a comprehensive understanding of the properties and applications of this material.

Keywords: 8-Hydroxyquinoline. Thermal decomposition. Simultaneous synthesis. Catalyst. Catalytic support. Magnetic bar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ (A e B) e espinélio invertido (C)	21
Figura 2 - Estrutura da 8-HQ.....	23
Figura 3 - Estruturas do tetrazol (A) e do Tedizolid (B)	27
Figura 4 - Estruturas da Perimidina (A), anti-inflamatório (B) e antimicrobiana (C)...	28
Figura 5 - Fluxograma da produção da ferrita de cobre	38
Figura 6 - Fluxograma para produção das PMFCu@ Vidro	40
Figura 7 - Estrutura do 5-(p-tolil)-1H-tetrazol 44	42
Figura 8 - Estrutura do 2-fenil-2,3-dihidro-1H-perimidina 47	43
Figura 9 - Mecanismo para síntese dos quelatos.....	44
Figura 10 - Difratoograma da 8-HQ e carta cristalográfica JCPDS nº 00-039-1857....	46
Figura 11 - Difratoograma da amostra pH08-CuFe e cartas cristalográficas.	47
Figura 12 - Difratoograma dos quelatos individuais e juntos.....	47
Figura 13 - Espectro de FTIR para a 8-HQ	48
Figura 14 - Espectro de infravermelho para amostra pH08-CuFe.....	48
Figura 15 - Espectro de infravermelho para a 8-HQ e para amostra pH08-CuFe	49
Figura 16 - Espectros FRX para a amostra pH08-CuFe canal Na-Sc.....	51
Figura 17 - Espectros de FRX para a amostra pH08-CuFe canal Al-U	51
Figura 18 - Imagens de MEV obtidas para a amostra pH08-CuFe.....	52
Figura 19 - Distribuição do tamanho de partícula para amostra pH08-CuFe	53
Figura 20 - Espectro de EDS para amostra pH08-CuFe	54
Figura 21 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 5 °C min ⁻¹	55
Figura 22 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 10 °C min ⁻¹	55
Figura 23 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 20 °C min ⁻¹	56
Figura 24 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 20 °C min ⁻¹	57
Figura 25 - Curvas TGA para amostra pH08-CuFe à 5, 10, 20°C min ⁻¹	58
Figura 26 - Difratoograma da amostra pH08-750 e cartas cristalográficas	59
Figura 27 - Difratoograma da amostra pH08-850 e cartas cristalográficas	60
Figura 28 - Difratoograma da amostra pH08-950 e cartas cristalográficas.	61
Figura 29 - Difratoograma da amostra pH08-950 (GV)	62
Figura 30 - Difratoograma da amostra pH08-1050 em grande volume	62
Figura 31 - Tamanho do cristalito.....	63

Figura 32 - Imagens de MEV para amostra pH08-1050.....	64
Figura 33 - Imagens de TEM para amostra pH08-1050.....	65
Figura 34 - Espectro de EDS para amostra pH08-1050.....	66
Figura 35 - Curva de histerese para amostra pH08-1050.....	66
Figura 36 - Distribuição do tamanho das partículas do pó de vidro.....	68
Figura 37 - Curva de magnetização para a amostra Pó-vidro 01.....	69
Figura 38 - Espectros de FRX para a amostra PV-SC canal Na-Sc.....	71
Figura 39 - Espectros de FRX para a amostra PV-SC canal Al-U.....	71
Figura 40 - Imagens de MEV para amostras PV-SC.....	72
Figura 41 - Tamanho de partícula para a PV-SC.....	72
Figura 42 - EDS para amostra PV-SC com ampliação de 2,5 kx.....	73
Figura 43 - Mapeamento por EDS para amostra PV-SC.....	74
Figura 44 - Catalisador suportado com vidro reciclável.....	75
Figura 45 - Espectros de FRX para a amostra PMFCu@Vidro canal Na-Sc.....	76
Figura 46 - Espectros de FRX para a amostra PMFCu@Vidro canal Al-U.....	76
Figura 47 - Espectro pontual de EDS para amostra PMFCu@Vidro.....	77
Figura 48 - Mapeamento por EDS para amostra PMFCu@Vidro.....	78
Figura 49 - Imagens de MEV obtidas para a amostra PMFCu@Vidro.....	79
Figura 50 - Histerese pra amostra PMFCu@Vidro.....	80
Figura 51 - Histerese com as amostras de pó-Vidro, pH08-1050 e PMFCu@Vidro.....	80
Figura 52 - Espectro de RMN ¹ H para o produto 44	82
Figura 53 - Espectro de RMN ¹³ C para o produto 44	83
Figura 54 - Espectro de RMN ¹ H para o produto 47	85
Figura 55 - Espectro de RMN ¹³ C para o produto 47	86
Figura 56 - PMFCu@Vidro como barra magnética.....	88
Figura 57 - Catalisadores na forma de pó (A e C) e PMFCu@Vidro (D e E).....	89
Figura 58 - Fluxograma da reciclagem das PMFCu@Vidro.....	90
Figura 59 - Estudo da reciclagem PMFCu@Vidro para o tetrazol 44	91
Figura 60 - Estudo da reciclagem da PMFCu@Vidro para a perimidina 47	91
Figura 61 - Imagens de MEV obtidas para a amostra PMFCu-PC@Vidro.....	93
Figura 62 - Espectro pontual de EDS para amostra PMFCu-PC@Vidro.....	94
Figura 63 - Mapeamento por EDS para amostra PMFCu-PC@Vidro.....	95

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Síntese multicomponente.....	25
Esquema 2 - Alquilação de indóis	25
Esquema 3 - Síntese de diaril selenetos	26
Esquema 4 - Reação acoplamento cruzado	26
Esquema 5 - Reação de acilação de Friedel–Crafts	26
Esquema 6 - Síntese de tetrazol via reação de cicloadição	28
Esquema 7 - Reação de condensação para a síntese de perimidinas.....	29
Esquema 8 - Reações orgânicas com catalisadores suportados em lã de vidro.....	30
Esquema 9 - Reação de cicloadição catalisada por CuNPs@BPglass.....	31
Esquema 10 - Reação para a síntese da 3,4-di-hidropirimidin-2(1H)-onas 42	32
Esquema 11 - Reação de síntese do 5-(p-tolil)-1H-tetrazol 44	81
Esquema 12 - Proposta de mecanismo para o 5-(p-tolil)-1H-tetrazol 44	83
Esquema 13 - Reação de síntese do 2,3-diidro-1 <i>H</i> -perimidina 47	84
Esquema 14 - Proposta do mecanismo para a síntese perimidina 47	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas do FTIR para 8-HQ e amostra pH08-CuFe.....	50
Tabela 2 - Dados das curvas TGA/DTG e DTA.....	57
Tabela 3 - Valores de M_s , H_c , M_r e M_r/M_s para as amostras analisadas.....	81
Tabela 4 - Comparação da PMFCu@Vidro com outros catalisadores	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX	Difração de Raios X
CA	Central de Análises
CCMN	Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CRONAT	Laboratório de Cromatografia, Produtos Naturais e Síntese
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ICSD	Inorganic Crystal Structure Data Base
GPAN	Grupo de Polímeros e Nanoestruturas
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
NPMs	Nanopartículas Magnéticas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PV-SC	Pastilha de Vidro Sem Catalisador
PMFCu@Vidro	Pastilha Magnética de Ferrita de Cobre Suportada no Vidro
PMFCu-PC@Vidro	Pastilha Magnética de Ferrita de Cobre Pós-Catálise Suportada no Vidro
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UFMS	Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UnB	Universidade de Brasília
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro-Oeste
δ	Deslocamento químico
8-HQ	8-Hidroxiquinolina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM CATÁLISE	19
2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS FERRITAS	20
2.3 METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DE FERRITAS	21
2.4 UTILIZAÇÃO DA 8-HQ COMO QUELATO	23
2.5 APLICAÇÃO DA CUFE ₂ O ₄ COMO CATALISADOR EM SÍNTESE	24
2.6 MÉTODOS DE SÍNTESE DE TETRAZÓIS E PERIMIDINAS	27
2.6.1 Síntese de tetrazóis	27
2.6.2 Síntese de perimidinas	28
2.7 UTILIZAÇÃO DE SUPORTES CATALÍTICOS EM SÍNTESE	29
2.8 SUPORTE CATALÍTICO COMO BARRA DE AGITAÇÃO	32
3 OBJETIVOS	34
3.1 OBJETIVO GERAL	34
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO QUELATO E DA CUFE ₂ O ₄	35
4.1.1 Síntese simultânea do quelato.....	35
4.1.2 Caracterização dos quelatos	36
4.1.3 Estudo do comportamento térmico do quelato	37
4.1.4 Calcinação do quelato para obter da ferrita de cobre	37
4.1.5 Caracterização da ferrita de cobre.....	38
4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS	39
4.2.1 Obtenção e caracterização do pó de vidro	39
4.2.2 Caracterização do pó de vidro	39
4.2.3 Produção das Pastilhas de Vidro Sem Catalisador	39
4.2.4 Caracterização da PV-SC.....	39
4.2.5 Produção das Pastilhas Magnéticas de Ferrita de Cobre	40
4.2.6 Caracterização das PMFCu@Vidro.....	40
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE	41
4.3.1 Procedimento para a preparação do tetrazol 44	41
4.3.2 Procedimento para a preparação da perimidina 47	41

4.3.3	Caracterização dos produtos orgânicos.....	42
4.3.4	Dados espectrais do tetrazol 44	42
4.3.5	Dados espectrais da perimidina 47	43
4.3.6	Reciclagem do catalisador após a síntese.....	43
4.3.7	Caracterização das PMFCu@ Vidro Pós-Catálise.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	SÍNTESE DO QUELATO	44
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO QUELATO.....	46
5.2.1	Difratometria de Raios X.....	46
5.2.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	48
5.2.3	Florescência de Raios X	51
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5.2.5	Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Elétrons	53
5.2.6	Estudo do comportamento térmico do quelato	54
5.3	SÍNTESE DA FERRITA DE COBRE.....	59
5.3.1	Difratometria de Raios X.....	59
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	64
5.3.4	Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Elétrons	65
5.3.5	Magnetômetro de Amostra Vibrante	66
5.4	ANÁLISES DO PÓ DE VIDRO.....	67
5.4.1	Distribuição de tamanho de partículas por espalhamento a laser	68
5.4.2	Análise de Magnetômetro de Amostra Vibrante para amostra Pó-Vidro 01 ...	68
5.5	ANÁLISES DA PASTILHA DE VIDRO SEM CATALISADOR	70
5.5.1	Florescência de Raios X	70
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.5.3	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons	73
5.6	PASTILHAS MAGNÉTICA DE FERRITA DE COBRE	75
5.6.1	Florescência de Raios X	75
5.6.2	Espectroscopia de Raios X Por Energia Dispersiva	77
5.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	78
5.6.4	Magnetômetro de Amostra Vibrante	79
5.7	APLICAÇÃO DAS PASTILHAS PMFCU@VIDRO EM SÍNTESE	81
5.7.1	Síntese do tetrazol 44	81

5.7.2 Síntese do perimidina 47	84
5.8 PMFCU@VIDRO COMO POTENCIAL BARRA DE AGITAÇÃO	88
5.9 REUSO DO CATALISADOR APÓS A CATÁLISE	89
5.9.1 Reciclagem do catalisador para a síntese do tetrazol 44 e da perimidina 47 .	90
5.10 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS A CATÁLISE.....	93
5.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura pós-catálise da perimidina 47	93
5.10.2 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons pós-catálise perimidina 47	94
6 CONCLUSÃO	96
7 REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Na literatura, é possível encontrar diferentes rotas sintéticas para a produção das mais variadas ferritas, como por sol-gel [1], hidrotérmico [2], coprecipitação [3], Método Pechini [4], entre outras metodologias. Sendo que as propriedades das ferritas, como a área superficial, a morfologia, o tamanho de partícula, a magnetização, são diretamente influenciadas pela metodologia empregada [5].

Em função das suas propriedades magnéticas, estabilidade física e química, as ferritas são uma classe de compostos amplamente aplicadas em diversas áreas, tais como gravação magnética em mídia, entrega de drogas guiada magneticamente, sensores, pigmentos e catalisadores heterogêneos.

Inúmeras reações de síntese ocorrem de modo satisfatório somente na presença de catalisadores e as ferritas nos últimos anos vem sendo estudadas para esse fim, uma vez que são compostos caracterizados como materiais magnéticos, e essa particularidade permitem a esta classe de compostos a possibilidade da recuperação magnética do catalisador do meio reacional.

No entanto, quando o catalisador é utilizado na forma de pó, a separação magnética do meio reacional não é tão simples, pois apresenta algumas limitações como: aderência do pó na barra magnética, perda de catalisador por meio da lixiviação durante a lavagem, processos operacionais demorados, entre outras limitações que comprometem a capacidade de reciclabilidade do catalisador. Uma solução para superar esses obstáculos é incorporar ao catalisador um material inerte, como, por exemplo, o vidro. Isso facilita sua separação do meio reacional, minimiza perdas por lixiviação, agiliza o processo operacional e aumenta a durabilidade e eficiência do catalisador.

Portanto, o presente trabalho propõe uma nova rota sintética para a produção de ferrita de cobre nanoparticulado (CuFe_2O_4), via termodecomposição de quelatos, utilizando a 8-Hidroxiquinolina (8-HQ) como agente quelante. A ferrita obtida, na forma de pó, é posteriormente suportada em pastilhas de vidro reciclável, visando sua aplicação como catalisador em reações de síntese. A peculiar forma e propriedades magnéticas conferem à pastilha potencial aplicação como catalisador e barra de agitação magnética concomitantemente. Essa estratégia busca superar as limitações associadas ao uso do catalisador em forma de pó, promovendo uma abordagem mais eficiente e sustentável para processos catalíticos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM CATÁLISE

As nanopartículas são substâncias que apresentam dimensões menores que 100 nm e exibem uma ampla gama de aplicações em nanotecnologia [6]. Esse campo de pesquisa é conhecido desde o século passado, quando foi apresentado pelo Prêmio Nobel Richard P. Feynman em 1959 durante a palestra “*There’s plenty of room at the bottom*”. Desde então, ocorreram inúmeros desenvolvimentos revolucionários no campo da nanotecnologia [7].

As diversas aplicações dos materiais nano estão intrinsecamente ligadas ao surgimento de propriedades específicas como condutividade elétrica, elasticidade, maior resistência, mudança na coloração e maior reatividade que se manifestam apenas quando as substâncias estão na escala nano [8]. No entanto, é importante ressaltar que essas propriedades podem desaparecer à medida que ocorre um aumento no tamanho da partícula [9].

Devido ao surgimento de tais propriedades, os materiais em nanoescala podem ser aplicados em inúmeras áreas, como na eletrônica, magnética e optoeletrônica, biomedicina, farmacêuticas, cosméticas, energéticas, ambientais e na área de catálise [6].

O desenvolvimento da catálise como ciência passou por várias fases, desde Berzelius em 1836, que criou o termo “catálise” para detalhar processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias em transformações químicas [10], até os dias atuais, quando os processos catalíticos são fundamentais para a estrutura e dinâmica da nossa sociedade.

O estudo para o aperfeiçoamento do desempenho da qualidade de catalisadores, além da produção de novos catalisadores, é contínuo. Uma vez que, mais de 90% dos processos químicos de refino hoje utilizam catalisadores. De forma geral, pode-se dizer que o mundo depende de catalisadores para a produção em larga escala de alimentos, combustíveis, plásticos, fibras sintéticas e outras substâncias consumidas cotidianamente, e não há como a vida moderna ser a mesma sem a disponibilidade destas substâncias e conseqüentemente de catalisadores [11].

Entre os diferentes tipos de catálise, pode-se destacar a catálise heterogênea, principalmente as que utilizam nanopartículas magnéticas (NPMs) para promover

determinadas reações químicas. As NPMs são utilizadas em catálise devido sua estabilidade química e física, seletividade e reutilização em virtude do isolamento usando um ímã externo, uma vez que a grande maioria dos sistemas heterogêneos é necessário incorporar etapas de filtração ou centrifugação para separar o catalisador do produto da reação química [12].

A versatilidade das NPMs, especialmente quando configuradas na forma de ferritas, aliada às suas propriedades magnéticas e dielétricas específicas, desempenha um papel crucial em diversas tecnologias modernas. Essa adaptabilidade é particularmente evidenciada em uma variedade de aplicações, incluindo na biomedicina [13, 14], sensor para gás [15], catálise [16], entre outras utilizações.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS FERRITAS

As ferritas são compostos químicos obtidos na forma de pó com propriedades ferrimagnéticas e podem ser classificadas de acordo com seu estado cristalino, em estrutura hexagonal, ($MFe_{12}O_{19}$), granada ($M_3Fe_5O_{12}$) e espinélio (MFe_2O_4) onde M representa um ou mais metais de transição bivalentes, tais como Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn [16].

Quanto às ferritas do tipo espinélio, é possível realizar uma subdivisão com base na distribuição dos cátions nos sítios, resultando nas categorias de espinélio normal e espinélio invertido [4].

No caso do espinélio normal, descrito pela fórmula $M'M''_2X_4$, onde M' representa um cátion bivalente, M'' um cátion trivalente e X o oxigênio, tem como base a estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ (Figura 1-A e B). Essa estrutura é alocada em uma rede de Bravais CFC que contém 14 íons, sendo dois de Mg^{2+} , quatro de Al^{3+} e oito de O^{2-} associados a cada ponto da rede. Com relação à célula unitária existe 56 íons, sendo oito Mg^{2+} , dezesseis Al^{3+} e trinta e dois na forma de O^{2-} . Substâncias como $NiAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ apresentam estruturas semelhantes onde todos os oito cátions 2^+ ocupam os sítios tetraédricos enquanto os dezesseis íons 3^+ ocupam os sítios octaédricos (Figura 1-B) [17, 18].

Por outro lado, na estrutura do espinélio invertido, ocorre uma pequena modificação, sendo que essa classe de materiais pode ser descrita pela fórmula $M''(M'M'')X_4$. De forma geral, a metade dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons

M^{3+} , e a outra metade pelos íons M^{2+} . Enquanto isso, os sítios tetraédricos são preenchidos exclusivamente pelos íons M^{3+} (Figura 1-C). Alguns exemplos dessa classe de materiais incluem ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$), magnetita ($FeFe_2O_4$ ou Fe_3O_4), ferrita de níquel ($FeNiFeO_4$) e várias outras ferritas de grande relevância [17, 18].

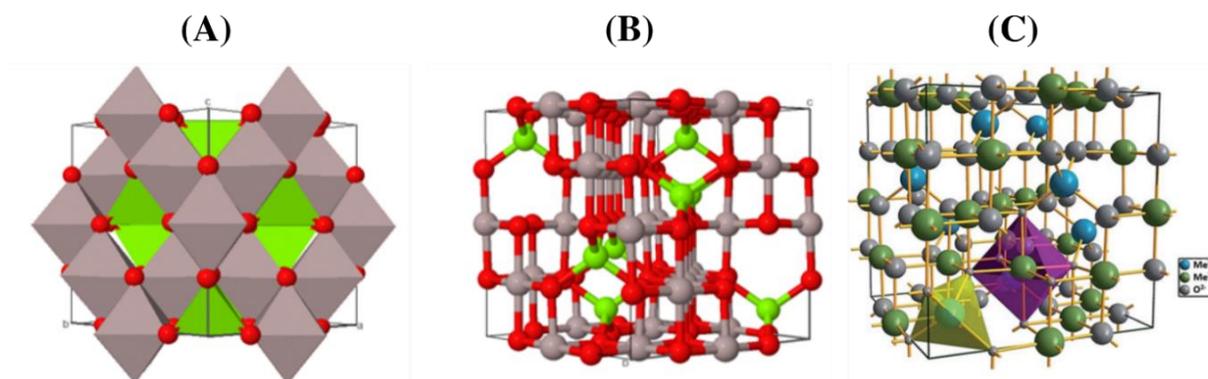


Figura 1 - Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ (A e B) e espinélio invertido (C)
Fonte: A e B [19] e C [20]

Diante disto, é de conhecimento que as ferritas possuem uma vasta gama de aplicações, especialmente aquelas do tipo espinélio na forma de NPMs. A versatilidade desses materiais está intimamente ligada às suas propriedades, sendo que a síntese desses compostos desempenha um papel fundamental na obtenção das características desejadas.

2.3 METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DE FERRITAS

Devido ao interesse nas aplicações das ferritas, vários métodos são empregados para sintetizar esses compostos com as propriedades químicas, físicas e magnéticas desejadas [5]. As nanopartículas magnéticas podem ser produzidas via Método Pechini [4, 21] sol-gel [1], hidrotérmico [2, 22], co-precipitação [3, 23], sonoquímica [24, 25] e combustão [26].

O Método Pechini, também conhecido como o método dos precursores poliméricos, tem como base a formação de uma resina polimérica que ocorre pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos

hidroxicarboxílicos (como ácido acético ou ácido maleico) e um poliálcool como, por exemplo, o etilenoglicol [4].

A título de exemplificação, a NiFe_2O_4 pode ser sintetizada utilizando o método Pechini. Nesse processo, os nitratos de ferro e níquel são adicionados a uma solução de etilenoglicol com ácido cítrico a 70 °C. Essa mistura é então aquecida, mantendo a temperatura na faixa de 120-140 °C, com o propósito de eliminar o solvente e formar uma resina polimérica. Essa resina é submetida a um processo de pré-calcinação a 250 °C por 24 horas. Por fim, procede-se a calcinação em um forno mufla a 600 °C por 1 hora, resultando na NiFe_2O_4 [27].

O método sonoquímica é um processo químico iniciado pela aplicação de ultrassom em líquidos. A interação entre bolhas e energia sonora em líquidos resulta em cavitação acústica [28]. Como exemplo, sintetizou-se ferrita de cobre (CuFe_2O_4) por meio do ultrassom. Nesse procedimento envolveu a imersão direta de uma sonda ultrassônica em um recipiente de sonicação contendo nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) e nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). A mistura foi submetida à sonicação a 40 °C por 2 horas, com a manutenção do pH na faixa de 10-12, utilizando NaOH. Posteriormente, o precipitado é separado por centrifugação, lavado, secado e calcinado a 800 °C por 3 horas para obter a CuFe_2O_4 [25].

Já o método de co-precipitação pode ser descrito como a precipitação concomitante de determinados íons metálicos presentes em soluções salinas por meio da adição de um agente precipitante, que geralmente é uma base. Esse agente precipitante reage com os íons metálicos na solução, resultando na formação de sólidos insolúveis que, quando submetidos à calcinação, obtém-se o composto desejado.

A CuFe_2O_4 pode ser sintetizada via o método de co-precipitação, a partir da reação de cloreto de ferro III (FeCl_3) e cloreto de cobre II (CuCl_2). Para controlar o pH da solução reacional entre 7-8, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) é adicionada. O precipitado formado passa por etapas subsequentes de lavagem, centrifugação e secagem a 100 °C ao longo de 8 horas. Por fim, o co-precipitado é submetido a um processo de calcinação a 600 °C, com duração de 4 horas, resultando na formação da CuFe_2O_4 [29].

No que diz respeito os mais diversificados métodos de síntese das ferritas, vários fatores são fundamentais para que se tenha uma síntese satisfatória, como, a rota de síntese, a estequiometria, o pH, a temperatura de calcinação, a dopagem, o

tipo de dopante, entre outros fatores que influenciam diretamente nas propriedades magnéticas, morfológicas, de composição e tamanho das partículas das ferritas sintetizadas [5, 30].

Nesse contexto, o desenvolvimento de novas metodologias para a obtenção de ferritas de modo simples, rápido e que permitam um controle rigoroso no processo de síntese é altamente valorizado. Diante desse cenário, uma possibilidade bastante promissora que tem sido objeto de estudo é a obtenção de ferritas por meio da termodecomposição de quelatos 8-HQ.

2.4 UTILIZAÇÃO DA 8-HQ COMO QUELATO

A 8-HQ, também conhecida como oxina, possui fórmula molecular C_9H_7NO e fórmula estrutural apresentada na Figura 2. É um grupo quelante muito versátil, pois é monoprótico e bidentado, possibilitando, assim, ser amplamente empregado na extração e na identificação de íons metálicos [31], aplicações farmacológicas [32], antimicrobianos, anticancerígenos e antifúngicos [33], em corantes [34], entre outras aplicações.

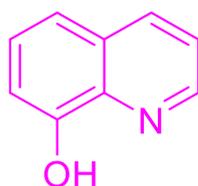


Figura 2 - Estrutura da 8-HQ

Fonte: Autoria própria 2024

Dentre essas outras aplicações, pode-se destacar o emprego da 8-HQ como agente quelante para obter óxidos cerâmicos mistos. No entanto, é pertinente ressaltar que essa finalidade é pouco explorada na literatura científica. O foco principal recai sobre a síntese e análise de diversos quelatos por meio de processos de síntese individual.

Entre os óxidos mistos já relatados na literatura com quelatos da 8-HQ, podem-se destacar as perovskitas como, por exemplo, o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) [35] e o titanato de chumbo ($PbTiO_3$) [36]. Nesses estudos, observou-se que as variações nas condições de decomposição térmica desses quelatos resultam em

mudanças significativas nas características dos compostos obtidos, incluindo tamanhos de partículas e cristalinidade.

Uma classe adicional de compostos que podem ser obtidas a partir de quelatos da 8-HQ são as ferritas. Nesse sentido, o nosso grupo de pesquisa foi pioneiro na utilização dessa nova metodologia para a obtenção da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), a qual foi sintetizada e caracterizada em diversas temperaturas via decomposição térmica de quinolinatos de cobalto e ferro. No âmbito desse estudo, foi possível obter a ferrita pura a uma temperatura de 1200 °C em atmosfera em oxigênio [37].

Com a alta estabilidade térmica, estequiométrica e química evidenciada pelos quinolinatos metálicos nos estudos realizados, vislumbra-se um caminho promissor para a exploração de diversos compostos. Nesse contexto, essas investigações abrem perspectivas favoráveis para síntese de outras NPMs como a CuFe_2O_4 , que tem recebido considerável atenção devido à sua diversidade de aplicações, como em dispositivos de armazenamento de energia, fotocatalise, catálise, entre outras [25].

2.5 APLICAÇÃO DA CuFe_2O_4 COMO CATALISADOR EM SÍNTESE

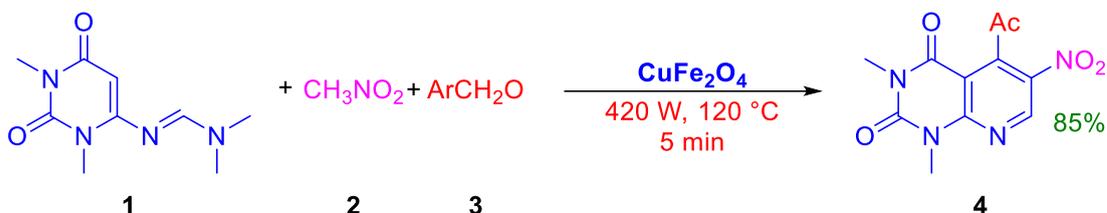
A catálise heterogênea convencional apresenta algumas limitações referente à separação do catalisador do meio reacional, sendo necessário, em muitos casos, aplicar processos de separação onerosos e demorados.

No sentido de superar essas limitações, uma nova geração de catalisadores eficientes e recuperáveis vem sendo estudada. Dentre esses catalisadores, as nanopartículas magnéticas recebem grande atenção devido a sua elevada proporção entre área superficial e volume, baixa toxicidade, alta atividade e estabilidade térmica, além da facilidade de separação do meio reacional usando um ímã externo, sem necessidade de filtração, centrifugação ou outros processos de separação [38].

Dentre as MNPs pode-se destacar as nanopartículas de CuFe_2O_4 , que têm apresentado uma alta eficiência catalítica, em uma ampla gama de reações orgânicas importantes, como para a síntese de propargilaminas e triazóis [39], éteres diarílicos [40], entre outras.

A título de exemplificação, a CuFe_2O_4 foi utilizada como catalisador na síntese multicomponente da 1,3-dimetil-6-nitro-5-irilpirido[2,3-d] pirimidina-2,4(1H,3H)-dionas **4**, a partir de 6-[(dimetilamino) metileno-aomino]-1,3-dimetiluracil **1**, aldeídos

aromáticos **2** e nitrometano **3** (Esquema 1), sob irradiação de micro-ondas e reação livre de solvente. Onde, segundo os autores, a metodologia empregada gera economia de tempo, fácil recuperação e boa reutilização do catalisador, além de obter altos rendimentos de produto [41].



Esquema 1 - Síntese multicomponente

Fonte: Adaptado de [41]

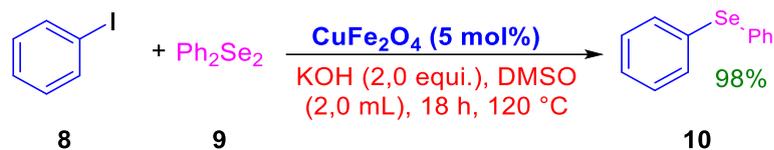
Outra possibilidade é a alquilação otimizada de indóis **5** com álcoois benzílicos **6** para a obtenção de bis(3-indolil)fenilmetano **7** (Esquema 2), utilizando a CuFe_2O_4 como catalisador heterogêneo, conduzindo as reações a elevados rendimentos e a reciclagem magnética do catalisador em cinco ciclos reacionais sem perder atividade catalítica [42].



Esquema 2 - Alquilação de indóis

Fonte: Adaptado de [42]

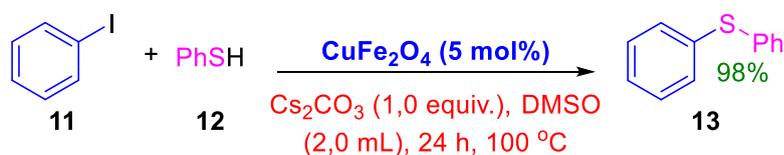
Uma rota sintética simples e eficiente foi desenvolvida para a síntese de diaril selenetos **10**, via catálise por nanopartículas de ferrita de cobre, de iodetos de arila ou brometos de arila **8**, com o disseleneto de difenila **9**, na presença de base e solvente a 120 °C (Esquema 3). Com base nessa rota sintética, foi obtida uma variedade de selenetos com bons a excelentes rendimentos. As nanopartículas de ferrita de cobre foram separadas magneticamente, recicladas e reutilizadas em até três ciclos [43].



Esquema 3 - Síntese de diaril selenetos

Fonte: Adaptado de [43]

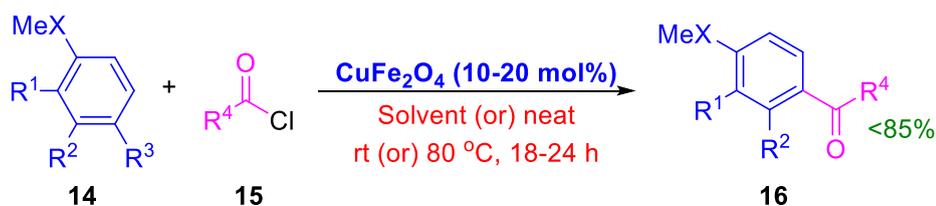
As nanopartículas de ferrita de cobre também foram utilizadas como catalisador, na presença de base, em atmosfera de nitrogênio, sob condições livres de ligantes, tendo dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente a 100 °C para a reação de acoplamento cruzado entre haleto de arila **11** e tiol **12**, levando a formação de sulfetos de arila **13** (Esquema 4). Esta metodologia possibilitou a produção de uma variedade de sulfetos de arila com elevados rendimentos e quimiosseletividade. O catalisador se mostrou estável ao ar, barato, separável magneticamente e reciclável até quatro ciclos [44].



Esquema 4 - Reação acoplamento cruzado

Fonte: Adaptado de [44]

Em outro estudo, sobre a regioseletividade de reações de acilação de Friedel–Crafts, as nanopartículas de CuFe_2O_4 foram utilizadas como catalisador para síntese de uma série de anisóis arenos **16**, a partir de vários cloretos de ácido **15** e anisóis substituídos **14** (Esquema 5) [45].



Esquema 5 - Reação de acilação de Friedel–Crafts

Fonte: Adaptado de [45]

Dentro da vasta gama de compostos investigados em síntese, é relevante destacar os compostos heterocíclicos que contêm nitrogênio, os quais desempenham um papel crucial em uma variedade de processos naturais essenciais, como em células vivas, alcaloides, hormônios e aminoácidos [46]. Entre esses heterocíclicos, podem-se destacar as perimidinas e os tetrazóis.

2.6 MÉTODOS DE SÍNTESE DE TETRAZÓIS E PERIMIDINAS

2.6.1 Síntese de tetrazóis

Núcleos de tetrazólicos estão presentes em uma ampla gama de compostos heterocíclicos. Esses compostos apresentam em sua estrutura anéis de cinco membros contendo quatro átomos de nitrogênio em sequência e um carbono que pode ser substituído (Figura 3 - A). De modo geral, são bioisósteros dos ácidos carboxílicos e apresentam potenciais atividades biológicas, tais como antituberculose e antimalárico [47], antibacteriana (Figura 3 - B) [48, 49], antifúngicas [50] e agentes anticancerígenos [51, 52].

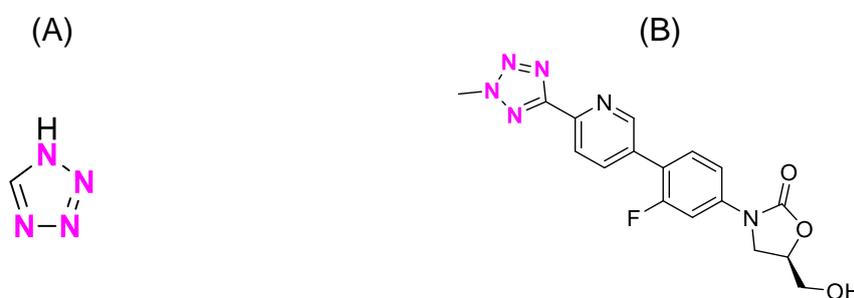
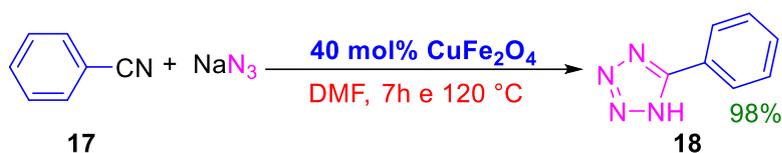


Figura 3 - Estruturas do tetrazol (A) e do Tedizolid (B)

Fonte: Autoria própria 2024 (A) e Adaptado de [48] (B)

Na literatura é apresentada várias rotas para síntese dos tetrazóis, porém as mais difundidas são as reações multicomponentes (RMC) entre aldeídos, hidroxilamina e azida de sódio [53], e as reações de cicloadição entre nitrilas e azida de sódio [54], ambas, em geral, catalisadas por metais de transição. As reações de cicloadição, por exemplo, podem ser catalisadas por nanopartículas de óxido de cobre II (CuO) [55], sulfato de cobre II penta hidratado (CuSO₄.5H₂O) [56], triorganoestanho [57], nanopartículas magnéticas [58, 59], entre outros [60, 61].

Vale destacar aqui o uso da CuFe_2O_4 como catalisador para a síntese de uma gama de tetrazóis (**17**), em bons rendimentos, a partir da cicloadição de diferentes nitrilas (**18**) com azida de sódio (Esquema 6). Nesse trabalho, a CuFe_2O_4 foi empregada na forma de pó e, em função de suas propriedades magnéticas, foi separada do meio reacional aplicando um campo magnético externo e avaliada a reciclabilidade do catalisador durante cinco ciclos sem perda significativa de atividade catalítica [59].



Esquema 6 - Síntese de tetrazol via reação de cicloadição

Fonte: Adaptado de [59]

Embora a obtenção dos produtos desejados em rendimentos satisfatórios, o emprego de catalisador na forma de pó magnético apresenta algumas desvantagens do ponto de vista sintético. Entre essas desvantagens, incluem-se o uso elevado de catalisador, ocorrência de lixiviação, forte aderência do pó magnético com a barra de agitação, além de altos tempos de reação, temperatura e o uso de solvente orgânico.

2.6.2 Síntese de perimidinas

As perimidinas também são compostos heterocíclicos contendo nitrogênio em sua estrutura (Figura 4), que constituem uma importante classe de compostos naturais e não naturais que apresentam atividades biológicas úteis [62], como antimicrobiana [63], antitumoral [64], anti-inflamatório [65] entre outras aplicações [66, 67].

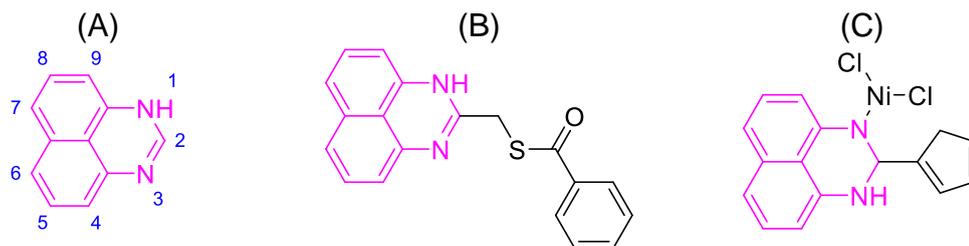
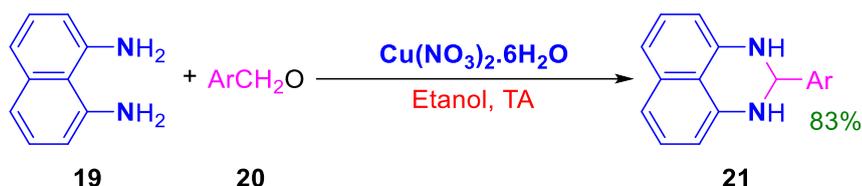


Figura 4 - Estruturas da Perimidina (A), anti-inflamatório (B) e antimicrobiana (C)

Fonte: Adaptado de [46]

O método mais bem difundido para síntese das perimidinas é a reação de condensação entre 1,8-diaminonaftaleno **19** e compostos carbonílicos, como os aldeídos **20**, utilizando alguma espécie química como catalisador. Por exemplo, o uso do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cobre II hexahidratado) em etanol como solvente e temperatura ambiente, para a síntese de uma série de perimidinas **21** em bons rendimentos (Esquema 7) [68].



Esquema 7 - Reação de condensação para a síntese de perimidinas.

Fonte: Adaptado de [68]

Na literatura, é possível encontrar várias outras rotas sintéticas para a síntese de perimidinas e seus derivados, que podem ser via síntese catalisada por ácido [69], metal [62, 68], nanocatalisador [70, 71], zeólitos [72], assistida por Microondas [73], entre outras metodologias [46].

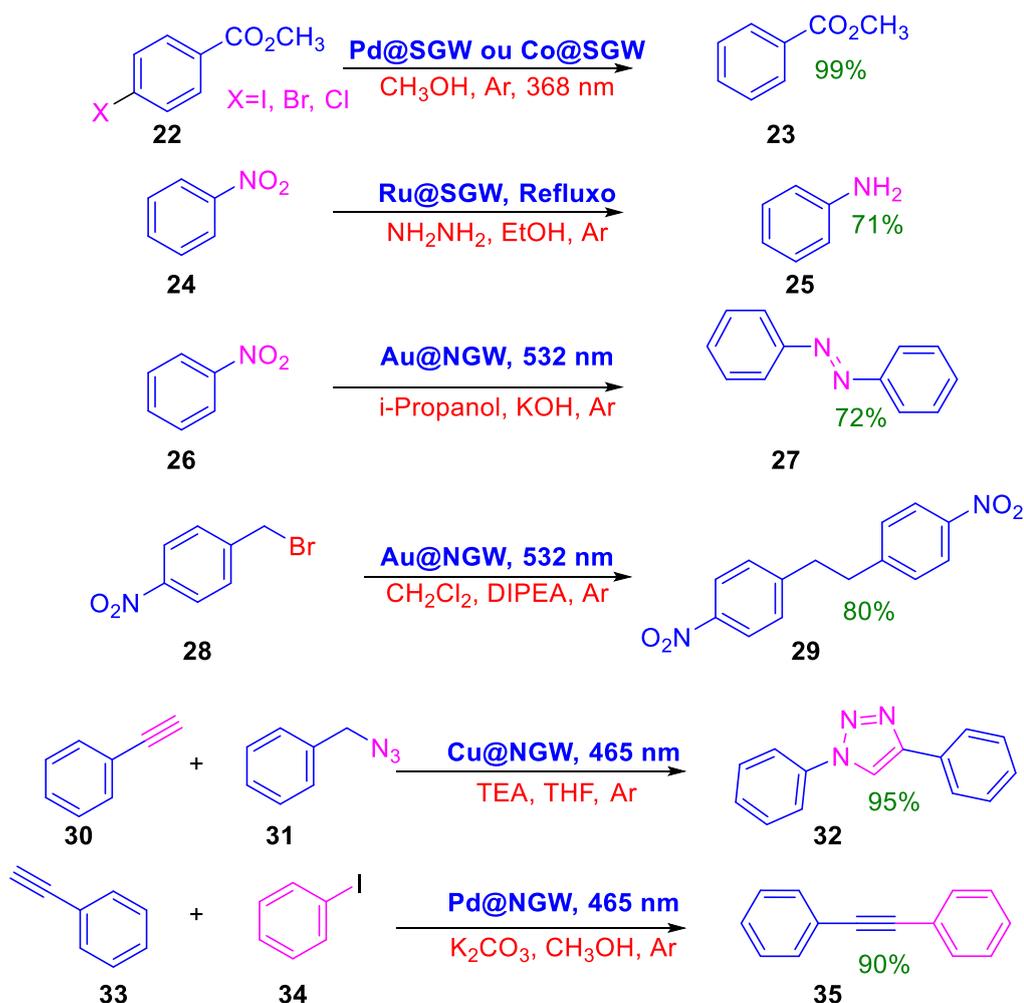
Em meio ao intenso interesse na síntese das perimidinas, há a necessidade do desenvolvimento de novas metodologias que venham contribuir para o estudo da síntese de perimidinas de forma eficiente, econômica e sustentável. Uma opção é a utilização de catalisadores suportados de fácil obtenção, que permitem a remoção do meio reacional, possibilitando a sua reutilização em vários ciclos, oportunizando minimizar o tempo de reação, facilitar os processos operacionais, reduzir consumo de solventes e aumentar a eficiência da reação.

2.7 UTILIZAÇÃO DE SUPORTES CATALÍTICOS EM SÍNTESE

A catálise desempenha, cada vez mais, um papel fundamental nos processos químicos, sendo amplamente difundida em várias esferas do conhecimento. A fácil recuperação dos catalisadores utilizados nesses processos emerge como uma qualidade imperativa dos catalisadores modernos, em virtude do elevado valor econômico do catalisador ou dos produtos sintetizados, são por muitas vezes valiosos do ponto de vista econômico e medicinal [38].

Alguns processos catalíticos apresentam algumas desvantagens, como corrosão do equipamento de processo, difícil separação do catalisador do meio reacional, a produção de impactos ambientais negativos significativos através da produção de resíduos, entre outros. Nesse sentido, a catálise heterogênea suportada é apresentada de inúmeras formas como opções viáveis e atraentes para processos catalíticos [74].

Como exemplo, o uso lã de vidro silanizada (SGW) e não silanizada (NGW) como suporte catalítico para diferentes nanopartículas metálicas e de óxidos, à base de Pd, Co, Cu, Au e Ru para reações de desalogenação reductiva de haletos de arila **23**, redução de nitrobenzeno à anilina **25** e a compostos azo **27**, acoplamento C-C (sp³-sp³) **29**, Heterocicloadição N-C (**32**) e acoplamento C-C (sp-sp²) **35** (Esquema 8) [75].



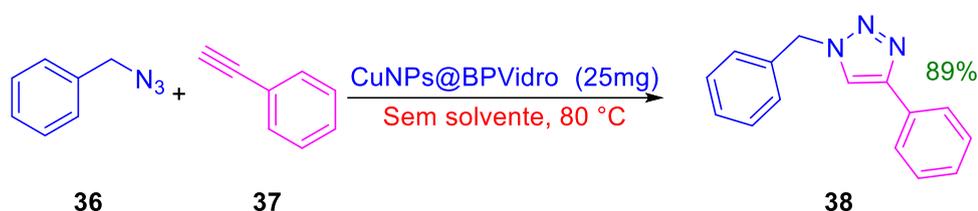
Esquema 8 - Reações orgânicas com catalisadores suportados em lã de vidro

Fonte: Adaptado de [75]

O papel do suporte catalítico não se resume a simplesmente fornecer uma estrutura porosa na qual os materiais ativos são dispersos, mas também pode ser fundamental no aumento da vida útil de um catalisador, evitando a perda de área de superfície ativa devido à sinterização [11].

Uma preocupação significativa na área da catálise é o alto custo dos suportes utilizados e a destinação desses materiais, portanto, a busca por suportes economicamente viáveis e ambientalmente adequados ou recicláveis é altamente desejável. Nesse contexto, dentre os inúmeros resíduos gerados diariamente pela humanidade, destaca-se o vidro, amplamente utilizado em embalagens, para-brisas, utensílios domésticos, frascos, vidros de janelas, entre outros [74].

Uma série de trabalhos relatados pelo nosso grupo de pesquisa descreve a utilização de vidro sintético como suporte catalítico para uma vasta gama de reações orgânicas [76–80]. Por exemplo, o uso nanopartículas de cobre metálico auto suportadas na superfície de vidros de borofosfato para atuar como catalisador na reação do tipo *click*, entre benzil azida **36** e fenil acetileno **37** para obter o 1-Benzil-4-fenil-1H-1,2,3-triazol **38** (Esquema 9) em 89% de rendimento, sob condições reacionais livres de solvente, a 80 °C e 20 min de reação [76].



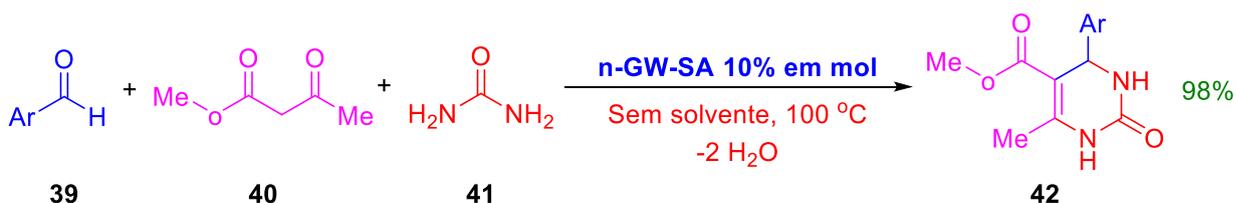
Esquema 9 - Reação de cicloadição catalisada por CuNPs@BPglass

Fonte: [76]

Recentemente, o nosso grupo de pesquisa vem estudando o uso de vidro reciclável como suporte catalítico, e não vidros sintéticos, para a síntese de compostos orgânicos de interesse. Esses estudos contribuem de forma significativa, uma vez que são escassos os trabalhos publicados na literatura que relatam a utilização do vidro reciclável como suporte catalítico.

Um dos poucos registros que se tem é na imobilização de grupos sulfônicos nas superfícies de vidro recicláveis, gerando um nanocatalisador de ácido sólido heterogêneo eficiente, chamado de *nano-glass-waste*. O nanocatalisador foi avaliado

frente a reações multicomponentes (MCRs) para a síntese *one pot* de 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-onas **42**, por meio da reação entre um aldeído aromático **39**, acetoacetato de metila **40** e ureia **41** (Esquema 10). As vantagens ecológicas e econômicas do referido catalisador incluem sua boa capacidade de recuperação e reutilização para várias execuções, baixo custo, baixa toxicidade e fácil acessibilidade, fabricação e manuseio [74].



Esquema 10 - Reação para a síntese da 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-onas **42**

Fonte: Adaptado de [74]

Notavelmente, o vidro emerge como uma alternativa promissora e renovável, com muitas possibilidades para ser utilizado como suporte catalítico em reações de síntese. A reutilização do vidro não somente reduz o impacto ambiental, como também mostra a possibilidade de transformar resíduos em recursos valiosos na química sintética, o que torna as pesquisas e a indústria químicas mais sustentáveis.

2.8 SUPORTE CATALÍTICO COMO BARRA DE AGITAÇÃO

A agitação externa, por meio da tradicional barra de agitação magnética, desempenha um papel crucial na distribuição uniforme dos reagentes e catalisador no meio reacional [81]. Essa prática é indispensável não apenas para promover a rápida difusão e eficiente transporte de massa, mas também para intensificar a velocidade da reação e reduzir os gastos energéticos envolvidos [82].

Contudo, a dependência da agitação externa pode resultar em limitações indesejáveis [81], como a destruição de catalisadores com estruturas frágeis, que quando submetidos à agitação vigorosa tradicional, resultam em baixo rendimento do catalisador e por consequência da reação [83].

Outra limitação é ao utilizar catalisadores magnéticos na forma de pó em conjunto com a barra de agitação tradicional, é a forte aderência do pó à barra

magnética. Após o processo sintético, a remoção do pó magnético torna-se um procedimento demorado, acarretando perdas do catalisador devido à lixiviação durante a lavagem, além do risco potencial de contaminação da própria barra magnética.

A aderência de impurezas provenientes de experimentos anteriores, mesmo em recipientes aparentemente limpos, tem o potencial de exercer influência significativa no processo catalítico. Essa preocupação se estende ao uso de barras magnéticas externas, uma vez que a remoção de nanopartículas metálicas cataliticamente ativas em muitas vezes se mostra desafiadora. Diante disso, a possível presença desses materiais na superfície das barras magnéticas pode resultar em contaminação, gerando interferência substancial no meio reacional [84].

Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos que buscam viabilizar a independência do meio reacional da barra magnética tradicional. Alguns destes estudos relatam o revestimento de barras de agitação magnética comerciais, com nanopartículas de determinados catalisadores [82, 85].

Por outro lado, outros trabalhos utilizam substâncias catalíticas com propriedades magnéticas, como ferritas, suportadas em matrizes catalíticas específicas, com o propósito de empregar esses compostos simultaneamente como catalisadores e barras magnéticas, minimizando os efeitos indesejáveis da agitação externa [84–86].

Todas essas abordagens buscam superar as limitações impostas pelas barras de agitação externa utilizando substâncias que, além de exercerem sua função catalítica, podem atuar como barras magnéticas ou serem integradas a suportes catalíticos específicos para posterior revestimento com o catalisador. Independentemente da forma escolhida, o objetivo é eliminar a necessidade de uma barra de agitação externa, visando minimizar os efeitos indesejados associados ao uso da barra magnética.

Neste contexto, o presente trabalho visa desenvolver pastilhas utilizando vidro reciclável como suporte catalítico e, ao mesmo tempo, desempenhar o papel de barra de agitação magnética. Com esta estratégia, pretende-se apresentar uma solução inovadora e sustentável para os desafios relacionados à catálise heterogênea magnética, proporcionando um ambiente reacional mais eficiente e controlado.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter ferrita de cobre NPMs via decomposição térmica de precipitados de 8-hidroxiquinolinatos e estudar a sua aplicação como catalisador suportado em pastilha de vidro reciclado para síntese de pirimidinas e tetrazóis, além de avaliar a recuperação e reutilização magnética do catalisador, bem como o seu uso como barra e agitação nas reações propostas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter quelatos de ferro III e cobre II utilizando a 8-Hidroxiquinolina como agente quelante;
- Caracterizar os precipitados quanto à composição química, cristalinidade e morfologia;
- Estudar o comportamento térmico dos precipitados utilizando a Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) em diferentes razões de aquecimento;
- Caracterizar a ferrita de cobre NPMs obtida por meio da decomposição térmica quanto à cristalinidade, magnetização, composição química e morfologia;
- Caracterização do vidro utilizado como suporte catalítico;
- Produção das pastilhas de vidro, incorporada com ferrita de cobre;
- Síntese de pirimidina e tetrazol utilizando a ferrita de cobre NPMs como catalisador;
- Caracterização da pirimidina e tetrazol por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C).
- Verificar a capacidade de reciclabilidade do catalisador frente às reações de sínteses estudadas.
- Estudar o potencial das pastilhas magnéticas catalisadoras como barra de agitação das reações orgânicas.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO QUELATO E DA CuFe_2O_4

4.1.1 Síntese simultânea do quelato

Para a produção do precipitado (precursor da ferrita de cobre), preparou-se duas soluções em diferentes béqueres, as quais foram denominadas de soluções A e B. No preparo da solução A, foram medidos 24,3642 g de 8-HQ da marca Vetec® e diluída com 150 mL de propanona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Na sequência, a solução A foi transferida para um béquer de 1000 mL.

Para o preparado da solução B foi medido em um béquer de 250 mL, 16,895 g de nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 5,048 g de nitrato de cobre II trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ambos de marca Alphatec®, a mistura dos nitratos foi solubilizada com 80 mL de água destilada e em seguida a solução B foi misturada com a solução A no béquer de 1000 mL e adicionado algumas gotas de solução de ácido nítrico (HNO_3) concentrado até que o pH fosse igual a 1.

A solução formada foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente. Após a estabilização do sistema, adicionou-se, de forma lenta, hidróxido de amônio (NH_4OH) de marca Alphatec®, 10% (v/v) até que o pH do sistema atingisse um valor igual a 8,3.

Após obter o pH desejado, a mistura ficou sob agitação mecânica durante duas horas, à temperatura ambiente. Ao término da agitação, o sistema foi deixado em repouso durante 24 horas para ocorrer a digestão.

Por fim, o precipitado obtido foi lavado, filtrado e seco em estufa na temperatura de 55 °C durante 24 horas. Após esse tempo, o sólido obtido foi macerado em um almofariz com um pestilo e identificado como pH08-CuFe.

A amostra obtida foi na sequência caracterizada por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS), além do estudo do comportamento térmico, por meio da análise termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

4.1.2 Caracterização dos quelatos

O quelato obtido foi analisado por DRX visando verificar se ocorreu a quelação, além de examinar a cristalinidade do quelato formado. Nesta análise foi empregado o equipamento de marca Rigaku® e modelo Miniflex 600, a fonte de radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a corrente era de 15 mA e a tensão de 40 kV. A condição de análise manteve-se a velocidade de varredura de 2° min^{-1} (2θ), passo de $0,02^\circ$ e intervalo de 3 a 100° (2θ). Esta análise foi realizada no laboratório da Central de Análises (CA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

A análise de FTIR foi realizada para verificar bandas correspondentes à complexação dos metais com a 8-HQ. Essa análise foi realizada com o equipamento FT-IR Spectrometer Frontier, de marca Perkin Elmer®, utilizando pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com 2 cm^{-1} de resolução e 16 números de acumulações. A análise foi realizada no laboratório da CA da UTFPR.

A análise FRX foi realizada no laboratório de multiusuário da UNICENTRO (CCMN), e o equipamento utilizado foi o EDXRF-7000 da marca Shimadzu®, tubo de Rh, em atmosfera de ar, detector SDD, colimador de 5 e 10 mm nos canais Al-U com tensão de 1 a 40 keV e Na-Sc com tensão de 1 a 20 keV. Para o preparo da amostra, utilizou-se álcool, papel toalha, algodão, papel celofane e filme.

A morfologia do precipitado obtido foi analisada por MEV no Centro de Microscopia Eletrônica CME da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para realizar essa análise, a amostra na forma de pó foi depositada sobre uma fita de carbono e na sequência, metalizada com ouro durante 3 minutos. Posteriormente, procedeu-se à análise de MEV utilizando o microscópio TESCAN VEGA3 LMU, o qual estava operando entre 15 kv e 52 com distância de trabalho de 7-8 mm. As ampliações foram da ordem de 8, 15, 30 e 50 kx. Nesse equipamento é acoplado Sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm^2 .

4.1.3 Estudo do comportamento térmico do quelato

Após a síntese do quelato, a amostra pH08-CuFe foi submetida ao estudo térmico por meio da TGA, DTG e DTA no laboratório da Central de Análises da UTFPR.

Nestas análises foi empregado o equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600. A amostra pH08-Quelato foi colocada em um cadinho de α -alumina e submetida ao aquecimento em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 mL min⁻¹, em três razões diferentes de aquecimento, sendo elas 5, 10 e 20 °C min⁻¹ e em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Todas as análises foram aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura de 1200 °C.

4.1.4 Calcinação do quelato para obter da ferrita de cobre

Para obtenção da ferrita de cobre, a amostra pH08-CuFe foi submetida à calcinação. Essa etapa foi feita em colaboração com o Grupo de Polímeros e Nanoestruturas (GPAN), sob orientação do Professor Dr. Ricardo Schneider da UTFPR, Campus de Toledo.

O equipamento utilizado foi o forno horizontal tubular de marca® Sanchis com tubo de quartzo, em atmosfera de oxigênio puro, com o fluxo de gás de 300 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e uma isoterma nas temperaturas de 750, 850, 950 e 1050 °C durante 30 min. Em uma navícula de α -alumina, foi adicionado aproximadamente de 2,9 g da amostra pH08-CuFe. Na sequência, ocorreu a calcinação da amostra na temperatura nas temperaturas desejadas.

Desta maneira, obtiveram-se amostras pH08-750, pH08-850, pH08-950, pH08-1050 calcinadas nas temperaturas 750, 850, 950 e 1050 °C, respectivamente. Após as calcinações, as amostras obtidas foram maceradas em um almofariz com um pestilo e identificadas, e na sequência foram armazenadas e posteriormente enviadas para as análises DRX para determinar qual temperatura é formada apenas a ferrita cobre. Após estudos, observou-se que somente a amostra pH08-1050 atende esse requisito, sendo então produzida uma quantidade maior desta amostra e posteriormente enviada para análise de DRX, MEV e Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e EDS.

4.1.5 Caracterização da ferrita de cobre

A amostra pH08-1050 foi caracterizada por DRX visando avaliar o tamanho do cristalito e examinar a cristalinidade do óxido formado. A morfologia da amostra e tamanho de partícula foram analisados por MEV e TEM. Tanto os equipamentos utilizados quanto as condições de análises utilizadas nas técnicas de DRX e MEV foram feitas de modo análogo às caracterizações realizadas para o quelato.

Para a análise de TEM, a amostra na forma de pó, foi dispersa em etanol e submetida ao banho de ultrassom, durante 5 minutos. Com o auxílio de algumas pipetas, três gotas desta dispersão foram depositadas sobre uma grade de cobre. A análise procedeu-se no equipamento JEM 1200EXII, operando em 80 kV no laboratório do CME-UFPR.

A magnetização foi investigada por Magnetômetros de Amostra Vibrante (MAV), sendo que o equipamento utilizado foi um magnetômetro tipo SQUID com bobina supercondutora de ± 70 kOe, susceptômetro AC com frequência de campo alternado de 0,1 a 1000 Hz. O magnetômetro foi montado no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética do Núcleo de Física Aplicada, locado na Universidade de Brasília (UnB). Na Figura 5 é apresentado o fluxograma desde a síntese simultânea até a obtenção/caracterização da ferrita de cobre.

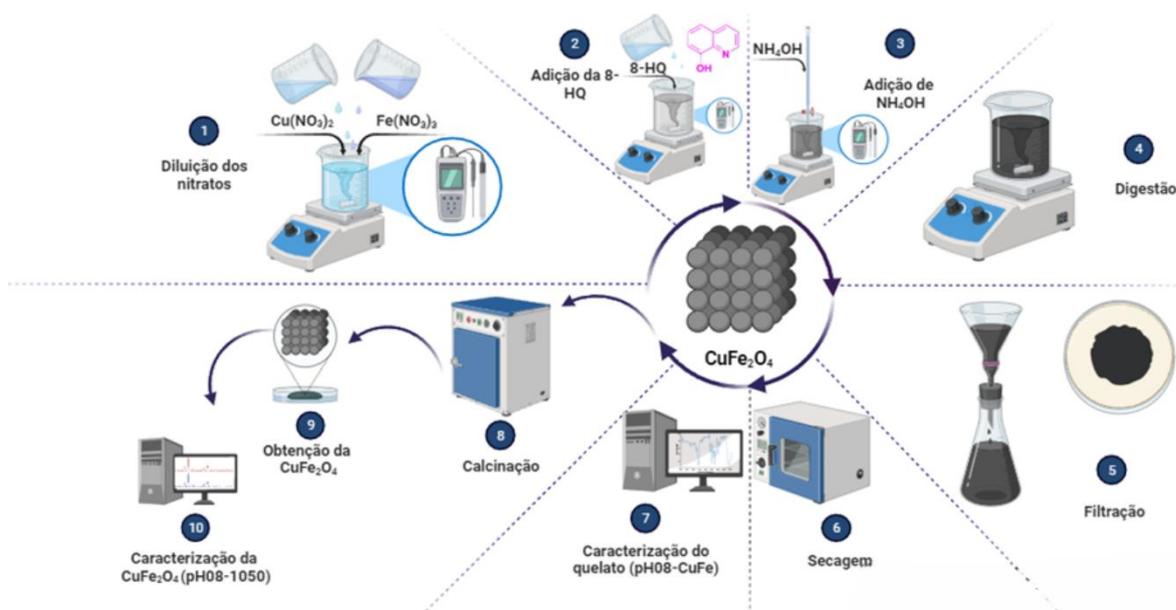


Figura 5 - Fluxograma da produção da ferrita de cobre

Fonte: Autoria própria 2024

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS

4.2.1 Obtenção e caracterização do pó de vidro

O vidro utilizado para produzir as pastilhas eram provenientes de reciclagem de resíduos de vidros de janela e de garrafas. Para tal fim, os resíduos foram previamente selecionados, lavados e triturados em um triturador industrial e após separados por meio de peneiras de Tyler com mesh entre 250-325.

4.2.2 Caracterização do pó de vidro

Com o intuito de investigar sobre a distribuição do tamanho de partícula, coletou-se duas amostras de pó de vidro nomeadas de Pó-Vidro 01 e Pó-Vidro 02 e analisou-se por espalhamento a laser com o Equipamento LA-960 da Horiba, e foi realizado com a colaboração do GPAN da UTFPR, Campus de Toledo. Além do tamanho de partícula, a magnetização também foi investigada nas mesmas condições descritas para a amostra pH08-1050.

4.2.3 Produção das Pastilhas de Vidro Sem Catalisador

As Pastilhas de Vidro Sem Catalisador (PV-SC) foram produzidas com o intuito de conhecer algumas de suas propriedades. Para tal objetivo, com o auxílio de um pastilhador, 1600 mg de pó de vidro foram pastilhadas e sinterizados na mufla a 660 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em atmosfera de ar e com isoterma de 10 min.

4.2.4 Caracterização da PV-SC

Após a produção das pastilhas de vidro sem catalisador, as mesmas foram caracterizadas por FRX, MEV e EDS nas mesmas condições das caracterizações descritas para as amostras anteriores.

4.2.5 Produção das Pastilhas Magnéticas de Ferrita de Cobre

Para produzir as pastilhas magnéticas de ferrita de cobre suportadas no vidro (PMFCu@Vidro), misturou-se em 165 mg de nanopartícula de ferrita de cobre (10% m/m de ferrita de cobre) e 1485 mg de pó de vidro reciclado, totalizando 1650 mg cada pastilha. Em seguida, a mistura foi prensada e sinterizada nas mesmas condições que PSC@Vidro. Posteriormente, as pastilhas produzidas foram armazenadas e posteriormente caracterizadas.

4.2.6 Caracterização das PMFCu@Vidro

A morfologia das PMFCu@Vidro foi investigada por MEV, sua composição química por FRX e EDX e as propriedades magnéticas por MAV, nas mesmas condições de análise e equipamentos utilizados para as amostras pH08-Quelato, pH08-1050. Na Figura 6 é apresentado o fluxograma para obter as PMFCu@Vidro.

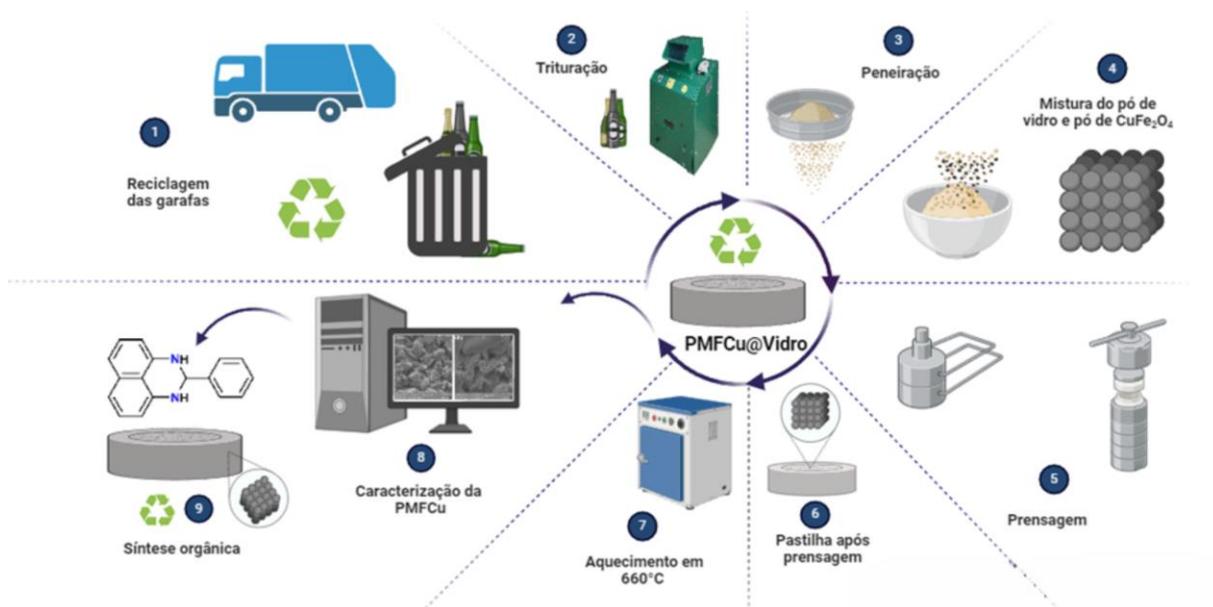


Figura 6 - Fluxograma para produção das PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS DE SÍNTESE

4.3.1 Procedimento para a preparação do tetrazol **44**

Em um tubo de ensaio, adicionou-se uma pastilha de catalisador (PMFCu@Vidro), 4-metilbenzonitrila **43** (0,567 mmol, 0,066g), azida de sódio (0,649 mmol, 0,042g) e 1,0 mL de DMSO. Em seguida, o tubo de ensaio foi colocado em um banho de óleo até a temperatura de 140 °C e mantido sob agitação constante durante 1 hora. O progresso da reação foi acompanhado por Cromatografia em camada delgada (CCD) em períodos de 10 min, até o consumo total dos reagentes.

Após o término da reação, a PMFCu@Vidro foi removida utilizando uma pinça, lavada com acetato de etila e seca a atmosfera aberta, para posterior uso. Os compostos orgânicos foram solubilizados utilizando 10 mL de acetato de etila e transferidos para um funil de separação. A fase orgânica foi extraída com 10 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl), seguido de 10 mL (2x) de água destilada.

A fase orgânica separada foi seca com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), filtrada e o solvente removido sob vácuo (rotaevaporador). Após, o produto **44** foi recristalizado em acetato de etila e hexano (1:1), em banho de gelo. Por fim, o produto obtido foi caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C.

4.3.2 Procedimento para a preparação da perimidina **47**

Em um béquer de 5 mL, sem a presença de barra de agitação magnética, adicionou-se uma pastilha do catalisador PMFCu@vidro (aproximadamente 0,160 g) e o 1,8-diaminonaftaleno **45** (0,50 mmol, 0,079g) em 1,0 mL de etanol, até solubilizar completamente o 1,8-diaminonaftaleno. Em seguida, adicionou-se o benzaldeído **46** (0,50 mmol, 0,053g ou 51,0 µL) e a mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por 5 minutos.

Após, os compostos orgânicos foram extraídos da reação com acetato de etila até a lavagem completa da pastilha, seguido de filtração e evaporação do solvente em rotaevaporador. Ao final, a fase orgânica resultante foi solubilizada em etanol (10 mL) e o produto recristalizado em banho de gelo (30 mL), o qual foi caracterizado pelas técnicas de RMN de ¹H e ¹³C.

4.3.3 Caracterização dos produtos orgânicos

Os compostos orgânicos sintetizados foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C . Essa análise foi realizada na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS). O equipamento utilizado foi Espectrômetro Bruker DPX-300, Avance utilizando o Clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Para os espectros de ^1H e ^{13}C , foi utilizado o tetrametilsilano (TMS) como referência, tendo como padrão interno 7,24 ppm e 77,16 ppm de CDCl_3 respectivamente.

Na análise dos espectros do presente trabalho, tanto do composto **44** quanto o **47**, os deslocamentos químicos (δ) são apresentados em parte por milhão (ppm). Adicionalmente, a multiplicidade dos sinais é indicada entre parênteses, utilizando as seguintes abreviações: s (singleto), sl (singleto largo), d (dubleto), t (tripletto), m (multipletto), dd (duplo dubleto), ddd (dubleto de dubleto de dubletos), dt (duplo tripletto) e td (triplo dubleto). Além disso, são fornecidos o número de hidrogênios deduzidos pela integral relativa e a constante de acoplamento (J), expressa em Hertz (Hz).

A análise de FTIR foi realizada com o equipamento da Perkin Elmer, modelo Frontier com ATR, de 4000 a 650 cm^{-1} , na região do infravermelho médio. Essa análise foi realizada no laboratório do Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN) da UNICENTRO.

4.3.4 Dados espectrais do tetrazol **44**

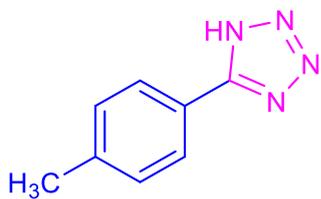


Figura 7 - Estrutura do 5-(p-tolil)-1H-tetrazol **44**

Fonte: Autoria própria
(2024)

O composto 5-(p-tolil)-1H-tetrazol **44** de fórmula estrutural apresentada na Figura 7, foi obtido como um sólido de coloração branca e com 99% de rendimento. RMN ^1H (DMSO-d_6 , 200 MHz): $\delta = 16,71$ (s, 1H), $\delta 7,94$ (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), $7,42$ (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), $2,40$ (s, 3H). RMN ^{13}C (DMSO-d_6 , 50 MHz): $\delta = 155,0$; $141,3$; $129,9$; $126,9$; $121,3$; $21,4$.

4.3.5 Dados espectrais da perimidina **47**

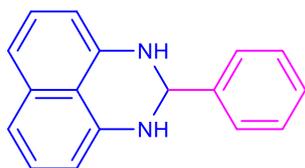


Figura 8 - Estrutura do 2-fenil-2,3-dihidro-1H-perimidina **47**

Fonte: Autoria própria (2024)

O composto 2-fenil-2,3-dihidro-1H-perimidina **47**, de fórmula estrutural apresentada na Figura 8, foi obtido como um sólido de coloração rosa e com 98% rendimento RMN ^1H NRM (CDCl_3 , 300 MHz,): $\delta = 7,76 - 7,52$ (m, 2H), $7,52 - 7,35$ (m, 3H), $7,35 - 7,16$ (m, 4H), $6,49$ (dd, $J^1 = 6,4$ e $J^2 = 1,7$ Hz, 2H), $5,43$ (s, 1H), $4,50$ (s, 2H) para ^{13}C NRM (75 MHz, CDCl_3) δ 142,2; 140,1; 134,9; 129,6; 128,9; 128,0; 126,9; 117,9; 113,5; 105,9; 77,5; 77,1; 76,7; 68,4.

4.3.6 Reciclagem do catalisador após a síntese

Após a reação, a pastilha de PMFCu@Vidro foi recuperada e reutilizada em vários cinco ciclos reacionais, tanto para reação do tetrazol **44** quanto da perimidina **47**. Para tanto, a pastilha foi removida da reação, lavada com acetato de etila e seca a atmosfera aberta de um dia para o outro e, posteriormente, reutilizada novamente.

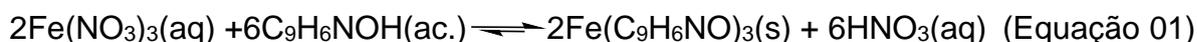
4.3.7 Caracterização das PMFCu@Vidro Pós-Catalise

Após a síntese da perimidina **47** e feita a reutilização da pastilha, a mesma foi caracterizada por meio das técnicas de MEV e EDS nas mesmas condições relatadas para as amostras anteriores. É importante destacar que a pastilha analisada foi denominada de Pastilha Magnética de Ferrita de Cobre suportada em vidro pós-catalise (PMFCu-PC@Vidro).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DO QUELATO

Para realizar a síntese simultânea dos quelatos de ferro e cobre, foram misturadas as soluções $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com a 8-HQ (Equações 01 e 02). É importante destacar que, durante o processo de síntese, a 8-HQ foi utilizada em excesso para assegurar que todos os íons metálicos precipitassem na forma dos respectivos quelantes.



Na Figura 9 é apresentada uma proposta de mecanismo para a síntese dos quinolinatos de cobre e ferro com a 8-HQ, tendo a propanona como solvente da 8-HQ.

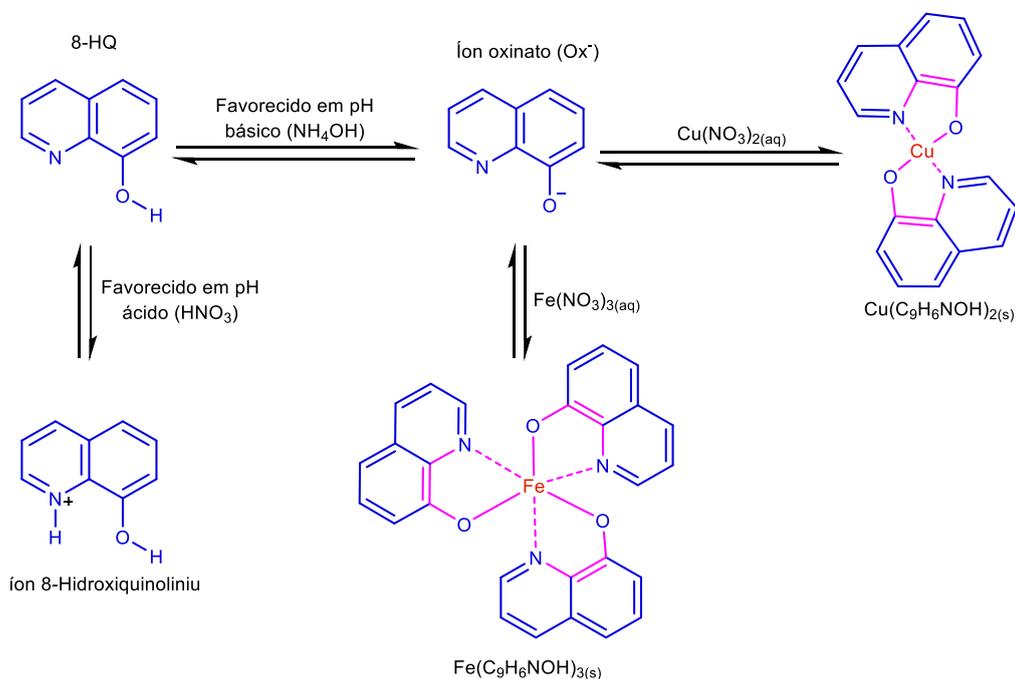


Figura 9 - Mecanismo para síntese dos quelatos

Fonte: Autoria própria 2024

Como resultado da aproximação do grupo hidroxila com o nitrogênio heterocíclico, o 8-HQ forma quelatos insolúveis, pois o hidrogênio do grupo hidroxila é deslocado e o metal se liga ao oxigênio e ao nitrogênio, formando um anel de cinco membros, como destacado na Figura 9 [87].

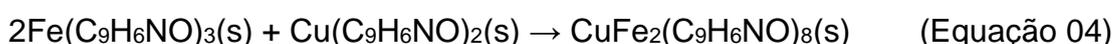
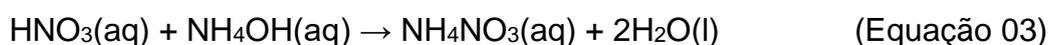
A 8-HQ tem a capacidade de atuar como um composto anfótero e estabelecendo um equilíbrio iônico entre os íons 8-Hidroxiquinolinium (HOx.H^+) e oxinato (Ox^-) possibilitando a manipulação desse equilíbrio mediante a adição de uma solução ácida ou básica ao sistema reacional. Em condições ácidas, observa-se a protonação do nitrogênio, resultando na formação do íon HOx.H^+ e na geração de pequenas quantidades do complexo metálico. Em contraste, em ambientes básicos, prevalece a formação do íon Ox^- , favorecendo uma maior precipitação dos quelatos [88].

Na prática, quando a mistura é realizada, observa-se a formação de um precipitado de cor escura. A mudança de coloração pode ser explicada pela precipitação inicial de uma pequena quantidade dos quelatos de ferro III e cobre II. Essa precipitação ocorre em um ambiente ácido devido à formação de ácido nítrico, conforme indicado pelas Equações 1 e 2, dificultando o controle uniforme da precipitação dos quelatos.

Com o intuito de deslocar o equilíbrio químico em direção aos reagentes, optou-se por adicionar ácido nítrico concentrado. Essa medida ajustou o pH do meio reacional para aproximadamente 1, minimizando a formação de precipitado prematuro.

Posteriormente, visando favorecer a formação controlada dos quelatos de ferro III e cobre II, procedeu-se à adição lenta de gotas de NH_4OH . O objetivo foi consumir o ácido nítrico (conforme a Equação 03) e garantir a precipitação homogênea dos quelatos formados.

A adição foi realizada até que o pH atingisse 8,3. Após a obtenção simultânea dos quelatos $\text{CuFe}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8$ (conforme a Equação 04), procedeu-se à caracterização e estudo do comportamento térmico desses compostos.



5.2 CARACTERIZAÇÃO DO QUELATO

5.2.1 Difratometria de Raios X

Na Figura 10 é apresentado o difratograma de uma amostra comercial da 8-HQ que foi utilizada na síntese do presente estudo.

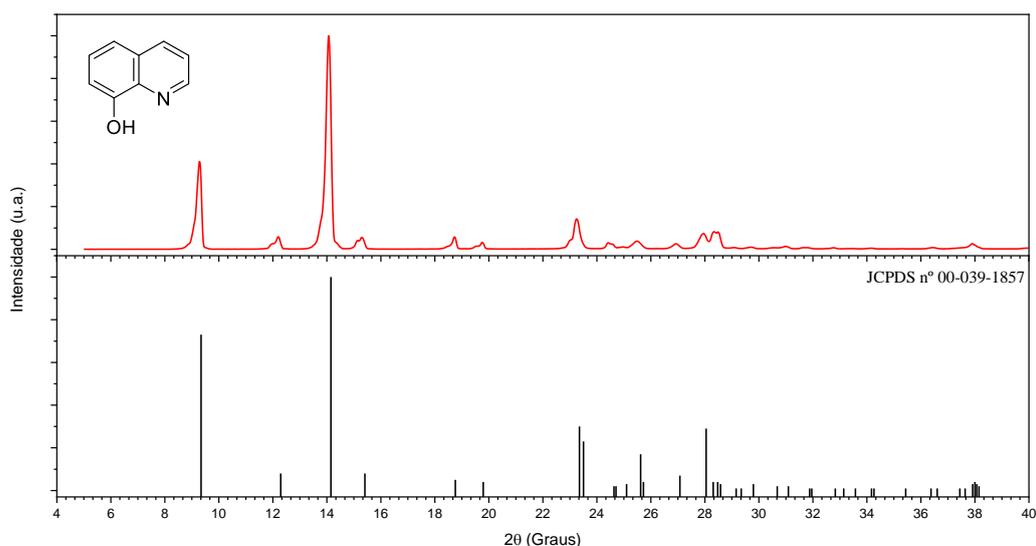


Figura 10 - Difrátograma da 8-HQ e carta cristalográfica JCPDS n° 00-039-1857.

Fonte: Autoria própria (2024)

Na Figura 11 é apresentado o difratograma da amostra pH08-CuFe. Os picos observados foram indexados à carta cristalográfica JCPDS n.º 00-027-1692 correspondente ao quelato de ferro de fórmula $\text{Fe}(\text{C}_9\text{NH}_6\text{O})_3$ e à carta cristalográfica JCPDS n.º 00-019-1869 que se refere ao quelato de cobre de fórmula $\text{Cu}(\text{C}_9\text{NH}_6\text{O})_2$.

Na Figura 12, é apresentado o difratograma dos quelatos de ferro [18] e de cobre [89] sintetizados individualmente em pH 06 e 08, respectivamente, além do difratograma dos quelatos de ferro e cobre sintetizados simultaneamente em pH 08.

Ao examinar o difratograma da Figura 11, é possível inferir que a amostra pH08-CuFe não contém 8-HQ em sua composição. Isso sugere que o agente quelante utilizado interagiu efetivamente com os íons metálicos, e que o excesso de 8-HQ foi removido durante o processo de lavagem.

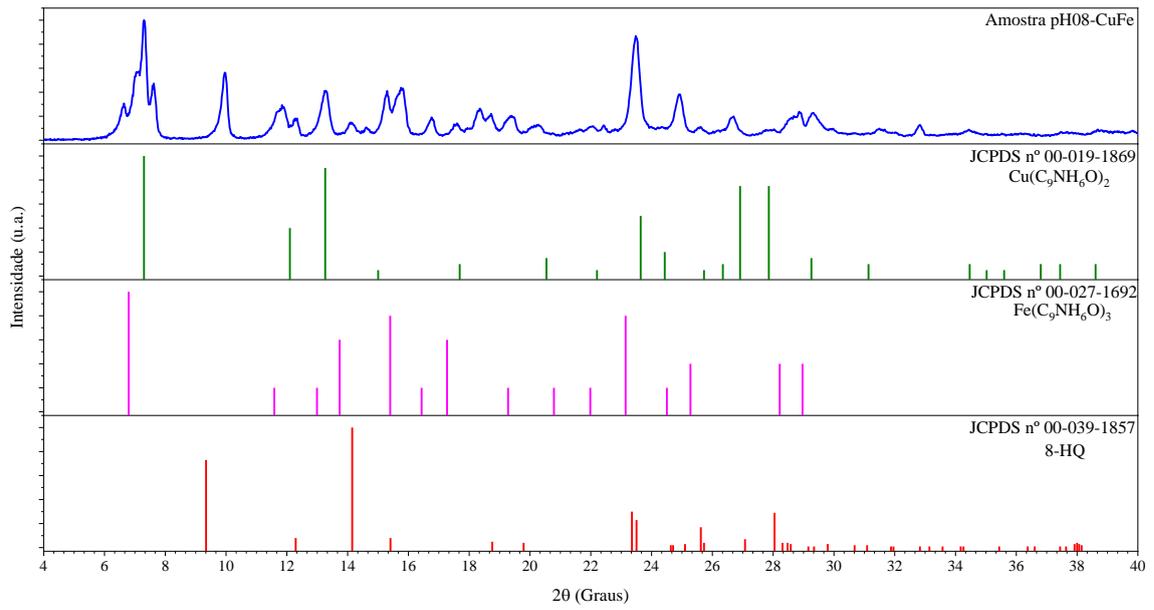


Figura 11 - Difratoograma da amostra pH08-CuFe e cartas cristalográficas.

Fonte: Autoria própria (2024)

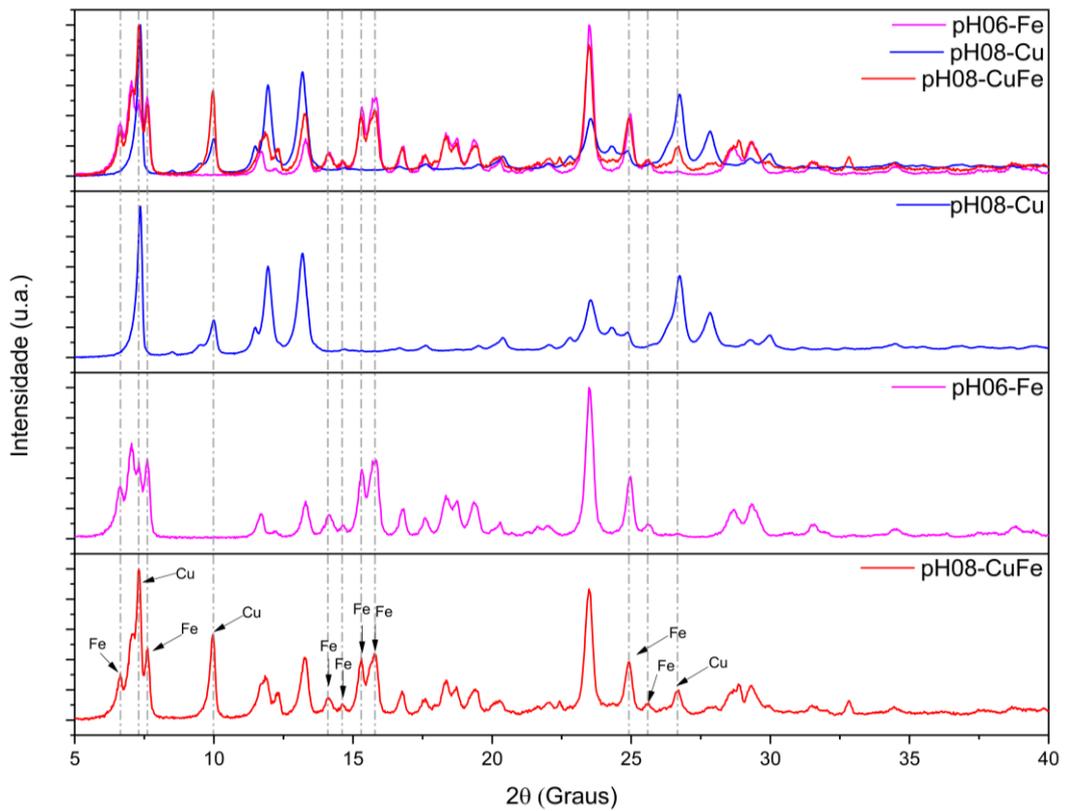


Figura 12 - Difratoograma dos quelatos individuais e juntos

Fonte: Quelato de ferro (pH06-Fe) [18] e quelato de cobre (pH08-Cu) [89].

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 12 reforça o entendimento de que a quelação ocorreu de fato. Esta constatação é particularmente evidente no difratograma da amostra pH08-CuFe, onde são identificados picos referentes tanto do quelato de ferro quanto do quelato de cobre. Essa observação confirma, de maneira objetiva, que ocorreu a formação dos quelatos entre os íons metálicos e a 8-HQ.

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 13 é apresentado o espectro de infravermelho para a 8-HQ e na Figura 14 o espectro para a amostra pH08-Quelato na região do infravermelho médio de 4000-400 cm^{-1} .

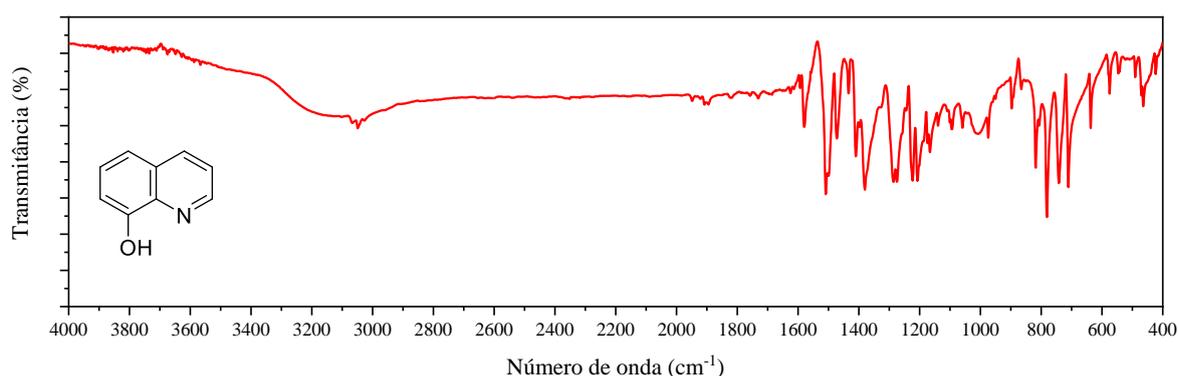


Figura 13 - Espectro de FTIR para a 8-HQ

Fonte: Autoria própria (2024)

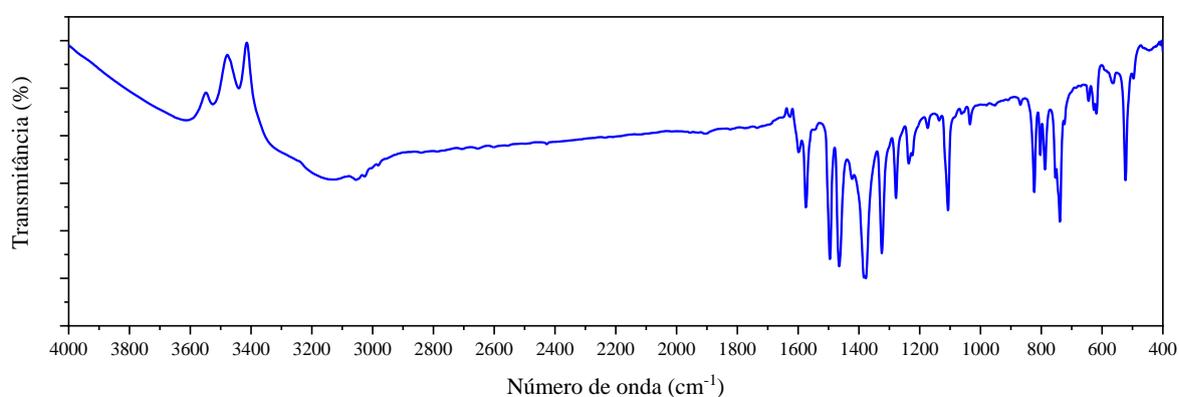


Figura 14 - Espectro de infravermelho para amostra pH08-CuFe

Fonte: Autoria própria (2024)

Com base no espectro da 8-HQ (Figura 13) sendo que a deformação axial da ligação C-H do anel aromático é observada em 3047 cm^{-1} , a vibração de estiramento C=N é identificada em 1624 cm^{-1} , já flexão fora do plano C=C é observada em 1506 cm^{-1} , enquanto a absorção mais característica de aromáticos polinucleares C-H a flexão angular fora do plano foi identificado em 780 cm^{-1} [90].

Na Figura 15, é apresentado o espectro de FTIR ampliado na faixa de 1700 a 400 cm^{-1} tanto para a 8-HQ quanto para a amostra pH08-CuFe.

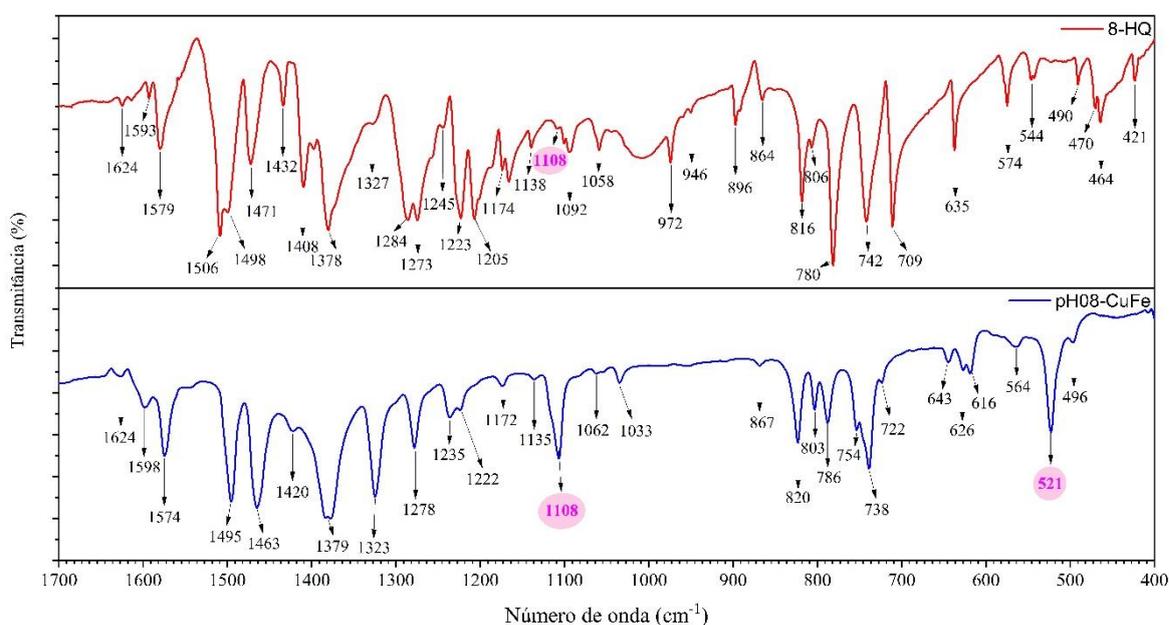


Figura 15 - Espectro de infravermelho para a 8-HQ e para amostra pH08-CuFe
Fonte: Autoria própria (2024)

Ao examinar o espectro da 8-HQ com os quinolinatos, é possível identificar algumas diferenças consideráveis nos espectros [91]. Por exemplo, a banda de vibração carbono-oxigênio (C-O) é observada em $1108 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ [92–95]. A identificação desta banda é muito importante, pois ocorre um aumento na intensidade quando comparada com o espectro da 8-HQ, sendo um indicativo claro de que ocorreu a quelatação.

Outra constatação observada ao comparar os espectros de FTIR da 8-HQ com seus quelatos, é o surgimento de novas bandas em 405 ± 12 e $504 \pm 17\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas à ligação M-N ou vibrações de alongamento M-O. A posição dessas bandas é sensível ao metal e fortemente dependente do íon metálico [92]. Como observado com os quinolinatos de cálcio em 455 cm^{-1} [96], gálio abaixo de 400

cm⁻¹ [97], cobalto 559 cm⁻¹ [98], manganês em 643, 599 e 559 cm⁻¹ [99], níquel em 505 cm⁻¹ [94] para as vibrações de alongamento M-O.

Nesse estudo, vibrações de alongamento M-O tanto para os quinolinatos de ferro (Fe(C₉H₆NO)₃) quanto para o de cobre (Cu(C₉H₆NO)₂) foram observadas próximo 521 cm⁻¹ o que corresponde com o observado em outros estudos onde foi realizada a síntese individual desses quelatos [18, 89].

Já a identificação da banda M-N em muitos estudos foi observada para a maioria dos quelatos metálicos em número de ondas abaixo de 400 cm⁻¹ [92, 100]. Na Tabela 1 são apresentadas as bandas observadas no FTIR tanto para a 8-HQ quanto para a amostra pH08-CuFe com as respectivas atribuições de vibrações.

Tabela 1 - Bandas do FTIR para 8-HQ e amostra pH08-CuFe.

8-HQ	pH08- Quelato	Atribuição	8-HQ	pH08- Quelato	Atribuição	8-HQ	pH08- Quelato	Atribuição
1624	1624	¹ C=N	1205	-	C-C	-	754	
1593	1598	¹ C=C	1174	1172	O-H	742	738	C-H
1579	1574	¹ C=C	1138	1135	C-H	-	722	
1506	-	¹ C=C	1108	1108	C-O	709	-	C-H
1498	1495		1092	-	O-H	635	643	C-H
1471	1463	¹ C=C	1058	1062	O-H	-	623	
1432	1420	¹ C=C	-	1033	O-H	-	616	
1408	-	¹ C=C	972	-	C-H	574	564	
1378	1379	² C-H	946	-		544	-	
1327	1323	C-N	896	-	C-H	-	521	M-O
1284	-	¹ C=C	864	867		-	496	M-O
1273	1278		816	820	C-C	470	-	
1245	1235		806	803	C-C	464	-	
1223	1222	C-N	780	786	C-H	421	-	

Fonte: Autoria própria (2024)

De maneira geral, a detecção da banda M-O em 521 cm⁻¹ e o incremento na intensidade da banda C-O, localizada em 1108 cm⁻¹, contribuem de forma significativa para os resultados obtidos por DRX, constituindo uma evidência robusta de que a abordagem de síntese simultânea para os quinolinatos de cobre e ferro foi bem-sucedida.

5.2.3 Florescência de Raios X

Na Figura 16 e na Figura 17 são apresentados os espectros de fluorescência para a amostra pH08-CuFe obtidos com colimador de 10 mm e nos canais Na-Sc e Al-U, respectivamente.

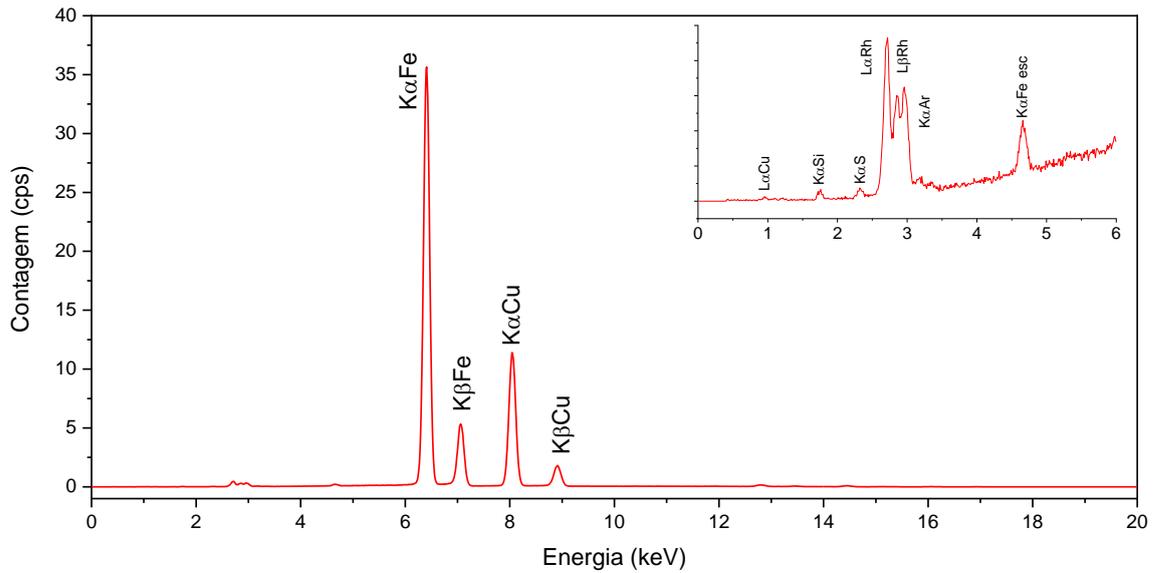


Figura 16 - Espectros FRX para a amostra pH08-CuFe canal Na-Sc

Fonte: Autoria própria (2024)

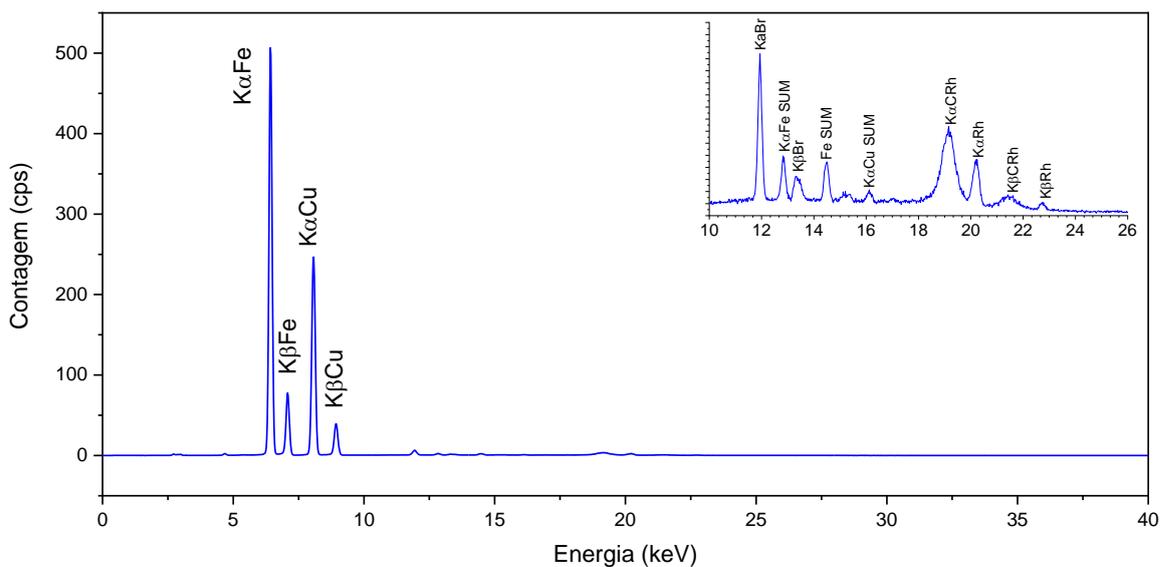


Figura 17 - Espectros de FRX para a amostra pH08-CuFe canal Al-U

Fonte: Autoria própria (2024)

Como a composição química desta amostra é $\text{CuFe}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8$, é possível observar pelos espectros a presença majoritária dos elementos cobre e ferro. No entanto, é notável a detecção de radiação característica do bromo, possivelmente originária de algum reagente contaminado durante a síntese do quelato. Outras emissões características são observadas, como silício, enxofre e argônio, que são eventualmente oriundos do papel celofane utilizado, além da radiação de fundo proveniente do tubo de ródio.

De maneira geral, a análise aponta para a predominância de ferro e cobre na amostra pH08-CuFe. Embora esta não seja uma análise quantitativa, sugere-se que a concentração de ferro possa ser superior à do cobre. Esse resultado era esperado, considerando que na preparação do quelato para obter a ferrita de cobre, utilizou-se uma proporção em mol de duas partes de ferro para uma de cobre.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 18 são apresentadas as imagens de MEV com ampliações de 15 kx (A), 30 kx (B) e 50 kx (C) e na Figura 19 é evidenciada a distribuição para o tamanho de partícula para a amostra pH08-CuFe.

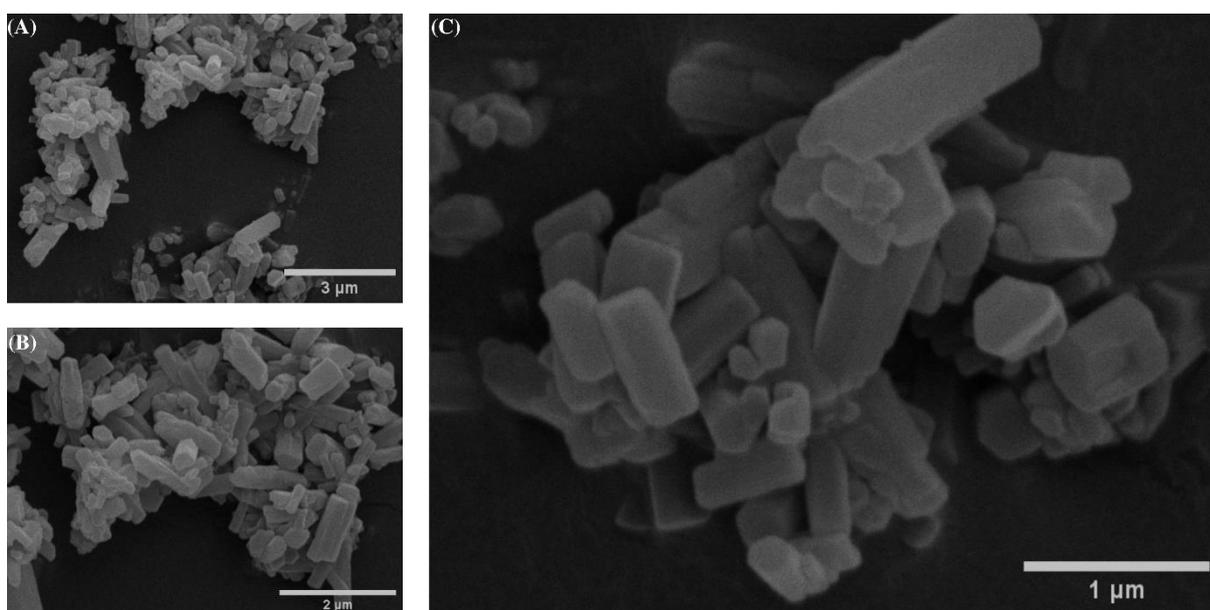


Figura 18 - Imagens de MEV obtidas para a amostra pH08-CuFe

Fonte: Autoria própria (2024)

A análise das micrografias de MEV para a amostra pH08-CuFe revela a presença de partículas com uma morfologia homogênea, assumindo a forma semelhante à de um prisma.

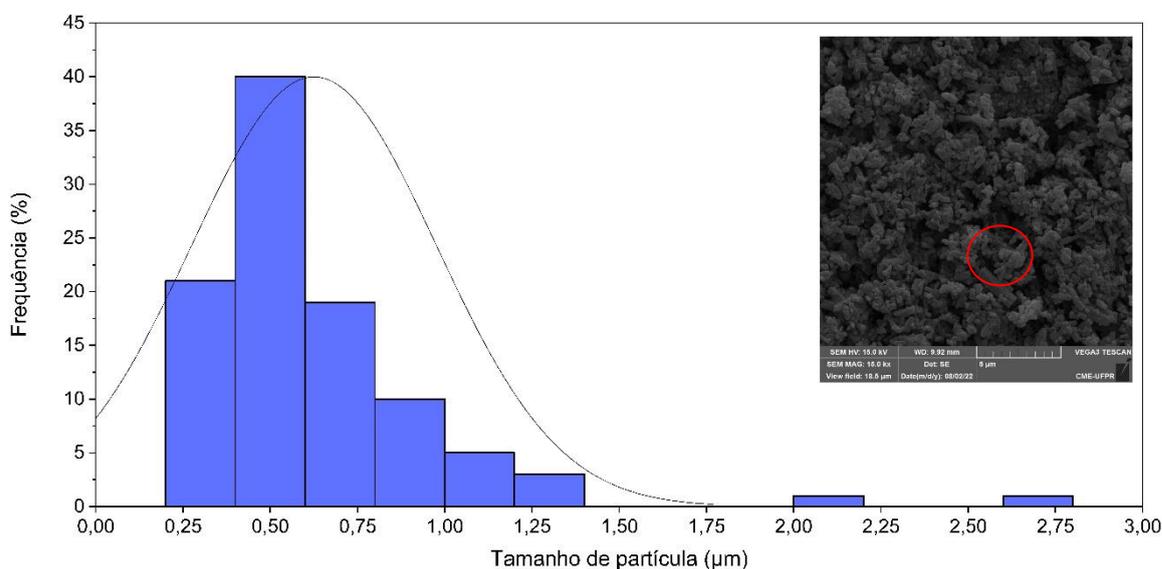


Figura 19 - Distribuição do tamanho de partícula para amostra pH08-CuFe

Fonte: Autoria própria (2024)

Para obter a distribuição do tamanho de partícula, foram empregadas imagens capturadas através do Microscopia Eletrônica de Varredura juntamente com o software ImageJ. Ao examinar as dimensões dessas partículas (Figura 19), nota-se um tamanho médio de $0,62 \mu\text{m}$, acompanhado de um desvio padrão de $0,35 \mu\text{m}$. É relevante destacar que o desvio padrão elevado pode ser atribuído à presença de algumas partículas com dimensões superiores a $2,0 \mu\text{m}$.

5.2.5 Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Elétrons

Na Figura 20 é apresentado o espectro de EDS com ampliação de 5 kx para a amostra pH08-CuFe. Com base nesse espectro, pode-se identificar a presença dos metais ferro e cobre na amostra pH08-CuFe em proporções distintas, corroborando com os dados apresentados de FRX para essa amostra, reforçando a indicação de que a quelação da 8-HQ com os nitratos metálicos ocorreu.

É importante destacar que o pico não identificado no espectro de EDS da Figura 20 e nos próximos espectros de EDS é proveniente do metal ouro que foi utilizado para fazer a metalização das amostras.

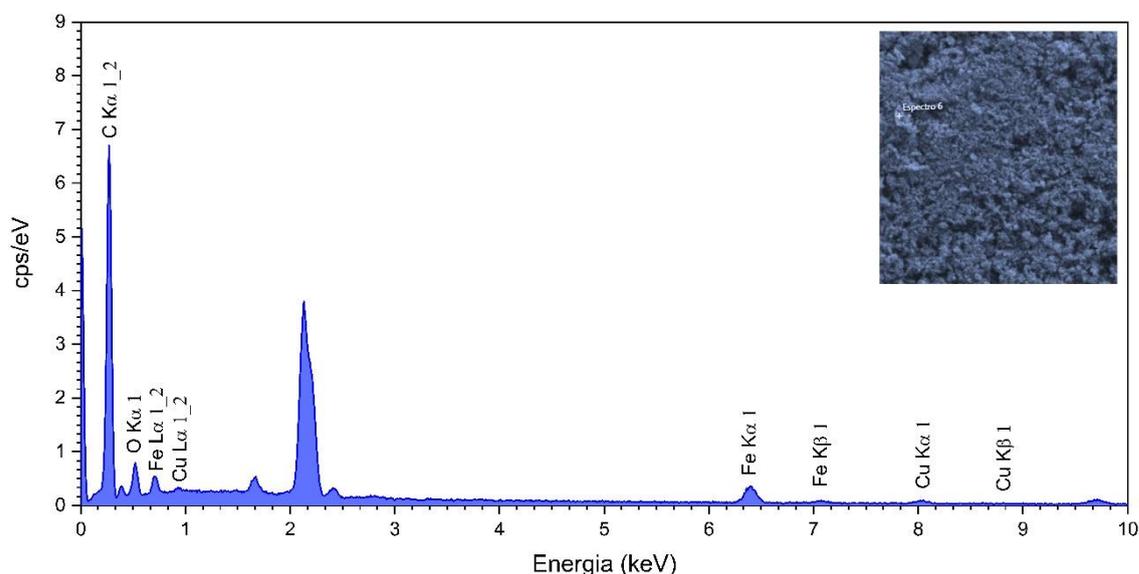


Figura 20 - Espectro de EDS para amostra pH08-CuFe

Fonte: Autoria própria (2024)

5.2.6 Estudo do comportamento térmico do quelato

A partir do quelato produzido, foi realizado o estudo do comportamento térmico em atmosfera de oxigênio em três razões de aquecimento: 5 °C min⁻¹ (Figura 21), 10 °C min⁻¹ (Figura 22) e 20 °C min⁻¹ (Figura 23).

Na Figura 21, são apresentadas as curvas TGA, DTG e DTA para a amostra pH08-CuFe na razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em ar sintético. Observa-se uma perda de massa entre 108,26 e 175,19 °C de 0,3568 mg, o que equivale a 4,0099%. A essa perda de massa pode ser atribuída a perda de água.

Entre 250 a 420 °C, são observadas quatro etapas de perda de massa consecutivas, que podem ser abordadas como uma única etapa, sendo a perda equivalente a 6,373 mg ou 77,39%. Essa perda pode ser atribuída à decomposição oxidativa do composto anidro e esse processo é exotérmico, uma vez que se observa quatro picos na curva DTA nas temperaturas de 280,89, 332,61, 354,41 e 400,40 °C, sendo a temperatura final de decomposição do quelato.

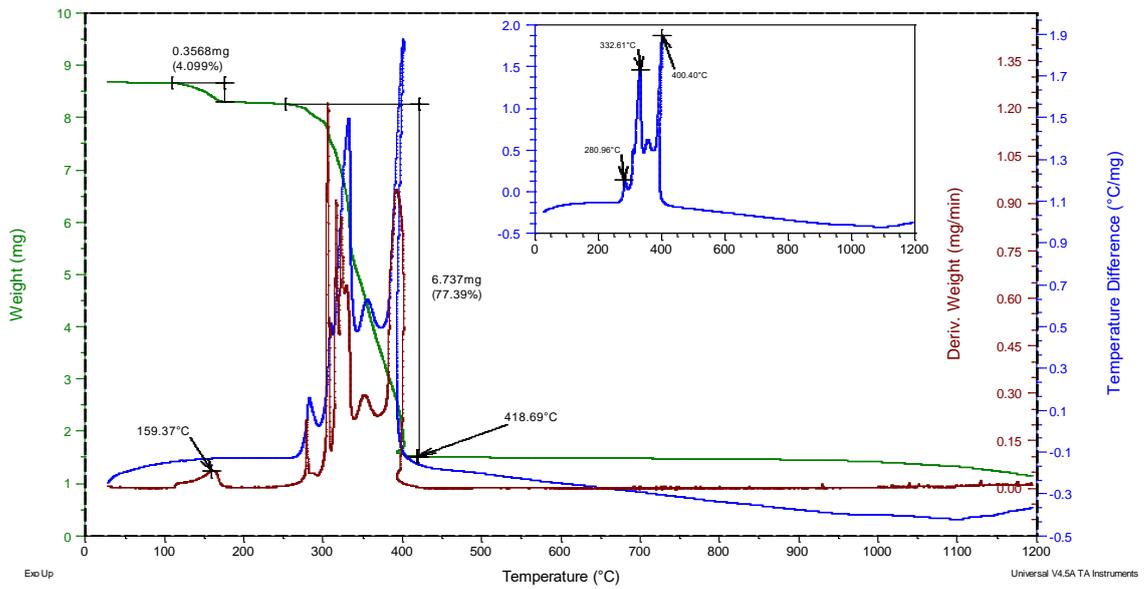


Figura 21 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 5 °C min⁻¹
 Fonte: Autoria própria (2024)

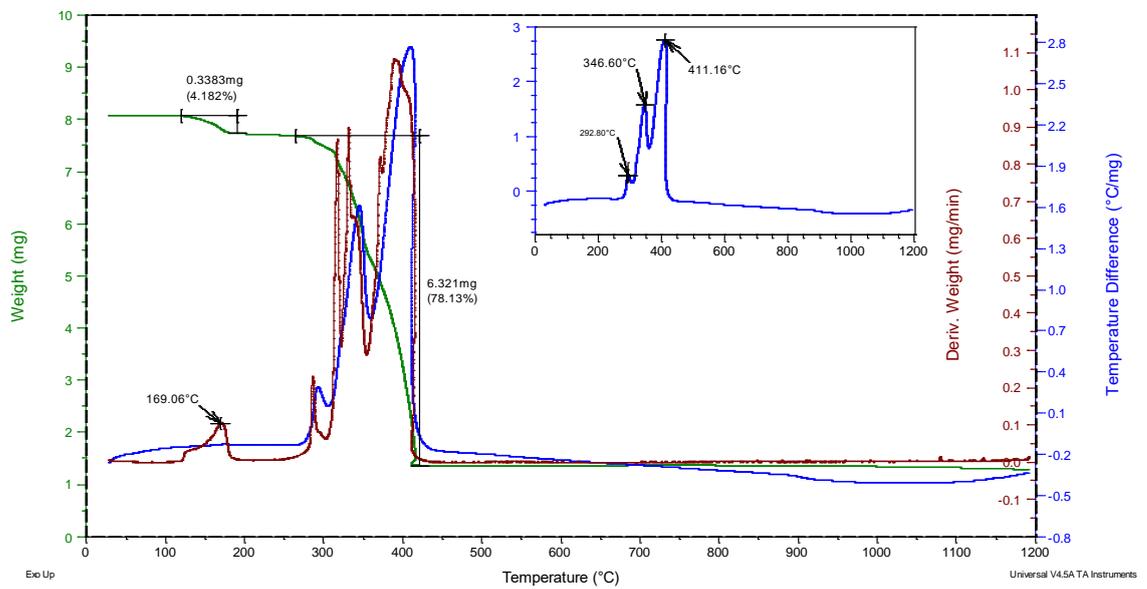


Figura 22 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 10 °C min⁻¹
 Fonte: Autoria própria (2024)

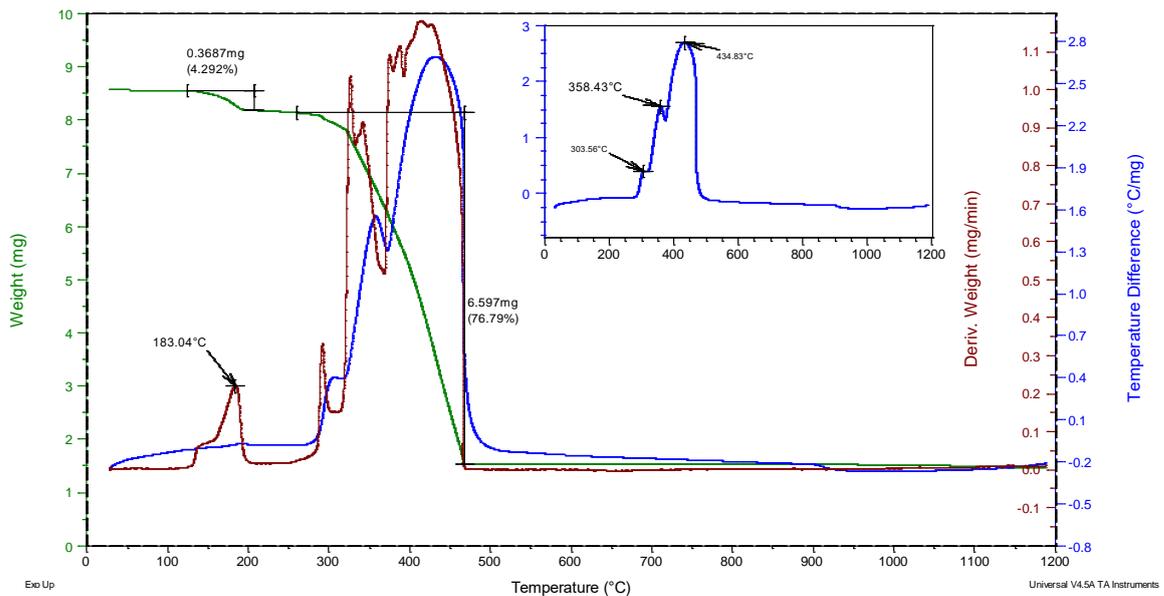


Figura 23 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 20 °C min⁻¹

Fonte: Autoria própria (2024)

Na Figura 22 e na Figura 23, observam-se, de maneira geral, os mesmos processos de perdas de massa, onde a primeira perda corresponde desidratação e a segunda decomposição oxidativa do composto anidro, sendo quem em função do aumento da razão de aquecimento ocorre um aumento da temperatura final de decomposição do quelato sendo observado em 421,34 e 471,25 °C o término da composição do quelato para a amostra analisada nas taxas de 10 e 20 °C min⁻¹ respectivamente.

Na Tabela 2 é apresentado a massa inicial, perda de massa, intervalo de temperatura que foi observado o pico da DTA para as razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹ e na Figura 24 o estudo do comportamento térmico da amostra pH08-CuFe em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Com base no estudo térmico feito em atmosfera de nitrogênio, não se verificou a formação de um composto estável, uma vez que é observada perda de massa contínua na curva TGA quando o aquecimento é conduzido em atmosfera inerte, o que difere quando é feito em atmosfera de ar sintético.

Ao observar as curvas de DTA quando a análise é realizada em ar sintético, não é possível identificar, na primeira etapa, um pico endotérmico na curva DTA, uma vez que essa etapa foi associada à desidratação do composto, o que colaboraria para tal afirmação.

Tabela 2 - Dados das curvas TGA/DTG e DTA.

Razão de aquecimento	Massa inicial (mg)	TG		DTA	
		Δm (mg)	T (°C)	Endo. (°C)	Exo. (°C)
5 °C min ⁻¹ (Ar sintético)	8,693	-0,3568	108,26-175,19	-	
		-0,144	251,19-280,68		280,96
		-3,163	280,683-344,20		332,61
		-1,513	344,20-373,70		354,41
		-1,917	373,70-418,69		400,40
10 °C min ⁻¹ (Ar sintético)	8,080	-0,3383	120,74-189,93	-	
		-0,195	-264,80-298,83		292,80
		-2,252	-2,9883-361,22		346,60
20 °C min ⁻¹ (Ar sintético)	8,568	-3,874	3,61,22-421,34		411,16
		-0,36870	124,14-206,95	-	
		-0,1750	265,53-311,31		303,56
		-1,4830	311,31-365,76		358,43
		-4,9410	366,76-471,25		434,83

Fonte: Autoria própria (2024)

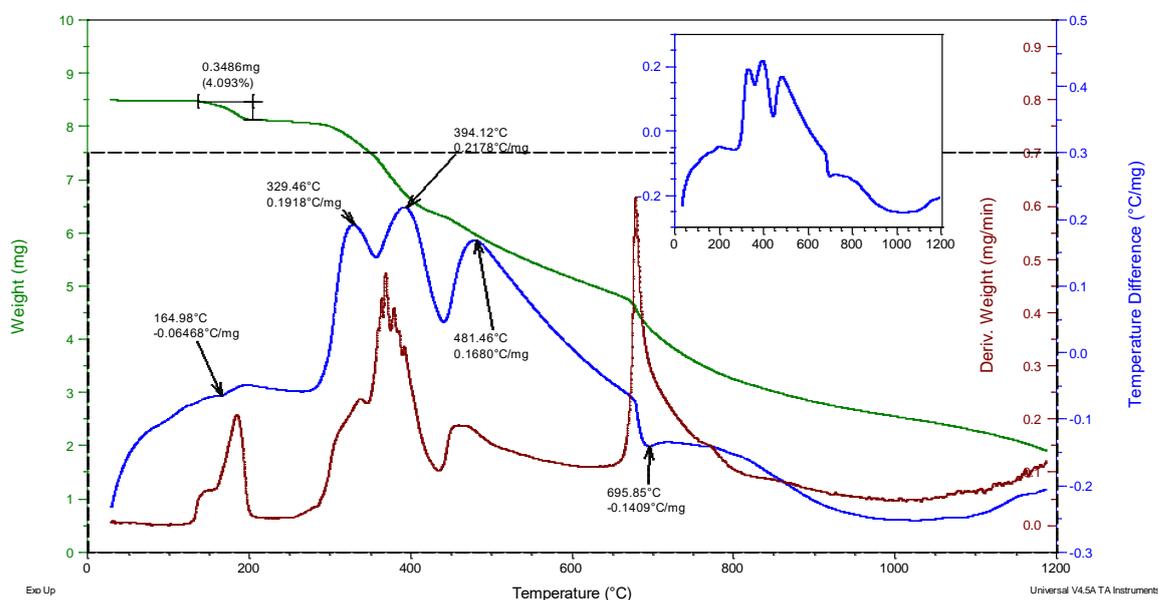


Figura 24 - Comportamento térmico da amostra pH08-CuFe à 20 °C min⁻¹

Fonte: Autoria própria (2024)

Esse pico não é observado em função de sua baixa intensidade em relação à etapa posterior que ocorre e, por isso, não é evidenciado quando a análise é conduzida em ar sintético. No entanto, quando o aquecimento é realizado em atmosfera de nitrogênio (Figura 24), o calor liberado na segunda etapa é menor que

em atmosfera de oxigênio, onde é possível observar um pico endotérmico discreto na curva DTA.

Observando a Figura 25, é possível verificar que quando o aquecimento é conduzido em atmosfera de ar sintético e nas taxas de 5 e 10 °C min⁻¹, ocorre uma pequena variação nas curvas de TGA quando a decomposição chega próximo de 1200 °C.

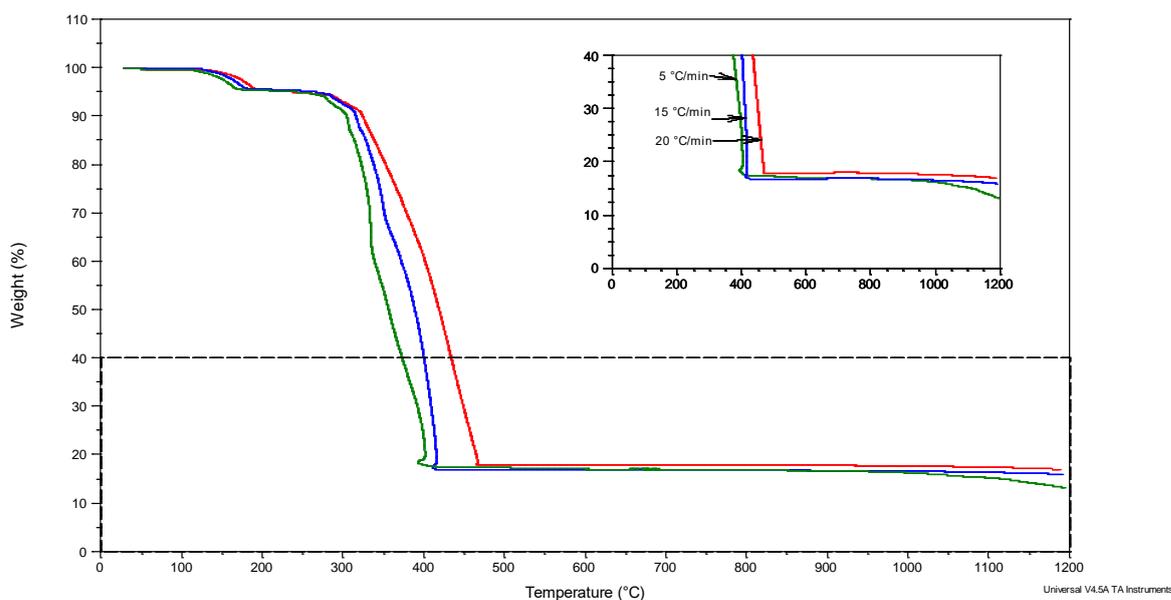


Figura 25 - Curvas TGA para amostra pH08-CuFe à 5, 10, 20°C min⁻¹

Fonte: Autoria própria (2024)

Diante das observações, optou-se por realizar a calcinação da amostra pH08-CuFe para obter a CuFe₂O₄ com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ em atmosfera de oxigênio. Após a definição da taxa de aquecimento, torna-se crucial estabelecer a temperatura final de decomposição do quelato para assegurar a obtenção de CuFe₂O₄ pura. Com esse propósito, foi conduzido um estudo por DRX para amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

5.3 SÍNTESE DA FERRITA DE COBRE

5.3.1 Difratometria de Raios X

Para verificar a temperatura ideal de síntese da ferrita de cobre pura foi realizado três calcinações em pequenas quantidades do quelato nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C em atmosfera de oxigênio puro, sob a taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e uma isoterma de 30 min nas temperaturas finais de aquecimento.

As amostras originadas destes aquecimentos foram submetidas à análise de DRX e denominadas de pH08-750 (Figura 26), pH08-850 (Figura 27) e pH08-950 (Figura 28). É importante ressaltar que a análise foi realizada no intervalo de 3 a 100° (2θ), no entanto, no difratograma, apenas a faixa de 15 a 80° (2θ) foi apresentada, pois é onde observou-se a maior intensidade de picos.

As amostras pH08-750 e pH08-850 apresentaram picos de difração característicos da ferrita de cobre cuja estrutura cristalina foi indexada a ficha cristalográfica JCPDS n.º 01-072-1174, com sistema cristalino tetragonal com parâmetros de rede a e b igual a 5,8100 Å e c igual a 8,7100 Å, com α, β e γ igual a 90,0000°.

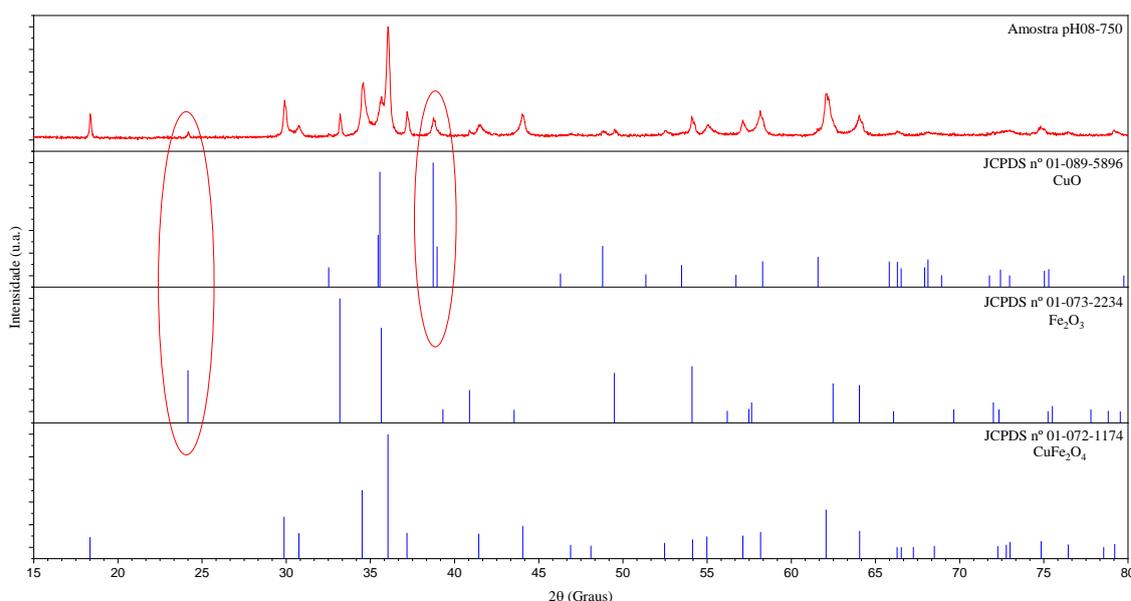


Figura 26 - Difrátograma da amostra pH08-750 e cartas cristalográficas

Fonte: Autoria própria (2024)

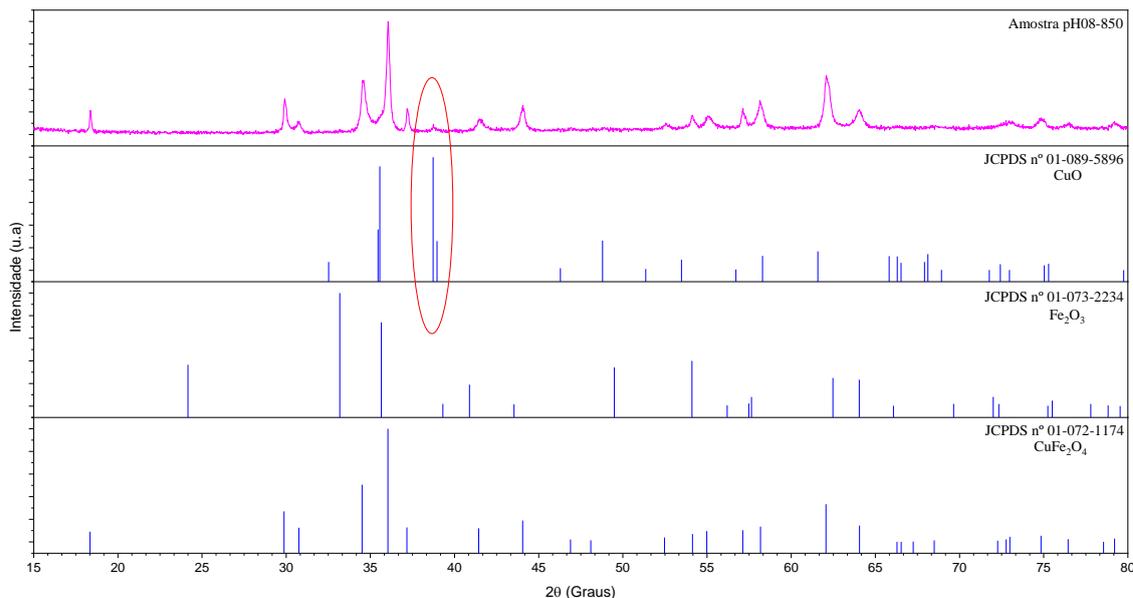


Figura 27 - Difratoograma da amostra pH08-850 e cartas cristalográficas

Fonte: Autoria própria (2024)

No entanto, além da fase ferrita de cobre foram observados outros picos difração que foram associados a hematita (Fe_2O_3) sendo indexados à ficha JCPDS n.º 01-073-2234 de sistema cristalino Romboédrico, Grupo espacial R-3c a e b igual a 5,0325 Å e c igual a 13,7404 Å, com α e β igual a 90,0000° e γ igual a 120,00° e picos característicos do óxido de cobre II sendo indexados à ficha JCPDS n.º 01-089-5897 de sistema cristalino monoclinico, grupo espacial C2/c, a igual a 4,6870, b igual a 3,4220 e c igual a 5,1300 e α igual a 90,0000°, β igual a 99,5000° e γ igual a 90,0000°.

A identificação das fases Fe_2O_3 e CuO também foi observada em outros trabalhos, utilizando o método de síntese de Pechini em 700 °C [4], sonoquímica em 800 °C [25], sol-gel em 750 e 950 °C [101], co-precipitação em 400, 500 e 600 °C [29].

Com base nos difratogramas das amostras pH08-750 e pH08-850 é possível verificar que ao passo em que se aumenta a temperatura de calcinação de 750 para 850 °C o corre uma diminuição na intensidade do pico característico da hematita identificado aproximadamente em 24 (2θ) e do pico característico do óxido de cobre localizado próximo de 38,738 (2θ) indicando a diminuição da quantidade destas fases, sendo o mesmo observado em outros trabalhos em que sintetizaram a ferrita de cobre com temperaturas de calcinação semelhante ao presente trabalho [101].

Para a amostra pH08-950 (Figura 28), observa-se inicialmente apenas a formação da ferrita de cobre, cujos picos cristalográficos também foram indexados à

ficha JCPDS n.º 01-072-1174. Isso sugere que, ao elevar a temperatura de calcinação para 950 °C, a presença das fases indesejadas, como hematita e óxido de cobre II, foi minimizada, resultando na obtenção de uma ferrita de cobre mais pura.

No entanto, quando a calcinação é feita com uma quantidade maior de amostra na navícula nas mesmas condições de aquecimento (Figura 29) observa-se picos característico do óxido de cobre II que também foram indexados à ficha JCPDS n.º 01-089-5896 indicando que nessa condição não ocorreu a formação da ferrita de cobre pura.

Sendo assim, procedeu-se à calcinação com grande volume na temperatura de 1050 °C nas mesmas condições de aquecimento, originando a amostra pH08-1050. Na Figura 30 é apresentado o difratograma obtido para essa condição. Sendo observada agora apenas uma única fase correspondente à ferrita de cobre pura, a qual foi indexada à ficha cristalográfica JCPDS n.º 01-072-1174.

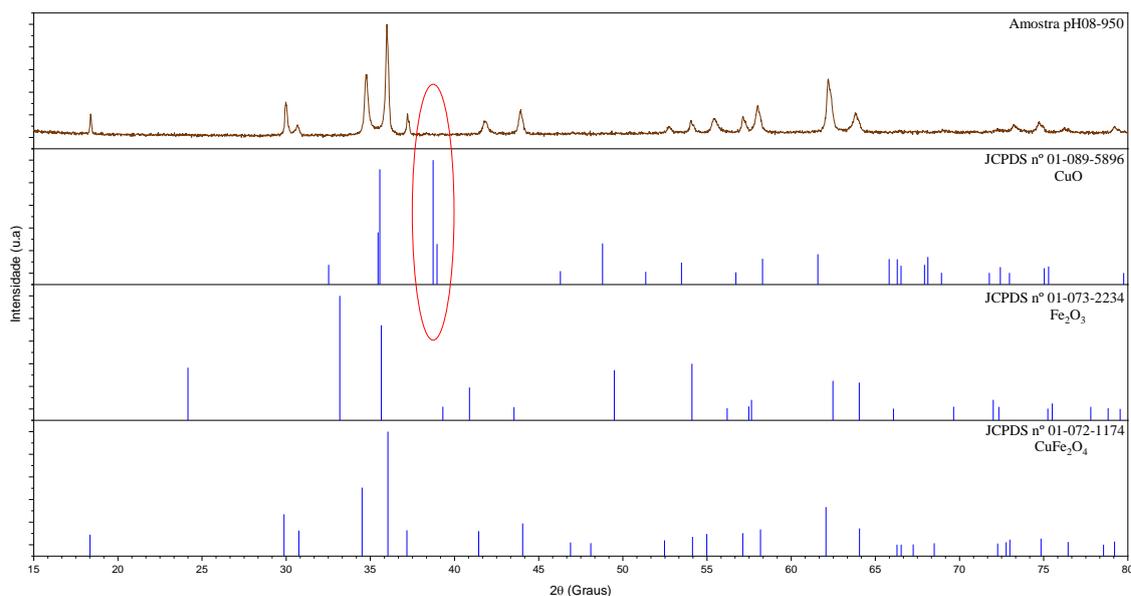


Figura 28 - Difratograma da amostra pH08-950 e cartas cristalográficas.

Fonte: Autoria própria (2024)

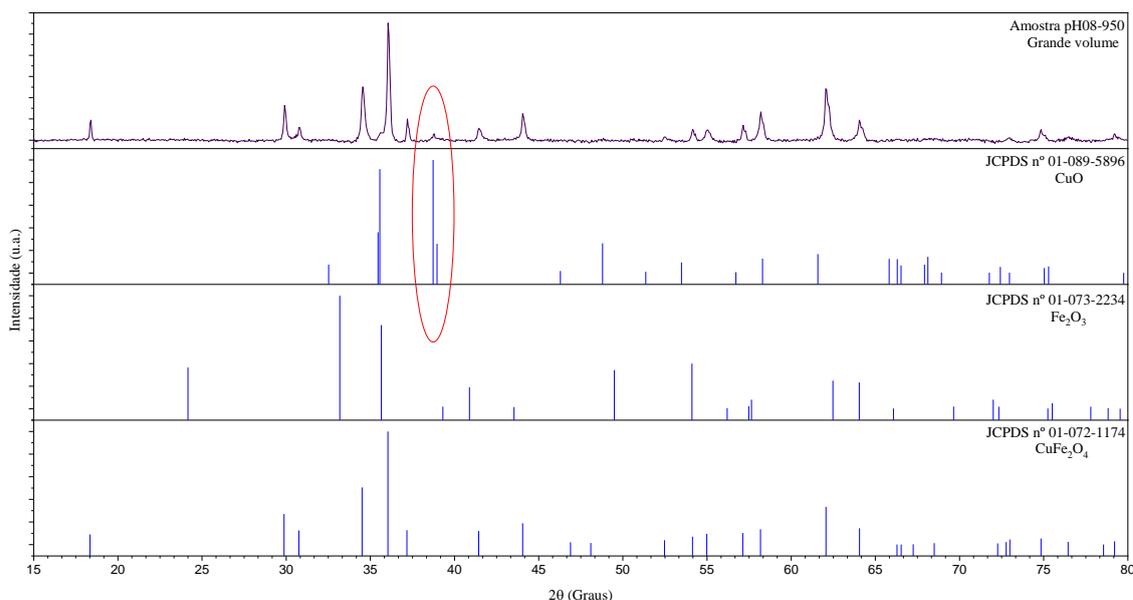


Figura 29 - Difratoograma da amostra pH08-950 (GV)

Fonte: Autoria própria (2024)

De forma geral, o aumento de temperatura de 750 para 1050 °C promoveu um aumento na nitidez dos picos de difração que pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade, o que está conforme o observado em outros trabalhos [102].

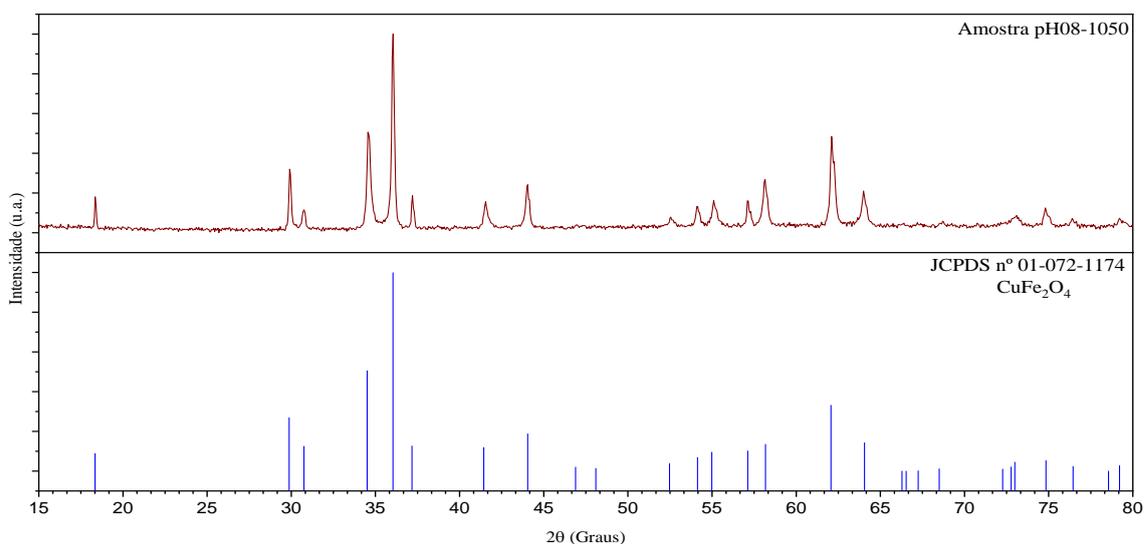


Figura 30 - Difratoograma da amostra pH08-1050 em grande volume

Fonte: Autoria própria (2024)

Outra informação relevante obtida por meio dos difratogramas é o tamanho médio dos cristalitos para as amostras pH08-850, pH08-950 e pH08-1050 que foram

obtidos por meio da Equação de Scherrer (Equação 05) sendo β a largura na meia altura do pico de maior intensidade para a ferrita de cobre que é em (311) localizado em 36,053 (2θ), k equivale a 0,91 para o fator forma, λ é o comprimento de onda do feixe de Raios X incidente que equivale 0,15456 nm para o Cu [103].

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos (\theta)} \quad (\text{Equação 05})$$

Na Figura 31 é apresentado o tamanho de cristalito para cada amostra. Observando, de modo geral, que com o aumento da temperatura ocorre aumento do tamanho do cristalito, chegando a 56 nm para a amostra pH08-1050.

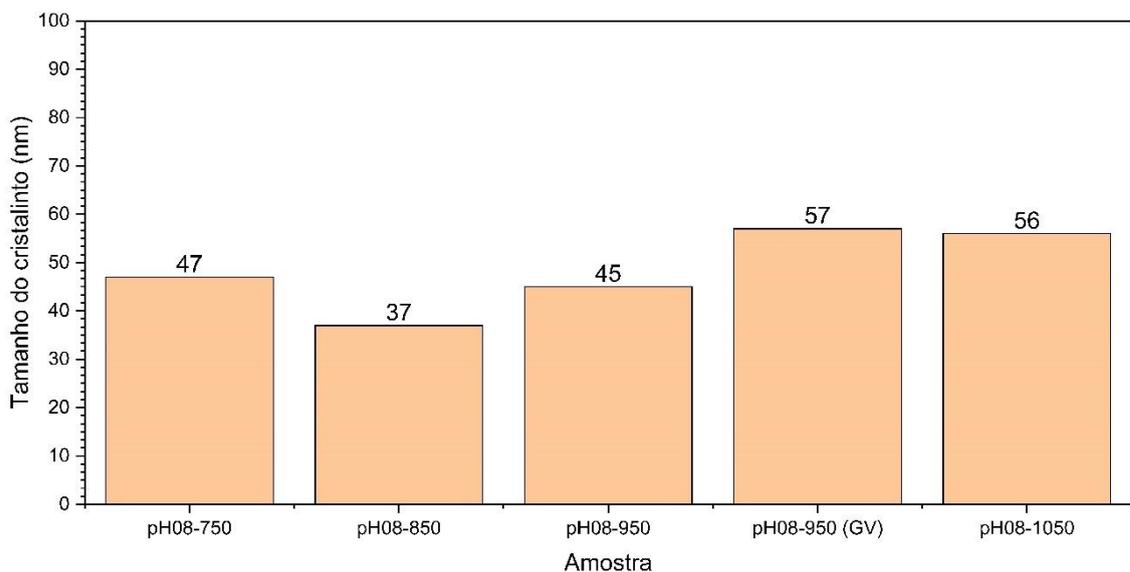


Figura 31 - Tamanho do cristalito

Fonte: Autoria própria (2024)

Por fim, as condições de calcinação, como temperatura, quantidade, atmosfera, vazão, entre outros, têm papel fundamental na obtenção da fase de ferrita cobre. Como o objetivo é usar a ferrita de cobre pura como catalisador, definiu-se o aquecimento em 1050 °C em atmosfera de oxigênio puro, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e uma isoterma de 30 min nessa temperatura para obter o catalisador. Após definidas as condições térmicas, calcinou-se em grande volume a amostra pH08-CuFe obtendo a amostra pH08-1050, que foi caracterizada por MEV, MET, DRX, FRX, EDS e MAV.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 32 são apresentadas as micrografias de MEV obtidas para a amostra pH08-1050 nas ampliações de 8kx (A), 15kx (B) e 30kx (C).

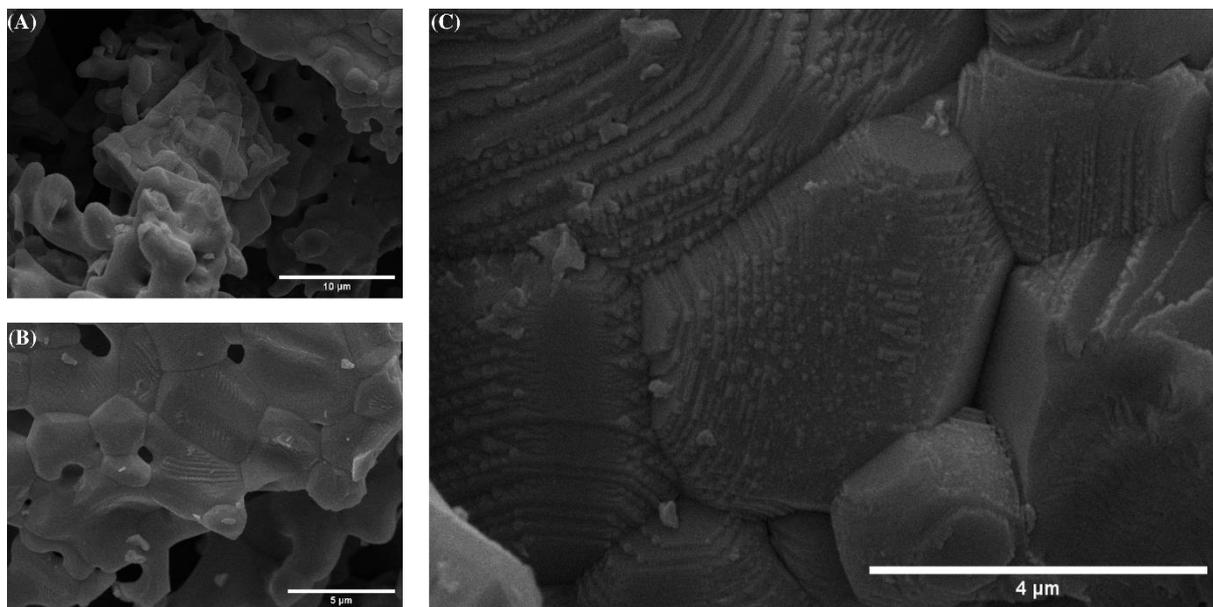


Figura 32 - Imagens de MEV para amostra pH08-1050

Fonte: Autoria própria (2024)

A análise dessas imagens revela que o pó sintetizado apresenta uma morfologia porosa, evidenciando um significativo grau de coalescência. Essa característica pode ser atribuída ao processo de sinterização, que combinado com a magnetização resulta na formação de grandes aglomerados na amostra em análise, fenômeno também observado em outros estudos [101, 103].

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na Figura 33 são apresentadas imagens de MET para a amostra pH05-1050 com escala de 50 nm (A e D), 100 nm (B e C), 200 nm (E, F e G). A análise dessas micrografias evidencia que a ferrita sintetizada exibe tamanho de partícula em dimensões de nano escala, podendo ser classificada como um material NPMs.

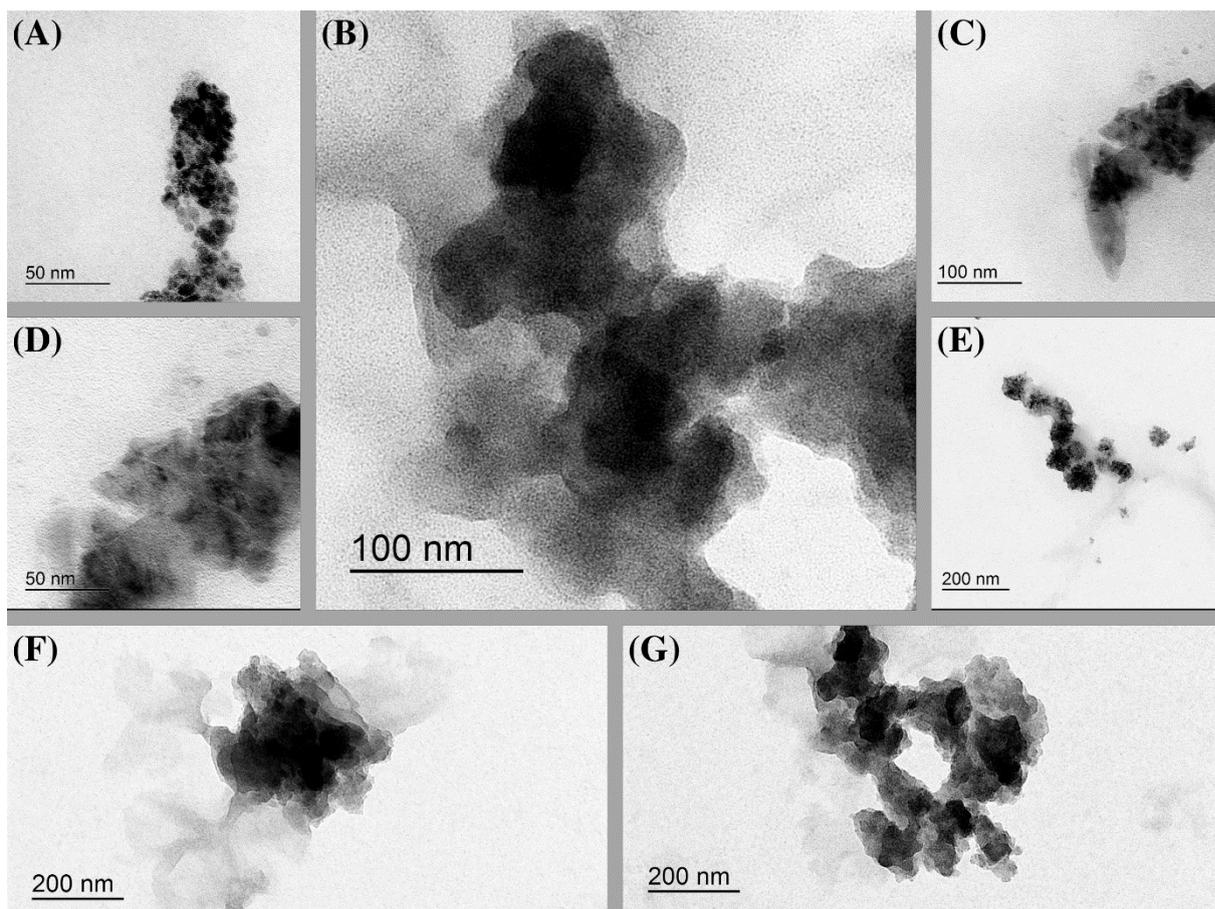


Figura 33 - Imagens de TEM para amostra pH08-1050

Fonte: Autoria própria (2024)

5.3.4 Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Elétrons

Na Figura 34 é apresentado o espectro de EDS com ampliação de 5 kx para a amostra pH08-1050. Com base na análise do espectro de EDS para a amostra pH08-1050, nota-se a presença dos elementos ferro e cobre, além do oxigênio, indicando a composição da ferrita de cobre. Adicionalmente, observa-se a presença do elemento carbono, o qual é atribuído à contribuição do porta amostra.

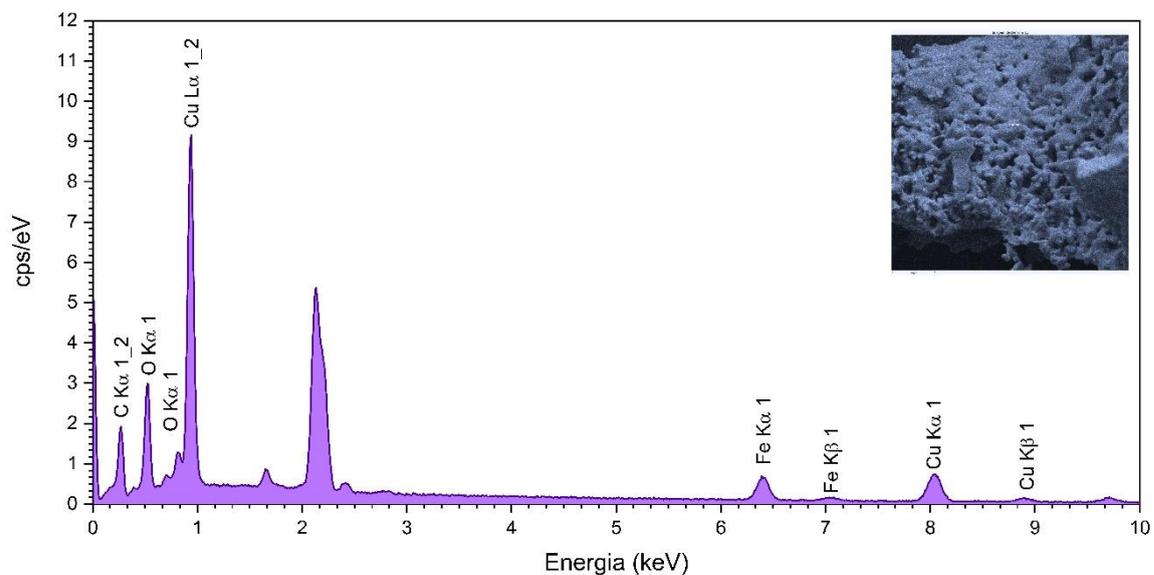


Figura 34 - Espectro de EDS para amostra pH08-1050

Fonte: Autoria própria (2024)

5.3.5 Magnetômetro de Amostra Vibrante

Na Figura 35 é apresentado o ciclo de histerese para a amostra pH08-1050 obtido pela análise de MAV que foi realizada em temperatura ambiente.

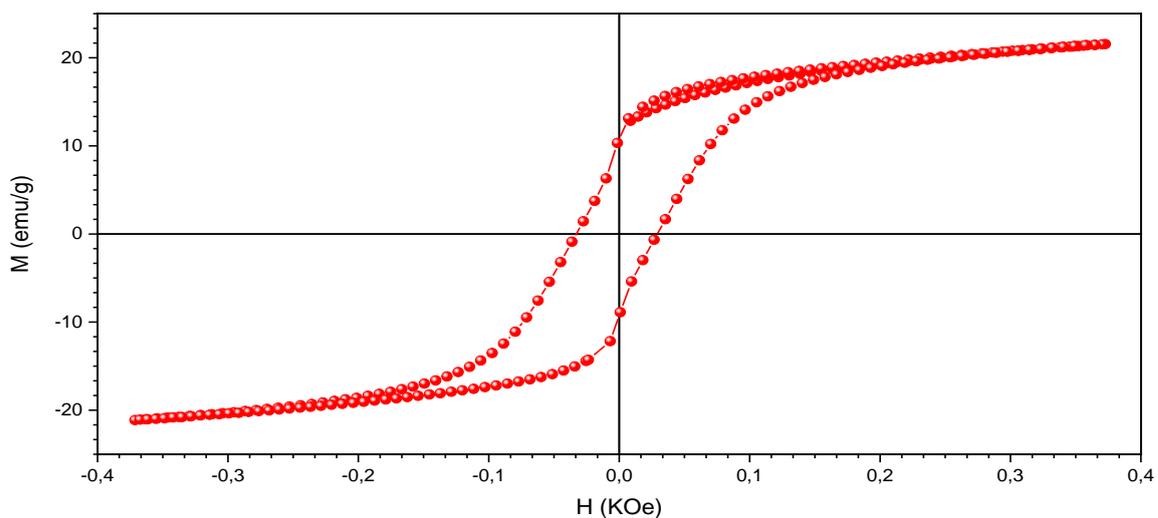


Figura 35 - Curva de histerese para amostra pH08-1050

Fonte: Autoria própria (2024)

Com base no ciclo de histerese da Figura 35, observa-se que, à medida que a intensidade do campo auxiliar H aumenta, a magnetização do material cresce de maneira não linear até alcançar a magnetização de saturação (M_s), com um valor de 21,61 emu/g.

Se a partir da magnetização de saturação iniciar a redução da intensidade do campo auxiliar H a magnetização do material decresce lentamente até atingir o ponto de magnetização residual (M_r) com valor de 10,70 emeu/g. Nesse ponto do ciclo de histerese, em que a intensidade do campo auxiliar é nula, o material exibe magnetização residual, fenômeno conhecido como remanência.

Para anular a magnetização do material, deve-se aumentar a intensidade do campo auxiliar H no sentido oposto, obtendo um valor de 0,030 kOe. Neste ponto, onde a magnetização do material é nula, a intensidade do campo auxiliar H é chamada de coercividade (H_c). Ao continuar o aumento do campo auxiliar H no sentido oposto, a magnetização do material cresce no sentido contrário até alcançar um novo ponto de saturação magnética.

A obtenção de diferentes ciclos de histerese e a classificação dos materiais como moles ou duros dependem do tipo de material magnético. Isso se deve ao impacto significativo nos valores de magnetização de saturação, magnetização residual e coercividade, amplamente influenciados pelo tamanho das partículas, o qual, por sua vez, é dependente do processo de síntese e, conseqüentemente, do tratamento térmico aplicado [30].

O fato de obter um valor relativamente baixo, para o campo coercitivo, caracteriza a ferrita sintetizada como um material ferrimagnético mole [27]. Isso indica que o material possui uma tendência mais pronunciada de perder sua magnetização.

5.4 ANÁLISES DO PÓ DE VIDRO

Após a síntese e caracterização da ferrita de cobre, é essencial compreender o suporte catalítico em seus diversos aspectos, como tamanho de partícula, composição química e morfologia. Para isso, amostras de pó de vidro foram analisadas por espalhamento a laser e MAV. Já a amostra PV-SC foi caracterizada por FRX, MEV e EDS.

5.4.1 Distribuição de tamanho de partículas por espalhamento a laser

O tamanho da partícula do pó de vidro utilizado para fazer as pastilhas foi investigado por espalhamento a laser. Na Figura 36 são apresentadas as curvas de distribuição do tamanho de partícula, o acumulativo da distribuição das partículas em função do diâmetro hidrodinâmico das partículas analisadas.

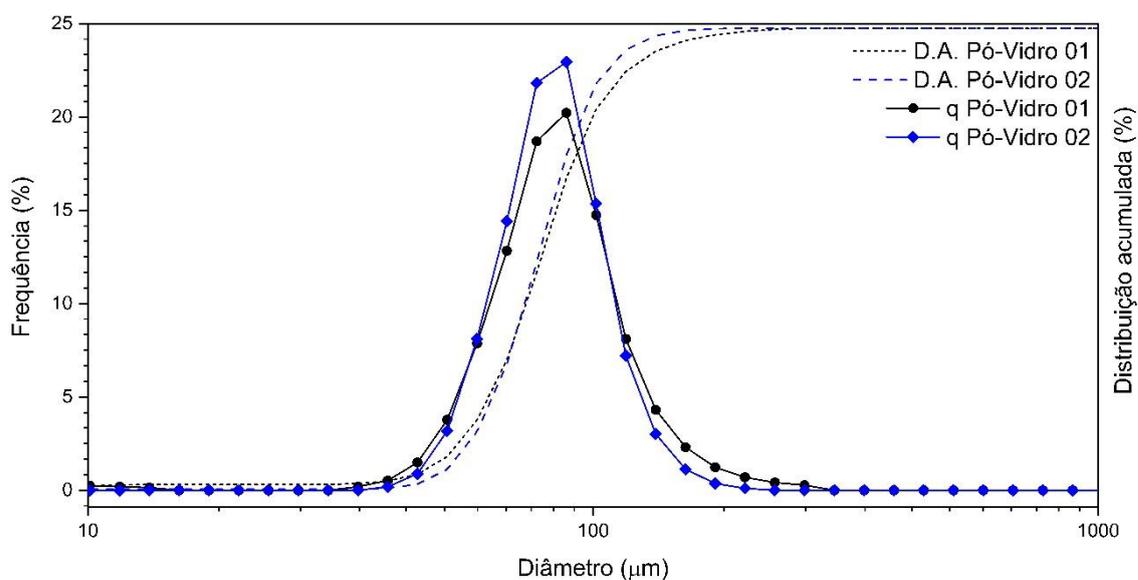


Figura 36 - Distribuição do tamanho das partículas do pó de vidro.

Fonte: Autoria própria (2024)

A presente investigação foi conduzida utilizando duas distintas amostras de pó de vidro, denominadas Pó-Vidro 01 e Pó-Vidro 02. A análise revelou que ambas as amostras exibem uma distribuição homogênea de tamanho de partícula. Para a amostra Pó-Vidro 01, os resultados indicam um tamanho máximo de 262 μm , com uma média de 81,82 μm . Já para a amostra Pó-Vidro 02, observou-se um tamanho máximo de 200 μm , com uma média de 78,85 μm .

5.4.2 Análise de Magnetômetro de Amostra Vibrante para amostra Pó-Vidro 01

A Figura 37 apresenta a curva de magnetização da amostra Pó-Vidro 01, obtida durante a análise de Magnetometria de Amostra Vibrante realizada em temperatura ambiente.

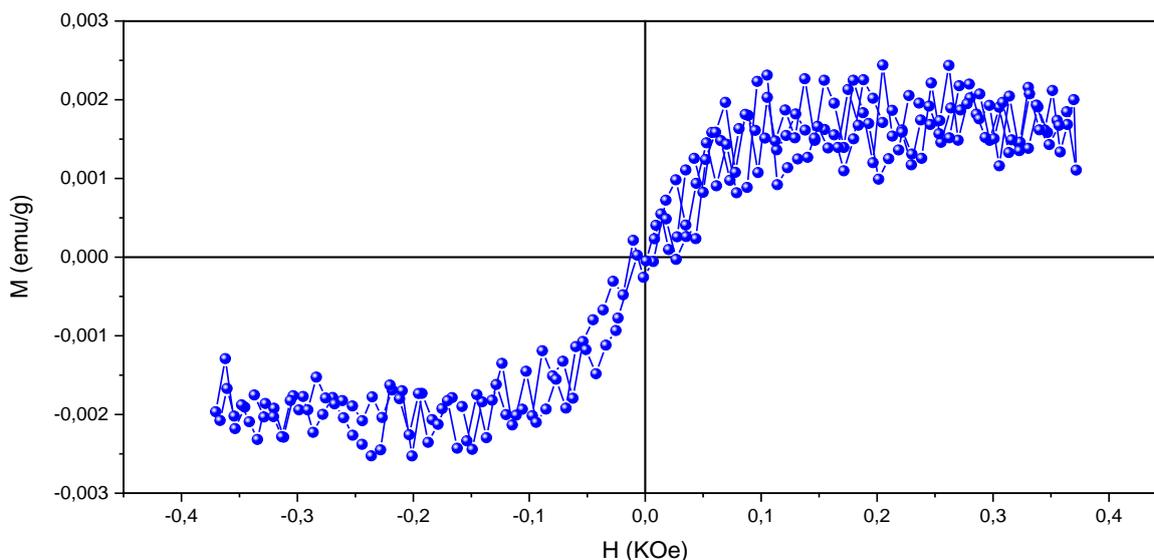


Figura 37 - Curva de magnetização para a amostra Pó-vidro 01

Fonte: Autoria própria (2024)

A relação entre o vetor magnetização \vec{M} e o campo auxiliar \vec{H} pode ser apresentada em um gráfico chamado de curva de magnetização conforme apresentado na Figura 37. O eixo vertical denota a intensidade da magnetização M em emu/g, enquanto o eixo horizontal representa a intensidade do campo auxiliar H em kOe. Observa-se na Figura 37 que a relação entre o vetor magnetização \vec{M} e o campo auxiliar \vec{H} é não linear.

Analisando o gráfico, inicialmente, a amostra encontra-se desmagnetizada, ou seja, M igual a zero. Ao aumentar a intensidade do campo H, observa-se um aumento não linear na magnetização até atingir a magnetização de saturação (M_s), que alcança o valor de 0,019 em emu/g. Nesse ponto, mesmo diante de um aumento adicional na intensidade do campo magnético auxiliar H, a magnetização do material permanece praticamente inalterada.

Da mesma forma, ao aumentar a intensidade do campo auxiliar H no sentido oposto, ocorre uma redução na magnetização. O material mantém uma resposta não linear até atingir um ponto de saturação, no qual não é mais afetado significativamente pelas mudanças no campo auxiliar.

Com a magnetização do pó de vidro evidenciada, isso sugere a presença de material magnético em sua composição química, como, por exemplo, o elemento ferro. No entanto, a baixa magnetização em comparação com a ferrita de cobre pura (Figura

35) pode ser explicada por diversos fatores, incluindo a quantidade limitada de material magnético presente, sugerindo uma concentração relativamente baixa do mesmo.

Após o estudo do tamanho médio das partículas das amostras Pó-Vidro 01 e Pó-Vidro 02, ambas foram misturadas, prensadas, para obter a PV-SC, a qual foi caracterizada por FRX, MEV e EDS.

5.5 ANÁLISES DA PASTILHA DE VIDRO SEM CATALISADOR

5.5.1 Florescência de Raios X

Na Figura 38 e na Figura 39, apresentam-se os espectros de FRX adquiridos referentes à amostra PV-SC, empregada como suporte catalítico. Essa análise foi realizada em dois canais, Na-Sc e Al-U e com colimador de 5 mm e em atmosfera de ar.

É relevante destacar que a amostra em questão consiste em uma pastilha fabricada a partir de vidro reciclado, a qual está destinada a servir como suporte para a ferrita de cobre. Nesse contexto, é de extrema importância compreender os elementos químicos que compõem esse suporte catalítico.

Com base nos espectros obtidos, observa-se que o vidro reciclado é predominantemente constituído por cálcio, ferro, cobre e estrôncio (picos mais intensos), além de potássio, titânio e cromo (picos menos intensos). Outros picos característicos foram identificados, incluindo elementos como silício, enxofre e argônio, que também foram detectados no branco, juntamente com a radiação de fundo proveniente do tubo de ródio.

Conforme evidenciado pelos espectros FRX para a amostra PV-SC, é notável a presença do elemento ferro. Essa observação fortalece a análise da MAV, indicando que a curva de magnetização obtida na Figura 37 está associada à presença do elemento ferro no pó de vidro.

Os resultados derivados da análise dos espectros de FRX oferecem uma compreensão abrangente da composição química do suporte catalítico, desempenhando um papel fundamental na orientação do processo de incorporação da ferrita de cobre.

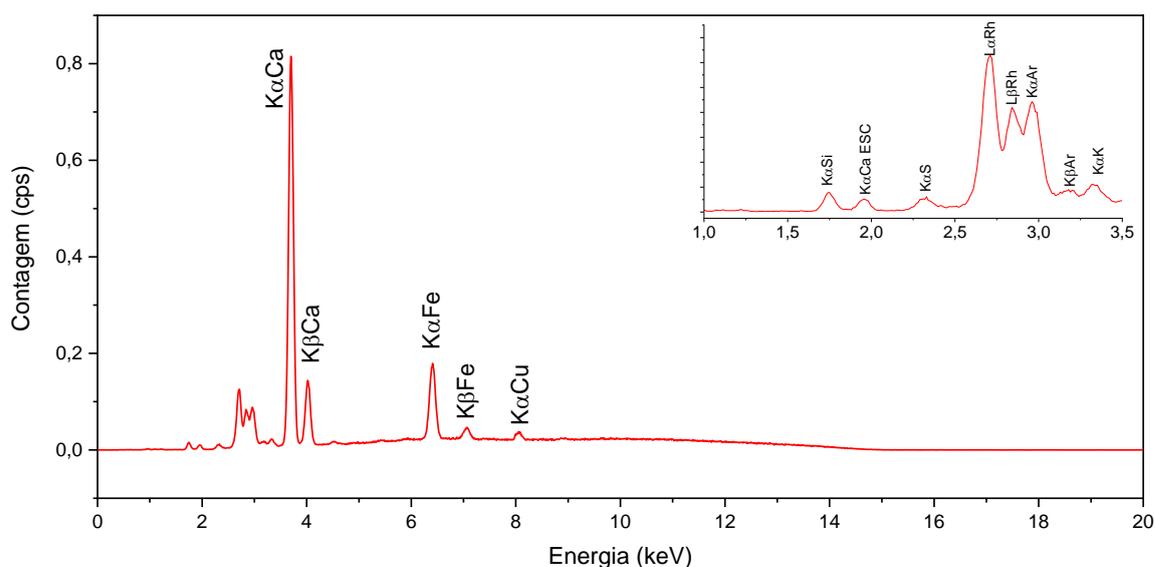


Figura 38 - Espectros de FRX para a amostra PV-SC canal Na-Sc
 Fonte: Autoria própria (2024)

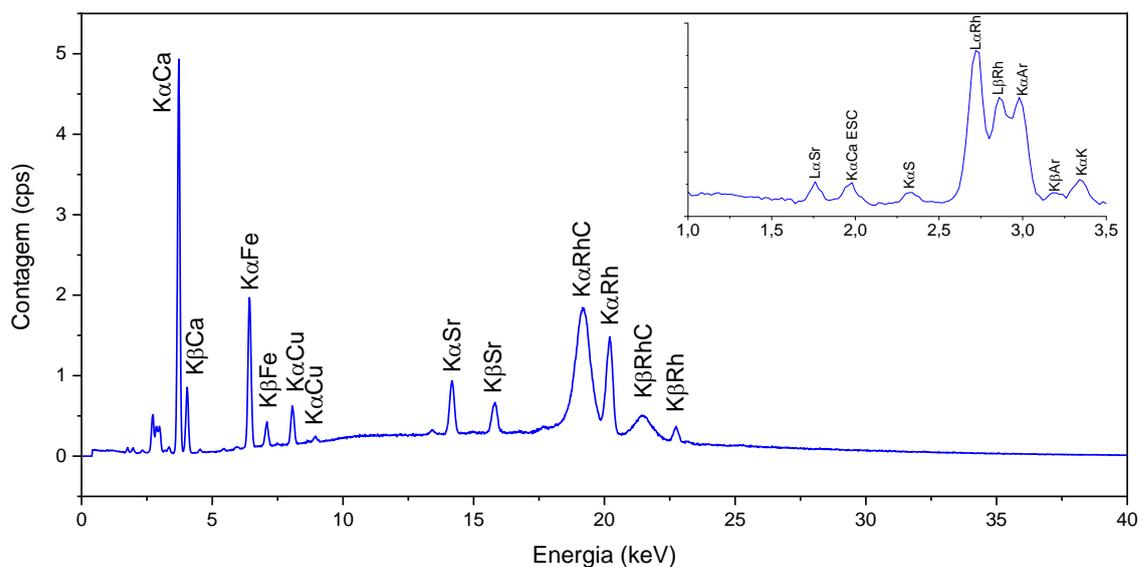


Figura 39 - Espectros de FRX para a amostra PV-SC canal Al-U
 Fonte: Autoria própria (2024)

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 40 são apresentadas as imagens de MEV, com ampliações de 200 x (A), 1 kx (B) e 8 kx (C) e na Figura 41, o gráfico de distribuição do tamanho de partícula obtida para a amostra de PV-SC.

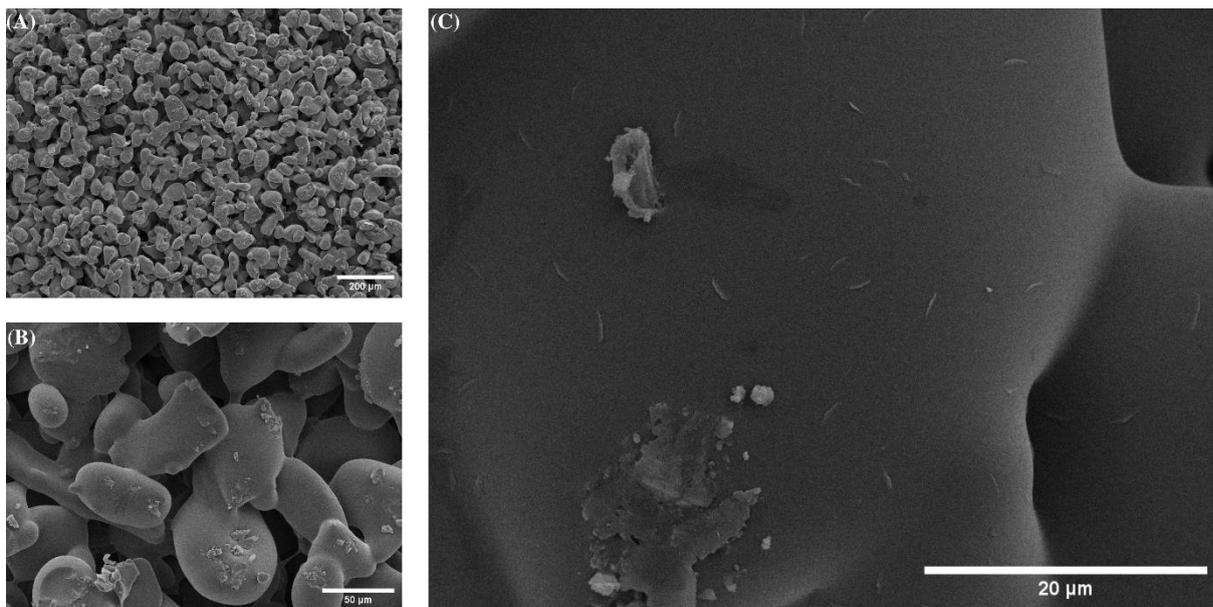


Figura 40 - Imagens de MEV para amostras PV-SC

Fonte: Autoria própria (2024)

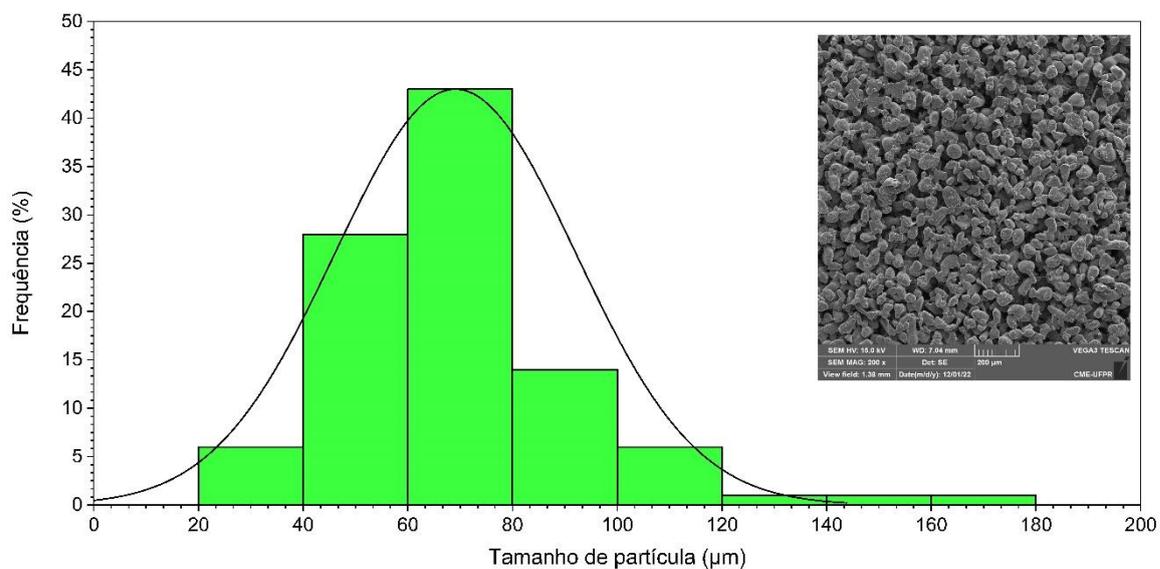


Figura 41 - Tamanho de partícula para a PV-SC

Fonte: Autoria própria (2024)

Ao analisar as micrografias da Figura 40, observa-se a existência de estruturas morfológicas hemisféricas com textura lisa e circundadas por vastas regiões de espaço vazio, proporcionando uma arquitetura propícia para a incorporação da ferrita de cobre.

Outra observação importante é que a amostra é constituída por partículas que não estão na escala nano, uma vez que por análise de distribuição de tamanho (Figura 41) a amostra PV-SC apresentou dimensão média de 69,08 μm com desvio padrão de 22,96 μm , estado conforme os dados obtidos pela análise de espelhamento a laser para as amostras Pó-Vidro 01 e Pó-Vidro 02. Essa diferença nas escalas favorece a incorporação de materiais nanoparticulados, como a ferrita sintetizada, destacando-se como um ponto vantajoso para a eficácia do processo.

5.5.3 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons

Na Figura 42 é apresentado o Espectroscopia EDS, na Figura 43 o mapeamento de EDS com ampliação de 2,5 kx para a amostra de PV-SC.

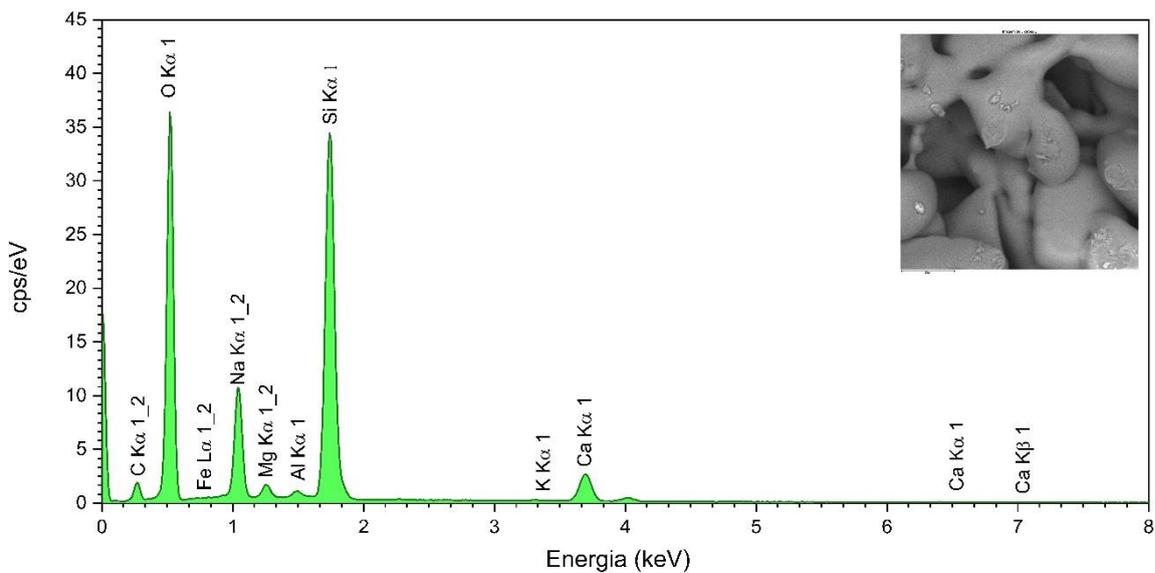


Figura 42 - EDS para amostra PV-SC com ampliação de 2,5 kx

Fonte: Autoria própria (2024)

Dado que a composição predominante na grande maioria dos vidros é o dióxido de silício (SiO_2) e alguns carbonatos, é razoável esperar a presença desses compostos. A análise do espectro de EDS permite identificar os elementos oxigênio, silício, cálcio e magnésio como os constituintes majoritários, além da presença de alumínio, ferro e potássio em proporções menores, juntamente com o carbono oriundo do porta-amostra.

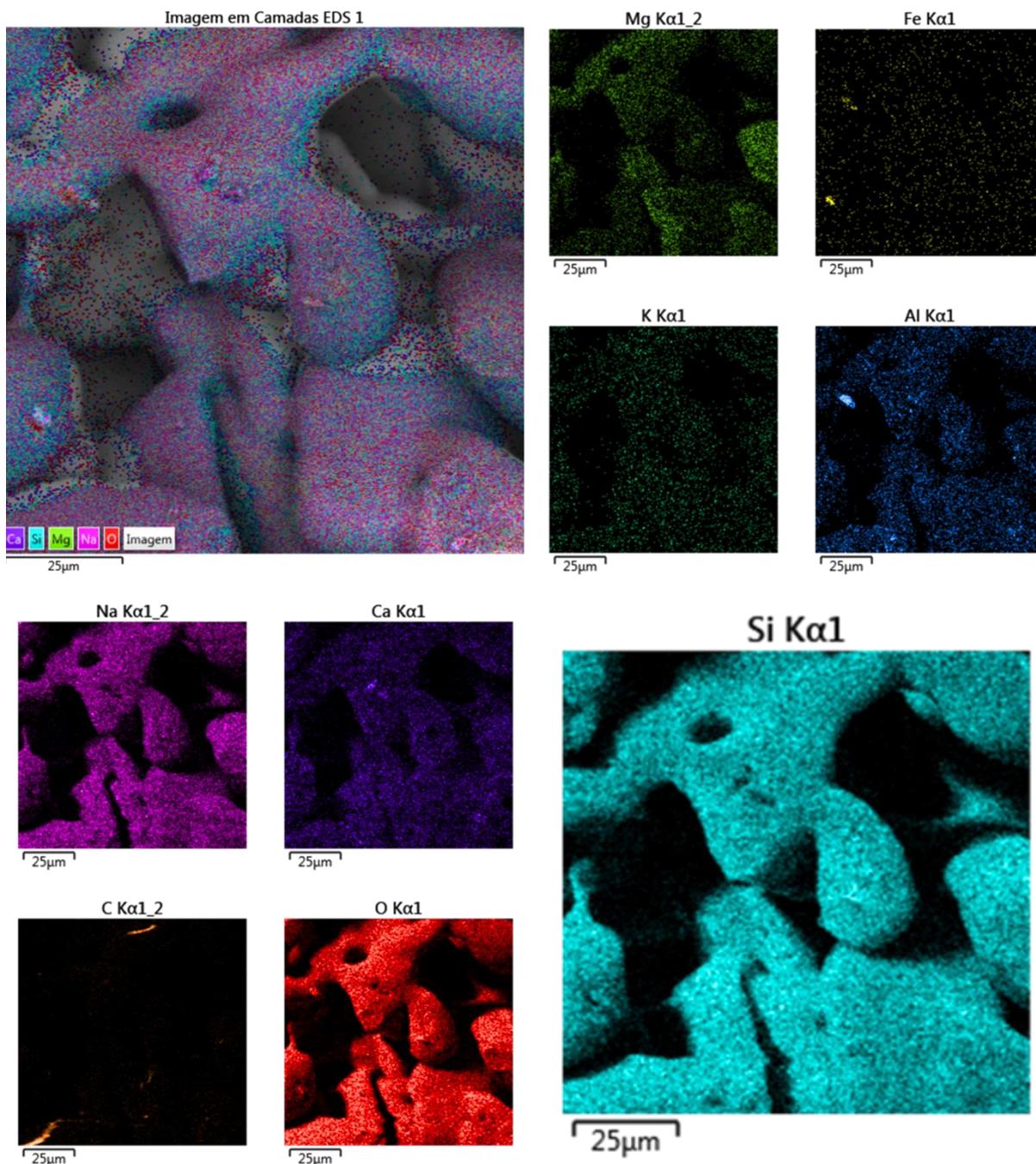


Figura 43 - Mapeamento por EDS para amostra PV-SC

Fonte: Autoria própria (2024)

A presença de elementos específicos, como metais indesejados ou substâncias quimicamente reativas, pode desencadear reações secundárias durante o processo catalítico, prejudicando a seletividade e eficiência da reação desejada. Portanto, a caracterização minuciosa da composição química do vidro fornece informações cruciais para a seleção adequada dos materiais catalíticos e contribui

para a otimização do processo, garantindo a eficácia e pureza desejadas nos produtos finais.

De modo geral, os resultados obtidos corroboram a natureza química esperada para o vidro, contribuindo para uma compreensão abrangente da composição elemental da amostra PV-SC.

5.6 PASTILHAS MAGNÉTICA DE FERRITA DE COBRE

Após caracterização do vidro e da ferrita de cobre, foram produzidas as pastilhas magnéticas, com 10% m/m de CuFe_2O_4 obtendo as PMFCu@Vidro . Na Figura 44, é apresentado o catalisador na forma de pó (A), pastilha de vidro sem catalisador (B), pastilha de vidro com catalisador (C).

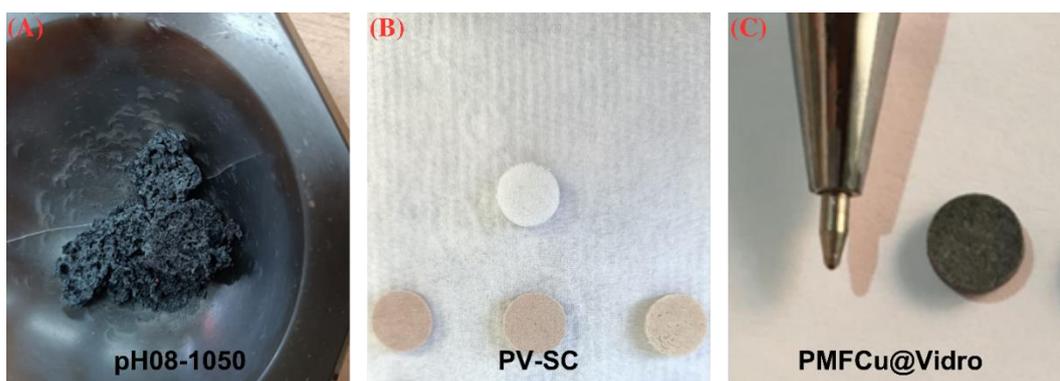


Figura 44 - Catalisador suportado com vidro reciclável

Fonte: Autoria própria (2024)

Para verificar se a ferrita de cobre ficou aderida ao vidro, foram realizadas análises de FRX, MEV, EDS e MAV. Essas técnicas possibilitarão uma análise minuciosa da distribuição e integridade da ferrita de cobre nas pastilhas magnéticas.

5.6.1 Florescência de Raios X

Na Figura 45 e na Figura 46, são apresentados os espectros de fluorescência para a amostra PMFCu@Vidro obtidos nos canais Na-Sc e Al-U respectivamente. Com base nesses espectros é possível observar os picos característicos além da radiação de fundo proveniente do tubo de ródio e dos elementos cálcio, estrôncio e potássio provenientes do vidro reciclável, os picos do silício, enxofre, argônio, os

mesmos observados também no branco além dos picos característicos dos elementos ferro e cobre que tiveram sua intensidade ampliada quando comparada com a amostra PV-SC@Vidro indicando de maneira clara que a ferrita de cobre foi efetivamente incorporada ao vidro.

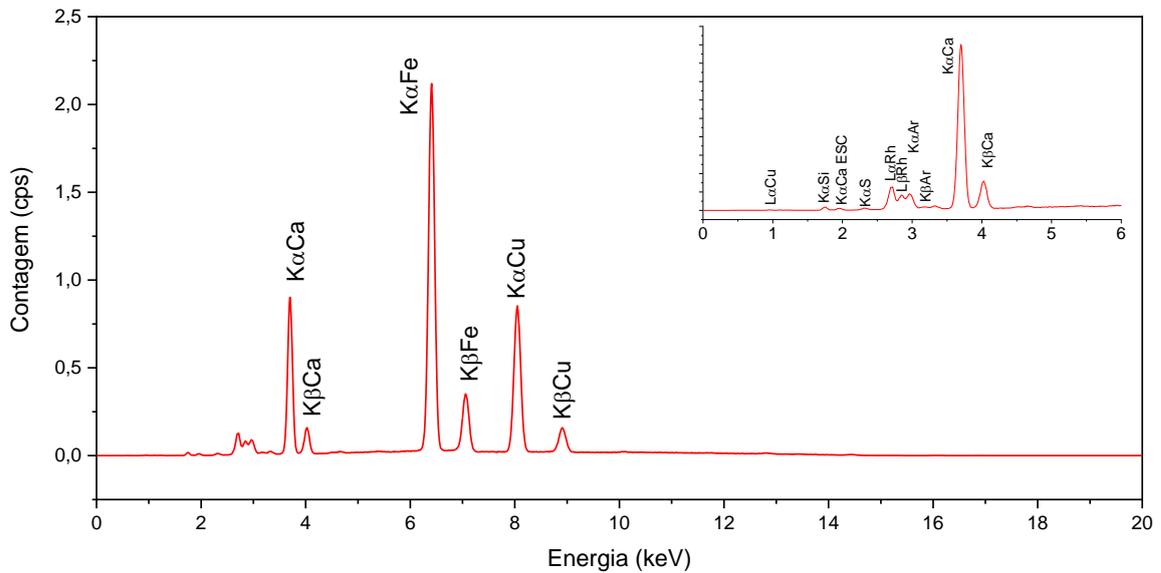


Figura 45 - Espectros de FRX para a amostra PMFCu@Vidro canal Na-Sc
Fonte: Autoria própria (2024)

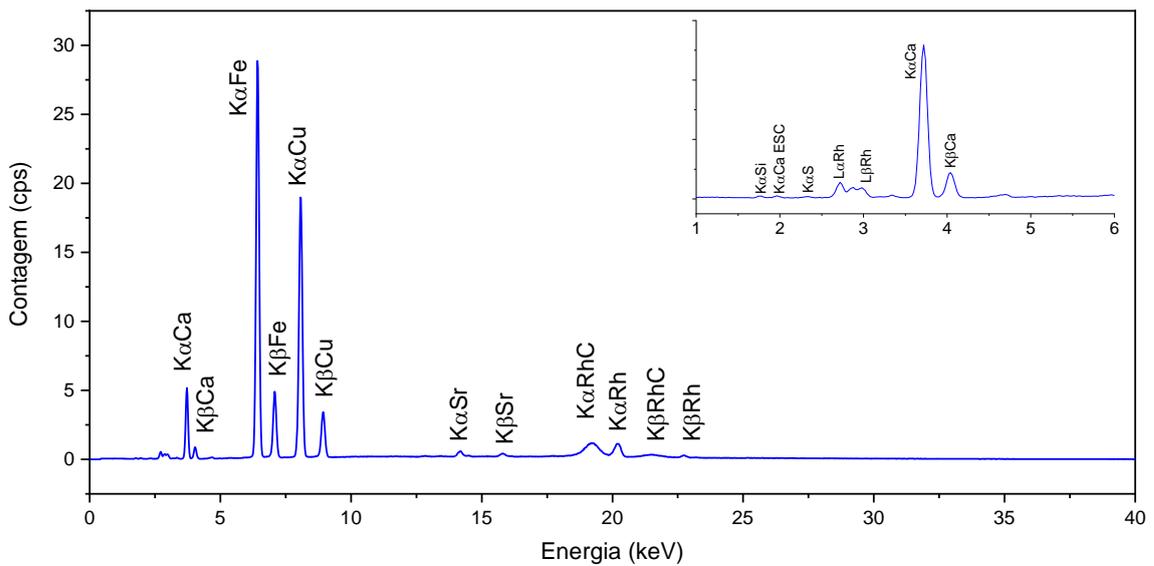


Figura 46 - Espectros de FRX para a amostra PMFCu@Vidro canal Al-U
Fonte: Autoria própria (2024)

5.6.2 Espectroscopia de Raios X Por Energia Dispersiva

Com aplicação de 2,5 kx foi realizada análise de EDS pontual, sendo que o ponto escolhido apresenta a mesma morfologia encontrada tanto para ferrita de cobre na forma de pó (Figura 32) quanto quando suportado com vidro (Figura 49). Na Figura 47 é apresentado o espectro de EDS e na Figura 48 o mapa para o ponto selecionado da amostrada PMFCu@Vidro.

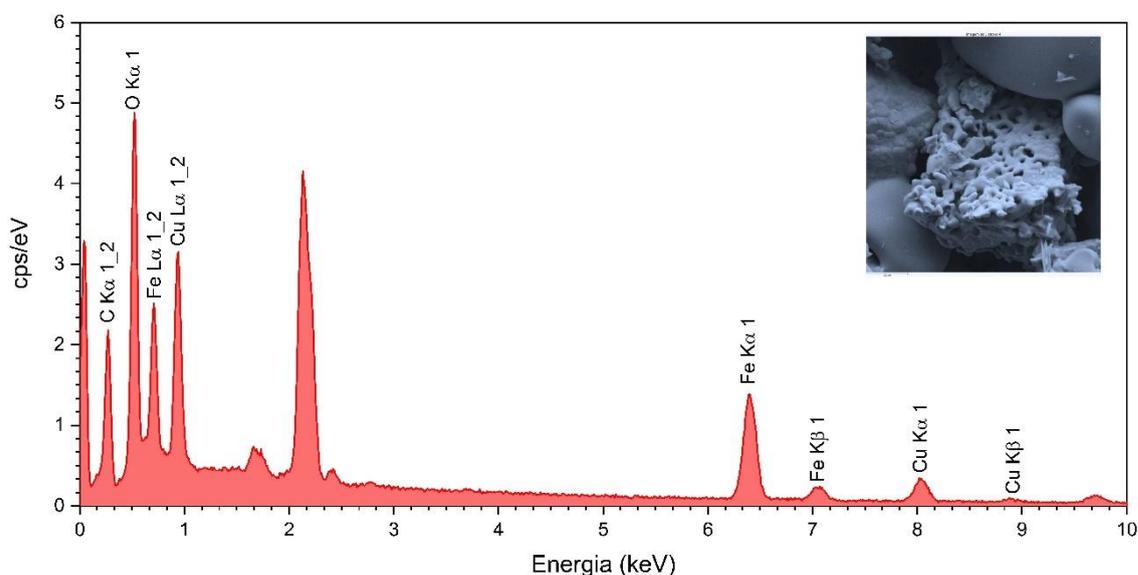


Figura 47 - Espectro pontual de EDS para amostra PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

Para colaborar com o observado pela análise de MEV para a amostra PMFCu@Vidro, foi realizada análise de EDS (Figura 48) com ampliação de 2,5 kx. Com base no mapa, é possível identificar a presença dos elementos silício, cobre, ferro, oxigênio, sódio, cálcio e carbono.

O mapeamento por EDS revelou de maneira acentuada a presença de ferro e cobre em maior magnitude nas proximidades do ponto selecionado, evidenciando fortemente a aderência da ferrita de cobre ao vidro.

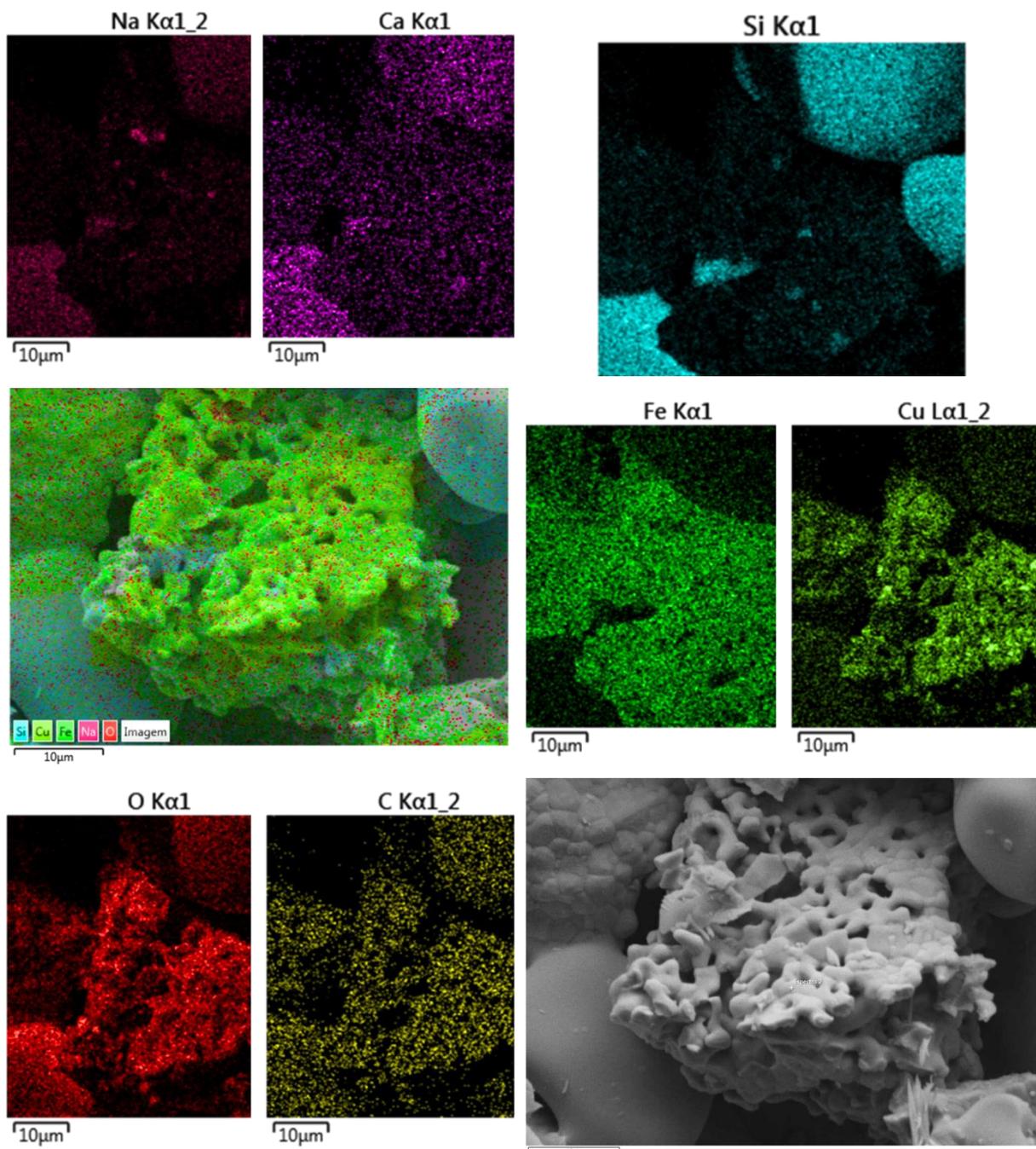


Figura 48 - Mapeamento por EDS para amostra PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

5.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 49, são exibidas as imagens de MEV obtidas para a amostra PMFCu@Vidro nas ampliações de 1kx (A), 5 kx (B) e 8 kx (C). Analisando as imagens de MEV é possível verificar que ocorreu aderência da ferrita de cobre entre os grãos de vidro. Isso indica que o vidro desempenha um papel proeminente como suporte

catalítico, evidenciando sua habilidade em promover a integração eficiente do catalisador.

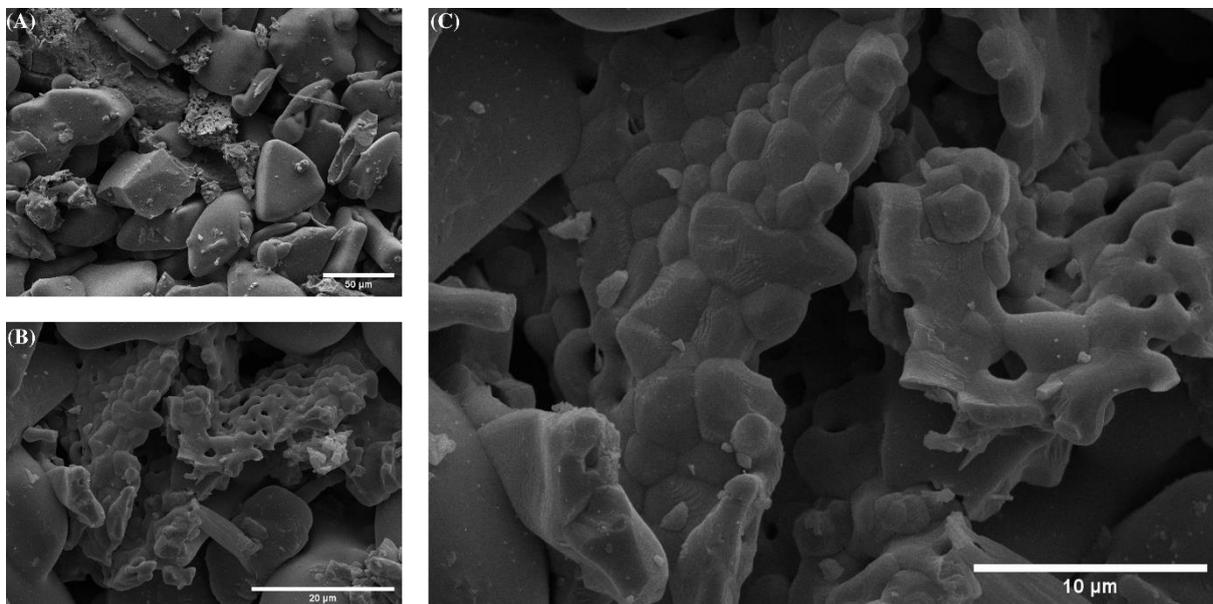


Figura 49 - Imagens de MEV obtidas para a amostra PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

5.6.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é apresentado o ciclo de histerese para a amostra PMFCu@Vidro obtido pela análise de MAV que foi realizada em temperatura ambiente. A partir do gráfico de histerese da amostra PMFCu@Vidro, observa-se um valor de 2,78 emu/g para a magnetização de saturação, 1,02 emu/g para a magnetização remanescente e 0,025 kOe para o valor de coercividade. Esses valores são indicativos das propriedades magnéticas presentes na amostra PMFCu@Vidro.

Na Figura 51, é apresentado o ciclo de histerese para as amostras Pó-Vidro, pH08-1050 e PMFCu@Vidro obtido pela análise de MAV que foi realizada em temperatura ambiente.

A análise do gráfico apresentado pela Figura 51 revela que a amostra PMFCu@Vidro possui valores menores de magnetização de saturação, magnetização remanescente e relação M_r/M_s em comparação com a amostra pH08-1050. Esse comportamento pode ser explicado pela redução da quantidade de ferrita de cobre na

amostra PMFCu@Vidro, uma vez que a quantidade de ferrita na pastilha é em torno de 10% m/m.

Além disso, observa-se que a magnetização provocada pelo ferro contido no pó de vidro não exerce um papel significativo na magnetização total. Ou seja, o valor de magnetização associado ao ferro no pó de vidro em relação às amostras pH08-1050 e PMFCu@Vidro é irrisório.

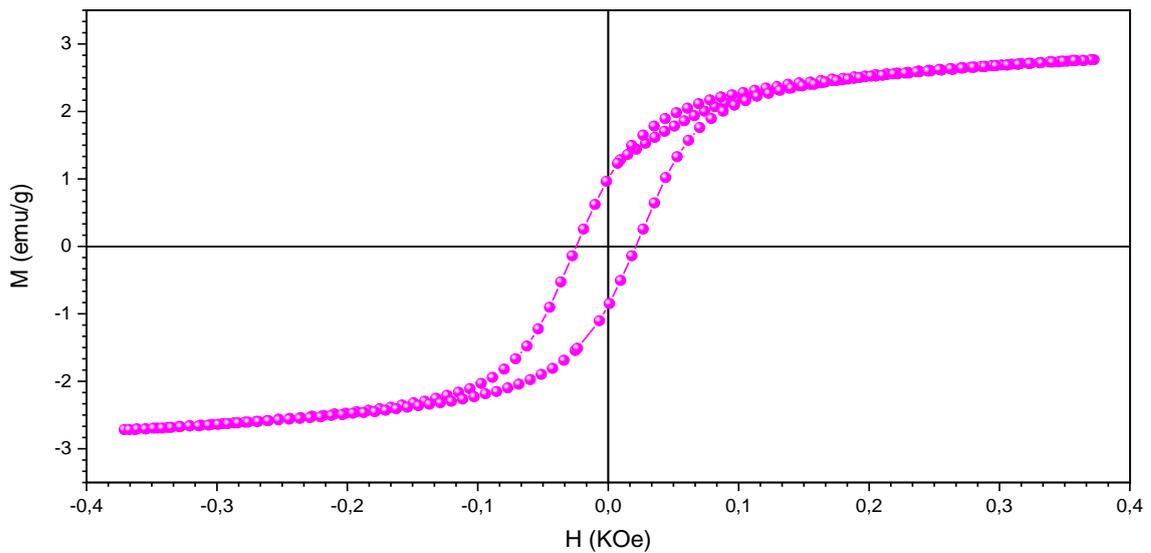


Figura 50 - Histerese pra amostra PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

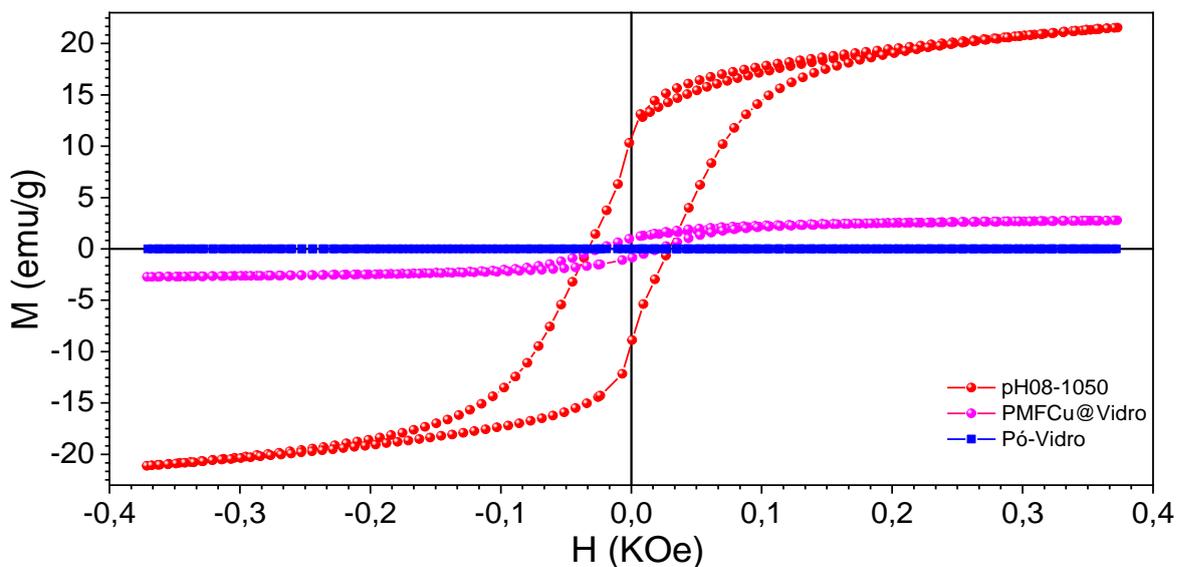


Figura 51 - Histerese com as amostras de pó-Vidro, pH08-1050 e PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

Na Tabela 3 são apresentados os valores de M_s , H_c , M_r e a relação M_r/M_s para as amostras Pó-Vidro, pH08-1050 e PMFCu@Vidro.

Tabela 3 - Valores de M_s , H_c , M_r e M_r/M_s para as amostras analisadas

Amostra	M_s (meu/g)	H_c (kOe)	M_r (meu/g)	M_r/M_s
Pó-Vidro	0,019	-	-	-
pH08-1050	21,26	0,03	10,70	0,50
PMFCu@Vidro	2,78	0,025	1,02	0,37

5.7 APLICAÇÃO DAS PASTILHAS PMFCu@Vidro EM SÍNTESE

De posse das PMFCu@Vidro, estas foram aplicadas para a síntese de um tetrazol **44** e de uma perimidna **47**, em duas reações orgânicas distintas, a primeira uma reação de cicloadição e a segunda uma reação de condensação, visando avaliar capacidade catalítica, o potencial de reciclabilidade e o uso como barra de agitação magnética das pastilhas sintetizadas. A seguir estão descritos e discutidos os resultados obtidos do referido estudo.

5.7.1 Síntese do tetrazol **44**

Inicialmente, realizou-se a reação de cicloadição entre a benzonitrila **43** e azida sódio para obtenção do 5-(p-tolil)-1H-tetrazol **44** (Esquema 11). A condição reacional utilizada foi baseada em estudos descritos na literatura [59], onde a reação foi conduzida à temperatura de 140 °C, utilizando DMSO como solvente, sendo monitorada constantemente por CCD [59].



Esquema 11 - Reação de síntese do 5-(p-tolil)-1H-tetrazol **44**

Fonte: Autoria própria, 2024

De modo geral, observou-se uma redução significativa no tempo reacional quando comparado aos estudos da literatura [58], levando à obtenção do produto desejado, **44** em 99% de rendimento. Além disso, em virtude do formato característico da pastilha e das suas propriedades magnéticas, a recuperação e o reuso do catalisador foi facilitado.

Na Figura 52 é apresentado o espectro de RMN ^1H para o produto **44**. Um singlete largo pode ser observado em deslocamento químico de 16,12 ppm, e integral relativa à 1H. Esse sinal foi associado ao hidrogênio do nitrogênio pertencente ao tetrazol, o que justifica um deslocamento tão desblindado.

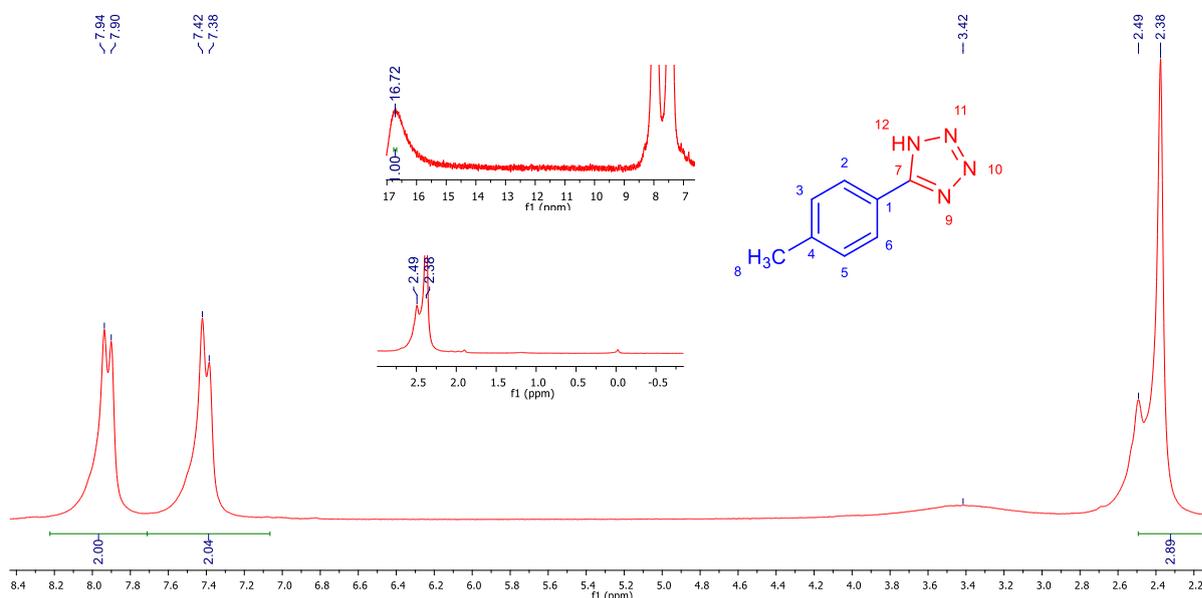


Figura 52 - Espectro de RMN ^1H para o produto **44**

Fonte: Autoria própria (2024)

Em deslocamento químico de 7,92 ppm é identificado um duplete, com constante de acoplamento de 7,3 Hz e integral relativa a 2H, o qual é atribuído aos hidrogênios pertencentes ao carbono 2 e 6 do anel aromático do tetrazol.

Além disso, outro duplete foi observado em 7,40 ppm, com constante de acoplamento de 7,3 Hz e integral relativa a 2H. Esse sinal foi associado aos hidrogênios dos carbonos 5 e 3, também do anel aromático do produto. Por fim, um singlete com integral relativa a 3H foi identificado em 2,38 ppm, esse sinal é atribuído à metila ligada ao anel aromático do composto **44**.

Na Figura 53 é apresentado o espectro de RMN de ^{13}C para o produto **44**. Nesse espectro de RMN podem ser identificados 6 sinais que identificam os carbonos da molécula do composto **44**.

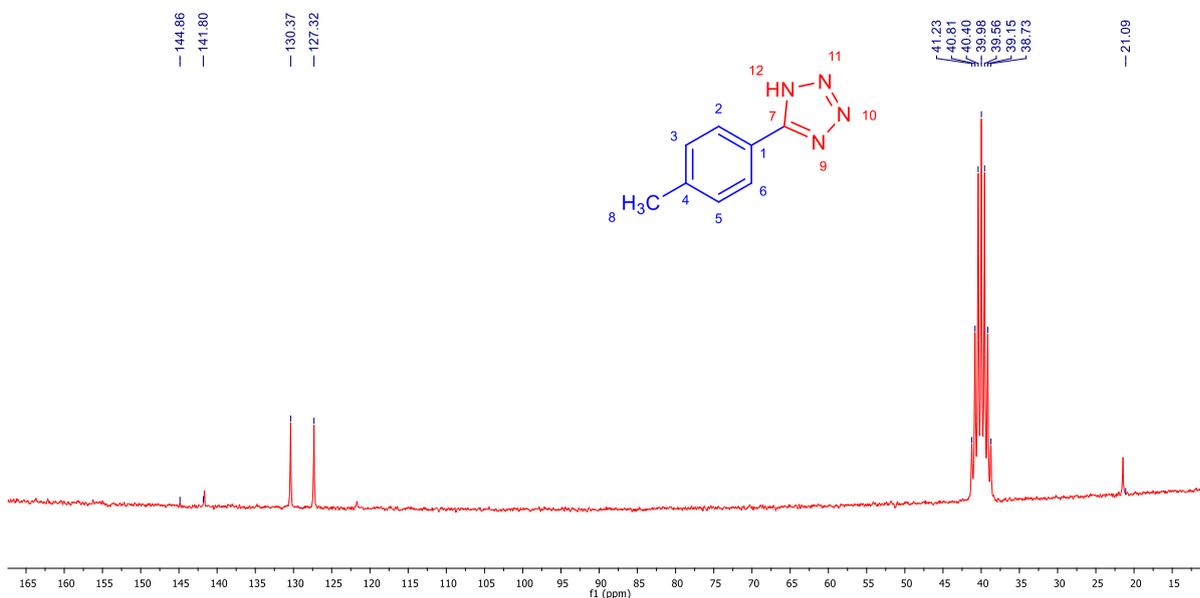
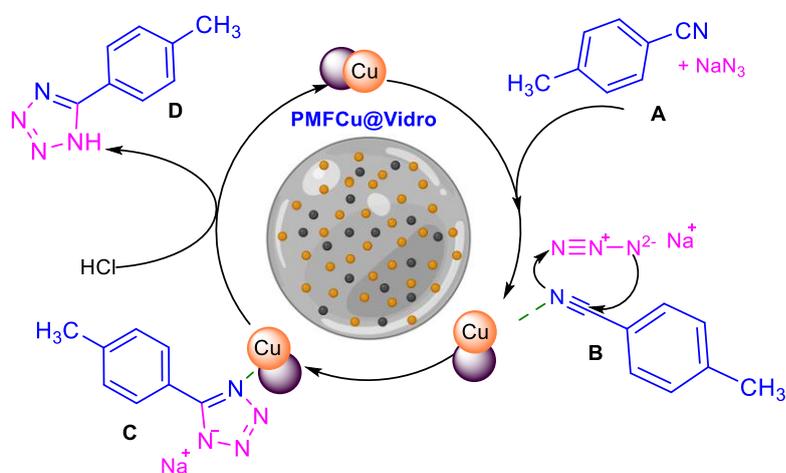


Figura 53 - Espectro de RMN ^{13}C para o produto **44**

Fonte: Autoria própria (2024)

Com base em alguns estudos da literatura [58, 104–106], foi proposto um mecanismo para reação de cicloadição entre o grupo cianeto da nitrila e o íon azida, utilizando a ferrita de cobre presente na PMFCu@Vidro como catalisador. O mecanismo proposto está apresentado no Esquema 12.



Esquema 12 - Proposta de mecanismo para o 5-(p-tolil)-1H-tetrazol **44**

Fonte: Autoria própria (2024)

Inicialmente, o átomo de nitrogênio da nitrila coordena, principalmente, ao metal (Cu) do catalisador, induzindo a polarização da densidade eletrônica π para o átomo de nitrogênio, tornando-o mais nucleofílico e, conseqüentemente, o carbono da nitrila mais eletrófilico.

Em outras palavras, o cobre presente na ferrita desempenha o papel de ácido de Lewis, ativando os grupos nitrila por meio de coordenação (intermediário **B**). Posteriormente, o intermediário **B** reage com azida de sódio, via reação de cicloadição [3+2], para dar origem ao intermediário **C**.

Em seguida, ocorre a protonólise deste intermediário, mediante a adição de HCl, possibilitando a formação do composto 5-(*p*-tolil)-1H-tetrazol **D**. Por fim, o catalisador é regenerado para o próximo ciclo reacional.

5.7.2 Síntese do perimidina **47**

A obtenção do composto 2,3-diidro-1H-perimidina **47** decorreu por uma reação de condensação entre o 1,8-diaminonaftaleno **45** e o benzaldeído **46**, conforme apresentado no Esquema 13.



Esquema 13 - Reação de síntese do 2,3-diidro-1H-perimidina **47**

Fonte: Autoria própria (2024)

A catálise dessa reação ocorreu utilizando somente uma PMFCu@Vidro, na presença de 1,0 mL de etanol como solvente e à temperatura ambiente. O acompanhamento do progresso da reação foi efetuado por meio da cromatografia em camada delgada (CCD). Destaca-se que o produto **47** foi obtido em um rendimento de 98%, em um tempo de reação de apenas 5 minutos. Na Figura 54 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN de ^1H) para o composto **47**.

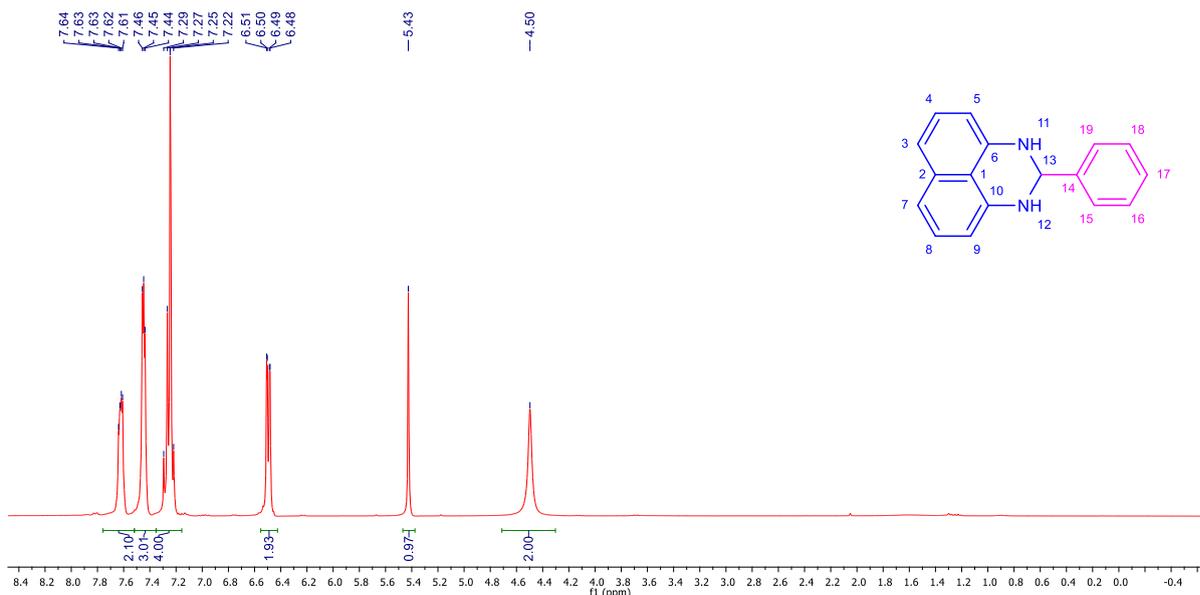


Figura 54 - Espectro de RMN ^1H para o produto **47**

Fonte: Autoria própria (2024)

Primeiramente, observa-se um multipletto na faixa de 7,64-7,61 ppm, correspondente a 2H, este sinal está associado aos hidrogênios ligados aos carbonos 3 e 7 do naftaleno. Além disso, identifica-se outro multipletto em 7,46-7,44 ppm, e integral relativa a 3H, relacionado aos hidrogênios dos carbonos 16, 17 e 18 do anel aromático do produto. Enquanto, o multipletto observado em 7,29-7,22 ppm, e integral relativa a 4H, pode ser atribuído aos hidrogênios dos carbonos 4 e 8 do naftaleno e 15 e 19 do anel aromático.

Em campo mais baixo a estes sinais (6,50 ppm), é possível observar um duplo dupletto, com constante de acoplamento de $J^1 = 6,4$ e $J^2 = 1,7$ Hz e integral relativa a 2H, corresponde aos hidrogênios dos carbonos 5 e 9 do naftaleno. Esses hidrogênios estão mais blindados em comparação com outros hidrogênios aromáticos devido ao deslocamento de elétrons da amina para o anel, resultando em maior densidade eletrônica no carbono correspondente.

Em deslocamento químico de 5,3 ppm é possível observar um singletto com integral relativa à 1H, referente ao hidrogênio ligado ao carbono 13 do produto, o que indica que a reação de condensação ocorreu com sucesso. Por fim, um singletto largo é observado em 4,50 ppm, referente aos hidrogênios das aminas do produto obtido.

Na Figura 55 é apresentado o espectro RMN de ^{13}C para o produto **47**. Nesse espectro de RMN ^{13}C podem ser analisados 14 sinais que identificam os carbonos da molécula do composto **47**.

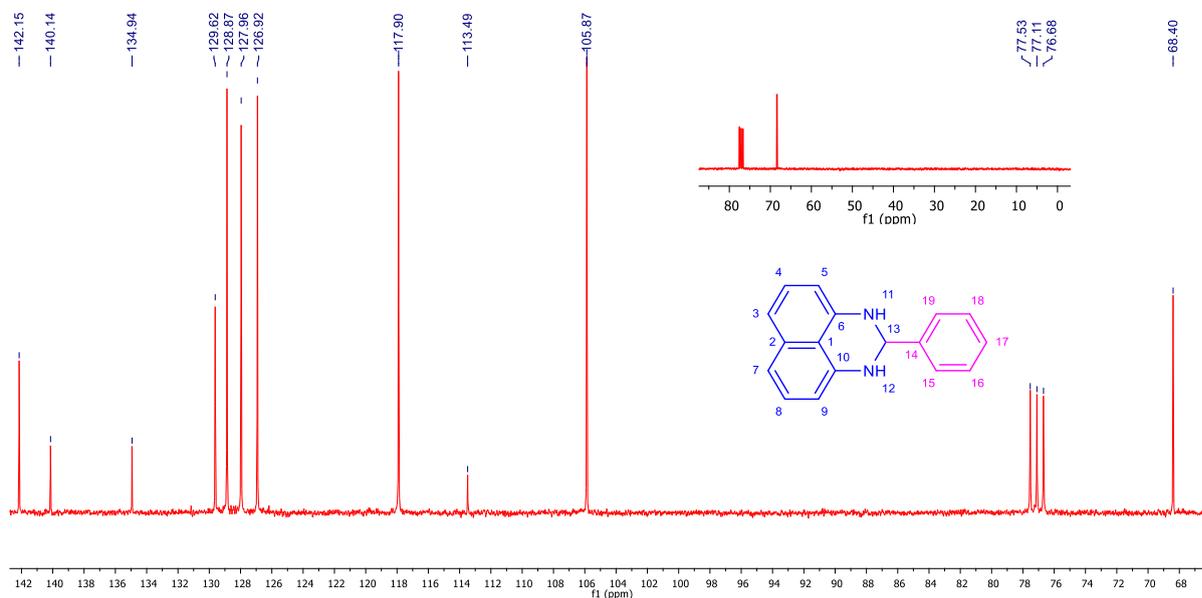


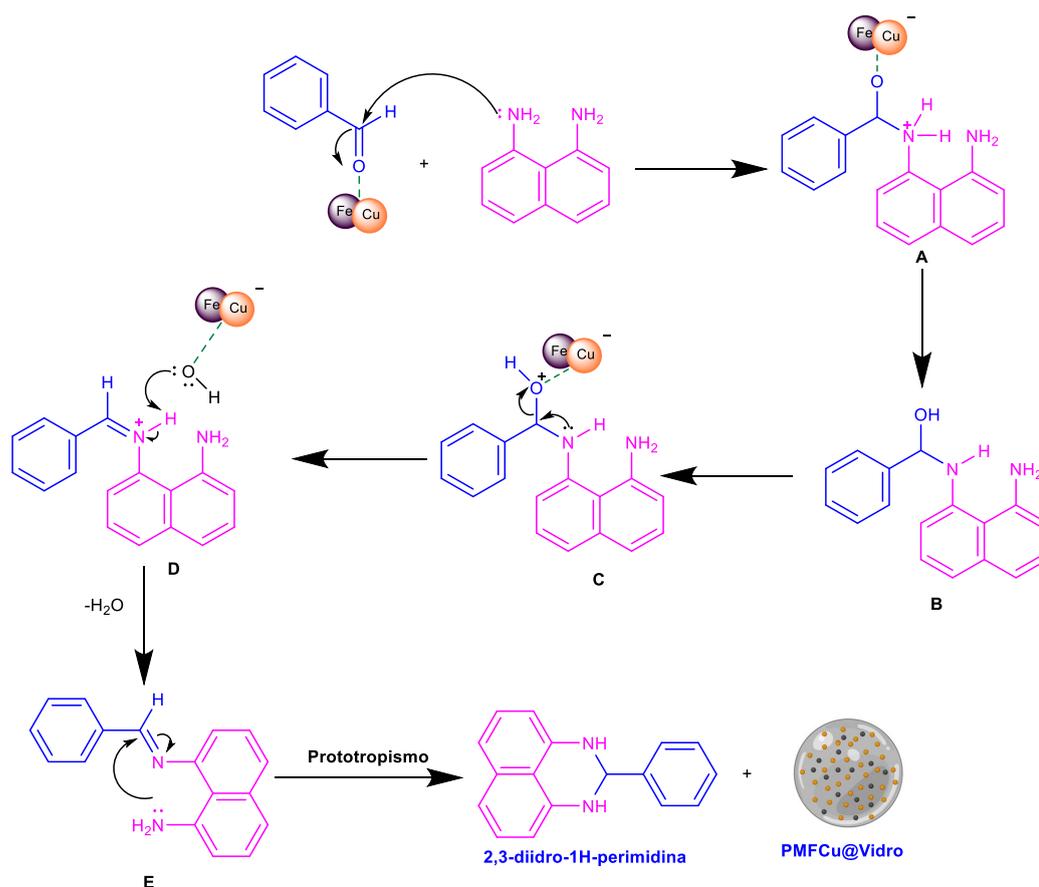
Figura 55 - Espectro de RMN ^{13}C para o produto **47**

Fonte: Autoria própria (2024)

O carbono mais desblindado está em 142,1 ppm, o que identifica o carbono 14, onde sua baixa densidade de carga é devida estar ligado a um átomo como o nitrogênio, retirador de elétrons por efeito indutivo e pertencer aos anéis aromáticos. De modo análogo, ocorre com os carbonos 6 e 10 do naftaleno, com sinal em 140,1 ppm.

O carbono característico das perimidinas é o carbono oriundo da reação de condensação com o aldeído, o CH adjacente as aminas (13), no caso do composto **47** foi identificado com deslocamento químico de 68,4 ppm. Sendo um forte indicativo de que a reação entre o 1,8-diaminonaftaleno **45** e o benzaldeído **46** ocorreu resultando no 2,3-diidro-1H-perimidina **47**. Os demais sinais são associados aos outros carbonos do naftaleno e do benzeno.

Com base em alguns estudos da literatura [69–71], foi proposto um mecanismo para reação entre o 1,8-diaminonaftaleno **45** e o benzaldeído **46** utilizando a ferrita de cobre presente na PMFCu@Vidro como catalisador. O mecanismo proposto está apresentado no Esquema 14.



Esquema 14 - Proposta do mecanismo para a síntese perimidina **47**

Fonte: Adaptado de [70]

Inicialmente o catalisador atua como ácido de Lewis ativando a carbonila grupo do aldeído possibilitando o ataque nucleófilico do 1,8-diaminonaftaleno **45** ao carbono eletrofílico do aldeído, deslocando a densidade eletrônica para o oxigênio sendo estabilizado pelo catalisador formando o intermediário **A**. Em seguida ocorre um prototropismo do hidrogênio presente no primeiro grupo amino formando o intermediário tetraédrico **B**.

Na sequência, o par de elétrons da amina desloca o seu par de elétrons eliminando água como grupo de saída para formação da imina **E**. Posteriormente, ocorre o ataque nucleófilico intramolecular do segundo grupo amino que finalmente é desprotonado para a formação do produto 2,3-diidro-1H-perimidina **47**.

5.8 PMFCu@Vidro COMO POTENCIAL BARRA DE AGITAÇÃO

Devido as propriedades magnéticas das PMFCu@Vidro comprovadas pela análise de MAV (Figura 50 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), as pastilhas desempenharam uma função adicional, além de catalisar a reação, atuando como barra de agitação magnética para a síntese da 2,3-diidro-1H-perimidina.

A título de ilustração, na Figura 56 é apresentada a PMFCu@Vidro agitando o meio reacional, sem a necessidade da utilização de uma barra magnética externa. Isso pode ser observado pelas diferentes posições da pastilha representados pela Figura 56 - A, B e C.

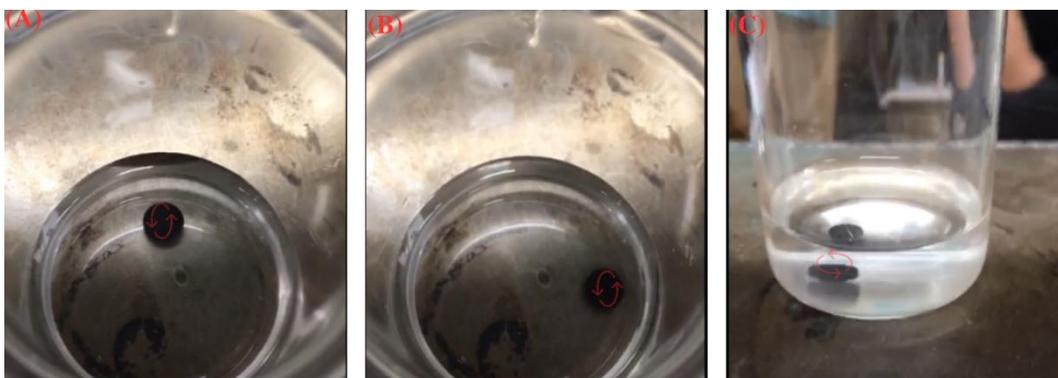


Figura 56 - PMFCu@Vidro como barra magnética

Fonte: Autoria própria (2024)

A capacidade das pastilhas de PMFCu@Vidro atuarem como potenciais barras de agitação na síntese do composto **47** proporciona benefícios significativos à reação, como à minimização dos riscos de contaminação. Isso porque a barra de agitação magnética tradicional, revestida com Teflon, pode carregar em sua superfície nanopartículas metálicas que podem ativar ou inativar o catalisador [82].

Outro benefício é o aumento da vida útil do catalisador, uma vez que a eliminação do impacto entre a pastilha e a barra de agitação externa cria um ambiente mais controlado e eficiente para o processo catalítico. Isso contribui para a preservação da integridade do catalisador, otimizando sua durabilidade ao longo das reações sucessivas.

Essa característica adicional das PMFCu@Vidro torna esse material ainda mais interessante do ponto de vista prático e industrial, uma vez que pode ser

recuperado e reutilizado várias vezes sem a necessidade de utilizar um material magnético adicional para agitar a mistura reacional.

O presente estudo abre um amplo leque de possibilidades ao dualizar o papel do catalisador. Em trabalhos futuros, há a oportunidade de aprimorar a geometria e o tamanho das pastilhas, ajustar o teor de material magnético e introduzir outras ferritas que atuem como catalisadores eficientes para diferentes reações. Essas perspectivas oferecem promissoras otimizações na expansão das aplicações desses materiais em processos catalíticos.

5.9 REUSO DO CATALISADOR APÓS A CATÁLISE

Um dos grandes desafios das catálises heterogêneas magnéticas é a separação do catalisador na forma de pó (Figura 57 - A) da barra magnética (Figura 57 - B) para posterior reutilização. Embora essa separação seja mais fácil que os demais catalisadores, em função de sua magnetização, esse tipo de catálise na forma de pó magnético apresenta algumas limitações [107].



Figura 57 - Catalisadores na forma de pó (A e C) e PMFCu@Vidro (D e E)

Fonte: Autoria própria (2024)

Para ultrapassar essas barreiras, suportou-se a ferrita de cobre em um material inerte como o vidro (Figura 57 - C). Isso facilita sua separação do meio reacional (Figura 57 - D), minimiza as perdas do catalisador por lixiviação durante a lavagem, deixa o processo operacional mais rápido, aumenta a durabilidade e eficiência do catalisador.

É de vasto conhecimento que uma característica fundamental de um bom catalisador, além do seu alto desempenho nas reações, é a possibilidade do seu reuso

em reações subsequentes. Essa capacidade está intrinsecamente relacionada à facilidade com que o catalisador pode ser removido do meio reacional, minimizando as perdas de suas características, como composição química, concentração, estado físico e porosidade.

No presente estudo, a PMFCu@Vidro foi recuperada após a primeira síntese, retirando-a do meio reacional com o auxílio de uma pinça, lavado com acetato de etila, seco a atmosfera aberta e em seguida, reutilizado novamente na síntese dos compostos **44** e **47**, mantendo a mesmas condições da primeira síntese (Figura 58).

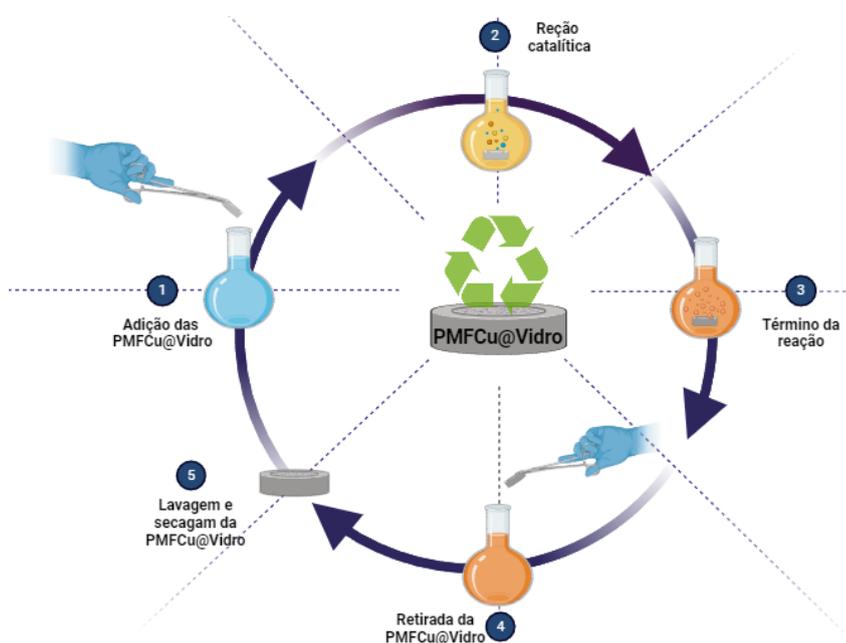


Figura 58 - Fluxograma da reciclagem das PMFCu@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

Para o estudo da reutilização das PMFCu@Vidro, aplicou-se o mesmo procedimento tanto para reação de cicloadição do tetrazol quanto a condensação da perimidina (Figura 58).

5.9.1 Reciclagem do catalisador para a síntese do tetrazol **44** e da perimidina **47**

Na Figura 59 e Figura 60 é apresentado o gráfico dos rendimentos dos produtos **44** e **47**, em função do número de ciclos reacionais e rendimento respectivamente.

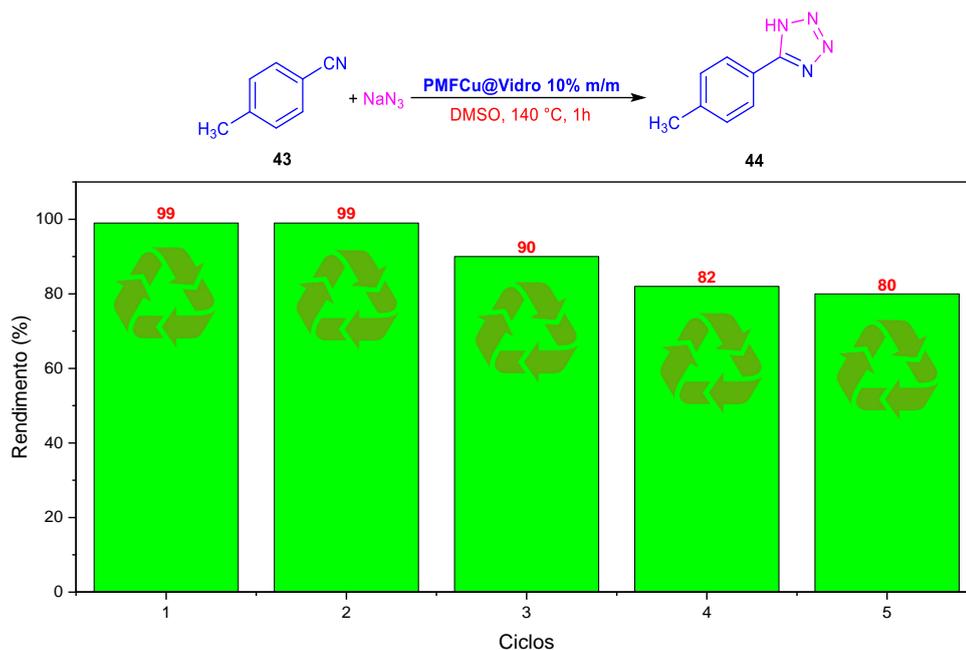


Figura 59 - Estudo da reciclagem PMFCu@Vidro para o tetrazol **44**

Fonte: Autoria própria (2024)

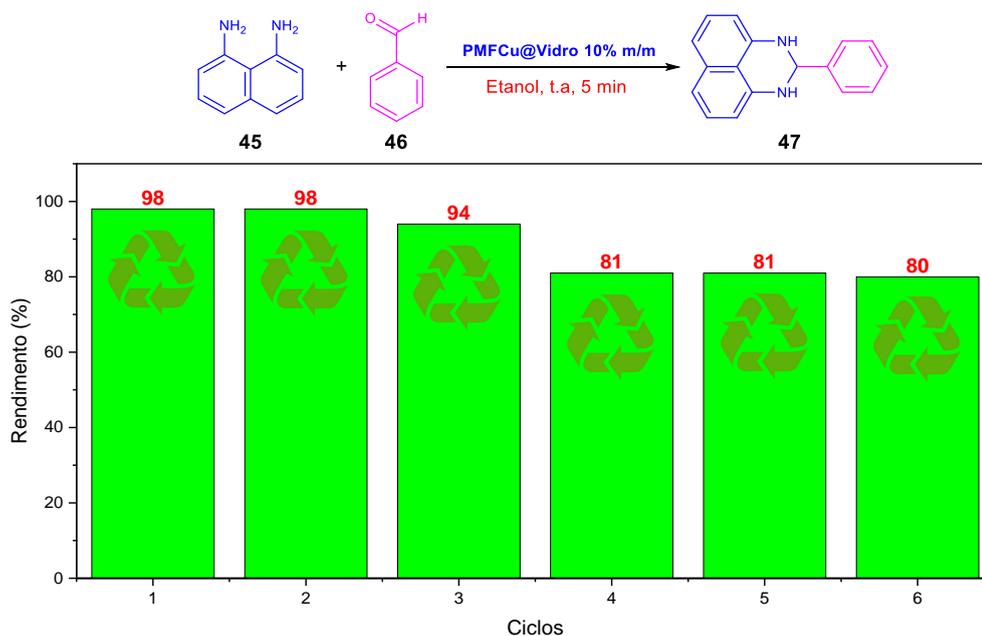


Figura 60 - Estudo da reciclagem da PMFCu@Vidro para a perimidina **47**

Fonte: Autoria própria (2024)

No estudo da recuperação do tetrazol **44** (Figura 59), é possível verificar que entre o primeiro e o segundo ciclo não houve alterações no rendimento da reação (99%), sendo que, a partir do terceiro ciclo, o rendimento do produto diminui para 90% e no quarto para 82%, finalizado o quinto ciclo com rendimento de 80%.

Já para o estudo da recuperação e reutilização das PMFCu@Vidro frente à reação para síntese da perimidina **47** (Figura 60), avaliou-se um total de seis ciclos reacionais, onde nos três primeiros ciclos não houve uma mudança significativa nos rendimentos dos produtos desejados, porém, nos últimos três observa-se um decréscimo nos rendimentos, embora ainda com valores satisfatórios, portanto, após a recuperação a pastilha manteve sua atividade catalítica obtendo excelentes rendimentos, variando apenas os tempos de reação.

Estes resultados fortalecem a conclusão de que o vidro desempenhou eficientemente o papel de suporte, além da produção bem-sucedida da ferrita de cobre e sua aderência ao vidro, formando a pastilha magnética, testada como um catalisador magnético recuperável em reações de síntese.

De modo geral, quando comparado o presente estudo com outros na literatura (Tabela 4), em que são realizadas reações orgânicas semelhantes com a ferrita de cobre na forma de pó, é observado um número menor de ciclos do catalisador e uma perda da capacidade catalítica significativa que, geralmente, é associado a perda de catalisador durante o processo de lavagem.

Tabela 4 - Comparação da PMFCu@Vidro com outros catalisadores

Entrada	Ciclos	Rendimento (%)	Produto	Quantidade	Tempo	Referência
1	5	80	Tetrazol	10% m/m	1 hora	PMFCu@Vidro
2	6	80	Perimidina	10% m/m	5-10 min	PMFCu@Vidro
3	4	30	Triazol	0,030 mmol	12 h	[39]
4	5	75	Tetrazol	40 mol %	12 h	[59]
5	8	70	Imidazol	0.1 mmol %	12 h	[108]

Fonte: Autoria própria (2024)

A abordagem adotada com as pastilhas magnéticas contendo ferrita de cobre suportadas em vidro pode ser destacada como uma estratégia mais eficiente, proporcionando maior estabilidade e durabilidade ao longo de múltiplos ciclos de reação, pois, de forma geral, observa-se que as PMFCu@Vidro obtiveram um desempenho catalítico satisfatório, minimizado o tempo de reação e mantendo altos rendimentos mesmo depois de vários ciclos.

Essa comparação ressalta a importância da escolha do suporte do catalisador na otimização do desempenho catalítico e na minimização de perdas

durante os processos de lavagem e reutilização. Após avaliar o rendimento da reação ao longo de vários ciclos na síntese da perimidina, realizou-se um estudo de caracterização da pastilha magnética contendo ferrita de cobre pós-catalise (PMFCu-PC@Vidro) para essa reação.

A PMFCu-PC@Vidro foi caracterizada MEV e EDS. Essas análises detalhadas proporcionam informações cruciais sobre possíveis alterações morfológicas e composicionais da PMFCu@Vidro após seu uso catalítico.

5.10 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR APÓS A CATÁLISE

5.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura pós-catálise da perimidina 47

Na Figura 61 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para a amostra PMFCu-PC nas ampliações de 1kx (A), 5kx (B) e 8kx (C).

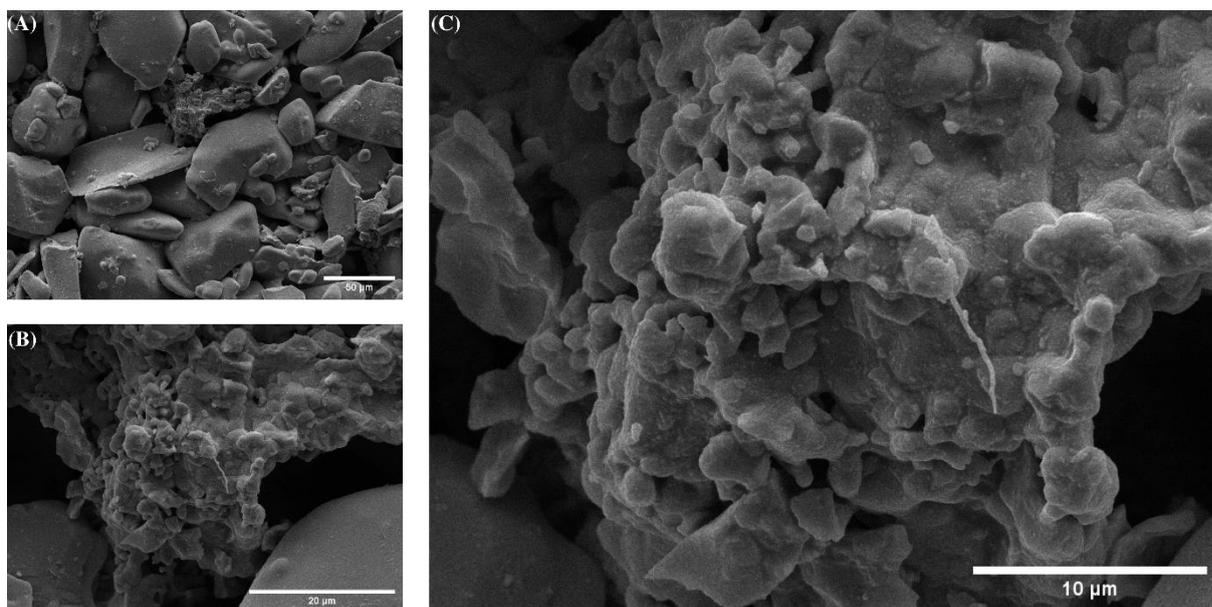


Figura 61 - Imagens de MEV obtidas para a amostra PMFCu-PC@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

Com base nas micrografias da amostra PMFCu-PC@Vidro é possível observar que mesmo depois de seis ciclos a ferrita de cobre continua aderido no vidro, no entanto, identifica-se uma agregação da ferrita de cobre quando comparada com

a amostra PMFCu@Vidro (Figura 49) diminuindo a superfície de contato limitando a ação do catalisador.

Entre tanto, é válido destacar que mesmo após seis ciclos, a pastilha apresentou um rendimento de 80% para reação de síntese de perimidina. Esse resultado sugere uma notável resiliência e eficácia contínua da PMFCu@Vidro, mesmo diante das mudanças morfológicas observadas.

5.10.2 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons pós-catálise perimidina 47

Na Figura 62 é apresentado o espectro de EDS com aplicação de 5 kx e na Figura 63 é apresentado o mapeamento realizado por EDS para a amostra PMFCu-PC@Vidro. Pela análise de EDS, é possível identificar a presença dos elementos silício, oxigênio, sódio, cálcio, provenientes do vidro, cobre e ferro da ferrita de cobre e carbono oriundo do suporte da amostra.

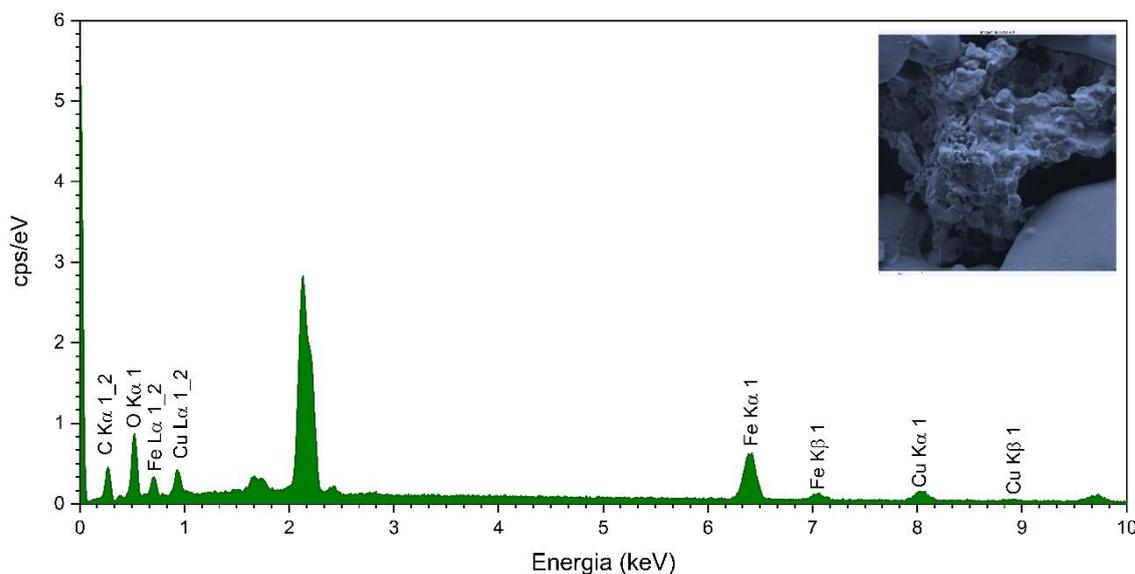


Figura 62 - Espectro pontual de EDS para amostra PMFCu-PC@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

A análise do mapeamento por EDS fornece uma visão espacial da distribuição dos elementos na superfície da amostra, o que contribui para uma compreensão mais abrangente da composição química e da interação entre a ferrita de cobre e o vidro após os ciclos catalíticos. De modo geral, pode-se afirmar que as PMFCu@Vidro

apresentaram ótimo desempenho catalítico, manifestando altos rendimentos mesmo após vários ciclos de síntese.

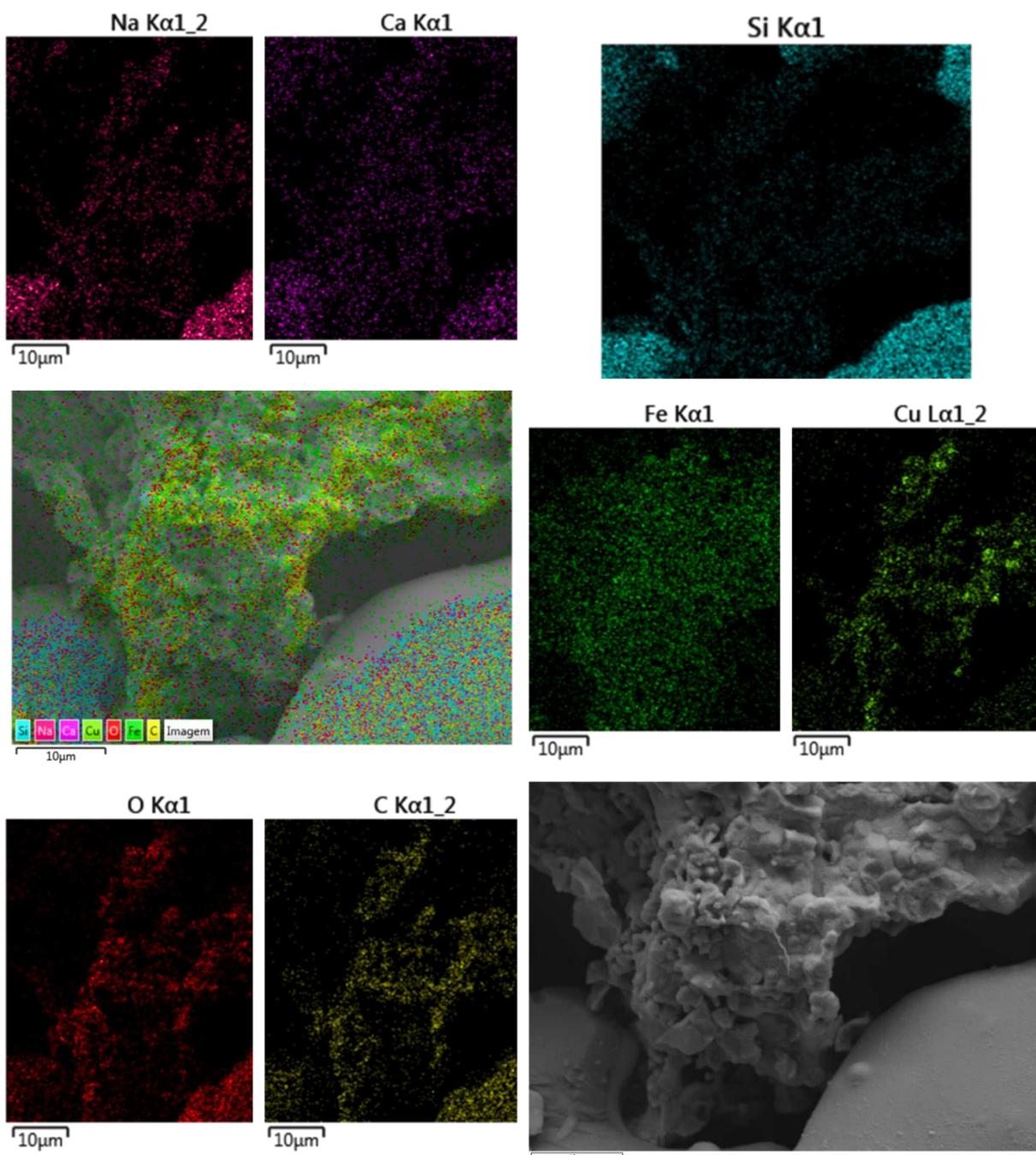


Figura 63 - Mapeamento por EDS para amostra PMFCu-PC@Vidro

Fonte: Autoria própria (2024)

O vidro, escolhido como suporte catalítico, mostrou-se altamente eficaz, sendo inerte ao meio reacional, apresentando resistência mecânica e exibindo uma região porosa que possibilita a aderência das nanopartículas magnéticas.

6 CONCLUSÃO

Com base no estudo do comportamento térmico da amostra pH08-CuFe e técnicas de caracterização como DRX é possível obter a ferrita de cobre por meio da decomposição térmica de quelatos de Fe III e Cu II com a 8-HQ, em qualquer uma das taxas de aquecimento estudada e atmosfera oxidativa.

A rota de síntese proposta no trabalho para formação da ferrita de cobre se mostrou uma boa alternativa para obtenção deste composto, no entanto, a obtenção exclusiva da ferrita de cobre é fortemente dependente da temperatura de calcinação além da quantidade de material calcinado, sendo que no presente trabalho obteve-se a fase pura da ferrita de cobre em 1050 °C, e em temperatura mais brandas como 750, 850, 950 °C levou a formação além da CuFe_2O_4 de CuO e de Fe_2O_3 .

Com base nas análises de MEV, FRX, EDX é possível verificar que a ferrita de cobre aderiu muito bem ao material utilizado como suporte, demonstrando que o vidro reciclável utilizado é uma ótima opção para suporte catalítico.

A aplicação das PMFCu@Vidro como catalisadores para as reações de tetrazol **44** e perimidina **47** mostrou-se bastante promissora, mesmo após vários ciclos reacionais. Esse resultado ressalta a eficácia e a robustez do catalisador magnético, indicando seu potencial para aplicações práticas em sínteses orgânicas, onde a capacidade de manter o desempenho catalítico ao longo de múltiplos ciclos é crucial para a eficiência do processo.

Outra característica importante da PMFCu@Vidro é a notável praticidade e viabilidade industrial do material, pois possibilita sua recuperação e reutilização múltipla, eliminando a necessidade de um material magnético adicional para agitar a mistura reacional.

Por fim, a ferrita obtida apresenta estabilidade física e química. O suporte catalítico é inerte e estável indicando que a pastilha obtida pela mistura da CuFe_2O_4 e de vidro reciclável pode ser aplicada como um possível catalisador para reações de síntese em processos de catálise heterogênea, uma vez que o material obtido é magnético, sólido e oportunizando sua reciclabilidade no meio racional. Esses resultados ressaltam a viabilidade e o potencial dessa abordagem para aplicações práticas e sustentáveis em sínteses orgânicas.

7 REFERÊNCIAS

1. Wang, X.W., Zhang, Y.Q., Meng, H., Wang, Z.J., Zhang, Z.D.: Perpendicular magnetic anisotropy in 70 nm CoFe_2O_4 thin films fabricated on $\text{SiO}_2/\text{Si}(1\ 0\ 0)$ by the sol-gel method. **J Alloys Compd.** 509, 7803–7807 (2011) [[Crossref](#)].
2. Qiu, W., Yang, D., Xu, J., Hong, B., Jin, H., Jin, D., Peng, X., Li, J., Ge, H., Wang, X.: Efficient removal of Cr(VI) by magnetically separable CoFe_2O_4 /activated carbon composite. **J Alloys Compd.** 678, 179–184 (2016) [[Crossref](#)].
3. Wang, J., Deng, T., Lin, Y., Yang, C., Zhan, W.: Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic particles prepared by co-precipitation method: Effect of mixture procedures of initial solution. **J Alloys Compd.** 450, 532–539 (2008) [[Crossref](#)].
4. Costa, A.F., Pimentel, P.M., Melo, D.M.A., Melo, M.A.F., Aquino, F.M., Nova, L.: Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica.** 57, 352–355 (2011) [[Crossref](#)].
5. Masunga, N., Mmesesi, O.K., Kefeni, K.K., Mamba, B.B.: Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. **J Environ Chem Eng.** 7, 103179 (2019) [[Crossref](#)].
6. Wu, C.Y.: Nanoparticles and the environment. **J Air Waste Manage Assoc.** 55, 708–746 (2005) [[Crossref](#)].
7. Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan: Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry.** 12, 908–931 (2019) [[Crossref](#)].
8. Maria José Guazzelli; Julian Perez: A manipulação do invisível. **Nanotecnologia – Novas tecnologias.** 1, 1-44 (2009).
9. Corma, A., Garci, H.: Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chem Soc Rev.** 37, 2096–2126 (2008) [[Crossref](#)].

10. N. L. V. Carreño, A. Valentini, A. P. Maciel, I. T. Weber, E. R. Leite, L. F. D. Probst, E. Longo: Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**. 163–171 (2002) [[Crossref](#)].
11. Lloyd, L.: Industrial Catalysts, fundamental and Applied Catalysis. 1–22 (2011) [[Crossref](#)].
12. Nasir Baig, R.B., Varma, R.S.: Organic synthesis via magnetic attraction: Benign and sustainable protocols using magnetic nanoferrites. **Green Chemistry**. 15, 398–417 (2013) [[Crossref](#)].
13. Srinivasan, S.Y., Paknikar, K.M., Bodas, D., Gajbhiye, V.: Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. **Nanomedicine**. 13, 1221–1238 (2018) [[Crossref](#)].
14. Sanpo, N., Berndt, C.C., Wen, C., Wang, J.: Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. **Acta Biomater**. 9, 5830–5837 (2013) [[Crossref](#)].
15. Rezlescu, N., Doroftei, C., Rezlescu, E., Popa, P.D.: Lithium ferrite for gas sensing applications. **Sens Actuators B Chem**. 133, 420–425 (2008) [[Crossref](#)].
16. Kharisov, B.I., Dias, H.V.R., Kharissova, O. V.: Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. **Arabian Journal of Chemistry**. 12, 1234–1246 (2019) [[Crossref](#)].
17. Shackelford, J.F.: *Ciência Dos Materiais*. São Paulo (2008).
18. Retizlaf, A.: Obtenção de ferrita de cobalto pelo processo de síntese e decomposição térmica de 8-Hidroxiquinolinatos. Pato Branco (2019) [[Crossref](#)].
19. ICSD Crystal Structure Of ICSD Coll.Code: –13859 MgAl₂O₄: Inorganic crystal structure data base. (2021) [[Crossref](#)].
20. Tatarchuk, T., Bououdina, M., Judith Vijaya, J., John Kennedy, L.: Spinel ferrite nanoparticles: Synthesis, crystal structure, properties, and perspective

- applications. **Springer Proceedings in Physics**. 195, 305–325 (2017) [\[Crossref\]](#).
21. Swatsitang, E., Phokha, S., Hunpratub, S., Usher, B., Bootchanont, A., Maensiri, S., Chindapasirt, P.: Characterization and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **J Alloys Compd**. 664, 792–797 (2016) [\[Crossref\]](#).
 22. Zan, F.L., Ma, Y.Q., Ma, Q., Xu, Y.F., Dai, Z.X., Zheng, G.H.: Giant exchange bias and exchange enhancement observed in CoFe_2O_4 -based composites. **J Alloys Compd**. 581, 263–269 (2013) [\[Crossref\]](#).
 23. Hosni, N., Zehani, K., Bartoli, T., Bessais, L., Maghraoui-Meherzi, H.: Semi-hard magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process. **J Alloys Compd**. 694, 1295–1301 (2017) [\[Crossref\]](#).
 24. Sreekala, G., Fathima Beevi, A., Resmi, R., Beena, B.: Removal of lead (II) ions from water using copper ferrite nanoparticles synthesized by green method. **Mater Today Proc**. 45, 3986–3990 (2019) [\[Crossref\]](#).
 25. Amulya, M.A.S., Nagaswarupa, H.P., Kumar, M.R.A., Ravikumar, C.R., Kusuma, K.B., Prashantha, S.C.: Evaluation of bifunctional applications of CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by a sonochemical method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 148, (2021) [\[Crossref\]](#).
 26. Farhadi, S., Zaidi, M.: Bismuth ferrite (BiFeO_3) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. **J Mol Catal A Chem**. 299, 18–25 (2009) [\[Crossref\]](#).
 27. J. R. Muñoz Hoyos, F. L. Zabotto, D. Garcia, R. H. G. A. Kiminami: Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. **Cerâmica**. 59, 1–6 (2013) [\[Crossref\]](#).
 28. Bhangu, S.K., Ashokkumar, M.: Theory of Sonochemistry. **Top Curr Chem**. 374, (2016) [\[Crossref\]](#).

29. Salavati-Niasari, M., Mahmoudi, T., Sabet, M., Hosseinpour-Mashkani, S.M., Soofivand, F., Tavakoli, F.: Synthesis and Characterization of Copper Ferrite Nanocrystals via Coprecipitation. **J Clust Sci.** 23, 1003–1010 (2012) [\[Crossref\]](#).
30. Kafshgari, L.A., Ghorbani, M., Azizi, A.: Synthesis and characterization of manganese ferrite nanostructure by co-precipitation, sol-gel, and hydrothermal methods. **Particulate Science and Technology.** 37, 900–906 (2019) [\[Crossref\]](#).
31. Ghuge, K.D., Umapathy, P., Sen, D.N.: Studies on 8-Quinolinol-N-Oxides and Some of Their Metal Chelates. **J. Indian Chem. Soc.**, LV, 864–868 (1978)
32. Song, Y., Xu, H., Chen, W., Zhan, P., Liu, X.: 8-Hydroxyquinoline: A privileged structure with a broad-ranging pharmacological potential. **Medchemcomm.** 6, 61–74 (2015) [\[Crossref\]](#).
33. Saadeh, H.A., Sweidan, K.A., Mubarak, M.S.: Recent advances in the synthesis and biological activity of 8-hydroxyquinolines. **Molecules.** 25, (2020) [\[Crossref\]](#).
34. Rahman, M.M., Haque, T.M.A., Sourav, N.S., Rahman, S., Yesmin, S., Mia, R., Al Noman, A., Begum, K.: Synthesis and investigation of dyeing properties of 8-hydroxyquinoline-based azo dyes. **Journal of the Iranian Chemical Society.** 18, 817–826 (2021) [\[Crossref\]](#).
35. Zorel Jr, H., Guinesi, L., Ribeiro, C., Crespi, M.: SrTiO₃ preparation through coprecipitation methods. **Mater Lett.** 42, 16–20 (2000) [\[Crossref\]](#).
36. Zorel, H.E., Crespi, M.S., Ribeiro, C.A.: Attainment of lead titanate Through the thermal decomposition of coprecipitated 8-hydroxyquinolate precursors. (2004).
37. Retizlaf, A., de Souza Sikora, M., Ivashita, F.F., Schneider, R., Botteselle, G. V., Junior, H.E.Z.: CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles: Synthesis by thermal decomposition of 8-hydroxyquinolates, characterization, and application in catalysis. **MRS Commun.** 13, 567–573 (2023) [\[Crossref\]](#).

38. Ghobadi, M.: Based on copper ferrite nanoparticles (CuFe₂O₄ NPs): Catalysis in synthesis of heterocycles. **J. Synth. Chem. J. Synth. Chem.** 2022, 84–96 [[Crossref](#)].
39. Amini, M., Kafshdouzsani, M.H., Akbari, A., Gautam, S., Shim, C.H., Chae, K.H.: Spinel copper ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and catalytic activity. **Appl Organomet Chem.** 32, (2018) [[Crossref](#)].
40. Yang, S., Wu, C., Zhou, H., Yang, Y., Zhao, Y., Wang, C., Yang, W., Xu, J.: An Ullmann C-O coupling reaction catalyzed by magnetic copper ferrite nanoparticles. **Adv Synth Catal.** 355, 53–58 (2013) [[Crossref](#)].
41. Bhuyan, A.J., Bhuyan, P., Boruah, B., Saikia, L.: Magnetically recoverable copper ferrite catalyzed cascade synthesis of 1,3-dimethyl-6-nitro-5-arylpyrido[2,3-d]pyrimidine-2,4(1H,3H)-diones under microwave irradiation and solvent-less condition. **Appl Organomet Chem.** 35, (2021) [[Crossref](#)].
42. Nguyen, N.K., Ha, M.T., Bui, H.Y., Trinh, Q.T., Tran, B.N., Nguyen, V.T., Hung, T.Q., Dang, T.T., Vu, X.H.: Magnetically recyclable CuFe₂O₄ catalyst for efficient synthesis of bis(indolyl)methanes using indoles and alcohols under mild condition. **Catal Commun.** 149, (2021) [[Crossref](#)].
43. Swapna, K., Murthy, S.N., Nageswar, Y.V.D.: Magnetically separable and reusable copper ferrite nanoparticles for cross-coupling of aryl halides with diphenyl diselenide. **European J Org Chem.** 1940–1946 (2011) [[Crossref](#)].
44. Swapna, K., Murthy, S.N., Jyothi, M.T., Nageswar, Y.V.D.: Nano-CuFe₂O₄ as a magnetically separable and reusable catalyst for the synthesis of diaryl/aryl alkyl sulfides via cross-coupling process under ligand-free conditions. **Org Biomol Chem.** 9, 5989–5996 (2011) [[Crossref](#)].
45. Parella, R., Naveen, Kumar, A., Babu, S.A.: Catalytic Friedel-Crafts acylation: Magnetic nanopowder CuFe₂O₄ as an efficient and magnetically separable catalyst. **Tetrahedron Lett.** 54, 1738–1742 (2013) [[Crossref](#)].
46. Sahiba, N., Agarwal, S.: Recent Advances in the Synthesis of Perimidines and their Applications. **Top Curr Chem.** 378, (2020) [[Crossref](#)].

47. Gao, C., Chang, L., Xu, Z., Yan, X.F., Ding, C., Zhao, F., Wu, X., Feng, L.S.: Recent advances of tetrazole derivatives as potential anti-tubercular and anti-malarial agents. **Eur J Med Chem.** 163, 404–412 (2019) [[Crossref](#)].
48. Gao, F., Xiao, J., Huang, G.: Current scenario of tetrazole hybrids for antibacterial activity. **Eur J Med Chem.** 184, (2019) [[Crossref](#)].
49. Moradi, P., Hajjami, M., Tahmasbi, B.: Fabricated copper catalyst on biochar nanoparticles for the synthesis of tetrazoles as antimicrobial agents. **Polyhedron.** 175, (2020) [[Crossref](#)].
50. Wang, S.Q., Wang, Y.F., Xu, Z.: Tetrazole hybrids and their antifungal activities. **Eur J Med Chem.** 170, 225–234 (2019) [[Crossref](#)].
51. Popova, E.A., Protas, A. V., Trifonov, R.E.: Tetrazole Derivatives as Promising Anticancer Agents. **Anticancer Agents Med Chem.** 17, (2017) [[Crossref](#)].
52. Bhaskar, V.H., Mohite, P.B.: Synthesis, Characterization And Evaluation Of Anticancer Activity Of Some Tetrazole Derivatives. **Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials.** 2, 249–259. 2010.
53. Heravi, M.M., Fazeli, A., Oskooie, H.A., Beheshtiha, Y.S., Valizadeh, H.: Click synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles from aldehydes, hydroxylamine, and [bmim]N₃ via one-pot, three-component reaction. **Synlett.** 23, 2927–2930 (2012) [[Crossref](#)].
54. Himo, F., Demko, Z.P., Noodleman, L., Sharpless, K.B.: Mechanisms of tetrazole formation by addition of azide to nitriles. **J Am Chem Soc.** 124, 12210–12216 (2002) [[Crossref](#)].
55. Padmaja, R.D., Rej, S., Chanda, K.: Environmentally friendly, microwave-assisted synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles by recyclable CuO nanoparticles via (3+2) cycloaddition of nitriles and NaN₃. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis.** 38, 1918–1924 (2017) [[Crossref](#)].

56. Akhlaghinia, B., Rezazadeh, S.: A Novel Approach for the Synthesis of 5-Substituted-1H-tetrazoles. **Article J. Braz. Chem. Soc.** 23, 2197–2203 (2012) [\[Crossref\]](#).
57. Carpentier, F., Felpin, F.X., Zammattio, F., Le Grogne, E.: Synthesis of 5-Substituted 1 H-Tetrazoles from Nitriles by Continuous Flow: Application to the Synthesis of Valsartan. **Org Process Res Dev.** 24, 752–761 (2020) [\[Crossref\]](#).
58. Nikoorazm, M., Tahmasbi, B., Gholami, S., Khanmoradi, M., Abbasi Tyula, Y., Darabi, M., Koolivand, M.: Synthesis and characterization of a new Schiff-base complex of copper on magnetic MCM-41 nanoparticles as efficient and reusable nanocatalyst in the synthesis of tetrazoles. **Polyhedron.** 244, (2023) [\[Crossref\]](#).
59. Sreedhar, B., Kumar, A.S., Yada, D.: CuFe₂O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable and reusable catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles. **Tetrahedron Lett.** 52, 3565–3569 (2011) [\[Crossref\]](#).
60. Molaei, S., Tamoradi, T., Ghadermazi, M., Ghorbani-Choghamarani, A.: Synthesis and characterization of MCM-41@AMPD@Zn as a novel and recoverable mesostructured catalyst for oxidation of sulfur containing compounds and synthesis of 5-substituted tetrazoles. **Microporous and Mesoporous Materials.** 272, 241–250 (2018) [\[Crossref\]](#).
61. Swami, S., Sahu, S.N., Shrivastava, R.: Nanomaterial catalyzed green synthesis of tetrazoles and its derivatives: a review on recent advancements. **RSC Adv.** 11, 39058–39086 (2021) [\[Crossref\]](#).
62. Zhang, J., Zhang, S.L., Zhang, J.M.: Ruthenium(III) chloride as an efficient catalyst for the synthesis of perimidine derivatives under mild conditions. **Chinese Chemical Letters.** 18, 1057–1060 (2007) [\[Crossref\]](#).
63. Abu-Melha, S.: Confirmed Mechanism for 1,8-Diaminonaphthalene and Ethyl Aroylpyrovate Derivatives Reaction, DFT/B3LYP, and Antimicrobial Activity of the Products. **J Chem.** 2018, (2018) [\[Crossref\]](#).

64. Farghaly, T.A., Mahmoud, H.K.: Synthesis, tautomeric structures, and antitumor activity of new perimidines. **Arch Pharm (Weinheim)**. 346, 392–402 (2013) [[Crossref](#)].
65. Zhang, H.J., Wang, X.Z., Cao, Q., Gong, G.H., Quan, Z.S.: Design, synthesis, anti-inflammatory activity, and molecular docking studies of perimidine derivatives containing triazole. **Bioorg Med Chem Lett**. 27, 4409–4414 (2017) [[Crossref](#)].
66. Nagasundaram, N., Govindhan, C., Sumitha, S., Sedhu, N., Raguvaran, K., Santhosh, S., Lalitha, A.: Synthesis, characterization and biological evaluation of novel azo fused 2,3-dihydro-1H-perimidine derivatives: In vitro antibacterial, antibiofilm, anti-quorum sensing, DFT, in silico ADME and Molecular docking studies. **J Mol Struct**. 1248, (2022) [[Crossref](#)].
67. Azam, M., Warad, I., Al-Resayes, S., Zahin, M., Ahmad, I., Shakir, M.: Syntheses, physico-chemical studies and antioxidant activities of transition metal complexes with a perimidine ligand. **Z Anorg Allg Chem**. 638, 881–886 (2012) [[Crossref](#)].
68. Mobinikhaledi, A., Steel, P.J.: Synthesis of perimidines using copper nitrate as an efficient catalyst. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**. 39, 133–135 (2009) [[Crossref](#)].
69. Zendejdel, M., Mobinikhaledi, A., Alikhani, H., Jafari, N.: Preparation of Heteropoly Acid/Porous Hybrid Materials and Investigation of their Catalytic Behavior in the Synthesis of Perimidine. **Journal of the Chinese Chemical Society**. 57, 683-689 2013 [[Crossref](#)].
70. Mirjalili, B.B.F., Imani, M.: Fe₃O₄@NCs/BF_{0.2}: A magnetic bio-based nanocatalyst for the synthesis of 2,3-dihydro-1H-perimidines. **Journal of the Chinese Chemical Society**. 66, 1542–1549 (2019) [[Crossref](#)].
71. Mazoochi, A., Bamoniri, A., Ali Pourmousavi, S.: Synthesis of 2,3-dihydroperimidines in the Presence of Nano- γ -Al₂O₃ /BF_n and Nano- γ -Al₂O₃ /BF_n /Fe₃O₄ as Catalysts under Different Conditions. **J Nanostruct**. 11, 554–567 (2021) [[Crossref](#)].

72. Mobinikhaledi, A., Foroughifar, N., Basaki, N.: Zeolite catalyzed efficient synthesis of perimidines at room temperature. **Turk J Chem.** 33, 555–560 (2009) [[Crossref](#)].
73. Mobinikhaledi, A., Foroughifar, N., Goli, R.: Synthesis of some benzotriazole-substituted perimidines. **Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.** 180, 2549–2554 (2005) [[Crossref](#)].
74. Zolfagharinia, S., Koukabi, N., Kolvari, E.: A unique opportunity for the utilization of glass wastes as a resource for catalytic applications: toward a cleaner environment. **RSC Adv.** 6, 113844–113858 (2016) [[Crossref](#)].
75. Elhage, A., Wang, B., Marina, N., Marin, M.L., Cruz, M., Lanterna, A.E., Scaiano, J.C.: Glass wool: a novel support for heterogeneous catalysis. **Chem Sci.** 9, 6844–6852 (2018) [[Crossref](#)].
76. Tavares, C.J., Willig, J.C.M., Manarin, F., Lenz, G.F., Felix, J.F., Botteselle, G. V., Schneider, R.: Copper nanoparticles growth on the borophosphate glass surface by bottom-up approach: A catalyst for click reactions. **J Non Cryst Solids.** 610, (2023) [[Crossref](#)].
77. Catholico, N., Tessari, E.A., Granja, I.J.A., de Sousa, M.J.A., Felix, J.F., Manarin, F., Godoi, M., Rafique, J., Schneider, R., Saba, S., Botteselle, G. V.: Iron-Borophosphate Glass-Catalyzed Regioselective Hydrothiolation of Alkynes under Green Conditions. **Catalysts.** 13, (2023) [[Crossref](#)].
78. Scheide, M.R., Peterle, M.M., Saba, S., Neto, J.S.S., Lenz, G.F., Cezar, R.D., Felix, J.F., Botteselle, G. V., Schneider, R., Rafique, J., Braga, A.L.: Borophosphate glass as an active media for CuO nanoparticle growth: an efficient catalyst for selenylation of oxadiazoles and application in redox reactions. **Sci Rep.** 10, (2020) [[Crossref](#)].
79. Lenz, G.F., Schneider, R., Rossi De Aguiar, K.M.F., Bini, R.A., Chaker, J.A., Hammer, P., Botteselle, G. V., Felix, J.F., Schneider, R.: Self-supported nickel nanoparticles on germanophosphate glasses: Synthesis and applications in catalysis. **RSC Adv.** 9, 17157–17164 (2019) [[Crossref](#)].

80. Matzkeit, Y.H., Tornquist, B.L., Manarin, F., Botteselle, G. V., Rafique, J., Saba, S., Braga, A.L., Felix, J.F., Schneider, R.: Borophosphate glasses: Synthesis, characterization and application as catalyst for bis(indolyl)methanes synthesis under greener conditions. **J Non Cryst Solids**. 498, 153–159 (2018) [[Crossref](#)].
81. Yu, Y., Zhong, Y., Xie, D., Luo, G., Mao, Y., Yuan, M., Xiao, W., Wang, S., Chen, C.: Fe₃O₄Nanorods Coated with ZIF-8 and Decorated with Pt Nanoparticles as Magnetically Actuated Nanoscale Stirring Bars for Catalytic Dye Degradation, H₂ Production, and Hydrogenation of Olefins. **ACS Appl Nano Mater**. 4, 10999–11006 (2021) [[Crossref](#)].
82. Vollmer, C., Schröder, M., Thomann, Y., Thomann, R., Janiak, C.: Turning Teflon-coated magnetic stirring bars to catalyst systems with metal nanoparticle trace deposits - A caveat and a chance. **Appl Catal A Gen**. 425–426, 178–183 (2012) [[Crossref](#)].
83. Yang, S., Cao, C., Peng, L., Huang, P., Sun, Y., Wei, F., Song, W.: Spindle-shaped nanoscale yolk/shell magnetic stirring bars for heterogeneous catalysis in macro- and microscopic systems. **Chemical Communications**. 52, 1575–1578 (2016) [[Crossref](#)].
84. Yang, S., Cao, C., Sun, Y., Huang, P., Wei, F., Song, W.: Nanoscale Magnetic Stirring Bars for Heterogeneous Catalysis in Microscopic Systems. **Angewandte Chemie**. 127, 2699–2702 (2015) [[Crossref](#)].
85. Gu, C., Tao, W.Q., Li, M., Jiang, Y., Liu, X.Q., Tan, P., Sun, L.B.: Fabrication of multifunctional integrated catalysts by decorating confined Ag nanoparticles on magnetic nanostirring bars. **J Colloid Interface Sci**. 555, 315–322 (2019) [[Crossref](#)].
86. Wang, S., Fu, J., Wang, K., Gao, M., Zhu, J., Wang, X., Xu, Q.: Large-scale preparation of Fe@Fe₂O₃ nanoscale stirring bars with ultrahigh saturation magnetization. **Mater Lett**. 209, 576–580 (2017) [[Crossref](#)].

87. Saleh N Al-Busafi, Fakhr Eldin O Suliman, Zaid R Al-Alawi: 8-hydroxyquinoline-and-its-derivatives-synthesis-and-applications. **J Chem.** 3, 1–10 (2014).
88. Almeida, E.S., De, S., Eiras, P.: Estudo Da Extração Líquido-Líquido De Íons Al 3+ Com 8-HOx e Fase Única Dos Solventes Água-Etanol-Clorofórmio. **Horizonte Científico.** 3, (2010).
89. Jefferson Cristiano Gemelli: Síntese E Caracterização De Quelatos De Cádmio e Cobre Com 8-Hidroxiquinolina. Pato Branco (2019) [[Crossref](#)].
90. Rajasekaran, M., Anbusrinivasan, P., Mojumdar, S.C.: Growth, spectral and thermal characterization of 8-hydroxyquinoline. **J Therm Anal Calorim.** 100, 827–830 (2010) [[Crossref](#)].
91. Magee, R.: The infrared spectra of chelate compounds—I A study of some metal chelate compounds of 8-hydroxyquinoline in the region 625 to 5000 cm⁻¹. **Talanta.** 10, 851–859 (2002) [[Crossref](#)].
92. Shabaka, A.A., Fadly ++, M., El Ghandoor, M.A., Kerim, F.M.A.: IR spectroscopic study of some oxine transition metal complexes. **J Mater Sci.** 25, 2193–2198 (1990) [[Crossref](#)].
93. Marchon, B., Bokobza, L., Cote:, G.: Vibrational study of 8-quinolinol and 7-(4-ethyi-l-methyioctyi)-8-quinolinoi (Kelex 100), two representative members of an important chelating agent family. **Spectrochimica Acta.** 42, 537–542 (1986) [[Crossref](#)].
94. Wang, X., Liu, L., Shao, M.: Photoswitch of a bundle of bis(8-hydroxyquinoline) nickel nanoribbons. **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications.** 5, 631–633 (2011).
95. Vranec, P., Potočňák, I., Chemistry, I.: science [M (CQ)₂] complexes (M = Ni, Pd and Pt, CQ = clioquinol) – analogues of carboplatin. **Chemik** 66, 575-584, 580–584 (2012).

96. Nagpure, I.M., Duvenhage, M.M., Pitale, S.S., Ntwaeaborwa, O.M., Terblans, J.J., Swart, H.C.: Synthesis, thermal and spectroscopic characterization of Caq₂ (calcium 8-hydroxyquinoline) organic phosphor. **J Fluoresc.** 22, 1271–1279 (2012) [[Crossref](#)].
97. Wagner, C.C., González-Baró, A.C., Baran, E.J.: Vibrational spectra of the Ga(III) complexes with oxine and clioquinol. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.** 79, 1762–1765 (2011) [[Crossref](#)].
98. Cheng, M., Li, G., Xu, W., Qu, H., Mao, X., Li, H.: Synthesis of a facile fluorescent 8-hydroxyquinoline-pillar[5]arene chemosensor based host-guest chemistry for phoxim. **Dyes and Pigments.** 194, (2021) [[Crossref](#)].
99. Yang, X.D., Chen, X.B., Mao, C.J., Song, J.M., Niu, H.L., Zhang, S.Y.: Sonochemical synthesis and electrogenerated chemiluminescence properties of 8-hydroxyquinoline manganese (Mnq₂) nanobelts. **J Alloys Compd.** 590, 465–468 (2014) [[Crossref](#)].
100. Wagner, C.C., Calvo, S., Torre, M.H., Baran, E.J.: Vibrational spectra of clioquinol and its Cu(II) complex. **Journal of Raman Spectroscopy.** 38, 373–376 (2007) [[Crossref](#)].
101. Calvo-De La Rosa, J., Segarra, M.: Optimization of the Synthesis of Copper Ferrite Nanoparticles by a Polymer-Assisted Sol-Gel Method. **ACS Omega.** 4, 18289–18298 (2019) [[Crossref](#)].
102. El-Shobaky, G.A., Turky, A.M., Mostafa, N.Y., Mohamed, S.K.: Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation. **J Alloys Compd.** 493, 415–422 (2010) [[Crossref](#)].
103. Dey, C., De, D., Nandi, M., Goswami, M.M.: A high performance recyclable magnetic CuFe₂O₄ nanocatalyst for facile reduction of 4-nitrophenol. **Mater Chem Phys.** 242, (2020) [[Crossref](#)].
104. Mani, P., Singh, A.K., Awasthi, S.K.: AgNO₃ catalyzed synthesis of 5-substituted-1H-tetrazole via [3+2] cycloaddition of nitriles and sodium azide

Dedicated to the memory of late Dr. Tarkeshwar Gupta. **Tetrahedron Lett.** 55, 1879–1882 (2014) [[Crossref](#)].

105. Darabi, M., Nikoorazm, M., Tahmasbi, B., Ghorbani-Choghamarani, A.: Immobilization of Ni(II) complex on the surface of mesoporous modified-KIT-6 as a new, reusable and highly efficient nanocatalyst for the synthesis of tetrazole and pyranopyrazole derivatives. **RSC Adv.** 13, 12572–12588 (2023) [[Crossref](#)].
106. Tahmasbi, B., Ghorbani-Choghamarani, A., Moradi, P.: Palladium fabricated on boehmite as an organic-inorganic hybrid nanocatalyst for C-C cross coupling and homoselective cycloaddition reactions. **New Journal of Chemistry.** 44, 3717–3727 (2020) [[Crossref](#)].
107. Han, G., Li, X., Li, J., Wang, X., Zhang, Y.S., Sun, R.: Special Magnetic Catalyst with Lignin-Reduced Au-Pd Nanoalloy. **ACS Omega.** 2, 4938–4945 (2017) [[Crossref](#)].
108. Zhang, R., Miao, C., Shen, Z., Wang, S., Xia, C., Sun, W.: Magnetic Nanoparticles of Ferrite Complex Oxides: A Cheap, Efficient, Recyclable Catalyst for Building the C-N Bond under Ligand-Free Conditions. **ChemCatChem.** 4, 824–830 (2012) [[Crossref](#)].