

SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO NANOPARTICULADOS PARA FIXAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITROGÊNIO

Yasmin Casseb¹, Bruno Ramos

Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI
yasmin.s.casseb@gmail.com e brunoramos@fei.edu.br

Resumo: O aumento das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera tem impulsionado a busca por novas rotas químicas. A produção da amônia é um dos processos de maior impacto ambiental, portanto este projeto foca na produção de amônia por métodos fotoquímicos baseada na fixação de gás nitrogênio em água para reduzir essas emissões. Foram sintetizados e caracterizados dois catalisadores baseados em óxidos de ferro (hematita e magnetita) por meio de técnicas como difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica. Ambos os catalisadores mostraram potencial na geração de amônia, e a segunda fase do projeto incluirá quantificação e otimização dos resultados.

1. Introdução

Diante do impacto ambiental global, a busca por fontes de energia que não emitam gases de efeito estufa é um dos maiores desafios atuais. O aumento das temperaturas e das doenças respiratórias são alguns dos problemas relacionados ao aquecimento global (Lima; Hamzagic, 2022). Com isso, a transição energética busca reduzir essas emissões por meio do uso de fontes de energia limpas e renováveis.

A produção de amônia, essencial em várias indústrias, é um exemplo de processo que contribui para a emissão de CO₂, sendo responsável por 1,2% das emissões globais (Smith *et al.*, 2020). Ela é produzida pelo processo Haber-Bosch, que mesmo sendo eficiente, emite grandes quantidades de CO₂. Uma alternativa sustentável é a produção dessa substância por fotocatalise, que acelera a velocidade de uma reação na presença de um catalisador. Nesse processo a reação é exotérmica, e é favorecida em altas pressões e baixas temperaturas, possibilitando o desenvolvimento da amônia, mantendo a sustentabilidade ambiental.

2. Metodologia

Síntese dos catalisadores. Foi realizada a síntese hidrotérmica de nanopartículas de três variantes de óxidos de ferro (hematita, magnetita e goetita) através da via hidrotérmica, que é uma técnica que permite o controle preciso do tamanho, morfologia e cristalinidade. A síntese da hematita foi baseada na proposta de ZHU *et al.* (2014), onde envolve dissolver 4 mmol de FeCl₃ • 6H₂O, 40 mmol de acetato de sódio e 1,0 g de PVP em 30 mL de água deionizada, agitar a mistura a 40°C por 2 horas, e depois transferi-la para uma autoclave. A autoclave é aquecida a 200°C por 18 horas, resfriada, e o produto sólido é coletado por centrifugação, lavado com água e etanol, e seco a vácuo a 70°C por 12 horas. Para a síntese de goetita (α -FeO(OH)), foi seguida a literatura (ZAMIRI *et al.*, 2014), e para a da magnetita, foi seguido

o método de HAN *et al.* (2012). Ambas as sínteses são semelhantes a da hematita.

Caracterização. Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX, XRD-7000, Shimadzu Co.), microscopia eletrônica de varredura (MEV, JSM-7500F, Jeol Ltd.), e espectroscopia no infra-vermelho com transformada de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFTS, Nicolet iS60, Thermo Fischer Scientific Inc.).

Teste de atividade. 50 mg dos materiais foram dispersos em 500 mL de água deionizada. O sistema inclui um reator fotoquímico contínuo com lâmpada do tipo UVC (HNS 4W, Osram) com emissão monocromática em 254 nm (4,88 eV). É montado em um tanque de mistura e aeração, onde nitrogênio é borbulhado para manter a saturação da solução (~ 17 mg/kg a 30 °C) (ENGINEERING TOOLBOX, 2008). O experimento foi conduzido em um balão de fundo redondo. A suspensão do fotocatalisador (hematita ou goetita) é mantida sob agitação e recirculada através de uma bomba peristáltica, controlando a vazão. Amostras são coletadas a cada 30 minutos, através de uma seringa com porosidade de 0,22µm (K18, Kasvi), filtradas e analisadas por espectroscopia UV-Vis, utilizando um reagente comercial (LabconTest Amônia Tóxica, Alcon LTDA) para a quantificação da amônia fotoproduzida. A análise utiliza o teste de Berthelot (Silva, 2016), que envolve reações químicas com soluções de fenol, nitroprussiato de sódio, isopropanol, hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio, sendo a leitura colorimétrica realizada a 670 nm em um espectrofotômetro.

3. Resultados

Após aplicação do experimento, observa-se os resultados de caracterização por difração raios-X, concluindo que a goetita foi a única não obtida, tendo picos correspondentes aos da hematita (Figura 1).

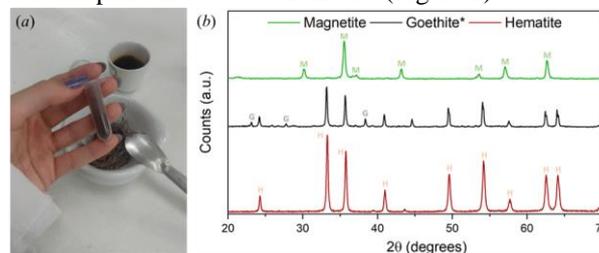


Figura 1 – Materiais preparados. (a) Síntese da magnetita, e (b) difratogramas dos materiais

A análise das amostras revelou que a magnetita tem partículas com diâmetro médio de 32,4 nm e densidade de 5,2 g/cm³, composta por 90,4% de magnetita e 9,6% de goetita (padrão JCPDF 96-901-1413) residual (diâmetro médio de 21 nm). A amostra de goetita

mostrou 99,6% de hematita (padrão JCPDF 96-901-5966), com diâmetro médio de 67,9 nm. A hematita obtida é 99,5% composta por hematita e 0,5% por maghemita (padrão JCPDF 96-901-0942), com tamanho médio de 39,4 nm.

A superfície das amostras de hematita e magnetita foram analisadas pela espectroscopia no infravermelho no modo de refletância difusa (Figura 2). As análises foram realizadas a pressão e temperatura ambientes, tanto em atmosfera de ar quanto em N₂ puro. A Figura 3(a) mostra que as bandas entre 500–750 cm⁻¹ nas curvas do infravermelho médio correspondem às vibrações Fe–O, comuns em ambas as formas de óxido de ferro. Bandas em 672 e 932 cm⁻¹ indicam a presença de hidroxilas, mais prevalentes na hematita, enquanto a magnetita exibe um pico em 2300 cm⁻¹, sugerindo carbonatos/carbonilas adsorvidos. A mudança para atmosfera de N₂ teve pouco efeito na magnetita, mas causou variações significativas na hematita, especialmente entre 1000 e 1500 cm⁻¹, indicando um possível aumento nas ligações Fe–O e perda de água adsorvida (evidenciada pela diminuição nas bandas ao redor de 1630 e 3300 cm⁻¹).

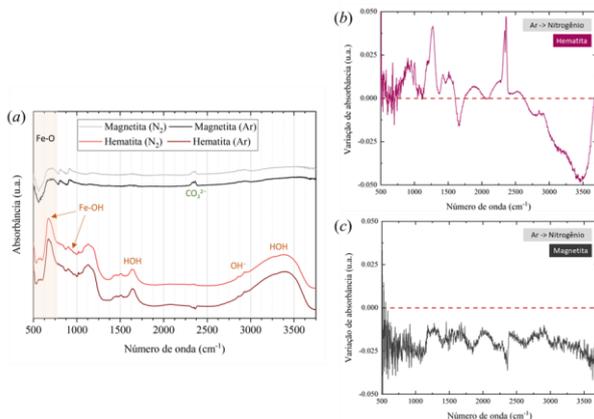


Figura 2 – Análise de espectroscopia no infravermelho dos pós selecionados. (a) DRIFTS, (b) comparação da superfície em atmosfera de ar e de N₂ para a hematita, e (c) para a magnetita

O ensaio de fotossíntese da amônia com hematita foi conduzido em duplicata (H1 e H2), e o ensaio com magnetita apenas uma vez (M1). O primeiro passo para a determinação da concentração de amônia era traçar uma curva no espectrofotômetro para identificar o comprimento de onda correspondente ao pico de absorção do método colorimétrico.

O segundo passo para a quantificação da amônia é a criação de uma curva de calibração, que ainda está em andamento. Os rendimentos foram estimados pela razão entre a absorbância das amostras após irradiação e a amostra inicial (água destilada). A Figura 3 mostra um aumento súbito na absorbância nos primeiros 30 minutos, seguido por uma diminuição aos 60 minutos. Os ensaios M1 e H1 foram interrompidos por vazamentos, enquanto o ensaio H2 foi concluído com sucesso. O perfil de absorbância foi consistente entre a primeira e a segunda amostra em todos os ensaios. As principais hipóteses para explicar esses resultados são a volatilização da amônia e sua oxidação a nitratos e nitritos devido à luz UV, óxidos

de ferro e oxigênio dissolvido. Para reduzir a volatilização, um filme foi colocado na entrada do tanque de mistura.

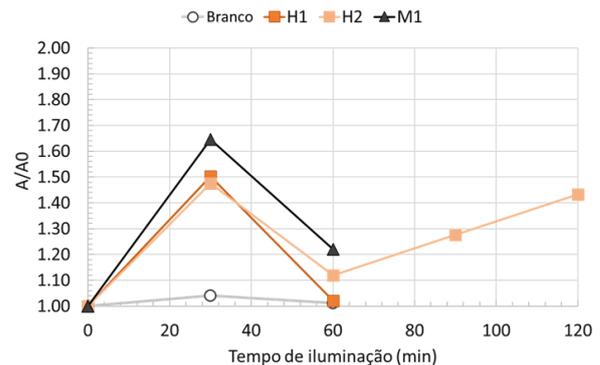


Figura 3 – Resultados dos testes de fotossíntese de amônia

4. Conclusões

Após esse primeiro período da pesquisa, foi possível obter a hematita e a magnetita a partir da rota hidrotérmica, e seus processos de caracterização permitiram observar características importantes para a catálise. Não foi possível obter a goetita seguindo o procedimento reportado na literatura.

Os testes permitiram observar que houve uma formação de amônia com a hematita e com a magnetita, não sendo possível quantificar ao certo, já que ainda não foi feita a curva de calibração. Os ensaios realizados foram preliminares, não permitindo uma conclusão sobre qual material seria mais eficiente.

5. Referências

- HAN, Chengliang; ZHAO, Difang; DENG, Chonghai; e HU Kunhong. “A Facile Hydrothermal Synthesis of Porous Magnetite Microspheres”. *Materials Letters*, v. 70 p. 70–72, 2012.
- SMITH, Collin; HILL, Alfred K.; e TORRENTE-MURCIANO, Laura. “Current and Future Role of Haber–Bosch Ammonia in a Carbon-Free Energy Landscape”. *Energy & Environmental Science*, v. 13, p. 331–44, 2020.
- ZAMIRI, Reza; AHANGAR, Hossein Abbastabar; ZAKARIA, Azmi; ZAMIRI, Golnoosh; BAHARI, Hamid Reza; e DRUMMEN, Gregor P. C. “Hydrothermal Synthesis of Goethite (α -FeOOH) Nanorods in the Presence of Ethylenediamine: Thiourea”. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 16, p. 2333, 2018.

Agradecimentos

À instituição Centro Universitário FEI pelo suporte a todos os procedimentos deste trabalho.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 11 /2023 a 10/2024.