

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de óxidos de Ferro

Synthesis and Characterization of Nanostructures of the Iron Oxide-Based

Fabiele Schaefer Rodrigues, fabielesrodrigues@hotmail.com

Marcela T. Nunes

Janessa A. Zappe

Jocenir Boita

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) – Campus Cachoeira do Sul, RS

Submetido em 10/05/2016

Revisado em 20/07/2016

Aprovado em 10/08/2016

Resumo: A obtenção de Nanoestruturas monometálicas à base de óxidos de ferro vem se intensificando nos últimos anos, isso é reflexo de novas e modernas aplicações, envolvendo outros metais mais acessíveis financeiramente, como por exemplo, o Ferro (Fe). As Nanoestruturas Fe foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, com uso de diferentes sais metálicos, gerando nanomateriais aptos para posteriores caracterizações a nível atômico.

Palavras chave: Nanoestruturas, Monometálicas, Óxido de Ferro.

Abstract: Obtaining nanostructures monometallic oxides to the base iron has been intensifying in recent years, this is a reflection of new and modern applications involving other metals more financially accessible, for example, iron (Fe). The nanostructures Fe were synthesized by hydrothermal method, using different metal salts, generating nanomaterials suitable for further characterizations at the atomic level.

Keywords: Nanostructures, Monometallic, Iron Oxide.

Introdução

A obtenção de Nanoestruturas monometálicas à base de óxidos de ferro vem se intensificando nos últimos anos. Isso é reflexo de novas e modernas aplicações, envolvendo óxidos de ferro, inclusive na forma bimetálica com metais nobres, como a Platina (Pt) e outros metais mais acessíveis, como o Cobre (Cu).

Nanopartículas apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais. (QUINA, 2004, p. 1028)

A alta aplicabilidade das Nanoestruturas, em geral, ocorre em diferentes áreas do conhecimento, pela modificação das propriedades eletrônicas, estruturais, mecânicas, ópticas e catalíticas, que se destacam em escala nanométrica.

A nanotecnologia é uma ciência que busca relacionar a manipulação da matéria a nível atômico com o interesse de criar novos materiais, podendo refletindo na melhoria do produto final.

As nanopartículas (NPs) são de grande interesse em diversas áreas da ciência, pois possuem propriedades específicas que não existem em sistemas macroscópicos, e fenômenos que não podem ser explicados via física clássica, é preciso entrar no mundo quântico. São classificadas como uma ponte entre materiais "bulk" (massivo) e estruturas atômicas ou moleculares(Habas *et al.*, 2007). Um material "bulk" possui propriedades físicas e químicas constantes, independentes do seu tamanho. Na escala nanométrica as propriedades (eletrônicas, químicas, ópticas, magnéticas, mecânicas ou catalíticas) são fortemente dependentes do tamanho, morfologia e arranjo atômico (Boita *et al.*, 2014).

Com o aumento do número de átomos (metálicos ou não metálicos) em uma partícula, o número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce (os quais formam, no limite, as bandas de valência e condução, respectivamente). Enquanto que a diferença de energia entre os níveis eletrônicos decresce (Belyakova & Slovokhotov, 2003). tornando o material com propriedades únicas que permitem uma gama enorme de aplicações ainda pouco exploradas.

Nas últimas duas décadas foram desenvolvidas pesquisas na síntese de NPs monometálicas e bimetálicas, envolvendo o uso de metais de transição (Herrick *et al.*, 2004, Condon, 2006) com o interesse de explorar as suas propriedades eletrônicas, estruturais, físicas e químicas. O tamanho e a morfologia das NPs possuem forte influência sobre as propriedades desses materiais. Assim, o entendimento e o controle dessas propriedades são de grande importância para aplicações tecnológicas.

A síntese controlada de NPs com dimensões de 1 a 10 nm tem se intensificado devido a grande área superficial que as NPs oferecem quando comparadas ao seu volume. A razão entre o número de átomos na superfície (N_A) e o número de átomos no volume (N_V), é escrita da seguinte forma:

$$\frac{N_A}{N_V} = \frac{4 \cdot r_0}{r}$$

sendo r_0 o raio atômico e r é o raio da nanopartícula, para NPs esféricas. Neste caso os átomos presentes na superfície são predominantes nas NPs (Frenkel *et al.*, 2001). Tal propriedade torna as NPs extremamente atraentes para o uso em diversas áreas da ciência, principalmente em catálise, um campo bastante vasto para aplicações, sendo pouco explorado com o uso de materiais financeiramente mais acessíveis em processos ecologicamente amigáveis.

O emprego de NPs na área da catálise tem sido alvo de estudo pela comunidade científica, sendo que esse interesse está vinculado à alta atividade catalítica que as NPs possuem frente a algumas reações de importância tecnológica (Guo *et al.*, 2012).

Catalisadores heterogêneos são constituídos de nanopartículas cataliticamente ativas imersas em diferentes tipos de suporte. Geralmente o suporte é constituído de um material poroso de alta área superficial de contato, como a sílica, alumina, titânia ou carbono. O tamanho do suporte pode variar entre 1 a 10 mm, e possuem diversas formas geométricas (anéis, pastilhas, esferas), e sua função é suportar NPs com tamanho na ordem de 1 a 100 nm.

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção de Nanoestruturas monometálicas de ferro, sintetizadas pelo método hidrotérmico, com uso de diferentes sais metálicos até obter a síntese ideal para posteriores caracterizações.

Material e Métodos

Síntese das Nanopartículas

As Nanoestruturas foram preparadas via rota hidrotérmica envolvendo o uso de sais de ferro, em meio à agente estabilizante, encapsulador e redutor. A síntese monometálica usada para o processo de obtenção das nanoestruturas requer a presença dos elementos citados na tabela 1 bem como condições específicas de tempo e temperatura e solvente utilizado, como descrito a seguir.

Tabela 1: Nanopartículas, tempo e temperatura e solvente utilizado na síntese.

Nanopartículas	Descrição	Tempo e temperatura	Precursor	Solvente
Fe	Precursor metálico + Agente estabilizante + Agente encapsulador	120 min, 25 °C	FeSO ₄ 2H ₂ O	Água destilada

Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização experimental utilizadas correspondem a medidas de Absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Difração de Raios X (XRD) e Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS). As técnicas de caracterização foram realizadas na UFSM e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

O espectrofotômetro UV-Vis utilizado comprehende a faixa de análise de 190 – 1100 nm e permite medidas no modo estático e cinético, modelo pró-análise UV – 1600.

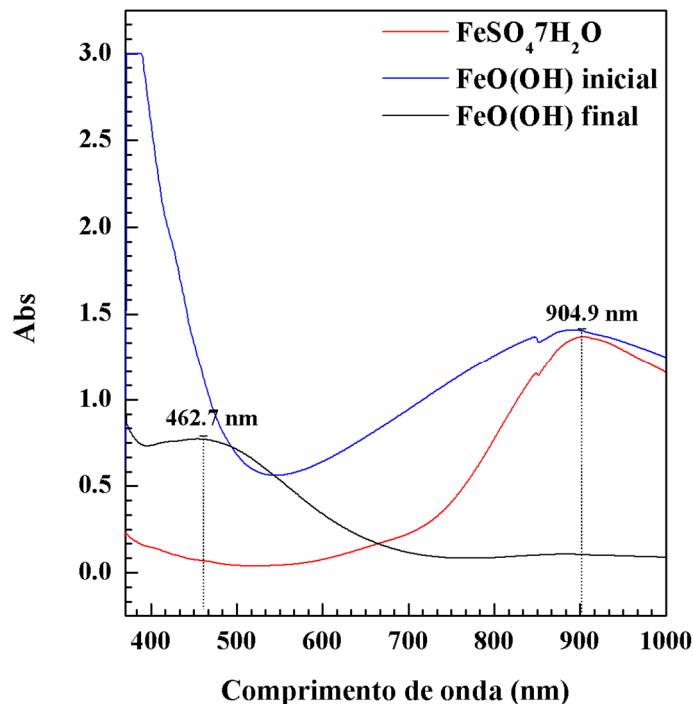
A difração de raios X foi realizada na faixa de 2θ 10° - 90° , em um Mini Flex da marca Rigaku, com ânodo de Cu K α (17.5 mA, 40kV e $\lambda = 1.54$ Å). Os picos de difração foram indexados usando o software Crystallographica Search-Match (version 2.1.1.1) e a base de dados ICSD.

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foi realizada no modo convencional, na instalação do LNNano (XPS), no modo convencional, com o equipamento K-Alpha XPS – Thermo Scientific, com fonte de radiação Al K α . As varreduras foram realizadas na região do Fe 2p, tendo como referência a medida do C 1s (284,5 eV), para possíveis correções de carregamento da amostra. O tratamento de dados foi realizado com o software CASA XPS®, com ajuste dos picos usando um background do tipo assimétrico envolvendo funções Gaussianas e Lorentziana (20%).

Resultados e Discussões

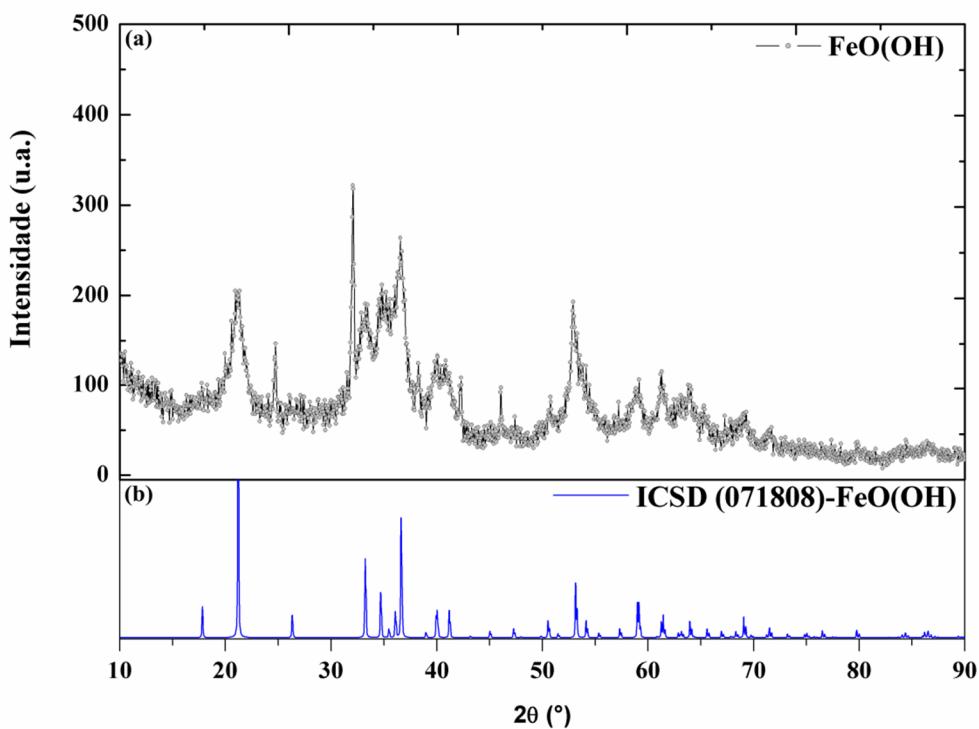
Após a formação das nanoestruturas de óxido de ferro, na forma coloidal, a coloração adquirida no inicio da síntese corresponde a um aspecto incolor, passando após cerca de 30 minutos, para uma coloração escura tendendo a um preto. Após 120 minutos de reação, a solução coloidal estava completamente escura. Através da espectroscopia de UV-Vis, foi possível verificar a ressonância de plasmons de superfície para a solução de íons de sulfato ferroso. Após a mistura dos reagentes, caracterizado como “inicial” na figura 1, mostra o deslocamento do pico de absorção em função do comprimento de onda, indicando mudanças na estrutura eletrônica do material formado, como pode ser visualizado na figura 1. Há indícios de formação de Goetita (FeO(OH)).

Figura 1: NPs de FeO(OH) em fase inicial e final junto da medida do precursor (sulfato ferroso).



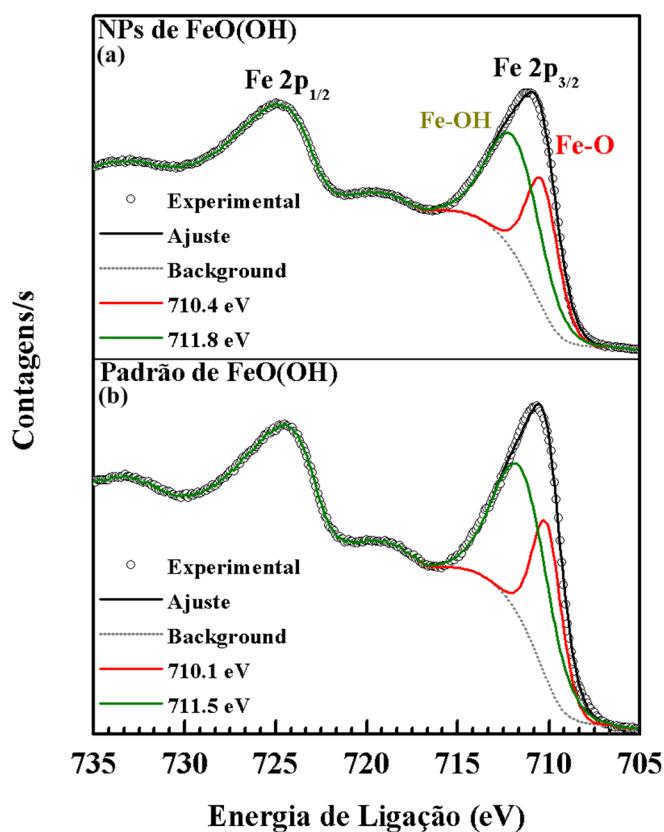
A fim de obter a informação da estrutura cristalina das amostras, foi realizada a medida de difração de raios X (XRD). Através da medida caracterizada de longo alcance na matéria, foi possível investigar a cristalinidade das nanoestruturas, assim como a fase correspondente. Através da análise da largura dos picos a meia altura (FWHM), ocorre de forma alargada, característico de material em escala nanométrica. A partir da técnica de análise do tamanho por Debye-Schereer, o tamanho resultou em $9,8 \pm 0,1$ nm para o FeO(OH). Com o uso da base de dados ICSD, foi possível identificar a fase constante no material.

Figura 2: Em (a) NPs de Goetita (b) identificação da fase correspondente pela base de dados cristalográfica (ICSD).



As medidas de XPS foram realizadas no modo convencional, através de fonte $\text{Al K}\alpha$ 1486,6 eV. A correção em energia para as medidas realizadas, ocorreu através do uso do C 1s 284,5 eV. O resultado mostrado na figura 3a da varredura local em torno das regiões do Fe 2p mostra a formação de Goetita com estado de oxidação Fe^{3+} . A figura 3b, indica a formação de Goetita (FeO(OH)), quando comparado ao padrão de Goetita. Em vermelho ocorre a ligação Fe-O em 710,4 eV e em 711,8 eV (verde), ligações do tipo Fe-OH . A diferença em eV do padrão de Goetita em relação as nanoestruturas, corresponde a 0,3 eV, estando dentro do padrão de erro para a técnica experimental. A semelhança mostrada pela técnica XPS, mostra o êxito obtido na confecção da síntese de nanoestruturas do tipo Goetita, confirmada por UV-Vis, XRD e XPS. Este nanomaterial pode ser aplicado principalmente como um segundo metal em estruturas bimetálicas, aplicadas em diversas áreas da ciência, principalmente em catálise, isso em função de seu tamanho reduzido, o que oferece uma área superficial de grande interesse e com grande potencial de aplicação.

Figura 3. Em (a) varredura da região local do Fe 2p comparado ao padrão de FeO(OH) (b). A diferença de energia em eV corresponde a 0,3, o que indica a formação de Goetita.



Conclusão

Foi possível a obtenção de Nanomateriais monometálicos de Goetita, com tamanho aproximado por Debye-Scherrer de $9,8 \pm 0,1$ nm. Isso também está correlacionado nos resultados obtidos por UV-Vis e XPS. A fase investigada por XRD indica a estrutura cristalina correspondente a Goetita, confirmada por XPS, onde apresenta um estado de oxidação de Fe^{3+} , com uma diferença de energias de ligação entre a amostra e o padrão comercial de apenas 0,3 eV. Este tipo de nanoestrutura possui grande potencial de aplicação tecnológica, voltado principalmente à confecção de nanomateriais bimetálicos voltados à catálise heterogênea.

Referências

Belyakova, O. A. & Slovokhotov, Y. L. (2003). *Russian Chemical Bulletin* **52**, 2299-2327.

Boita, J., Nicolao, L., Alves, M. C. M. & Morais, J. (2014). *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 17640-17647.

Condon, J. B. (2006). *Elsevier* **1**, 274.

Frenkel, A. I., Hills, C. W. & Nuzzo, R. G. (2001). *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 12689-12703.

Guo, X., Fu, Q., Ning, Y., Wei, M., Li, M., Zhang, S., Jiang, Z. & Bao, X. (2012). *Journal of the American Chemical Society* **134**, 12350-12353.

Habas, S. E., Lee, H., Radmilovic, V., Somorjai, G. A. & Yang, P. (2007). *Nat Mater* **6**, 692-697.

Herrick, T., Chen, J. & Xia, Y. (2004). *Nano Letters* **4**, 2367-2371.

LUO, L., ET AL., A facile strategy for enhancing FeCu bimetallic promotion for catalytic phenol oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 2015.

SAHU, N.K., A. PRAKASH, AND D. BAHADUR, Role of different platinum precursors on the formation and reaction mechanism of FePt nanoparticles and their electrocatalytic performance towards methanol oxidation. *Dalton Transactions*, 2014. 43(12): p. 4892-4900.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.