

INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE HEMATITA DOPADA COM Ti OBTIDA POR SÍNTESE VERDE

Adriana das Mercês Pereira Ferreira¹, Gleison Neres Marques², Naldirene do Nascimento Fonseca³, Davi Sousa Ferreira⁴, Diego Rogerio Pinto do Nascimento⁵, Marcelo de Assis⁶, José Hilton Gomes Rangel⁷

RESUMO

Nanopartículas (NPs) de α -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃ dopado com Ti⁴⁺ em concentrações 3 % foram sintetizadas através da síntese verde utilizando extrato das folhas de (*Syzygium cumini* (L.) Skells) para investigar as propriedades estruturais e ópticas. As análises de difratometria de Raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, espectroscopia UV-Vis/DRS, espectroscopia Raman e espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), foram utilizadas para a caracterização estrutural e óptica das NPs. O DRX das amostras sintetizadas foi indexado ao grupo espacial romboédrico R3c. Modificações nos parâmetros de rede e volume da célula indicam deformação causada pela presença dos dopantes na matriz. Verificou-se a diminuição do *band gap* das NPs com o aumento da concentração do dopante. Alterações nos modos vibracionais, como a diminuição na intensidade dos picos Raman com a presença do dopante Ti⁴⁺. O FT-IR mostrou as bandas referentes as ligações Fe-O.

Palavras – chave: Química verde. Nanomateriais. Jambolão.

1

¹¹ Estudante do programa de doutorado associativo IFMA-UFMA do campus Monte Castelo; email: adriana.f@acad.ifma.edu.br

² Estudante do programa de doutorado da Universidade Federal de São Carlos ; email: gleison@estudante.ufscar.br

³ Estudante do programa de doutorado associativo IFMA-UFMA do campus Monte Castelo; email: naldirene.fonseca@acad.ifma.edu.br

⁴ Estudante do programa de doutorado da Universidade Federal de São Carlos ; email: davi.souza@acad.ifma.edu.br

⁵ Estudante do programa de doutorado associativo IFMA-UFMA do campus Monte Castelo diegor@acad.ifma.edu.br

⁶ Pos-doutorando da Universidade Católica de Valencia San Vicente Mártir (UCV), Valencia, Espanha email: marcelostassis@gmail.com

⁷ Professor do departamento de Química do campus Monte Castelo; email: hiltonrangel@ifma.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Materiais que contêm partículas nanométricas de óxidos de ferro são amplamente utilizados em diversos campos, desde a catálise até a medicina moderna (CHERNAVSKIY et al., 2023). As nanopartículas de substâncias contendo ferro despertam grande interesse devido às diferenças nas propriedades físicas entre materiais em escala nanométrica e em escala macroscópica (SAIED et al., 2022). Por exemplo, a hematita sintética em escala nanométrica tem sido sugerida como um reagente potencial para a purificação de águas subterrâneas contaminadas e como um sorvente eficiente para poluentes metalóides, graças à sua elevada área superficial (LI et al., 2016)

Diversos semicondutores como, Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , têm apresentado propriedades interessantes para diversas aplicações, como exemplo, fotocatalíticas, interessantes para a degradação de vários poluentes orgânicos, destacando-se pela grande área superficial específica, estabilidade química e alta eficiência (GUSAIN et al., 2019). Em especial, o óxido de ferro vem ganhando destaque neste campo devido a sua versatilidade, custo e toxicidade. Dentre os óxidos de ferro, suas formas mais comuns - magnetita (Fe_3O_4), magmita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - são amplamente utilizadas para o desenvolvimento de novos materiais, sendo a hematita mais atrativa devido à sua estabilidade térmica, abundância na natureza, boa estabilidade e apresentando um *band gap* entre 2,0-2,2 eV, permitindo a absorção de 40% do espectro solar (NACHIMUTHU et al., 2022). Em escala nano, a hematita ainda pode exibir alguns defeitos aniônicos, como defeitos de oxigênio intersticial e vacância de oxigênio, o que pode amplificar sua atividade fotocatalítica (Suman et al., 2020;)

Mesmo com vantagens, algumas limitações por vezes persistem e estratégias para superar essas limitações tornam-se necessárias. Uma dessas estratégias é o processo de dopagem que consiste na inserção impurezas que são átomos distintos dos seus composicionais nos semicondutores para ajustar a cinética de transferência dos portadores de carga (Wang et al., 2022). Em especial, a dopagem com íons metálicos é uma das mais utilizadas, devido a sua modificação considerável das propriedades estruturais e eletrônicas da matriz semicondutora, mesmo em baixas concentrações (Suman et al., 2020). A dopagem com íons Ti^{4+} em semicondutores tem demonstrado benefícios

significativos, pois aumenta a densidade de elétrons, resultando na melhoria da atividade fotocatalítica (SUMAN et al., 2020).

O método de síntese de óxidos utilizando extratos de plantas tem se destacado , , pois os extratos vegetais, são ricos em biomoléculas, contendo diversos fitoquímicos, como polifenóis, flavonoides, terpenóides e ácidos fenólicos, que desempenham um papel crucial na redução, estabilização e formação de diversos nanomateriais (Izadiyan et al., 2020). Em especial, o emprego destes extratos vem se mostrando eficientes para a obtenção de hematitas, possuindo inúmeras vantagens devido a utilização de reagentes não tóxicos (Papolu & Bhogi, 2023). Neste trabalho sintetizamos NPs de α -Fe₂O₃ puro e dopado com titânio utilizando um extrato de folhas de jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skells) e investigamos as propriedades estruturais e ópticas do material obtido.

2. METODOLOGIA

2.1. Reagentes

Para o preparo do extrato hidroalcolólico das folhas de jamelão foi utilizado álcool etílico 70 % (Dinâmica P.A). Para a síntese dos óxidos de Fe₂O₃ puro e para os dopados, foram utilizado nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O (Dinâmica P.A). O precursor contendo o dopante foi isopropóxido de titânio(IV) 97% (Sigma-aldrich).

2.2. Preparo do Extrato com folhas de Jamelão

As folhas foram coletadas no espaço da Universidade Estadual do Maranhão, (3°00'40.6"S, 42°51'32.2"W). Após a coleta, as folhas foram lavadas com água corrente e água bidestilada para remoção de impurezas. Em seguida, as folhas foram secas em estufa com circulação de ar (MARCONI – MA035) a 60 °C por um período de 48 horas. Passado o período de secagem, as folhas foram trituradas em um moinho tecnal (TE – 651/2) de rotor do tipo ciclone utilizando uma malha de 20. Após este processo, 25 g do pó das folhas de jamelão foram adicionados a 100 mL de álcool etílico. A mistura foi então agitada magneticamente e vigorosamente sob aquecimento a cerca de 80 °C por 48 horas. Em seguida o extrato foi filtrado e armazenado em frasco de vidro âmbar para posterior preparo de nanopartículas de óxido de ferro.

2.3 Síntese dos Óxidos Metálicos

A síntese do óxido de ferro (α -Fe₂O₃) ocorreu por meio da adição de nitrato de ferro Fe(NO₃)₃·9H₂O em 50 mL de solução do extrato vegetal. Em seguida a solução permaneceu em agitação e aquecimento até a formação do gel. O material obtido foi para estufa onde se manteve por 24 horas a temperatura de 80°C, o sólido resultante foi tratado termicamente a 600°C. Para o processo de dopagem, foi adicionado, Ti[OCH(CH₃)₂]₄ nas concentrações de 3% (mol).

2.4 Caracterização dos Óxidos

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

Os resultados da difração raios X (DRX) foram obtidos por meio do equipamento da Shimadzu, modelo (XRD 6100), usando CuK α (λ = 0,15406 nm) como fonte de radiação, aplicando tensão de aceleração e corrente iguais a 40 kV e 30 mA, respectivamente, no Laboratório de Síntese de Óxidos Metálicos e Catálise (LACAT) do Instituto Federal do Maranhão (IFMA), *campus* São Luís – Monte Castelo. Os dados dos padrões de difração em 2θ foram obtidas no intervalo de 10-110° com passo de 0,01°, tempo de 1,2 s e velocidade de varredura 1 °/min. Para identificação das fases cristalinas, os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões de difração das fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O refinamento das fases obtidas foi realizado com o auxílio do *software* GSAS I (*General Structure Analysis System program*) com a finalidade de identificar as modificações causadas pelo dopante nos parâmetros de rede e volume da célula unitária.

2.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas em equipamento IRA Ffinity-1 da Shimadzu, no LACAT-IFMA. As condições de análise foram resolução de 2 cm⁻¹, 45 leituras em uma faixa compreendida entre 400 a 4000 cm⁻¹, no modo transmitância. Cada amostra foi preparada empregando 1% do óxido metálico produzido e 99% em peso de brometo de potássio (KBr-99%, Sigma Aldrich) para obtenção de uma pastilha.

2.4.3 Espectroscopia Raman

Os modos vibracionais das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram investigados utilizando espectrometria Raman por meio de um microscópio Raman Horiba iHR550 com laser de excitação de 633 nm a temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais (LIEC) vinculado ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

2.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) com reflectância difusa foi realizada em um espectrofotômetro na região UV/Vis/NIR com acessório de medição universal, modelo CARY 70000 da AGILENT no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Funcionais (LIEC) vinculado ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A faixa de comprimento de onda utilizada foi de 200 a 800 nm, para obtenção de espectros de reflectância difusa. Com os dados de reflectância difusa, método proposto por Wood e Tauc (1972).

Os espectros foram observados na faixa de 400 a 800 nm, e são mostrados nas figuras 10 (a-c). A determinação do *band gap* foi calculada através do método de Kubelka Munk (Equação 1) tomando como base a extrapolação da região da curva de $[F(R) \cdot (h\nu)^2]$ em função de $h\nu$ (eV).

$$\text{Equação 1: } F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

K é o coeficiente de absorção da camada, S é o coeficiente de espalhamento da camada e R é o valor da reflectância da camada para cada comprimento de onda.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

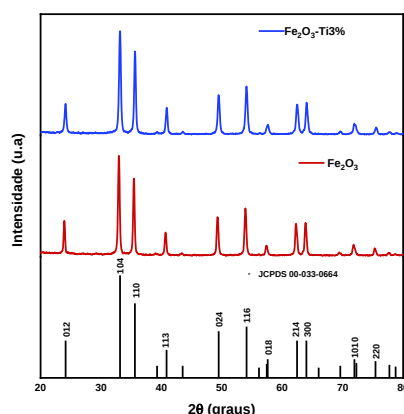
5.1. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X foi utilizada para a caracterização da estrutura cristalina. A reflexão principal obtida (pico mais intenso) foi comparada com o padrão de difração (JCPDS N°33-664) evidencia a obtenção da fase cristalina de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os picos de difração foram observados em 24,2, 33,3, 35,7, 41,0, 49,6, 54,2, 57,7,

62,5 e 64,0 °, respectivamente, correspondendo aos planos cristalográficos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) e (300), respectivamente.

É possível observar uma fase cristalina correspondente à da hematita, indicando que após o processo de dopagem com Ti^{4+} o dopante adentrou a rede sem a formação de fase secundária como TiO_2 , por exemplo. A figura 1 apresenta os difratogramas obtidos

Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras pura e dopada com Ti^{4+} .



O tamanho do cristalito (T_c) das nanopartículas hematita foi calculado a partir da metade máxima da largura total (FWHM) do pico de maior reflexão (104) usando a fórmula de Debye-Scherrer como apresentado na **Tabela 1**. Em comparação com a amostra pura é possível perceber que a inserção dos dopantes ocasionou modificações significativas que resultaram na redução do tamanho do cristalito para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopado com 3 % de Ti^{4+} . Estes resultados evidenciam que mesmo não alterando a sistema cristalino da hematita, defeitos foram gerados dentro desta estrutura, que alteraram o grau de desordem a longo alcance. O refinamento de Rietveld mostra uma pequena variação do parâmetro c , enquanto o parâmetro a e b praticamente não se alteram. Para manter o equilíbrio de cargas são necessários 3Ti^{4+} para cada 4Fe^{3+} e como resultado desta substituição surge uma vacância catiônica na estrutura da hematita. Os íons Fe^{3+} e Ti^{4+} apresentam raio iônico semelhante (0,64Å e 0,68Å respectivamente).

Tabela 1: Tamanho de cristalito e resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para hematita pura e dopada

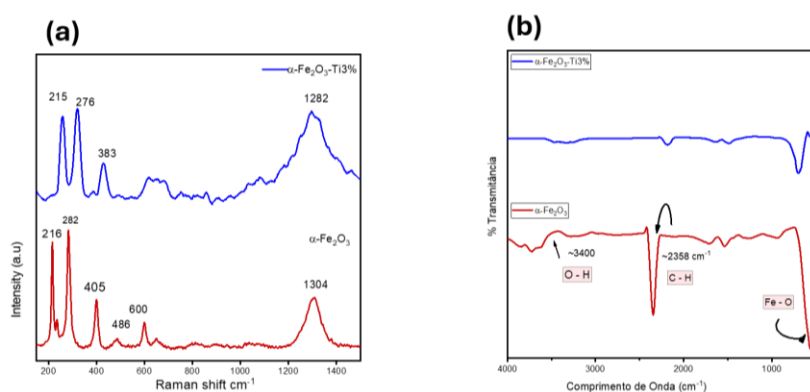
Amostras	Parâmetros de rede		Tamanho de cristalito (nm)	Volume da célula unitária (Å ³)	Parâmetros refinamento		
	a=b	c			wRp	Rp	χ^2
α -Fe ₂ O ₃	5.03	13.75	28,63	301.673	0,2468	0,3746	1.23
α -Fe ₂ O ₃ / Ti-3%	5.03	13.74	25,33	301.537	44.88	32.91	4.73
α-Fe₂O₃							
referencia	5.03	13.74	-	300.79	-	-	-
(ICSD 64599)							

5.2. Espectroscopia Raman e Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (Ftir)

A hematita pura deve apresentar sete modos vibracionais ativos, sendo dois modos de fônons A_{1g} e cinco modos de fônons E_g no raman (MATOS et al., 2022). Porém, a presença de dopantes pode ocasionar defeitos estruturais que afetam os modos vibracionais observados nos espectros Raman (Reveedran, *et al.*, 2018). Na Figura 2 observa-se os modos vibracionais da hematita pura e dopada com íons de Ti⁴⁺ que podem ser inferidos aos modos A_{1g} e E_{g1}. Os espectros mostrados revelam que os modos vibracionais localizados em ~216 cm⁻¹, ~405 cm⁻¹ e ~ 600 cm⁻¹ são relacionados ao modo E_g (figura 2-a). Os modos vibracionais localizado em 282 cm⁻¹, está relacionado ao modo A_{1g}, todos são correspondentes a fase de α -Fe₂O₃. (Wang *et al.*, 2014).

A análise FTIR (figura 2-b) foi utilizada para analisar possíveis grupos funcionais e verificar a pureza da fase hematita. As bandas observadas entre 454 e 534 cm⁻¹ podem ser atribuídos aos modos de flexão e alongamento da ligação Fe-O na rede romboédrica da hematita (VENKATESWARLU et al., 2014). As bandas atribuídas à hematita também foram observadas por outros autores, como (GUO et al., 2021), que apresentou o espectro de infravermelho de nanopartículas de α -Fe₂O₃ sintetizadas por precipitação, utilizando Fe(NO₃)₃.9H₂O como precursor.

Figura 2: Espectro Raman (a) e FTIR (b) das amostras pura e dopada com Ti^{4+} .

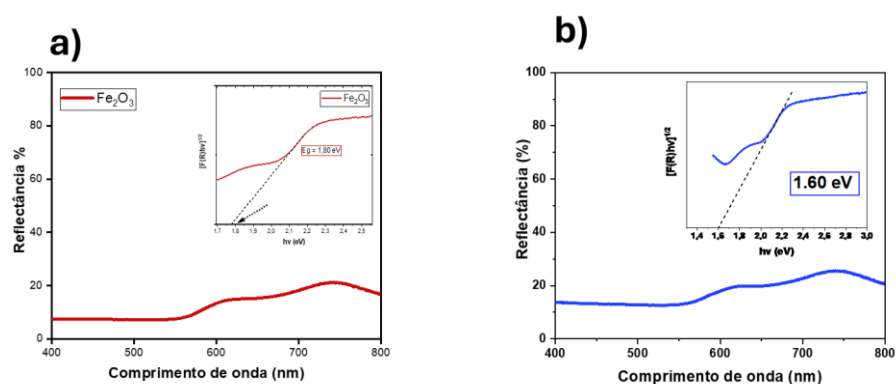


As bandas alargadas em 3400 cm^{-1} são características da vibração do estiramento simétricos e assimétricos de grupos hidroxilas inferindo a presença de água intersticial presente na amostra (LI; WU; HU, 2023). Outras bandas foram observadas em $\sim 1634\text{ cm}^{-1}$ referentes à deformação angular da molécula de água entre H-O-H (Alotaibi *et al*, 2022).

5.4 Espectroscopia de Reflectância difusa e energia de *gap*

Para investigar as propriedades ópticas das NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não dopado e dopados, foi utilizada a espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa (DRS). Esta técnica é apropriada para explorar um efeito de tamanho quântico na estrutura eletrônica. Os espectros foram observados na faixa de 400 a 800 nm, e são mostrados nas figuras 10 (a-b). O valor teórico de *band gap* da hematita é em média 2,0 - 2,2 eV Khatonn *et al.*,(2020). Os valores encontrados variaram de 1,98 à 1,60 eV,. A banda de reflectância observada nos gráficos UV-Vis pode estar relacionada ao processo de transferência de carga após excitação do par elétron-buraco (e^-/h^+). A amostra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentou um *band gap* de 1,98 eV. Ao dopar hematita com Ti^{4+} o *gap* de energia decresce à medida que aumenta a concentração desse dopante .

Figura 4: Espectros de UV-Vis no modo de reflectância difusa e coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente na região do *band gap* para α -Fe₂O₃ (a) e α -Fe₂O₃ dopado Ti⁴⁺ (b)



Observa-se em geral que a concentração do dopante contribuiu para valores menores de *band gap*. Essa redução do *gap* de energia pode estar relacionada a mudanças na posição das bandas de valência, substituição de bandas de condução Fe³⁺ por Ti⁴⁺ da hematita ou com os novos portadores de cargas e níveis de energias inseridos pela incorporação dos respectivos cátions (PETROVIĆ et al., 2022)

6. CONCLUSÃO

O método de síntese mediado por extrato de jamelão mostrou-se seguro e eficiente para a obtenção dos óxidos de ferro (puro e dopado). As técnicas de caracterização evidenciaram que o material dopado foi aprimorado em relação ao óxido puro tanto estrutural como ópticamente. Essas respostas inferem que o material tem potencial para aplicações como, fotocatalíticas.

AGRADECIMENTOS

IFMA, LACAT, CAPES, FAPEMA, UFSCAR, LIEC

REFERENCIAS

- CHERNAVSKIY, P. A. et al. Synthesis and Characterization of Hematite, Magnetite and Maghemite Supported on Silica Gel. **Magnetochemistry**, v. 9, n. 11, 1 nov. 2023.
- GUO, Y. et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, 1 fev. 2021.
- GUSAIN, R. et al. Historical Perspective Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. 2019.
- LI, J.; WU, X.; HU, F. Sol-gel Synthesis of Fe₂O₃/CaSO₄ Composite Photocatalyst and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 97, n. 1, p. 57–64, 1 jan. 2023.
- LI, S. et al. Fabrication of metallic charge transfer channel between photoanode Ti/Fe₂O₃ and cocatalyst CoO:X: An effective strategy for promoting photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 42, p. 16661–16669, 2016.
- MATOS, R. S. et al. Novel Amapá latex-mediated synthesis of defective α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced ferromagnetism and sunlight photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 48, p. 28496–28511, 2022.
- NACHIMUTHU, S. et al. Lawsonia inermis mediated synthesis of ZnO/Fe₂O₃ nanorods for photocatalysis – Biological treatment for the enhanced effluent treatment, antibacterial and antioxidant activities. **Chemical Physics Letters**, v. 804, 1 out. 2022.
- PETROVIĆ, Ž. et al. Effects of Pt and Ru doping on the magnetic, optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties of electrospun hematite (α -Fe₂O₃) fibres. **Journal of Materials Research**, 28 fev. 2022.
- SAIED, E. et al. Mycosynthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticles Using *Aspergillus niger* and Their Antimicrobial and Photocatalytic Activities. **Bioengineering**, v. 9, n. 8, 1 ago. 2022.
- VENKATESWARLU, S. et al. Bio-inspired green synthesis of Fe₃O₄ spherical magnetic nanoparticles using *Syzygium cumini* seed extract. **Physica B: Condensed Matter**, v. 449, p. 67–71, 15 set. 2014.
- WANG, J. C. et al. Natural-sunlight-driven synchronous degradation of 4-nitrophenol and rhodamine B over S-scheme heterojunction of α -Fe₂O₃ nanoparticles decorated CuBi₂O₄ rods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, 1 dez. 2022.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144, 15 abr. 1972.