

# SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO NANOPARTICULADOS PARA FIXAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NITROGÊNIO

Yasmin Casseb<sup>1</sup>, Bruno Ramos

Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI  
[yasmin.s.casseb@gmail.com](mailto:yasmin.s.casseb@gmail.com) e [brunoramos@fei.edu.br](mailto:brunoramos@fei.edu.br)

**Resumo:** O aumento das emissões de gases de efeito estufa tem levado à busca por novas rotas químicas. Este projeto foca na produção de amônia por métodos fotoquímicos, utilizando a fixação de gás nitrogênio em água, visando reduzir essas emissões. Foram sintetizados e caracterizados dois catalisadores à base de óxidos de ferro (hematita e magnetita) por meio de técnicas como difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica.

## 1. Introdução

O aumento das temperaturas e das doenças respiratórias são alguns dos problemas relacionados ao aquecimento global [1], portanto a busca por fontes de energia que não emitam gases de efeito estufa é um dos maiores desafios atuais. 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 responsável por 1,2% das emissões global [2]. Ela é produzida pelo processo Haber-Bosch, que mesmo sendo eficiente, emite grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. 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.** A síntese das nanopartículas de três variantes de óxidos de ferro (hematita, magnetita e goetita) foi realizada através da via hidrotérmica, que é uma técnica que permite o controle preciso do tamanho, morfologia e cristalinidade. A síntese da hematita envolve dissolver 4 mmol de FeCl<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O, 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 [3]. Para a síntese de goetita ( $\alpha$ -FeO(OH)), foi seguida outra literatura semelhante [4], e para a da magnetita também [5].

**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.), espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS, Nicolet iS60, Thermo Fischer Scientific Inc.) e no UV-Vis (DRS) (Cary 5000, Varian).

**Teste de atividade.** 50 mg dos materiais foram dispersos em 250 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). O experimento foi conduzido em um balão de fundo redondo. A suspensão do fotocatalisador (hematita, magnetite 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, que envolve reações com soluções de fenol, nitroprussiato de sódio, isopropanol, hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio, sendo a leitura colorimétrica realizada a 640 nm em um espectrômetro UV-Vis (IL-593-BI, Kasuaki).

## 3. Resultados

Os materiais sintetizados foram caracterizados conforme ilustra a Figura 1.

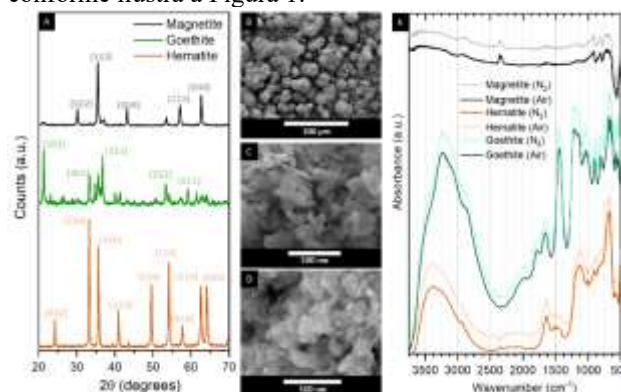


Figura 1 – Caracterização dos materiais. (A) Difratogramas de raios-X; (B-D) microscopias de varredura da magnetita, goetita e hematita; (E) espectros de reflectância difusa dos materiais em ar e em N<sub>2</sub>

A análise de raios-X mostra que os materiais foram preparados com sucesso. Uma análise de tamanho de cristalito permite avaliar que a magnetita tem partículas com diâmetro médio de 32,4 nm e densidade de 5,2 g/cm<sup>3</sup>, 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 resultou em um material misto, com 70% de goetita (diâmetro médio de 32,8 nm), 21,6% magnetita e o restante de hematita. Já 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. Uma inspeção visual da microestrutura dos óxidos, mostrada nas Figuras 1B, 1C e 1D, indica que os cristais de magnetita formam agregados esféricos com diâmetro médio de  $49 \pm 13 \mu\text{m}$  ( $n = 18$ ), enquanto os cristais de goetita aparecem como aglomerados de estruturas irregulares, em forma de flocos e camadas, com comprimento médio de  $28 \pm 7 \text{ nm}$  ( $n = 22$ ). As partículas de hematita, por outro lado, formam estruturas laminares em forma de plaquetas, com um diâmetro característico de  $70 \pm 24 \text{ nm}$  ( $n = 24$ ). As análises de espectroscopia no infravermelho (Figura 1E) foram realizadas a pressão e temperatura ambientes. Os espectros confirmam a natureza dos óxidos e mostram sua relativa estabilidade pela ausência de mudanças significativas em diferentes atmosferas. As bandas particularmente largas de água e grupos -OH ligados à superfície são notáveis nas amostras de hematita e goetita, confirmando seu caráter altamente hidrofílico. As bandas características de Fe-O-H [4] em torno de  $600\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ , típicas da goetita, também estão claramente presentes e não apresentam mudanças distintas em uma atmosfera mais seca (N<sub>2</sub>), sugerindo o forte caráter desses grupos.

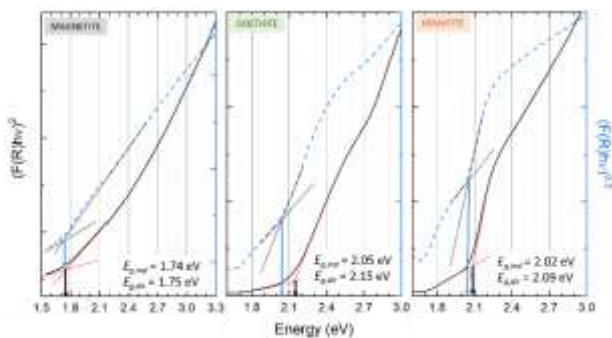


Figura 2 – Gráficos de Tauc indicando as energias de bandgap da magnetita, goetita e hematita.

As análises de reflectância difusa no UV-Vis resultaram nos gráficos de Tauc mostrados na Figura 2. Esses resultados permitem o cálculo da energia de *bandgap*, que corresponde à energia mínima necessária para se promover um efeito de transição eletrônica. As energias obtidas indicam que os três minerais de óxidos de ferro exibem propriedades semicondutoras, com energias de *bandgap* correspondentes a aproximadamente 1,75 eV (700 nm) para a magnetita, 2,15 eV (575 nm) para a goethita e 2,02 eV (600 nm) para a hematita. Os três materiais mostram energias correspondentes a comprimentos de onda maiores que o utilizado nos ensaios (254 nm), sendo assim passíveis de excitação no processo.

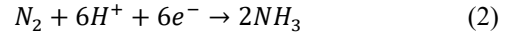
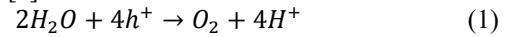
O ensaio de fotossíntese da amônia com os materiais resultou nos rendimentos reportados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios de fotossíntese de amônia após 180 min de reação.

Amostra	Rendimento ( $\mu\text{g NH}_3$ )	Taxa específica ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}\cdot\text{h}$ )	Rendimento quântico (%)
Magnetita	29,66	10,34	0,007
Goetita	46,67	20,62	0,017
Hematita	23,11	8,55	0,009

Os resultados mostrados na Tabela 1 foram obtidos a partir de uma curva de calibração preparada para a conversão da absorbância em concentração de amônia em água. Eles indicam que a goetita teve uma geração maior de amônia, com uma taxa superior aos demais materiais.

A reação de síntese segue as duas semi-reações abaixo, envolvendo o consumo das lacunas ( $h^+$ ) e dos elétrons ( $e^-$ ) formados nos óxidos de ferro após a irradiação [6]:



O mecanismo pode ser representado na Figura 3.

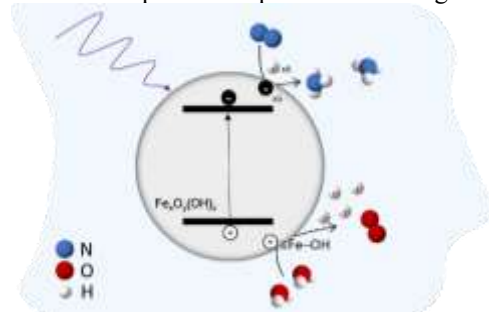


Figura 3 – Ilustração do mecanismo de reação dos óxidos de ferro para formação da amônia.

#### 4. Conclusões

Após esse primeiro período da pesquisa, foi possível obter a hematita, a goetita e a magnetita a partir da rota hidrotérmica; mas a goetita foi obtida com baixa pureza. Os testes permitiram observar que houve uma formação de amônia, e indicam que a goetita teve uma eficiência superior.

#### 5. Referências

- [1] Lima e Hamzagic, “Estratégias para a transição energética”.
- [2] Smith, Hill, e Torrente-Murciano, “Current and Future Role of Haber–Bosch Ammonia in a Carbon-Free Energy Landscape”.
- [3] Zhu et al., “Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties”.
- [4] Zamiri et al., “Hydrothermal Synthesis of Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) Nanorods in the Presence of Ethylenediamine”.
- [5] Han et al., “A Facile Hydrothermal Synthesis of Porous Magnetite Microspheres”.
- [6] G. N. Scharuzer; T. D. Guth, *Journal of the American Chemical Society*, **99** (1977), 7189-7193.

#### Agradecimentos

À instituição Centro Universitário FEI pelo suporte a todos os procedimentos deste trabalho e à FAPESP pelo projeto de Auxílio à Pesquisa Regular ao qual esse projeto se vincula (23/14214-4).

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