

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO*

*Felipe Sombra dos Santos¹
Beatriz de Azevedo Xavier Thode²
Lídia Yokoyama³
Fabiana Valéria da Fonseca⁴*

Resumo

Este trabalho tem por objetivo principal sintetizar e caracterizar nanopartículas de ferro de valência zero (nFVZ) para degradação de substâncias recalcitrantes, através de Processos Oxidativos Avançados. A primeira etapa consiste na sintetização nFVZ, através da reação utilizando reagentes ferrosos, com o agente redutor borohidreto de sódio, em condições controladas (pH, temperatura e velocidade de agitação do sistema). Agentes complexantes e dispersantes, como o ácido cítrico e o etilenoglicol, respectivamente, foram utilizados durante a sinterização para avaliar a variação da formação do tamanho das partículas obtidas. A caracterização foi realizada através dos ensaios de distribuição de tamanho de partículas, microscopia óptica interfacial e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foi observado que a concentração de ácido cítrico de 0,009 mols e o volume de 100 mL de etilenoglicol, mostraram-se como os melhores valores obtidos. Todavia o ácido se tornou um interferente na reação ao ser utilizado com o SDS. Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão comprovam que as partículas obtidas estão na escala nanométrica.

Palavras-chave: Síntese; Caracterização; Nanopartículas; Ferro de valência zero.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZERO VALENT IRON NANOPARTICLES

Abstract

The main purpose of this work are synthesis and characterization of nanoparticle zero valent iron (nZVI) for degradation of recalcitrant substances, by Advanced Oxidation Process. The first step consists in nZVI synthesis, by reaction using ferrous reagents with sodium borohydrate, under controlled conditions as pH, temperature and stirring speed system. Complexant agents and dispersants, such as citric acid and ethylene glycol, respectively, were used during the synthesis to evaluate the variation of the particle size obtained. The characterization The characterization was carried out using the particle size distribution tests, interfacial optical microscopy and transmission electron microscopy (TEM). It was observed that the citric acid concentration of 0.009 moles, and volume of 100 ml of ethylene glycol were shown to be the best values obtained. However, the acid has become an interference when used in the reaction with SDS. The transmission electron microscopy results had shown that the particles were synthesized at the nanometric scale, as expected. .

Keywords: Synthesis; Characterization; Nanoparticles; Zero valent iron.

¹ Engenheiro Químico, Doutorando EQ-UFRJ, Professor e coordenador de curso UGB, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheira Ambiental, aluna de iniciação científica, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheira Química, Doutorado, Professor Associado da EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁴ Engenheira Química, Pós-doutorado, Professor Adjunto da EQ/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O elemento ferro possui uma boa facilidade de obtenção, devido ao seu baixo custo, compatibilidade ambiental e por ser o segundo metal mais abundante na crosta terrestre. A reatividade deste elemento permite contribuir na degradação de substâncias xenobióticas, sendo esta uma das vantagens perante aos demais metais.

O benefício da utilização de nanopartículas de ferro, comparadas às partículas micrométricas se deve a sua boa eficiência nas reações de oxi-redução, alta reatividade, por apresentar alta área superficial, elevada mobilidade e boa eficiência de filtração. Estando em tamanho nanométrico permanecem em suspensão por um longo intervalo de tempo facilitando, assim as diversas aplicações conhecidas [1].

As nanopartículas de ferro de valência zero (FVZ) são de grande interesse, para setores, como por exemplo, desde a indústria do aço ao tratamento de água e efluentes [2-4] e remediação de solos contaminados. Estas partículas vêm sendo utilizadas em barreiras reativas permeáveis, capaz de degradar contaminantes existentes em uma pluma contaminada *in loco*, através de processos físicos, químicos e biológicos [2-5].

A síntese de nanopartículas de FVZ pode ser obtida por diferentes metodologias [6], tais como, via hidrogenação [7], decomposição térmica [8], via oxidação do hidrogênio gasoso [9] e via reação com borohidreto de sódio [10-17].

A caracterização das nanopartículas de FVZ vem sendo estudada na literatura, através de ensaios de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial isoelétrico (PIE), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), potencial zeta (ζ), dentre outros [15-18].

Esse trabalho se propõe a sintetizar e caracterizar nanopartículas de ferro valência zero, por metodologia conhecida via reação com borohidreto e caracterizar o material obtido por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial isoelétrico (PIE), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), potencial zeta (ζ). Tal material será utilizado em estudos futuros em reações de Processos Oxidativos Avançados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho a síntese das nanopartículas de ferro foi realizada através da reação com o borohidreto de sódio (0,94 M) [11,15]. Os reagentes ferrosos utilizados foram o cloreto férrico hexahidratado [15] e o sulfato ferroso heptahidratado [12] ambos a uma concentração de 0,18 M. O complexante utilizado foi o ácido cítrico [19].

Os dispersantes utilizados foram o etilenoglicol [19] e o dodecilsulfato de sódio (SDS). O SDS é um dispersante aniônico [20] comum no mercado. Ele vem sendo usado como dispersante para sintetizar materiais nanométricos, mesmo sabendo da existência de outros tipos de dispersantes mais enérgicos que contem anel benzênico, cuja insaturação na estrutura da cadeia propicia uma maior dispersão, como por exemplo, observado na estrutura do Triton X-100 [21].

A Figura 1 ilustra a estrutura química de alguns dos reagentes que serão utilizados na reação de redução do borohidreto [22].

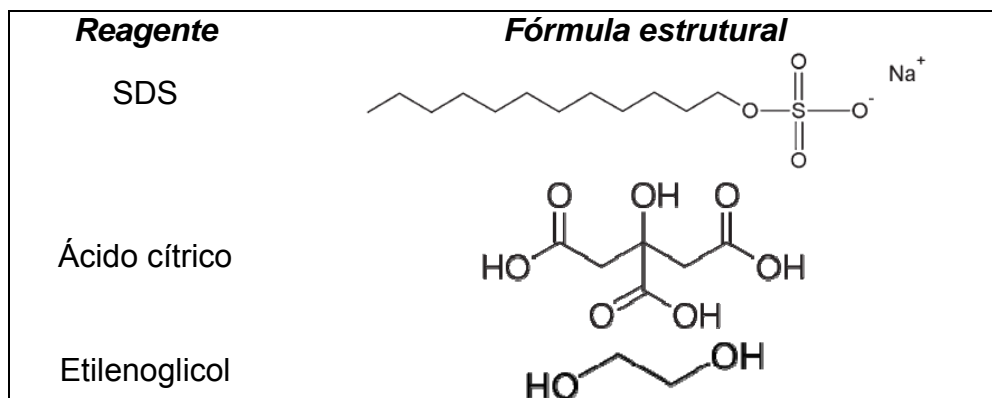
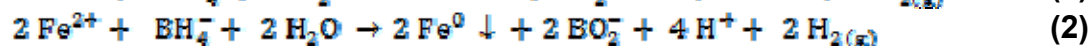
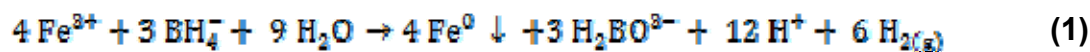


Figura 1 – Estrutura química dos reagentes utilizados [22]

A reação que evidencia a redução do ferro, através da utilização do borohidreto de sódio é apresentada abaixo, para dois diferentes tipos de reagentes ferrosos. Na reação (1), é notada a presença do cloreto férrico [15], enquanto que, na reação (2), se observa a utilização do sulfato ferroso [11].



Antes do início dos experimentos, a amostra foi submetida a uma agitação de 450rpm e, mantida sob vácuo (400 mm Hg), durante 15 minutos, a fim de diminuir a disponibilidade de oxigênio no sistema. A Figura 2(a) ilustra o modelo esquemático simplificado da linha experimental, e a Figura 2(b), uma foto real da linha de sinterização das nFVZ.

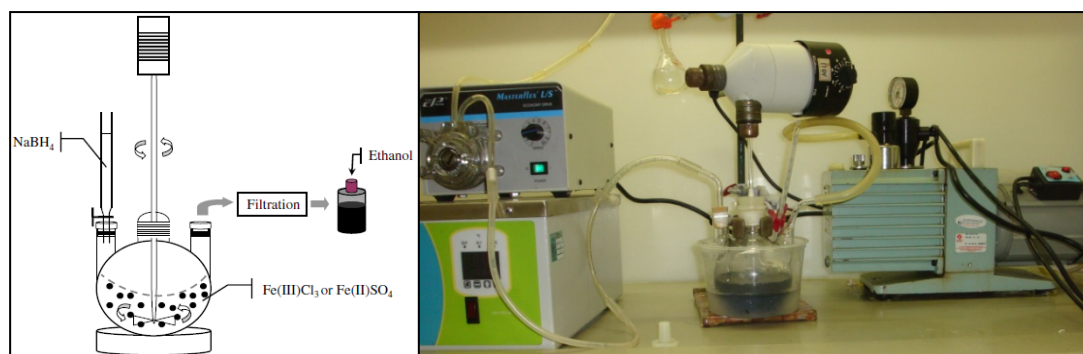


Figura 2 – (a) Modelo simplificado da linha de sinterização [16] (b) Foto ilustrativa da linha

Após a reação, as amostras foram filtradas, lavadas com solução alcoólica 30%, centrifugadas e armazenadas em álcool puro, em ambiente refrigerado, a fim de evitar a sua possível oxidação, por ação do oxigênio, presente na atmosfera local. Durante a fase de sinterização das nanopartículas, buscou-se avaliar algumas variáveis, tais como, diferentes reagentes ferrosos em concentração constante; volume de complexante, sendo este o etilenoglicol; ausência ou a presença de uma atmosfera inerte, sendo este o nitrogênio; diferentes dispersantes; pH e, por fim, a temperatura.

Após o término dos ensaios, as amostras foram caracterizadas [15-18], utilizando as técnicas de caracterização existentes. Dentre elas, analisador de tamanho de partículas, Microscopia Óptica Interfacial e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização de uma solução alcoólica de 30%_(v), ao invés de 5%, durante a fase de preparo e lavagem das amostras, propiciou uma menor taxa de oxidação das partículas, depois de sintetizadas.

Os resultados experimentais obtidos na caracterização foram realizados através de análise de distribuição de tamanho de partícula, microscopia e de microscopia eletrônica de transmissão.

3.1 Distribuição de Tamanho de Partículas

Os ensaios foram realizados em um aparelho da marca Malvern. Foi observado que através desta técnica as amostras não se encontram na escala nanométrica, e que ocorreu incrustação das amostras no interior do aparelho, pelo mesmo apresentar paredes internas de material metálico.

3.1.1 Sistema a vácuo

O oxigênio dissolvido das soluções preparadas com 30% de álcool, e do próprio sistema, contribuiu para uma diferença significativa nos resultados obtidos, conforme é mostrado na Tabela 1, na qual, são apresentados os resultados comparados à atmosfera e a utilização ou não do dispersante e do complexante.

Tabela 1. Ensaio experimental na presença ou ausência de vácuo

VÁCUO	COMPLEXANTE	DISPERSANTE	T _{FINAL}	D _{PARTÍCULA}
300 – 400 mmHg	(mL)	Mol	(°C)	µm
Não	100	0,009	28	9,5
Sim				1,1
Não	0	0		15,0
Sim	0	0		11

Pelos resultados apresentados na Tabela 1, a presença de vácuo altera, significativamente, na fase de formação das nanopartículas, pois foi observada uma redução em seu tamanho obtido, quando o vácuo não é utilizado. O tamanho maior apresentado se deve à presença de oxigênio no meio, propiciando assim, a formação de óxidos de ferro no sistema, ao invés de ferro elementar. A utilização do complexante e do dispersante proporcionou uma melhora significativa na formação de partículas de tamanho menores de ferro de valência zero.

3.1.2 Atmosfera inerte

Os ensaios conduzidos com um reagente sulfetante foram realizados sob um vácuo de 400 mm Hg, e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos ensaios obtidos na presença ou ausência de vácuo

FLUXO DE NITROGÊNIO	DISPERSANTE	COMPLEXANTE	T _{FINAL}	D _{PARTÍCULA}
100 mL.min ⁻¹	(mL)	Mol	(°C)	µm
Não	100	0,009	18	6,2
Sim			10	6,1

Pode se observar, nitidamente, que pelos resultados expostos acima, que a presença de nitrogênio, altera de maneira insignificante o sistema, pois a variação

de tamanho das partículas geradas foi muito pequena. Pode-se ainda constatar que, ao final do ensaio os valores das temperaturas foram diferentes. Tal fato evidenciado é explicado, pelo vácuo formado pelo nitrogênio, que é responsável pela redução da temperatura, durante os ensaios de sinterização.

3.1.3 Temperatura

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios conduzidos com volume fixo de dispersante, para diferentes valores de temperatura, e a utilização do cloreto férrico, como o regente ferroso.

Tabela 3. Resultados obtidos para diferentes valores de temperatura

DISPERSANTE (mL)	T_{INICIAL} (°C)	T_{FINAL} (°C)	D_{PARTÍCULA} µm
10	27	28	30,0
	9	12	11,8

É notável de se observar, pela Tabela 3, que ao utilizar o cloreto férrico, com um volume de 10 mL de etilenoglicol, a variação de temperatura observada, favoreceu a redução do tamanho dos grãos de partículas sintetizada, em temperaturas reduzidas.

3.1.4 Concentração de complexante

Neste tópico são apresentados os resultados na Tabela 4, para diferentes concentrações do complexante utilizado, em temperatura ambiente, na presença de 100 mL de etilenoglicol, como dispersante. A reação foi realizada utilizando o cloreto férrico, assim como no tópico anterior.

Tabela 4. Resultados obtidos para diferentes concentrações de complexante

COMPLEXANTE (mol)	T_{FINAL} (°C)	D_{PARTÍCULA} µm
0,0360	28	16,0
0,0090		1,1
0,0045		5,9

Pela Tabela acima, é constatado que a concentração ideal de ácido cítrico, para promover a redução é de 0,009 mols. Para valores menores de complexante não há uma diminuição no tamanho das partículas, pois em baixa concentração ele não influencia no tamanho. Já em valor de concentração maior, ao invés de propiciar uma diminuição no tamanho da partícula há, na verdade, uma agregação das partículas geradas, com tamanho maior.

3.1.5 Reagente ferroso

Na Tabela 5 são exibidos os resultados obtidos, utilizando a mesma concentração de reagente contendo ferro já mencionada, nos itens anteriores, em temperatura ambiente, utilizando um volume de 100 mL de etilenoglicol e 0,009 mol de ácido cítrico.

Tabela 5. Resultados obtidos para diferentes reagentes ferrosos

REAGENTE FERROSO	T_{FINAL} (°C)	D_{PARTÍCULA} µm
Cloreto férrico	28	9,5
Sulfato ferroso		6,2

Os resultados obtidos mostram o esperado, e disposto na literatura [15-20]. O reagente sulfato ferroso propicia um menor tamanho de grãos sintetizado, quando comparado ao reagente férrico. A explicação para o fato apresentado é devido ao sulfato ferroso reagir mais rapidamente com o borohidreto de sódio, quando comparado com o cloreto férrico.

3.1.6 pH

A variação de pH observado, quando utilizados diferentes reagentes ferrosos, na presença ou não de um agente dispersante, e sem complexantes são observados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos para diferentes valores de pH em diferentes reagentes ferrosos

Reagente ferroso	Volume de Dispersante	T_{final} (°C)	pH	$D_{particula}$ µm
	(mL)			
Cloreto férrico	0	28	10,35	15,0
Cloreto férrico	100		6,99	15,7
Sulfato ferroso	0		10,03	29,7
Sulfato ferroso	100		8,2	12,0

Estes resultados obtidos mostram que, a presença do dispersante em um pH alcalino maior que 8 e menor que 10, propicia uma melhor formação das partículas de menor tamanho. Tal fato se deve a uma menor região de predominância do hidróxido de ferro II, em pH acima de 8, em um ambiente redutor, conforme é ilustrado pela Figura 3. Sendo assim, o ferro de valência zero torna-se preferencial nesta região.

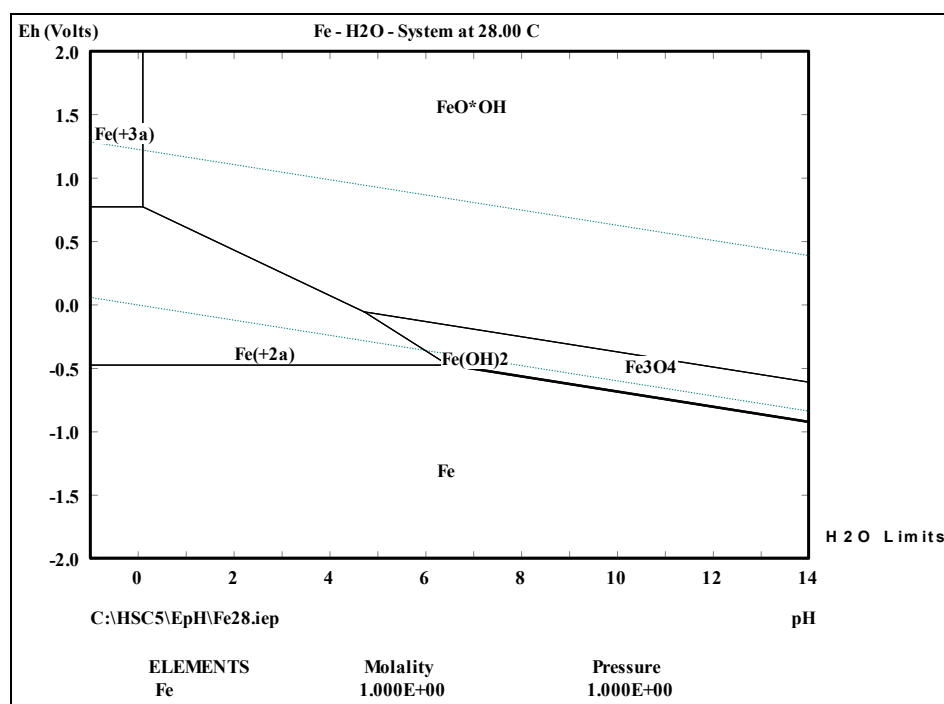


Figura 3. Diagrama Eh x pH para o sistema Fe – H₂O, em uma temperatura de 28°C.

3.2 Microscopia Óptica Interferencial

O Microscópio Óptico utilizado foi um Interferencial Axioplan II, ZEISS, com sistema de captura Axiocam MRc.

O resultado obtido nesta caracterização foi para uma amostra utilizando sulfato ferroso, com um volume de 100 mL de etilenoglicol e a massa de 1,0 g de SDS. A constatação da imagem gerada por esta amostra é possível, através da Figura 4, no qual foi utilizado um aumento máximo de 40.000x.

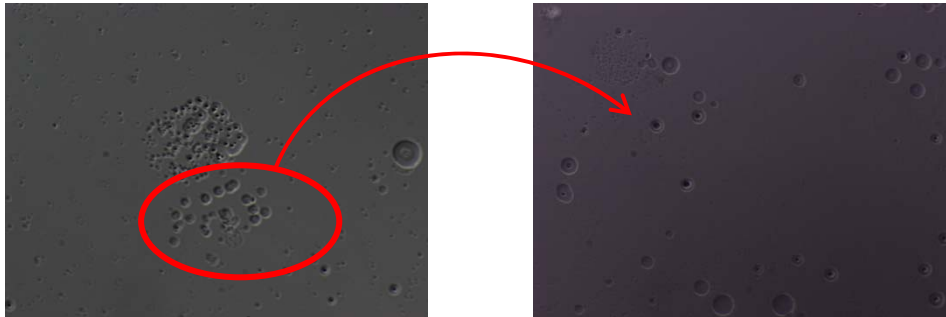


Figura 4. Microscopia Óptica Interferencial com resolução 40.000x. (a) uma região com várias partículas e (b) uma mais isolada

Pode-se observar que os pontos mais escuros e menores na amostra, presentes na Figura 4(b), são provenientes das partículas de ferro. Tal comprovação será realizada através do item 3.3.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado foi um Morgani 268, FEI. As amostras foram suportadas em telas de cobre de 300 mesh (3,05 mm de diâmetro), operado a 80 kV.

A Figura 5 mostra a imagem da nanopartícula de ferro zero sintetizada pela reação com o borohidreto, na condição de síntese com 100 mL de etilenoglicol, 1,0 g de SDS, 100 mL.min⁻¹ de nitrogênio e vácuo de 400 mmHg. Pode-se observar por esta Figura que as partículas esféricas são correspondentes ao ferro, que ficou encapsulado pelo SDS, e se encontra na escala nanométrica, conforme era esperado por este trabalho.

A Figura 6 foi obtida pelo MET. O preparo dessa amostra ocorreu com 0,018 mol de ácido cítrico e 0,1 g de SDS, gerando assim, partículas, também, em escala nanométrica.

Ainda sobre a mesma Figura, é possível de se observar, que a presença do ácido cítrico em 0,018 mols, fez com que os grãos tivesse um aumento sutil de tamanho, quando comparados com a Figura 5.

Já a Figura 7 ilustra uma imagem totalmente equivocada de uma amostra realizada, com um volume de 100 mL de etilenoglicol, 0,009 mol de ácido cítrico, vácuo de -400 mmHg e, um fluxo de nitrogênio na vazão de 100 mL.min⁻¹, sem a presença do dispersante SDS. Tal comportamento se deve a presença do ácido cítrico com o fluxo de nitrogênio, não gerando as nanopartículas de ferro zero, conforme o esperado.

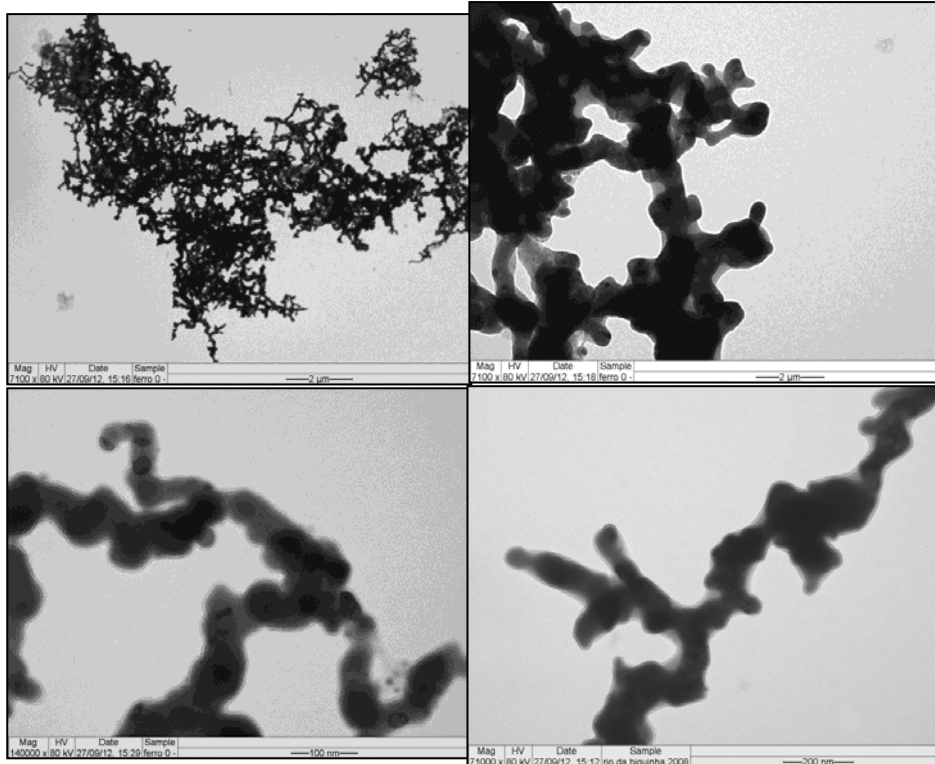


Figura 5. Fotomicrografias de MET em diferentes resoluções na ausência de ácido cítrico.

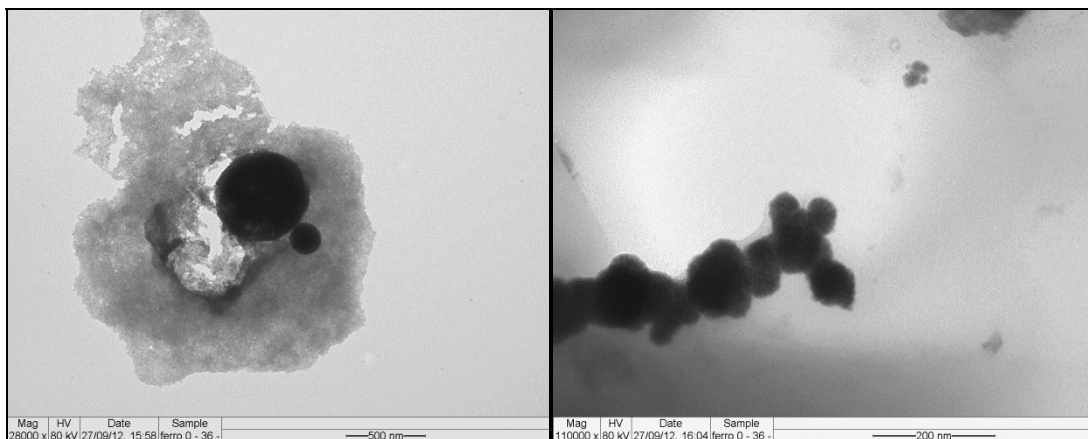


Figura 6. Fotomicrografias da amostra na presença de ácido cítrico e SDS.

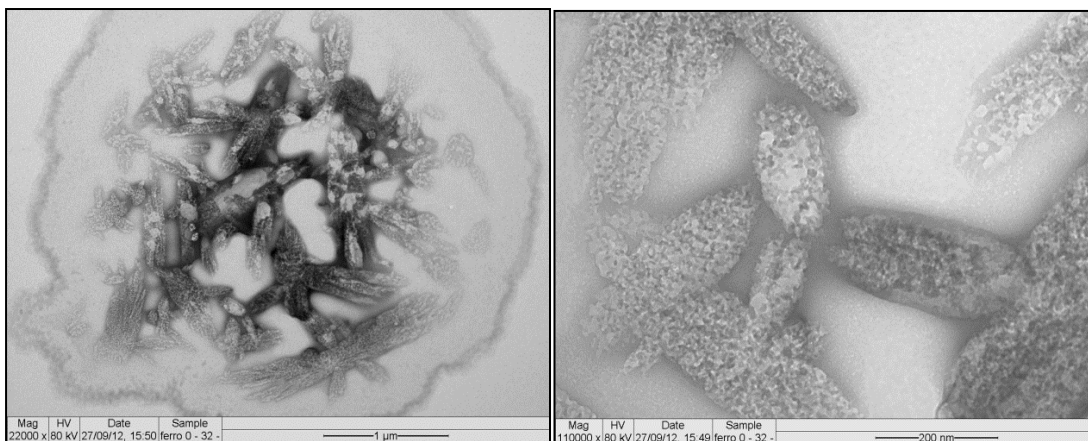


Figura 7. Fotomicrografias da amostra obtida com ácido cítrico e etilenoglicol

4 CONCLUSÃO

- As partículas de ferro zero são facilmente oxidadas, quando em contato com o ar. Elas, portanto, devem ser armazenadas em álcool e, preferencialmente, acondicionadas, em um ambiente refrigerado. As soluções reagentes devem ser preparadas utilizando solução alcoólica de 30%, ao invés de água pura.
- A reação utilizando sulfato ferroso gerou menos gás hidrogênio, e o pH não foi tão afetado, quando comparado com os ensaios envolvendo o cloreto férrico.
- A alimentação do borohidreto deve ser totalmente controlada, pois o alto valor de vazão de deste reagente, maior que $0,06 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, proporcionou a agregação das partículas e, conseqüentemente, a oxidação das mesmas.
- A presença de atmosfera inerte, sendo este o nitrogênio, não gerou uma alteração que, justificasse o emprego do nitrogênio no processo, para obter as nanopartículas de ferro. Já o vácuo é essencial para a prevenção da oxidação das amostras, e para ajudar a minimizar, a quantidade de espuma formada, durante a reação com o SDS.
- A concentração de ácido cítrico de 0,009 mols, e o volume de 100 mL de etilenoglicol se mostraram como os melhores valores obtidos. Todavia o ácido se tornou um interferente na reação ao ser utilizado com o SDS.
- Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão comprovaram que as partículas foram sintetizadas na escala nanométrica.
- Essas amostras nanométricas de ferro zero estão sendo suportadas em sílica e avaliadas os seus desempenhos nas reações de oxidação avançada para degradar substâncias recalcitrantes.

Agradecimentos

Ao Setor de Microscopia Eletrônica do IMPG, ao Laboratório de Tecnologias Verdes (Greentec) e ao Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio, sendo todos eles da UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 Elliot, DW, Zhang, WX. Field assessment of nanoscale Bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science Technology*. 2001; 35: 4922-4926.
- 2 Green, LF, Torrey, JD, Amaro, RL, Shaw, JM. Kinetics of Zero Valent Iron Nanoparticle Oxidation in Oxygenated Water. *Environmental Science & Technology*. 2012; 46: 12913–12920.
- 3 Sohrabi, MR, Amiri, S., Masoumi, HRF, Moghril, M. Optimization Of Direct Yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014; 20: 2535–2542.
- 4 Zhang, Y, Liu, H, Liu, R. Appropriate Conditions of Oxidation By-Product Bromate Removal from Drinking Water by Nanoparticle Zero-Valent Iron. *Journal of Environmental Engineering*. 2014; 140(9): A4013002-06.
- 5 Karlicky, F, Otyepka, M. Challenges in the Theoretical Description of Nanoparticle Reactivity: Nano Zero-Valent Iron. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2014; 114: 987–992.
- 6 Nurmi, J, Tratnyek, P, Sarathy, V, Baer, DR, Amonette, JE, Pecher, K, et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environmental Science Technology*. 2005; 39: 1221-1230.

- 7 Zhang, H, Wang, Y, Tao, G, Chai, Y, Que, G. Chemical Synthesis of Fe Nanocrystals via Hydrogenation of Ferric Acetylacetonate. In: International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE). 2011; 2: 2066-2070.
- 8 Karlsson, MNA, Deppert, K, Wacaser, BA, Karlsson, LS, Malm, JO. Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. Applied Physical A. 2005; 80: 1579–1583.
- 9 Kim, BH, Park, C, Kim, Y, Jung, D, Cho, H, Park, SH, et. al. Characterization of zero valent iron prepared from by-product of pickling line and its decomposition reaction activity. Korean Journal of Chemical Engineer. 2009; 26: 1795-1799.
- 10 Soeira, LS. Estudo da Degradação do p-nitrofenol por Ferro de Valência Zero: Avaliação de Processos Redutivos e Oxidativos [dissertação de mestrado]. Campinas: UNICAMP; 2007.
- 11 Souza, MGO. Utilização de Nanopartículas de Ferro na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Compostos Orgânicos [dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ; 2007.
- 12 Choi, H, Giasuddin, ABM, Kanel, SR. Method of synthesizing air-stable zero-valent iron nanoparticles at room temperature and applications. 2008. United States Patent Application Publication, US 2008/0091054 A1.
- 13 Chi, C. Synthesis and applications of nanosized iron particles, United States Patent Application Publication, US 2007/0022839 A1.
- 14 Hwang, Y, Kim, D, Shin, H. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nanoscale zero valent iron. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 105: 144–150.
- 15 Sun, Y, Li, X, Zhang, W, Wang, H. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. Colloids and Surfaces A. 2007; 308: 60-66.
- 16 Sun, Y, Li, X, Cao, J, Zhang, W, Wang, HP. Characterization of zero-valent iron nanoparticles, Advances in Colloid and Interface Science. 2006; 120: 47–56.
- 17 Singh, R, Misra, V, Singh, RP. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. Journal of Nanoparticle Research. 2011; 13(9): 4063 -4073.
- 18 Kuang, Y, Wang, O, Chen, Z, Megharaj, M, Naidu, R. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science. 2013; 410: 67–73.
- 19 Luo, W, Zhu, L, Wang, N, Tang, H, Cao, M, She, Y. Efficient Removal of Organic Pollutants with Magnetic Nanoscaled BiFeO₃ as a Reusable Heterogeneous Fenton-Like Catalyst. Environmental Science Technology. 2010; 44: 1786–1791.
- 20 Ivankovic, T, Hrenovic, J, Surfactans in the Environment – Review. Archives of Industrial Hygiene and Toxicology. 2010; 61: 95-110.
- 21 Rastogi, R, Kaushal, R, Tripathi, SK, Sharma, A, Kaur, I, Bharadwaj, LM. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. Journal of Colloid and Interface Science. 2008; 328: 421–428.
- 22 Sigma Aldrich [página da internet]. São Paulo: Sigma Aldrich, 2015 [acesso em 29 de jan. de 2015]. Disponível em: [http:// www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).