

YAN ABDUL GHANI CHRISTE

ESTUDO DE ENGENHARIA DE INTERFACE DE NANOPARTÍCULAS DE
Fe₂O₃ DOPADAS COM CI E Ru PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA

São Paulo

2025

YAN ABDUL GHANI CHRISSTE

ESTUDO DE ENGENHARIA DE INTERFACE DE NANOPARTÍCULAS DE
Fe₂O₃ DOPADAS COM CI E Ru PARA AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
FOTOCATALÍTICA

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como requisito parcial para
formatura.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Andre Luiz da Silva

São Paulo

2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Versão Revisada



Andre Luiz da Silva

Catálogo na publicação

Christe, Yan Abdul Ghani

Estudo de engenharia de interface de nanopartículas de Fe₂O₃ dopadas com Cl e Ru para avaliação da atividade fotocatalítica / Y. A. G. Christe -- São Paulo, 2025.

54 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Fotocatálise 2.Óxido de Ferro 3.Dopagem 4.Nanopartícula
5.Engenharia de Interface I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

"Lâmpada para os meus pés é tua palavra, e luz para o meu caminho" –
Salmos 119:105

AGRADECIMENTOS

Durante esse trabalho, vi o operar de Deus e Suas mãos sobre mim. Em tudo, guiou-me, orientou-me e abriu-me caminhos para seguir. Primeiramente a ele sou grato, pela sua bondade e misericórdia.

Também, Ele me preparou uma família maravilhosa que, durante todos esses anos, foram não só testemunhas das bênçãos de Deus, mas também meus maiores apoiadores. Tenho certeza que, antes dos meus sonhos, os sonhos e promessas de Deus se cumpriram na vida deles.

E durante esses anos, encontrei minha companheira também cursando na USP, e que nesses anos foi minha maior admiradora e apoiadora. Durante as madrugadas de estudo, esteve comigo, e não me abandonou mesmo nos dias de maior aflição. Seu amor sempre transbordou em minha vida, e sou grato por Deus tê-la colocado na minha vida.

Aos meus orientadores, Dr. Andre Luiz e Dr. Bruno Ramos, expresso também profunda gratidão, pois não mediram esforços para ensinar, direcionar e, finalmente, contribuir com minha formação como engenheiro.

Esse trabalho é fruto do meu empenho, dos orientadores, dos pós-graduandos do Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC), e todo corpo docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT).

A todos sou grato pela dedicação, tempo e recursos que empregaram a favor da pesquisa, educação e conhecimento.

Desejo que Deus possa abençoar todos aqueles que, de alguma forma, contribuiu para esse Trabalho de Formatura.

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos causada por fármacos emergentes, como o acetaminofeno, representa um desafio ambiental cada vez maior, de modo a demandar tecnologias eficientes de remediação, como por exemplo a fotocatalise heterogênea. Este trabalho se propõe a investigar a síntese e a atividade fotocatalítica de nanopartículas de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) puras e dopadas com cloro (10% mol), rutênio (1% mol) e co-dopadas (Cl+Ru), obtidas pela metodologia de precursores poliméricos (Pechini). As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), adsorção de N_2 (BET) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). No caso da avaliação fotocatalítica, esta foi realizada por degradação de acetaminofeno sob irradiação LED, comparando o desempenho das amostras "como sintetizadas" e após processo de lixiviação superficial. Os resultados mostraram que a dopagem com cloro induziu a formação de fase maghemita, aumentando também drasticamente a área superficial específica ($45,5 \text{ m}^2/\text{g}$), enquanto a co-dopagem com rutênio estabilizou a fase hematita. Nos testes catalíticos, as amostras não lixiviadas apresentaram inatividade devido ao bloqueio de sítios ativos por excesso de dopantes segregados. Após a lixiviação, foi possível verificar que a amostra dopada exclusivamente com cloro apresentou o melhor desempenho (20% de degradação), fato que pode ser atribuído à alta área superficial e à redução da barreira de potencial nos contornos de grão. A co-dopagem mostrou-se, portanto, menos eficiente, sugerindo que a forte interação Ru-Cl formou centros de recombinação, o que prejudica a eficiência.

Palavras-chave: Fotocatálise; Óxido de Ferro; Dopagem; Nanopartícula; Engenharia de Interface.

ABSTRACT

The contamination of water resources by emerging pharmaceuticals, such as acetaminophen, poses a growing environmental challenge, requiring efficient remediation technologies like heterogeneous photocatalysis. This study investigated the synthesis and photocatalytic activity of pure iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃) as well as those doped with chlorine (10 mol%), ruthenium (1 mol%), and co-doped (Cl+Ru), obtained via the polymeric precursor method (Pechini). The samples were characterized by X-Ray Diffraction (DRX), X-Ray Fluorescence (XRF), N₂ adsorption (BET), and infrared spectroscopy (FTIR). Photocatalytic evaluation was performed by degrading acetaminophen under LED irradiation, comparing the performance of "as-synthesized" samples against those subjected to surface leaching. Results indicated that chlorine doping induced the formation of a maghemite phase and drastically increased the specific surface area (45.5 m²/g), whereas co-doping with ruthenium stabilized the hematite phase. In catalytic tests, non-leached samples showed inactivity due to active site blocking by excess segregated dopants. After leaching, the sample doped exclusively with chlorine exhibited the best performance (20% degradation), attributed to high surface area and reduced potential barrier at grain boundaries. Co-doping proved less efficient, suggesting that the strong Ru-Cl interaction formed recombination centers, hindering efficiency.

Keywords: Photocatalysis; Iron Oxide; Doping; Nanoparticle; Interface Engineering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Padrão de DRX das amostras	44
Figura 2 - Curvas de absorbância obtidas por DRIFT nas bandas indicadas... 48	
Figura 3 - Curvas de degradação do acetaminofeno para as amostras não lixiviadas.....	49
Figura 4 - Curvas de degradação do acetaminofeno para as amostras lixiviadas	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Detalhamento das amostras produzidas para o estudo.....	40
Tabela 2 - Composição em estudo obtido da análise FRX das amostras produzidas.....	43
Tabela 3 - Análise na lixiviação seletiva do cloro com eletrodo de cloro	44
Tabela 4 - Tamanho de cristalito médio das amostras.....	45
Tabela 5 - Densidade obtida por PHE e áreas superficiais obtidas e calculadas a partir de BET	46
Tabela 6 - Bandas observadas na análise DRIFT-FTIR	46

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1.	ACETAMINOFENO COMO POLUENTE	16
3.2.	FOTOCATÁLISE	17
3.2.1.	Processo fotocatalítico	18
3.2.2.	Fotodegradação	19
3.3.	FOTOCATALISADORES	20
3.3.1.	Óxidos de Titânio	20
3.3.2.	Óxidos de Ferro	21
3.3.3.	Propriedades e eficiência dos fotocatalisadores	22
3.4.	ENGENHARIA DE INTERFACE EM NANOPARTÍCULAS	23
3.4.1.	Estabilidade e atividade de nanopartículas	24
3.4.2.	Estratégias de Modificação	25
3.5.	DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS	27
3.5.1.	Mecanismos e efeitos	28
3.5.2.	Técnicas de Dopagem	30
3.5.3.	Otimização da Atividade	32
3.6.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	35
3.6.1.	Síntese	35
3.6.2.	Caracterização	36
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1.	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	38
4.1.1.	DOPAGEM DAS NANOPARTÍCULAS	39
4.2.	CARACTERIZAÇÃO	40

4.2.1.	Difração de Raios X	40
4.2.2.	Espectrometria de Fluorescência de Raios X	40
4.2.3.	Área de Superfície Específica	41
4.3.	FOTOATIVIDADE.....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA	43
5.1.1.	Composição química.....	43
5.1.2.	Estrutura cristalográfica	44
5.2.	ANÁLISE DA INTERFACE	45
5.2.1.	Química da superfície	46
5.3.	AVALIAÇÃO DA FOTOATIVIDADE	48
6.	CONCLUSÕES	52
7.	REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea destaca-se como uma das tecnologias mais promissoras para a remediação de impactos ambientais, sendo capaz de degradar poluentes orgânicos que persistem nos ecossistemas por meio da geração de espécies altamente reativas sob irradiação luminosa. Entre os diversos semicondutores comumente analisados, os óxidos de ferro, particularmente a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), emergem como opções atrativas por conta de sua abundância, baixa toxicidade, alta estabilidade química e, crucialmente, um band gap estreito de aproximadamente 2,2 eV. Esta característica é crucial para a absorção de luz na região visível do espectro solar, uma vantagem significativa sobre o dióxido de titânio (TiO_2), que é ativo majoritariamente no ultravioleta.

Contudo, a eficiência fotocatalítica da hematita pura apresenta-se como limitada pela alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna foto gerados, curto comprimento de difusão de portadores e baixa condutividade. Para superar essas barreiras e limitações intrínsecas, a engenharia de interface e a dopagem de nanopartículas têm sido amplamente estudadas e sensibilizadas. A dopagem visa modular as propriedades eletrônicas e estruturais, introduzindo defeitos que podem atuar como armadilhas de carga ou alterar a estrutura de bandas.

Neste contexto, o cloro (Cl) e o rutênio (Ru) apresentam-se como dopantes com potenciais distintos e complementares. O cloro, um dopante não metálico, tende a segregar-se nos contornos de grão, podendo reduzir a barreira de potencial elétrico e aumentar a condutividade geral do sistema, facilitando o transporte de carga. Já o rutênio é um metal de transição conhecido por atuar como um "reservatório de elétrons" e co-catalisador eficiente, facilitando a separação de cargas e as reações redox superficiais.

Embora os efeitos isolados desses dopantes sejam documentados, a interação sinérgica entre dopagem aniônica e catiônica na degradação de fármacos como o acetaminofeno em matrizes de óxido de ferro ainda carece de uma pesquisa mais profunda. Além disso, a segregação de dopantes na superfície das nanopartículas pode atuar tanto de forma benéfica quanto deletéria, bloqueando sítios ativos. Portanto, este trabalho propõe-se a investigar

e analisar a influência da dopagem com Cl e Ru, bem como o efeito do tratamento de lixiviação superficial nas propriedades físico-químicas e na atividade fotocatalítica do Fe_2O_3 frente à degradação do acetaminofeno.

2. OBJETIVOS

- Sintetizar nanopartículas de Fe_2O_3 puras, dopadas com 10% mol de Cl, 1% mol de Ru e co-dopadas (1%Ru-10%Cl) utilizando o método Pechini.
- Caracterizar as propriedades estruturais, morfológicas e químicas das nanopartículas obtidas por meio de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e análise de área superficial (BET).
- Investigar o efeito da lixiviação seletiva na remoção de dopantes segregados na superfície e sua consequência na disponibilidade de sítios ativos.
- Avaliar a atividade fotocatalítica das amostras (lixiviadas e não lixiviadas) na degradação do acetaminofeno sob radiação visível, correlacionando o desempenho com as modificações texturais e eletrônicas induzidas pela dopagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ACETAMINOFENO COMO POLUENTE

A presença de fármacos e produtos de cuidado pessoal no meio ambiente tem emergido como uma preocupação global crescente, devido à sua detecção frequente em corpos d'água e aos potenciais riscos associados à saúde humana e aos ecossistemas. Dentre esses compostos, o acetaminofeno (APAP), também conhecido como paracetamol, destaca-se como um dos analgésicos e antipiréticos mais consumidos mundialmente (YANG; YU; RAY, 2008; MOCTEZUMA et al., 2012). O consumo massivo desta substância reflete-se diretamente no meio ambiente, uma vez que uma parcela significativa do fármaco, entre 58% e 68%, é excretada pelo corpo humano durante o uso terapêutico, entrando continuamente nos sistemas aquáticos através de esgotos domésticos e efluentes hospitalares (ZHANG et al., 2008; KHASAWNEH et al., 2021).

O principal desafio ambiental associado ao acetaminofeno reside na ineficiência das estações convencionais de tratamento de águas residuais (ETARs) em remover completamente este composto. Devido à sua estrutura química estável, o paracetamol não é totalmente biodegradado nem eliminado pelos processos tradicionais, resultando em sua persistência e bioacumulação nos ecossistemas (BORRÀS-FERRÍS et al., 2019; FERNANDES et al., 2021). Consequentemente, concentrações variadas da substância têm sido detectadas em afluentes de estações de tratamento, águas superficiais, águas subterrâneas e até mesmo em água potável (YANG; YU; RAY, 2008; NASR et al., 2019). Estudos relataram concentrações de até 10 µg/L em águas naturais nos EUA e níveis superiores a 65 µg/L no Reino Unido, evidenciando a magnitude da contaminação (MOCTEZUMA et al., 2012; KHASAWNEH et al., 2021).

A persistência do acetaminofeno no ambiente aquático acarreta riscos toxicológicos significativos. Embora seja seguro em doses terapêuticas, o fármaco pode causar danos hepáticos severos e necrose hepática em doses elevadas, devido à formação de metabólitos tóxicos como a N-acetil-p-benzoquinona imina (NAPQI) (ZHANG et al., 2008; NASR et al., 2019). Além da toxicidade humana, há preocupações sobre a toxicidade aquática crônica,

genotoxicidade e desregulação endócrina na fauna exposta continuamente a traços do fármaco (YANG; YU; RAY, 2008). Adicionalmente, métodos de tratamento de água baseados em cloração podem reagir com o acetaminofeno residual, gerando subprodutos ainda mais tóxicos, como a 1,4-benzoquinona (ZHANG et al., 2008). A bioacumulação também foi observada em organismos aquáticos, sugerindo riscos a longo prazo para a cadeia alimentar (KHASAWNEH et al., 2021).

Diante da insuficiência dos métodos convencionais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente investigados como alternativas eficazes para a degradação e mineralização de poluentes farmacêuticos. Dentre as técnicas disponíveis, a fotocatalise heterogênea apresenta-se como uma tecnologia promissora, sustentável e de baixo custo (MOCTEZUMA et al., 2012; BORRÀS-FERRÍS et al., 2019). Este processo baseia-se na ativação de um semicondutor por irradiação luminosa para gerar espécies altamente reativas, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de oxidar compostos orgânicos não biodegradáveis em subprodutos menos nocivos, como água e dióxido de carbono (KHASAWNEH et al., 2021; FERNANDES et al., 2021).

Embora o dióxido de titânio (TiO_2) seja o fotocatalisador mais utilizado, o uso de óxidos de ferro, como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tem ganhado destaque. Nanopartículas de óxido de ferro combinam baixo custo, abundância, atoxicidade e propriedades magnéticas que facilitam a recuperação do catalisador após o tratamento (FERNANDES et al., 2021). Além disso, a capacidade de absorver luz na região do visível torna a hematita um material atrativo para aplicações solares, superando as limitações de banda larga de outros semicondutores que operam majoritariamente no ultravioleta (KHASAWNEH et al., 2021; NASR et al., 2019).

3.2. FOTOCATÁLISE

A fotocatalise representa um campo de estudo promissor na engenharia de materiais e química, que explora a capacidade de certos materiais, conhecidos como fotocatalisadores, de acelerar reações químicas por meio da absorção de luz. Este processo envolve a interação de semicondutores com a

radiação luminosa para impulsionar transformações químicas, oferecendo uma via sustentável para diversas aplicações, incluindo a remediação ambiental e a síntese de produtos químicos de alto valor agregado (Demirci et al., 2018, p. 28; Xu et al., 2021, p. 2).

3.2.1. Processo fotocatalítico

O mecanismo fundamental da fotocatalise inicia-se com a absorção de fótons pelo material semicondutor, desde que a energia do fóton seja igual ou superior à energia do band gap do semicondutor (Alves, 2021, p. 2; Keerthana et al., 2021, p. 1). Quando um fóton com energia adequada incide sobre o semicondutor, ocorre a excitação de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Este processo resulta na formação de um par elétron-lacuna (h^+), onde o lacuna é uma vacância de elétron na banda de valência (Alves, 2021, p. 2; Chen et al., 2018, p. 11; Xue et al., 2019, p. 1231). A banda de valência e a banda de condução estão separadas por uma barreira de energia, denominada band gap, que é uma característica intrínseca do material semicondutor (Alves, 2021, p. 2).

Após a geração do par elétron-lacuna, a etapa subsequente e crucial para a eficiência fotocatalítica é a migração e separação dessas cargas fotogeradas para a superfície do catalisador (Alves, 2021, p. 3; Demirci et al., 2018, p. 33; Chen et al., 2018, p. 11). Essa separação é vital, pois a recombinação dos elétrons e lacunas antes que atinjam a superfície do material reduz drasticamente a eficiência do fotocatalisador (Alves, 2021, p. 2-3; Chen et al., 2018, p. 11; Xu et al., 2021, p. 2). Uma vez na superfície, os elétrons e lacunas atuam como agentes redutores e oxidantes, respectivamente, impulsionando reações redox com as espécies adsorvidas (Demirci et al., 2018, p. 33; Xue et al., 2019, p. 1231). Por exemplo, os elétrons na banda de condução podem reagir com o oxigênio adsorvido para formar radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$), enquanto os lacunas na banda de valência podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila para gerar radicais hidroxila ($\cdot OH$) (Keerthana et al., 2021, p. 5; Demirci et al., 2018, p. 34). Esses radicais são espécies altamente reativas que promovem a degradação de poluentes orgânicos ou a fixação de N_2 (Keerthana et al., 2021, p. 5).

3.2.2. Fotodegradação

O processo fundamental da fotocatalise heterogênea inicia-se com a absorção de fótons pelo material semicondutor com energia igual ou superior ao seu band gap. Este evento promove a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (e-cb), gerando lacunas eletrônicas na banda de valência (h+vb) (KHASAWNEH et al., 2021; MOCTEZUMA et al., 2012). A eficiência global do processo depende da capacidade desses portadores de carga foto gerados de migrarem para a superfície da nanopartícula sem sofrerem recombinação, onde atuarão como iniciadores de reações de oxidorredução com as espécies adsorvidas (ZHANG et al., 2008; FERNANDES et al., 2021).

Na interface sólido-líquido, os portadores de carga desempenham papéis distintos na geração de Espécies Reativas de Oxigênio (EROs). As lacunas na banda de valência (h+) possuem alto potencial oxidativo e podem reagir com moléculas de água adsorvidas ou grupos hidroxila superficiais para formar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), considerados os principais agentes na degradação de poluentes orgânicos devido à sua alta reatividade e não seletividade (YANG; YU; RAY, 2008; NASR et al., 2019). Paralelamente, os elétrons na banda de condução (e-) podem reduzir o oxigênio molecular dissolvido no meio, formando o radical ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), que participa de reações subsequentes para gerar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radicais hidroxila adicionais (MOCTEZUMA et al., 2012; KHASAWNEH et al., 2021).

No contexto específico da degradação do acetaminofeno, o mecanismo predominante envolve o ataque eletrofílico dos radicais hidroxila ao anel aromático da molécula. Estudos de identificação de intermediários indicam que a hidroxilação ocorre preferencialmente nas posições orto, meta e para em relação ao grupo hidroxila original do fármaco, levando à formação de subprodutos hidroxilados como a hidroquinona, 1,4-benzoquinona e catecol (YANG; YU; RAY, 2009; NASR et al., 2019). Além do ataque por radicais, o acetaminofeno também pode sofrer oxidação direta pelas lacunas de valência (h+) adsorvidas na superfície do catalisador, resultando na formação de radicais cátions que sofrem hidrólise subsequente (ZHANG et al., 2008; YANG; YU; RAY, 2009).

Rotas alternativas de degradação também têm sido propostas, incluindo mecanismos de desacilamento que resultam na clivagem da ligação amida e na formação de p-aminofenol, o qual é rapidamente oxidado a p-nitrofenol e outros derivados nitrogenados (MOCTEZUMA et al., 2012). A oxidação contínua desses intermediários aromáticos leva à ruptura do anel benzênico e à formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, como os ácidos fórmico, acético, oxálico e maleico (ZHANG et al., 2008; FERNANDES et al., 2021). O objetivo final do processo fotocatalítico é a mineralização completa desses compostos em dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos, como amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-), garantindo a eliminação da toxicidade do efluente tratado (YANG; YU; RAY, 2008; NASR et al., 2019).

3.3. FOTOCATALISADORES

A fotocatalise é um processo promissor que utiliza a energia luminosa para impulsionar reações químicas, sendo amplamente aplicada na remediação ambiental, produção de hidrogênio e, mais recentemente, na fixação de nitrogênio para a síntese de amônia. O cerne dessa tecnologia reside nos materiais semicondutores, que atuam como fotocatalisadores, absorvendo fótons e gerando pares elétron-lacuna capazes de iniciar as reações desejadas. Este capítulo focará nos materiais semicondutores utilizados na fotocatalise, com ênfase nas propriedades dos óxidos e, em particular, dos óxidos de ferro, além das estratégias para otimizar seu desempenho.

3.3.1. Óxidos de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é, sem dúvida, um dos fotocatalisadores mais extensivamente estudados e aplicados devido à sua notável estabilidade química, baixa toxicidade e custo relativamente baixo (Luo et al., 2015).

No entanto, apesar de suas vantagens, o TiO_2 apresenta uma limitação intrínseca significativa: sua absorção de luz é predominantemente restrita à região ultravioleta (UV) do espectro solar. O bandgap do TiO_2 (especialmente na fase anatase, que é a mais fotocataliticamente ativa) é de aproximadamente 3,2 eV (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 93), o que significa que ele só pode absorver fótons com energia correspondente a essa faixa, ou seja, luz UV. Como a luz UV representa apenas cerca de 5% da energia solar total que atinge a superfície da

Terra, a eficiência fotocatalítica do TiO_2 puro sob luz solar é consideravelmente limitada. Essa restrição justifica a intensa busca por modificações em sua estrutura ou pelo desenvolvimento de outros materiais que possam absorver luz na região visível do espectro, que compreende cerca de 45% da energia solar.

3.3.2. Óxidos de Ferro

Entre os materiais alternativos e complementares ao TiO_2 , os óxidos de ferro, em particular a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), emergem como fotocatalisadores promissores. A hematita é um material semicondutor que tem ganhado popularidade devido a uma série de características vantajosas. Primeiramente, é extremamente abundante na natureza, o que se traduz em baixo custo de produção. Além disso, é um material não tóxico e possui alta estabilidade química, o que é crucial para aplicações de longo prazo (Alves, 2021, p. 5; Demirci et al., 2018, p. 28).

Uma das propriedades mais atraentes da hematita é o seu bandgap estreito, de aproximadamente 2,2 eV (Demirci et al., 2018, p. 28; Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 93; Gurunathan, 1995, p. 287). Isso permite que a hematita absorva uma porção significativa da luz visível, tornando-a um candidato ideal para aplicações fotocatalíticas sob irradiação solar (Keerthana et al., 2021, p. 1; Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 91). A capacidade de absorver luz visível é um diferencial importante em comparação com o TiO_2 , que absorve principalmente na região UV.

Apesar de suas vantagens, a hematita pura apresenta limitações intrínsecas que impedem uma alta eficiência fotocatalítica, pois o óxido de ferro puro possui um tempo de vida curto para o par elétron-lacuna excitado, um curto comprimento de difusão e uma alta taxa de recombinação desses pares fotogerados (Alves, 2021, p. 5; Demirci et al., 2018, p. 28). Isso significa que, embora a hematita absorva bem a luz visível e gere muitos pares elétron-lacuna, esses pares tendem a se recombinar rapidamente antes que possam participar efetivamente das reações fotocatalíticas na superfície do material. Como resultado, a eficiência do Fe_2O_3 em sua forma pura é frequentemente baixa (Keerthana et al., 2021, p. 5).

Estudos também indicam que o Fe_2O_3 puro, ou seu produto reduzido Fe_3O_4 , não apresentava atividade fotocatalítica para a clivagem de N_2 em sua forma pura (Chen et al., 2018, p. 14). No entanto, trabalhos mais recentes provaram que o óxido férrico é capaz de fotofixar nitrogênio em amônia (Chen et al., 2018, p. 14). A capacidade do óxido de ferro de gerar espécies reativas de oxigênio e radicais Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua superfície quando irradiado também é um aspecto importante de seu mecanismo fotocatalítico (Alves, 2021, p. 7-8).

3.3.3. Propriedades e eficiência dos fotocatalisadores

A busca por um fotocatalisador ideal envolve a otimização de diversas propriedades intrínsecas e a manipulação de fatores externos que influenciam sua performance. Em geral, deve possuir boa fotoatividade, ser biologicamente e quimicamente inerte, ter a capacidade de absorver eficientemente tanto luz visível quanto ultravioleta (UV), não ser fotocorrosivo, e ser de baixo custo e não tóxico (Alves, 2021, p. 2).

A eficiência fotocatalítica é intrinsecamente ligada à estrutura de banda do semicondutor, especialmente ao seu band gap e aos níveis de energia das bandas de condução e valência (Shi et al., 2019, p. 1; Gurunathan, 1995, p. 287). Um band gap menor é desejável para permitir a máxima utilização do espectro solar, incluindo a luz visível, que constitui a maior parte da energia solar (Shi et al., 2019, p. 1; Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 93). Materiais como o Fe_2O_3 , por exemplo, possuem um band gap mais estreito (aproximadamente 2,2 eV) em comparação com o TiO_2 (aproximadamente 3,2 eV), o que permite a absorção de luz na região visível e, conseqüentemente, uma maior capacidade de aproveitamento da energia solar (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 93). Além disso, o potencial redox do fotocatalisador, determinado pelo alinhamento de suas bandas, deve ser apropriado para as reações de redução e oxidação desejadas (Shi et al., 2019, p. 1; Chen et al., 2018, p. 11).

Fatores externos e modificações estruturais também desempenham um importante papel na otimização da eficiência fotocatalítica, influenciada pela estrutura da superfície dos fotocatalisadores, incluindo a área de superfície, porosidade, defeitos e temperatura de calcinação (Alves, 2021, p. 3). Por

exemplo, uma grande área de superfície específica (SSA) é fundamental, pois proporciona mais sítios ativos para as reações (Da Silva et al., 2019, p. 1).

Algumas estratégias de engenharia de materiais são frequentemente empregadas para melhorar o desempenho fotocatalítico, como a modificação das interfaces por meio de dopagem com outros materiais, a formação de compósitos e a criação de heteroestruturas (Alves, 2021, p. 3; Lin et al., 2015, p. 14853). A dopagem com heteroátomos, como Fe, Mg, Ce e V, pode introduzir defeitos no material, modificar as propriedades de adsorção e deslocar o espectro de absorção para a região visível (Xu et al., 2021, p. 11). Já a introdução de vacâncias de oxigênio (VOs), por exemplo, pode estreitar o band gap e aumentar a condutividade elétrica, o que é benéfico para a separação de cargas e, conseqüentemente, para a atividade fotocatalítica (Lin et al., 2015, p. 14859; Xu et al., 2021, p. 11; Shi et al., 2019, p. 2). Ou a tensão superficial (strain) em nanocristais que também pode ser explorada para otimizar a transferência de elétrons e a cinética de ativação de moléculas, como o N_2 (Shi et al., 2019, p. 3). E até a formação de heteroestruturas, como $TiO_2@α-Fe_2O_3$, pode promover a migração e separação de portadores de carga, especialmente quando há um bom alinhamento dos níveis de energia entre os semicondutores (Lin et al., 2015, p. 14861, 14862). No entanto, a recombinação de pares elétron-lacuna e o número limitado de sítios ativos continuam sendo os principais obstáculos para a eficiência fotocatalítica (Xu et al., 2021, p. 2; Xue et al., 2019, p. 1230).

3.4. ENGENHARIA DE INTERFACE EM NANOPARTÍCULAS

A engenharia de interface refere-se à manipulação controlada das regiões de contato entre diferentes fases ou componentes em um material, como a superfície de nanopartículas ou os contornos de grão em materiais policristalinos. Essa manipulação visa otimizar as propriedades e o desempenho do material para uma aplicação específica (Shi et al., 2019). No campo da fotocatalise, a engenharia de interface é de importância crítica para superar as limitações intrínsecas dos fotocatalisadores, como o transporte deficiente de elétrons, a rápida recombinação de pares elétron-lacuna e a cinética de reação lenta (Chen et al., 2018, p. 9).

A otimização do desempenho fotocatalítico através da manipulação da interface pode ser alcançada por diversas estratégias, incluindo a criação de vacâncias, a dopagem com metais e a aplicação de deformações (Shi et al., 2019, p. 1). Essas abordagens permitem modificar as propriedades eletrônicas, estruturais e superficiais dos materiais, influenciando diretamente a absorção de luz, a separação e migração de cargas, e a disponibilidade de sítios ativos para as reações (Shi et al., 2019, p. 1).

3.4.1. Estabilidade e atividade de nanopartículas

A nanostabilidade, ou a capacidade de um nanomaterial manter suas propriedades em condições operacionais, é fundamental para a longevidade e o desempenho de um fotocatalisador. Em nanopartículas, as altas energias interfaciais constituem a força motriz para o crescimento de grão (coarsening), um fenômeno que pode levar à diminuição da área de superfície específica e, conseqüentemente, à perda de atividade catalítica (Da Silva et al., 2019, p. 1; Alves, 2021, p. 11).

A segregação de íons dopantes nas interfaces (superfícies e contornos de grão) pode reduzir a energia interfacial, inibindo o movimento de superfícies e contornos necessários para o crescimento de grão (Alves, 2021, p. 12; Da Silva et al., 2019, p. 7). Por exemplo, a dopagem de TiO₂ com íons Ba²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ ou Sr²⁺ demonstrou uma redução na energia superficial e um aumento na estabilidade térmica das nanopartículas contra o crescimento de grão, resultando em tamanhos de cristalito menores e maior área de superfície específica (Da Silva et al., 2023, p. 1536, 1546). Especificamente, o BaO-dopado TiO₂ mostrou uma redução nos tamanhos de cristalito de ~20 para ~5 nm e um aumento na área de superfície específica de ~60 para ~133 m²/g (Da Silva et al., 2019, p. 9). A diminuição da energia de contorno de grão, como observado de 0,2 J/m² para 0,07 J/m² em TiO₂ dopado com 5 mol% de BaO, suporta o aumento pronunciado da área de contorno de grão, indicando uma maior estabilidade (Da Silva et al., 2019, p. 9).

A interface também desempenha um papel crucial na separação e migração de portadores de carga (elétrons e lacunas) gerados pela luz, bem como na disponibilidade de sítios ativos para as reações. A recombinação rápida

de elétrons e lacunas é uma das principais limitações dos fotocatalisadores, reduzindo a eficiência quântica (Chen et al., 2018, p. 11).

A engenharia de defeitos, por exemplo, pode modificar as bordas de banda e as energias de band gap em fotocatalisadores semicondutores, aprimorando a transferência de elétrons fotoexcitados e promovendo a adsorção e ativação de N_2 nas superfícies do semicondutor (Shi et al., 2019, p. 1). A morfologia de fotocatalisadores nanoestruturados, como materiais 1D e 2D, pode influenciar a separação de carga, beneficiando-se de distâncias de migração de carga muito curtas até a superfície do fotocatalisador e da abundância de defeitos superficiais (Shi et al., 2019, p. 1).

A modificação da superfície do catalisador, incluindo a introdução de defeitos ou vacâncias, o aumento da área de superfície específica e a construção de interfaces de materiais híbridos ou heterojunções, são estratégias que aumentam a atividade fotocatalítica (Xue et al., 2019, p. 1233). Superfícies rugosas com ricos defeitos e heteroátomos dopados possuem maior área de superfície catalítica ativa e mais sítios de baixa coordenação (como vacâncias, cantos, arestas e degraus), o que aumenta significativamente a atividade catalítica intrínseca (Xue et al., 2019, p. 1245). Além disso, os efeitos eletrônicos e geométricos induzidos pela modificação química podem ajustar as forças de ligação dos intermediários de reação na superfície do catalisador, resultando em melhores propriedades catalíticas (Xue et al., 2019, p. 1245).

3.4.2. Estratégias de Modificação

Em sistemas cristalinos, a segregação interfacial é impulsionada por forças como a diferença de energia superficial entre o óxido dopante e o hospedeiro, a energia de deformação elástica do soluto devido à diferença de tamanho entre os íons dopantes e hospedeiros, as interações soluto-solvente e a compensação de potencial eletrostático/carga (Da Silva et al., 2023, p. 1536; Fortes et al., 2021, p. 24861).

Tal dopantes pode diminuir a barreira de potencial e aumentar a condutividade elétrica, como, por exemplo, em ZnO dopado com Cl^- , a segregação de Cl^- nos contornos de grão (GBs) compensa a camada de carga espacial, diminuindo a altura da barreira de potencial elétrico e aumentando a

condutividade elétrica geral do sistema (Fortes et al., 2021, p. 24860). A barreira de potencial elétrico associada à camada de depleção nos GBs foi reduzida em 595 meV, e a energia de ativação para condução foi reduzida em 685 meV com o aumento da quantidade de Cl⁻, levando a um aumento de quatro ordens de magnitude na condutividade elétrica (Fortes et al., 2021, p. 24865, 24867). Isso sugere que a segregação de Cl⁻ nos GBs, e não um aumento nos portadores de carga no volume, foi a causa do aumento da condutividade (Fortes et al., 2021, p. 24867).

O modelo termodinâmico da segregação em interfaces mostra que o excesso de soluto nas interfaces está relacionado com a diminuição da energia interfacial e, conseqüentemente, com a diminuição do tamanho de grão (Alves, 2021, p. 12). A energia de superfície de um sistema diminui com o aumento da segregação de dopantes na superfície, o que, por sua vez, leva a tamanhos de partícula menores, uma vez que a energia de superfície é a principal força motriz para o crescimento de grão (Alves, 2021, p. 12-13).

A construção de heterojunções é uma das estratégias mais eficazes para promover a separação e migração eficiente de cargas em fotocatalisadores. Uma heterojunção é formada pela união de dois materiais semicondutores com diferentes níveis de energia de banda, criando um campo elétrico interno na interface que facilita a separação de elétrons e lacunas (Lin et al., 2015, p. 14861; Chen et al., 2018, p. 17).

A incorporação de Fe₂O₃ em TiO₂ para formar nanocompósitos de heterojunção, como Fe₂O₃- TiO₂ e Pd- Fe₂O₃- TiO₂, demonstrou um papel profundo no processo de fotorredução de N₂ para NH₃, devido à absorção estendida de luz visível pelo Fe₂O₃ (Chen et al., 2018, p. 14; Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 94). A superioridade do Pd/ Fe₂O₃- TiO₂ é atribuível à melhor separação de carga devido à formação de uma barreira Schottky metal/semicondutor, à capacidade do Pd de armazenar átomos de H e à maior área de superfície do fotocatalisador para adsorver mais moléculas de nitrogênio (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 94). A fotodeposição de Pd em nanocompósitos de Fe₂O₃- TiO₂ também aprimora a absorção de luz em comprimentos de onda mais longos (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 93).

Outros exemplos de heterojunções incluem sistemas Z-scheme, onde a transferência de elétrons fotoexcitados entre as bandas de condução e valência de diferentes semicondutores impede a recombinação e direciona os elétrons para a redução de N_2 (Chen et al., 2018, p. 18-19). A hibridização com substratos condutores, como o grafeno, também pode gerar sítios ativos adicionais e melhorar a transferência de carga (Xu et al., 2021, p. 10). O grafeno, por exemplo, pode atuar como um reservatório de elétrons, diminuindo a taxa de recombinação elétron-lacuna em heterointerfaces (Chen et al., 2018, p. 19).

A modulação da estrutura, especialmente em materiais 2D e estruturas porosas, é enfatizada na engenharia de interface para aprimorar a ativação e conversão de N_2 (Shi et al., 2019, p. 1). Estruturas superficiais amorfas representam uma estratégia promissora para aumentar as taxas de reação redox superficiais, mantendo altas eficiências de separação de carga (Shi et al., 2019, p. 3). A umectabilidade da superfície do fotocatalisador, que determina a estrutura da interface trifásica (ar-água-fotocatalisador), deve ser cuidadosamente otimizada para a síntese de NH_3 (Shi et al., 2019, p. 4). Estruturas mesoporosas, frequentemente geradas durante a engenharia de defeitos, podem alterar significativamente a rugosidade da superfície dos materiais catalíticos, influenciando a difusão de moléculas de reagentes e, conseqüentemente, as taxas de reação e seletividades do produto (Shi et al., 2019, p. 4).

3.5. DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS

A dopagem de nanopartículas emerge como uma ferramenta fundamental na engenharia de interface, permitindo a modulação precisa das propriedades físico-químicas de materiais semicondutores para aplicações avançadas, como a fotocatalise. Essencialmente, a dopagem envolve a introdução intencional de impurezas (dopantes) na estrutura cristalina de um material, alterando sua composição e, conseqüentemente, suas características eletrônicas, estruturais e superficiais (Shi et al., 2019, p. 2).

Essa estratégia é amplamente reconhecida por sua capacidade de otimizar a atividade eletrocatalítica, uma vez que a incorporação de heteroátomos, sejam eles metálicos ou não metálicos, pode modificar

significativamente as estruturas eletrônicas locais, acelerar a mobilidade dos portadores de carga e criar sítios ativos adicionais (Xu et al., 2021, p. 8). Os dopantes, introduzidos em nível atômico, podem ter implicações espaciais que se estendem por escalas muito maiores, influenciando o comportamento macroscópico do material (Shi et al., 2019, p. 2).

Por exemplo, a dopagem metálica é um caminho eficaz para projetar materiais compostos, aprimorar a condutividade e otimizar a adsorção de intermediários de reação (Xu et al., 2021, p. 8). Por outro lado, a introdução de dopantes com carga negativa pode ajustar o comportamento receptor-doador de elétrons dos materiais, melhorando a transferência de carga e otimizando a energia de adsorção dos intermediários reacionais, o que favorece a atividade catalítica e a cinética da reação (Xu et al., 2021, p. 9). Em última análise, o papel dos dopantes é alterar as ligações químicas superficiais do material, tornando os átomos de oxigênio próximos aos dopantes, ou os próprios dopantes, centros ativos para a reação (Xu et al., 2021, p. 13).

Diversas estratégias, incluindo a dopagem com heteroátomos, a engenharia de defeitos, a adaptação de facetas cristalinas e a modificação por plasmons de superfície, são empregadas para aprimorar a eficiência fotocatalítica dos catalisadores (Xue et al., 2019, p. 1232).

3.5.1. Mecanismos e efeitos

A dopagem intencional de nanopartículas desencadeia uma série de mecanismos e efeitos que são cruciais para aprimorar o desempenho fotocatalítico, especialmente em processos como a síntese de amônia. Estes incluem a introdução de defeitos pontuais, a modificação do bandgap, o aumento da condutividade elétrica e a redução da resistividade.

Um dos mecanismos mais significativos da dopagem é a criação de defeitos pontuais na estrutura cristalina do semicondutor. As vacâncias de oxigênio (VOs), por exemplo, são defeitos comuns que podem surgir com a dopagem e desempenham um papel vital na fotocatalise. A presença de vacâncias de oxigênio em materiais como o TiO_2 é amplamente confirmada por técnicas como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), que revela a existência de centros Ti^{3+} paramagnéticos associados a

essas vacâncias (Lin et al., 2015, p. 14856). Acredita-se que a introdução dessas vacâncias de oxigênio no cristal de TiO_2 pode aumentar significativamente sua condutividade elétrica (Lin et al., 2015, p. 14856).

Essas vacâncias de oxigênio atuam como armadilhas de cargas, suprimindo a recombinação de elétrons e lacunas fotogerados (Demirci et al., 2018, p. 32). Ao capturar elétrons da banda de condução e transferi-los para orbitais antibonding do N_2 adsorvido, as vacâncias de oxigênio facilitam a separação eficiente dos portadores de carga (Chen et al., 2018, p. 22). Além disso, a dopagem com certos elementos, como o ferro, pode facilitar a formação de vacâncias de oxigênio, o que é benéfico para a adsorção de moléculas de H_2O e a produção de grupos $-\text{OH}$ superficiais, que participam ativamente do processo fotocatalítico de redução de N_2 (Xue et al., 2019, p. 1233). A engenharia de superfície, com a criação de defeitos e heteroátomos dopados, resulta em uma área de superfície catalítica ativa maior e mais sítios de baixa coordenação, como vacâncias, cantos, arestas e degraus, que aprimoram a atividade catalítica intrínseca (Xue et al., 2019, p. 1245).

A dopagem também é uma estratégia eficaz para modificar o bandgap (lacuna de energia) dos semicondutores, o que impacta diretamente sua capacidade de absorver luz. A existência de vacâncias de oxigênio e hidroxilas de ponte pode resultar na inserção de níveis de energia intermediários na banda proibida, levando ao estreitamento do bandgap (Lin et al., 2015, p. 14859). Por exemplo, a dopagem com iodo em Fe_2O_3 demonstrou diminuir o valor do bandgap de 2,104 eV para 1,93 eV, o que significa um deslocamento da absorção de luz para a região visível do espectro (Demirci et al., 2018, p. 31). Essa redução do bandgap é altamente desejável para processos de degradação fotocatalítica, pois permite que o material utilize uma porção maior do espectro solar (Demirci et al., 2018, p. 31). A dopagem com íons metálicos também contribui para o deslocamento do espectro de absorção para a região visível (Xu et al., 2021, p. 11).

Um dos efeitos mais notáveis da dopagem é a melhoria das propriedades elétricas do material. A dopagem com Cl^- , por exemplo, demonstrou um aumento pronunciado na condutividade elétrica do ZnO , atingindo cinco ordens de

magnitude superior à do ZnO não dopado (Fortes et al., 2021, p. 24861). Esse aumento na condutividade elétrica em semicondutores dopados é tipicamente associado a um aumento no número de portadores de carga (Fortes et al., 2021, p. 24864).

Em óxidos de ferro, a dopagem com zinco (Zn) resultou em um aumento da condutividade da amostra e da constante dielétrica, com a condução sendo atribuída à transferência de elétrons entre Fe^{2+} e Fe^{3+} (Alves, 2021, p. 9). De forma similar, a dopagem com fluoreto em óxido de ferro demonstrou uma melhoria na performance eletroquímica e um aumento na densidade de energia do sistema, sugerindo um aumento na condutividade eletrônica da fase hematita e uma estrutura mais estável sob corrente elevada (Alves, 2021, p. 10).

As medições de resistividade elétrica e condutividade elétrica confirmam que tanto o fluoreto quanto o cloreto, quando depositados na área de contorno de grão do óxido de ferro, reduzem a resistividade das amostras com o aumento da dopagem, com a dopagem por fluoreto apresentando resultados superiores (Alves, 2021, p. 37). A diminuição da resistividade elétrica com o aumento da quantidade de dopante na amostra é um resultado marcante (Alves, 2021, p. 34). Em TiO_2 , nanopartículas auto-dopadas com vacâncias de oxigênio apresentaram uma condutividade de $6,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, significativamente maior do que as nanopartículas não dopadas ($1,7 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$), o que é benéfico para o desempenho fotocatalítico (Lin et al., 2015, p. 14857).

3.5.2. Técnicas de Dopagem

A incorporação controlada de dopantes pode ser alcançada por meio de diversas metodologias de síntese, sendo as mais comuns o método do precursor polimérico, sol-gel, coprecipitação, síntese em estado sólido, síntese eletroquímica, impregnação e fotodeposição (Xu et al., 2021, p. 13). Para que haja um bom desempenho fotocatalítico, deve controlar precisamente a concentração, localização e distribuição do dopante.

O método do precursor polimérico é frequentemente utilizado para a síntese de nanopartículas dopadas. Por exemplo, pós à base de TiO_2 contendo BaO, MgO, CaO ou SrO foram sintetizados por este método, permitindo a incorporação controlada dos dopantes (Da Silva et al., 2019, p. 2; Da Silva et al.,

2023, p. 1537). Similarmente, nanopartículas de Fe_2O_3 ocas e mesoporosas dopadas com iodo (I) foram fabricadas pela primeira vez através do método sol-gel (Demirci et al., 2018, p. 27).

No método de impregnação, o material semiconductor é imerso em uma solução contendo o precursor do dopante. Um exemplo clássico é a síntese de TiO_2 dopado com ferro, onde o TiO_2 anatase foi impregnado com sulfato de ferro(III) e aquecido para incorporar o dopante (Chen et al., 2018, p. 12). Este método "facilmente" inspirou inúmeros esforços de pesquisa globalmente (Chen et al., 2018, p. 12). Para a síntese de nanocompósitos como $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, um método de impregnação modificado pode ser empregado, onde nanopartículas de titânia são adicionadas a uma solução de nitrato de ferro (III), seguida de agitação, secagem e calcinação (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 92).

A fotodeposição é uma técnica que utiliza luz para reduzir íons metálicos em sua forma elementar sobre a superfície de um semiconductor. Para preparar um fotocatalisador carregado com paládio (Pd), por exemplo, uma solução de acetato de paládio (II) é preparada e o fotocatalisador binário ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) é disperso nela, sendo então iluminado por uma fonte de luz de xenônio (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 92). A fotodeposição de Pd em nanocompósitos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ resulta em uma absorção de luz aprimorada em comprimentos de onda mais longos, atribuída ao efeito de ressonância plasmônica de superfície do cocatalisador de Pd (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 93). Além disso, a fotodeposição de cocatalisadores de Pd aumenta significativamente o número de sítios ativos e, conseqüentemente, a área de superfície BET (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 94). A superioridade do Pd/ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ é interpretada pela melhor separação de carga devido à formação de uma barreira Schottky metal/semiconductor, pela capacidade do Pd de armazenar átomos de H e pela maior área de superfície do fotocatalisador para adsorver mais moléculas de nitrogênio (Lashgari; Zeinalkhani, 2017, p. 94).

O sucesso da dopagem reside no controle rigoroso da quantidade, posição e dispersão dos dopantes. Embora muitas estratégias experimentais sejam usadas, determinar se o dopante está disperso como um único átomo ou não pode ser um desafio (Shi et al., 2019, p. 2). Em materiais 2D ultrafinos, onde

a maioria dos átomos são superficiais, essa confirmação é mais fácil (Shi et al., 2019, p. 2).

Quanto à segregação interfacial, íons como o Ba^{2+} em TiO_2 demonstram segregação espontânea para as interfaces das nanopartículas, levando a uma redução na energia superficial (Da Silva et al., 2019, p. 1). A segregação de íons está intrinsecamente conectada à estabilidade termodinâmica das nanopartículas através do termo de energia superficial (Da Silva et al., 2019, p. 1), podendo ocorrer não apenas na superfície, mas também nos contornos de grão (GBs) dos nanocristais (Da Silva et al., 2019, p. 2).

No estudo, é mostrado que a segregação de dopantes, como o BaO em TiO_2 , reduz a energia superficial e a energia dos contornos de grão, o que permite tamanhos de cristalito menores e maior estabilidade (Da Silva et al., 2019, p. 9). A distribuição dos dopantes entre a superfície e os contornos de grão é um equilíbrio, governado por um parâmetro semelhante a uma constante de equilíbrio químico (Da Silva et al., 2019, p. 7). Essa distribuição predefinida dos dopantes, determinada pelas entalpias de segregação, define a evolução da microestrutura, pois as áreas das interfaces (superfícies e GBs) estão efetivamente conectadas a essas entalpias (Da Silva et al., 2019, p. 9). Ou seja, controlar essas condições de segregação é, portanto, vital para o design de nanocatalisadores ultraestáveis (Da Silva et al., 2019, p. 1).

3.5.3. Otimização da Atividade

A otimização da atividade fotocatalítica para a síntese de amônia em nanopartículas de óxido de ferro é significativamente impulsionada pela dopagem com elementos específicos. Cada um desses dopantes contribui com mecanismos distintos que, em conjunto, aprimoram a eficiência do processo.

O rutênio é um metal nobre amplamente reconhecido como um cocatalisador eficaz na fotocatalise, especialmente para a fixação de N_2 (Shi et al., 2019, p. 2). Sua função principal é atuar como um "reservatório de elétrons", facilitando a transferência de cargas e a quebra da tripla ligação $N\equiv N$, que é energeticamente desafiadora.

Estudos demonstram que a incorporação de Ru em semicondutores, como o GaN dopado com Ge, melhora a atividade de fotofixação de N_2 (Chen et al., 2018, p. 19). Após a introdução do Ru, os elétrons fotoexcitados são facilmente transferidos do semicondutor para o Ru, devido à formação de uma junção Schottky metal/semicondutor interfacial eficaz. Essa junção, com uma barreira de potencial de 0,94 eV, permite que o Ru atue como um "reservatório de elétrons", facilitando a clivagem das ligações triplas $N\equiv N$ (Chen et al., 2018, p. 19). A presença de sub-nanoclusters de Ru pode levar a uma fotoatividade significativamente maior na síntese de NH_3 sob irradiação de luz visível (Chen et al., 2018, p. 19).

Além disso, a incorporação de Ru como cocatalisador em semicondutores tem demonstrado uma influência positiva evidente na atividade de fixação de N_2 (Chen et al., 2018, p. 22). A eficiência da produção de hidrogênio em fotocatalisadores, por exemplo, é aprimorada com a carga de íons Rh (III) e Cu (II), e a carga simultânea de RuO_2 com esses íons aumenta ainda mais a eficiência (Gurunathan, 1995, p. 287). O RuO_2 atua como um "sequestrador de lacunas" (hole scavenger), aumentando a disponibilidade de elétrons para a produção de hidrogênio ao prevenir a recombinação elétron-lacuna (Gurunathan, 1995, p. 289). A atividade de fixação de nitrogênio fotocatalítica de catalisadores de TiO_2 carregados com metal pode ser classificada na ordem: $Ru > Fe > Os$ (Xue et al., 2019, p. 1233).

Em termos de desempenho, a dopagem com Ru em g- C_3N_4 , por exemplo, resulta no menor potencial limitante (0,33 eV) devido à sua capacidade de quimissorção de N_2 e estabilização do intermediário $*NNH$ (Shi et al., 2019, p. 2).

O cloro (Cl) é um dopante não metálico que, quando incorporado em nanopartículas de óxido de ferro, exerce um papel crucial na engenharia de interface, particularmente na modulação dos contornos de grão. A segregação interfacial de Cl^- em materiais como o ZnO dopado tem sido explorada como uma estratégia para compensar a camada de carga espacial, diminuindo a altura da barreira de potencial elétrico nos contornos de grão e aumentando a condutividade elétrica geral do sistema (Fortes et al., 2021, p. 24860).

O Cl^- , com seu raio iônico maior (0,181 nm) em comparação com o O^{2-} (0,140 nm), pode substituir o O^{2-} na rede cristalina, causando expansão da rede (Fortes et al., 2021, p. 24861). Quando o Cl^- é dopado, espera-se que ele se segregue tanto na superfície quanto nos contornos de grão, o que pode impactar a barreira de potencial elétrico e alterar a condutividade elétrica geral (Fortes et al., 2021, p. 24861). A segregação de Cl^- nos contornos de grão é um fator crucial para o aumento da condutividade elétrica total, em vez de um aumento nos portadores de carga no volume do material (Fortes et al., 2021, p. 24867). Em um estudo, a barreira de potencial elétrico associada à camada de depleção nos contornos de grão foi reduzida em 595 meV, e a energia de ativação para condução foi reduzida em 685 meV com o aumento da quantidade de Cl^- (Fortes et al., 2021, p. 24867).

Para os óxidos de ferro, o cloreto e o fluoreto são dopantes que, quando segregados nos contornos de grão das nano-óxidos de ferro, não apenas ajudam a evitar o crescimento do grão, mas também contribuem para diminuir a barreira de potencial nos contornos de grão (Alves, 2021, p. 15). Essa diminuição da barreira facilita a passagem de elétrons e lacunas entre os grãos, aumentando o livre percurso do par elétron-lacuna e, conseqüentemente, reduzindo a probabilidade de recombinação. Isso pode levar a um aumento na eficiência fotocatalítica do material devido à maior disponibilidade de agentes oxidantes e redutores (Alves, 2021, p. 36). As medições de resistividade e condutividade elétrica confirmam que a deposição de fluoreto e cloreto na área de contorno de grão do óxido de ferro reduz a resistividade das amostras com o aumento da dopagem (Alves, 2021, p. 37).

Em resumo, a dopagem com Ru e Cl em nanopartículas de óxido de ferro oferece uma abordagem sinérgica para otimizar a síntese fotocatalítica de amônia. O Ru atua como um catalisador de superfície e um "reservatório de elétrons", facilitando a ativação e quebra da ligação $\text{N}\equiv\text{N}$, enquanto o Cl, ao se segregar nos contornos de grão, reduz as barreiras de potencial, promovendo um transporte de carga mais eficiente e minimizando a recombinação elétron-lacuna. A combinação desses mecanismos pode resultar em um fotocatalisador mais robusto e eficiente para a fixação de nitrogênio.

3.6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANORPARTÍCULAS

Este capítulo detalha a materialização da pesquisa, abordando a preparação de nanopartículas dopadas e a verificação experimental de suas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas. A compreensão dos métodos de síntese e das técnicas de caracterização é fundamental para correlacionar as condições de preparo com o desempenho catalítico, especialmente na síntese fotocatalítica de amônia.

3.6.1. Síntese

A fabricação de nanopartículas com propriedades controladas é um passo crítico para otimizar seu desempenho em aplicações fotocatalíticas. Diversas técnicas de síntese são empregadas para produzir nanopartículas de óxido de ferro, cada uma influenciando a morfologia, a cristalinidade e a incorporação de dopantes, fatores essenciais para a atividade catalítica. Entre os métodos mais relevantes para o estudo de nanopartículas de Fe_2O_3 , destacam-se o método dos precursores poliméricos (Pechini) e o método hidrotérmico.

O método dos precursores poliméricos, notadamente o processo de Pechini, é uma abordagem versátil e eficaz para a síntese de materiais cerâmicos e nanopartículas. Este método foi utilizado para a síntese de pós no trabalho experimental de Alves (2021), com o objetivo de serem empregados como fotocatalisadores em processos de fotossíntese sintética (p. 13) (Alves, 2021). As vantagens do método de Pechini incluem o controle preciso da estequiometria, a mistura uniforme dos componentes em escala molecular, a ausência de combustão, o controle eficiente da temperatura e a produção de materiais homogêneos e nanométricos (p. 14) (Alves, 2021).

O método hidrotérmico é outra técnica amplamente utilizada para a síntese de nanopartículas, incluindo óxidos de ferro. Este método permite a preparação de nanopartículas em condições de alta pressão e temperatura em meio aquoso. Por exemplo, nanopartículas de Fe_2O_3 puras e dopadas com Cobalto (Co) foram preparadas por um método hidrotérmico simples (p. 1) (Keerthana et al., 2021). O processo envolve a suspensão de cloreto férrico e ureia, seguida pela adição de NH_4OH e tratamento em autoclave a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas (p. 2) (Keerthana et al., 2021). Este método é conhecido por produzir

partículas com distribuição de tamanho controlada e composição homogênea (p. 6) (Alves, 2021). A influência do método hidrotérmico na morfologia é evidente, como demonstrado pela formação de nanopartículas de Fe_2O_3 com morfologia não bem desenvolvida e aglomerados de partículas irregulares na amostra pura (p. 3) (Keerthana et al., 2021).

3.6.2. Caracterização

Após a síntese, a caracterização das nanopartículas é essencial para confirmar suas propriedades desejadas e entender como elas influenciam o desempenho fotocatalítico. Diversas técnicas analíticas são empregadas para investigar a fase cristalina, o tamanho do cristalito, a morfologia, a composição superficial, a área superficial e as propriedades ópticas e eletrônicas.

A Difração de Raios-X (DRX) é uma técnica fundamental para a análise de fase e determinação do tamanho do cristalito. Padrões de DRX são obtidos para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras e calcular o tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede (p. 24862) (Fortes et al., 2021). Para óxidos de ferro, a DRX confirma a formação de fases como a hematita e, em alguns casos, a maghemita (p. 25) (Alves, 2021). A técnica também é utilizada para estimar o tamanho do cristalito usando a fórmula de Scherrer, revelando em estudos, por exemplo, que o tamanho do cristalito de Fe_2O_3 puro e dopado com Co variou de 65 nm para 31 nm (p. 2) (Keerthana et al., 2021). A largura dos picos de DRX também indica a natureza nanoparticulada dos materiais (p. 93) (Lashgari; Zeinalkhani, 2017).

As Microscopias Eletrônicas, como a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), são cruciais para a análise morfológica e estrutural das nanopartículas. A MET é utilizada para analisar a morfologia dos pós, revelando, por exemplo, grãos com formas irregulares, bordas arredondadas e geometria das partículas. A MEV (ou FESEM) é empregada para observar a morfologia superficial das partículas. Imagens de MEV de Fe_2O_3 revelam partículas esféricas, arredondadas, ocas e mesoporosas que se agregam (p. 29) (Demirci et al., 2018). A MEV também confirma a natureza nanoparticulada e a uniformidade das partículas sintetizadas (p. 94) (Lashgari; Zeinalkhani, 2017).

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) é uma técnica poderosa para investigar a composição elementar e a química da superfície das nanopartículas. A XPS é utilizada para inspecionar a composição elementar e a química da superfície de partículas de Fe_2O_3 (p. 28) (Demirci et al., 2018). Esta técnica é particularmente útil para confirmar a presença de dopantes na superfície e entender seu estado de oxidação e interação com a matriz do material.

As Análises de Área Superficial, frequentemente realizadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), são vitais para determinar a área superficial específica das nanopartículas, um parâmetro crítico para a atividade catalítica. A área superficial específica é determinada por adsorção de gás nitrogênio (p. 24862) (Fortes et al., 2021). A SSA é um fator importante, pois uma maior área superficial geralmente implica mais sítios ativos para reações fotocatalíticas.

A Espectroscopia UV-Vis (Ultravioleta-Visível) é empregada para investigar as propriedades ópticas das nanopartículas, incluindo a absorção de luz e a determinação da banda proibida (band gap). Medições ópticas de partículas de Fe_2O_3 são realizadas usando espectroscopia de refletância difusa UV (UV-DRS) (p. 28) (Demirci et al., 2018). O óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um semicondutor tipo n com uma pequena banda proibida de 2,2 eV e uma capacidade de aproveitamento da luz solar significativamente maior que a do TiO_2 (p. 14853) (Lin et al., 2015). Os valores da banda proibida para fotocatalisadores de Fe_2O_3 variaram entre 2,2 e 1,9 eV (p. 27) (Demirci et al., 2018).

A Fotoluminescência (PL) é uma técnica utilizada para estudar as propriedades eletrônicas e a recombinação de cargas nas nanopartículas. A PL é uma ferramenta valiosa para entender a eficiência da separação de pares elétron-lacuna, um processo crucial para a atividade fotocatalítica. A importância da PL reside em sua capacidade de fornecer insights sobre a recombinação de portadores de carga, um fator que impacta diretamente a eficiência quântica do fotocatalisador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção detalha a metodologia empregada na síntese e caracterização das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) dopadas com cloreto (Cl) e rutênio (Ru), bem como as técnicas utilizadas para a avaliação de suas propriedades físico-químicas e elétricas.

4.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

A preparação das nanopartículas de óxido de ferro foi realizada utilizando o método dos precursores poliméricos, conhecido como método Pechini. Este método é amplamente reconhecido por suas vantagens na obtenção de materiais óxidos, permitindo um controle preciso da estequiometria, uma mistura homogênea dos componentes em escala molecular e a produção de pós nanométricos com alta pureza e cristalinidade.

Para a síntese, foram empregados os seguintes reagentes: etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, P.A., 99,0% - synth), ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, P.A., 99,5% - synth) e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - synth). A resina polimérica foi preparada na proporção de 1:3, e a relação em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi mantida em 60:40. Essa proporção específica visa facilitar a formação de uma espuma porosa durante a calcinação, otimizando o contato com o oxigênio e auxiliando na eliminação de carbono residual.

O processo de síntese iniciou-se com o aquecimento do etilenoglicol e do ácido cítrico a aproximadamente 120 °C, sob agitação magnética constante, por cerca de 50 minutos, até a obtenção de uma solução homogênea e transparente. Em seguida, a mistura foi submetida a um processo de polimerização por 3 horas, mantendo a temperatura de 120 °C e agitação contínua. Após essa etapa, o nitrato de ferro foi adicionado gradualmente à solução polimerizada, com a temperatura mantida em 120 °C, e a agitação prosseguiu por aproximadamente 20 minutos, garantindo a completa dissolução do precursor de ferro.

O rendimento da resina foi determinado por gravimetria, através da calcinação de uma alíquota da resina a 900 °C por 4 horas, em forno convencional, com taxas de aquecimento e arrefecimento controladas de 2 °C/minuto e 10 °C/minuto, respectivamente.

4.1.1. DOPAGEM DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de óxido de ferro foram dopadas com cloreto (Cl) e rutênio (Ru) para investigar a influência desses dopantes nas propriedades de interface e, conseqüentemente, na performance fotocatalítica. A dopagem de interfaces é uma estratégia conhecida para modular as propriedades de materiais nanoestruturados, como a estabilidade de grão e a condutividade elétrica (Alves, 2021).

Para a dopagem com cloreto, foi utilizado cloreto de amônio (NH_4Cl), escolhido pela facilidade de eliminação do cátion amônio durante o tratamento térmico. Para a dopagem com rutênio, um precursor de rutênio compatível com o método Pechini - o iodeto de rutênio (III) - seria selecionado e incorporado de maneira análoga. As porcentagens molares dos dopantes foram definidas em % molar para ambos os elementos.

Após a determinação do rendimento da resina, as proporções calculadas das soluções contendo os dopantes foram adicionadas à resina polimérica. A mistura foi então agitada magneticamente a 70 °C por 30 minutos, garantindo a incorporação homogênea dos precursores dos dopantes na matriz polimérica.

Todas as resinas, tanto as puras quanto as dopadas, foram submetidas a um processo de calcinação em um forno convencional. As condições de calcinação foram padronizadas para 300 °C, mantidas por 10 horas, com uma taxa de aquecimento controlada de 1 °C/minuto. Este tratamento térmico é crucial para a formação da fase cristalina do óxido de ferro e para a incorporação dos dopantes na estrutura das nanopartículas.

A Tabela 1 apresenta uma visão geral das diferentes amostras de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) que serão sintetizadas e caracterizadas neste estudo, detalhando os dopantes e os tratamentos específicos aplicados a cada uma.

Tabela 1 - Detalhamento das amostras produzidas para o estudo

Tipo de Amostra Base	Dopante(s)	Tratamento Adicional
Fe ₂ O ₃	Nenhum	Nenhum
Fe ₂ O ₃	Nenhum	Lixiviação
Fe ₂ O ₃	Ru	Nenhum
Fe ₂ O ₃	Ru	Lixiviação
Fe ₂ O ₃	Cl	Nenhum
Fe ₂ O ₃	Cl	Lixiviação
Fe ₂ O ₃	Cl e Ru	Nenhum
Fe ₂ O ₃	Cl e Ru	Lixiviação

4.2. CARACTERIZAÇÃO

4.2.1. Difração de Raios X

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras e a determinação de parâmetros estruturais foram realizadas por difração de raios X. Esta técnica não destrutiva permite analisar a estrutura atômica do material, baseando-se na difração de um feixe de raios X por planos cristalinos, conforme a Lei de Bragg.

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Panalytical – Empryean utilizando radiação de Cu- K α ($\lambda = 1,5406$ nm). As condições de operação incluíram uma tensão de 45 kV e 40 mA, passo angular de 0,02°, tempo de passo de 400 segundos e um ângulo de varredura variando de 15 a 70°. O tamanho médio do cristalito e os parâmetros de rede foram determinados por meio do refinamento de Rietveld, utilizando o software X’Pert HighScore Plus (Panalytical).

4.2.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A composição química elementar das amostras calcinadas, incluindo a quantificação dos dopantes (Cl e Ru), foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X. Esta técnica analítica é capaz de identificar e quantificar elementos químicos em uma ampla gama de amostras, baseando-se na

medição dos comprimentos de onda e intensidade dos raios X emitidos após excitação do material.

As análises foram realizadas em um equipamento Zetium da marca Malvern Panalytical, com as amostras preparadas na forma prensada.

4.2.3. Área de Superfície Específica

A área de superfície específica (ASE) das nanopartículas foi determinada pelo método de adsorção de N₂ (BET – Brunauer, Emmett e Teller). Esta propriedade é crucial para fotocatalisadores, pois uma maior área de superfície pode proporcionar mais sítios ativos para reações.

Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas a 250 °C por 12 horas em uma unidade VacPrep 061, Micromeritics para remover vapores atmosféricos e impurezas adsorvidas. As medidas foram então realizadas em um equipamento Gemini III 2375 Surface Area Analyzer, Micromeritics, utilizando N₂ como gás adsorvente à temperatura do nitrogênio líquido.

4.3. FOTOATIVIDADE

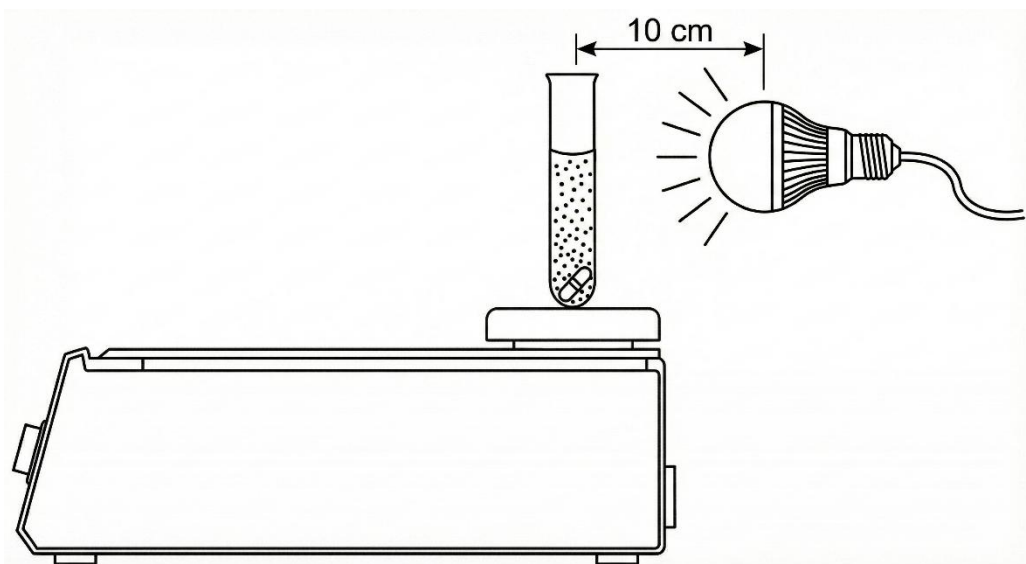
A eficiência dos materiais sintetizados na degradação de poluentes orgânicos foi investigada utilizando o acetaminofeno como molécula-alvo. Os ensaios foram conduzidos em um sistema de batelada, empregando uma solução aquosa do fármaco com concentração inicial de 5 mg/L. Para a montagem do reator, tubos de ensaio foram preenchidos com 5 mL desta solução contaminante juntamente com, aproximadamente, 2,5 mg do fotocatalisador em pó. O sistema foi mantido sob agitação magnética contínua durante todo o processo para assegurar a suspensão das nanopartículas e maximizar a área de contato entre a superfície do catalisador e o poluente dissolvido.

O protocolo experimental foi dividido em duas etapas distintas para isolar os fenômenos de adsorção e fotocatalise. Inicialmente, a suspensão foi mantida em condição de ausência de luz por 30 minutos, permitindo que o sistema atingisse o equilíbrio de adsorção-dessorção das moléculas de acetaminofeno na superfície do material. Após esse período de estabilização, deu-se início à fase de fotodegradação com a ativação da fonte de irradiação. Diferentemente de estudos que utilizam radiação ultravioleta, este trabalho empregou um

sistema de iluminação composto por um LED de luz visível com potência de 30 W.

O progresso da reação foi monitorado ao longo de 120 minutos, realizando-se a amostragem de alíquotas da suspensão em intervalos regulares de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Para cessar a reação e preparar a amostra para análise, foi feita diluição em água destilada em proporção padronizada, seguido por resfriamento em câmara escura. A quantificação da concentração residual de acetaminofeno foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplada a um detector UV. A conversão do poluente foi determinada comparando-se as áreas dos picos cromatográficos das amostras irradiadas com a área da solução de referência inicial.

Figura 1 - Desenho esquemático do aparato experimental



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização detalhada das nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) sintetizadas, tanto puras quanto dopadas com cloro (Cl) e rutênio (Ru), revelou interações complexas entre os dopantes e a matriz hospedeira. A seguir, discutem-se os efeitos dessas dopagens na composição química, estabilidade de fases, microestrutura e química de superfície.

5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA

5.1.1. Composição química

A análise química via Fluorescência de Raios X (FRX), apresentada na Tabela 2, indicou que a concentração final dos dopantes nas amostras sintetizadas foi inferior à nominal, especialmente para o cloro. Enquanto o objetivo de dopagem para o cloro era de 10% molar, a retenção observada foi de aproximadamente 1,43% na amostra dopada apenas com cloro e 1,09% na amostra co-dopada (1%Ru-10%Cl). Essa perda significativa de voláteis durante o processo de calcinação é um fenômeno esperado no método dos precursores poliméricos (Pechini), conforme observado por Alves (2021) em estudos similares com dopagem aniônica em hematita, onde a evaporação de espécies cloradas ocorre devido às temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 2 - Composição em estudo obtido da análise FRX das amostras produzidas

Amostra	Fe_2O_3 (mol%)	Cl (mol%)	Ru (mol%)
Fe_2O_3 (Pura)	99,95	0,05	-
1%Ru	99,59	0,05	0,37
10%Cl	98,57	1,43	-
1%Ru-10%Cl	98,48	1,09	0,43

No entanto, um fenômeno notável de estabilização química foi observado na amostra co-dopada com rutênio e cloro. Ao analisar os dados de lixiviação seletiva (Tabela 3), observa-se que a quantidade de cloro em excesso lixiviado na amostra co-dopada ($0,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) foi drasticamente inferior à da amostra dopada apenas com cloro ($1,44 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). Isso sugere uma interação sinérgica entre o Ru e o Cl na estrutura do óxido de ferro.

Tabela 3 - Análise na lixiviação seletiva do cloro com eletrodo de cloro

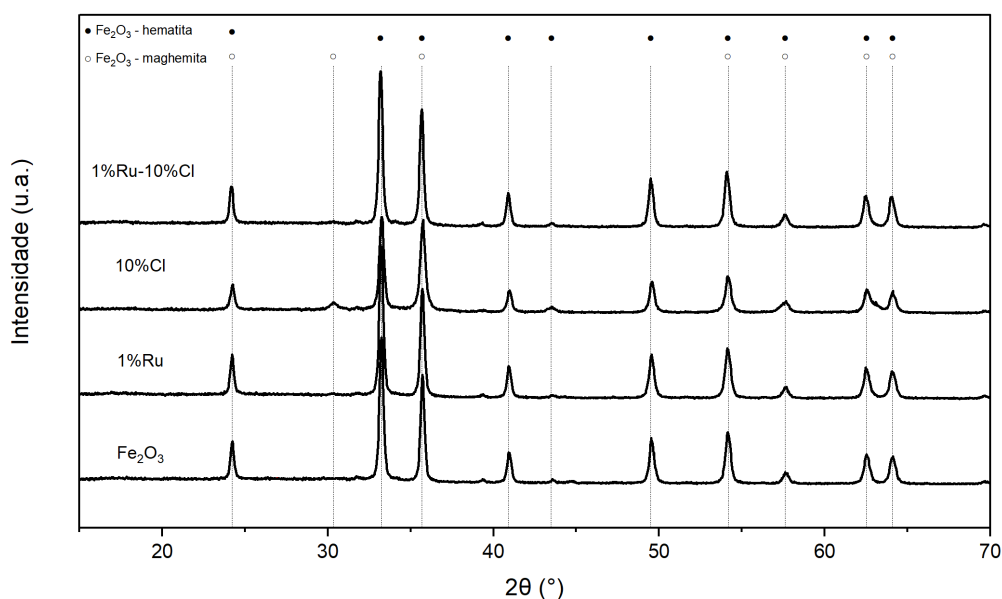
Amostra	Cl ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
Fe_2O_3 (Pura)	0,54
1%Ru	1,61
10%Cl	1,44
1%Ru-10%Cl	0,12

A presença do rutênio parece aumentar a estabilidade termodinâmica do cloro na rede ou nas interfaces, dificultando sua remoção por lixiviação seletiva. Deduz-se que o rutênio pode estar alterando a energia de segregação do cloro. Conforme discutido por Fortes et al. (2021) para sistemas de ZnO dopados com Cl, a segregação de ânions para contornos de grão é governada por diferenças de energia elástica e eletrostática. No presente caso, é provável que o par Ru-Cl forme complexos de defeitos mais estáveis, reduzindo a mobilidade do cloro para a superfície livre, onde estaria suscetível à lixiviação.

5.1.2. Estrutura cristalográfica

Os difratogramas de Raios X (Figura 2) confirmaram a cristalização majoritária da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para todas as amostras. Contudo, uma alteração de fase foi observada na amostra dopada exclusivamente com 10% de Cl, onde picos referentes à fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram identificados.

Figura 2 - Padrão de DRX das amostras



A aparição da maghemita na amostra dopada apenas com cloro pode ser atribuída à criação de vacâncias catiônicas necessárias para compensar a diferença de carga e o raio iônico do Cl⁻ em substituição ao O₂⁻, ou à ocupação de sítios intersticiais que distorcem a rede romboédrica da hematita, favorecendo a estrutura cúbica da maghemita. Alves (2021) relata que a introdução de ânions pode alterar a estabilidade de fases em óxidos de ferro nanoestruturados.

Entretanto, o resultado mais relevante é o retorno à fase hematita pura (100%) na amostra co-dopada (1%Ru-10%Cl). Isso corrobora a hipótese levantada na análise química: o rutênio pode estar atuando como um estabilizador estrutural. A incorporação do cátion Ru⁴⁺ (0,62 Å raio iônico, próximo ao Fe³⁺, 0,63 Å) provavelmente compensa as tensões de rede ou desequilíbrios de carga introduzidos pelo cloro, suprimindo a formação da fase maghemita e estabilizando a fase hematita, que é termodinamicamente mais estável e geralmente preferível para aplicações fotocatalíticas devido à sua maior estabilidade química (Lashgari & Zeinalkhani, 2017).

Em relação ao tamanho de cristalito (Tabela 4), observou-se uma redução no tamanho para a amostra dopada com Cl (32,6 nm) em comparação à pura (35,5 nm), seguida de um ligeiro aumento na co-dopada (36,8 nm). A redução de tamanho com a dopagem é consistente com a teoria termodinâmica de segregação interfacial, onde o soluto segregado reduz a energia de interface, diminuindo a força motriz para o crescimento de grão (Da Silva et al., 2019; Da Silva et al., 2023).

Tabela 4 - Tamanho de cristalito médio das amostras

Amostra	Parâmetros de rede a=b (Å°)	Parâmetro de rede c (Å°)	Tamanho do cristalito (nm)
Fe ₂ O ₃ (Pura)	5,0347	13,751	35,5
1%Ru	5,0348	13,754	34,4
10%Cl	5,0352	13,752	32,6
1%Ru-10%Cl	5,0345	13,752	36,8

5.2. ANÁLISE DA INTERFACE

A análise de área superficial específica (ASE) apresentou variações drásticas que impactam diretamente o potencial fotocatalítico (Tabela 5). A

amostra dopada exclusivamente com Cl apresentou um aumento expressivo na ASE (45,52 m²/g) em comparação à amostra pura (16,11 m²/g).

Este aumento de área superficial, associado a uma densidade medida significativamente menor (4,47 g/cm³), sugere que o cloro segregado nas interfaces inibiu fortemente a sinterização e o crescimento das partículas. A baixíssima Área de Contorno de Grão (ACG) calculada para esta amostra (1,6 m²/g) indica que as partículas estão menos aglomeradas ou possuem "pescoços" de sinterização muito pequenos, mantendo uma alta área livre. Conforme Fortes et al. (2021), a segregação de cloro em contornos de grão pode alterar a barreira de potencial e a energia de interface, estabilizando nanomorfologias com maior área.

Tabela 5 - Densidade obtida por PHE e áreas superficiais obtidas e calculadas a partir de BET

Amostra	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	AST (m ² /g)	ACG (m ² /g)
Fe ₂ O ₃ (Pura)	4,87	16,11	41,1	12,5
1%Ru	4,46	16,48	46,3	14,9
10%Cl	4,47	45,52	48,7	1,6
1%Ru-10%Cl	4,89	19,04	39,5	10,2

Por outro lado, a amostra co-dopada (1%Ru-10%Cl) apresentou valores de ASE (19,04 m²/g) e densidade (4,89 g/cm³) muito próximos aos da amostra pura. Isso reforça a teoria da estabilização proposta nas seções anteriores: a presença do rutênio parece "anular" o efeito morfológico do cloro. Embora a área superficial seja menor que a da amostra apenas com Cl, a densidade mais alta sugere uma estrutura mais íntegra e com menos defeitos volumétricos, o que pode ser benéfico para a mobilidade de portadores de carga e menor recombinação elétron-lacuna durante a fotocatalise (Chen et al., 2018).

5.2.1. Química da superfície

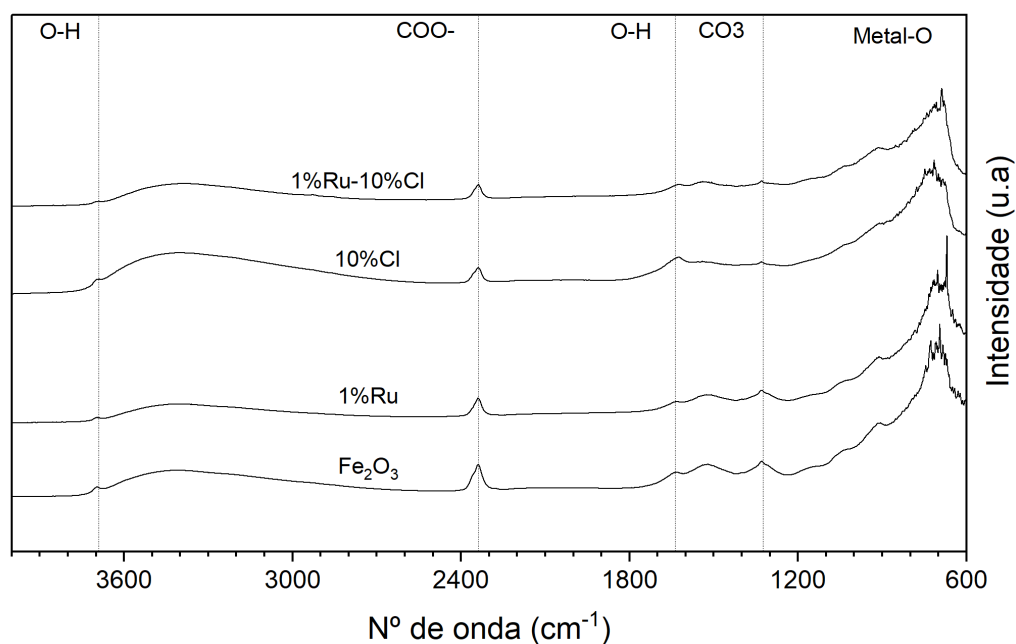
A espectroscopia no infravermelho (FTIR) forneceu informações sobre os grupos funcionais adsorvidos, essenciais para a interação com o poluente (acetaminofeno) e a geração de radicais.

Tabela 6 - Bandas observadas na análise DRIFT-FTIR

Bandas Observadas (cm ⁻¹)	Ligação Química
3690	O-H
2330	-COO-
1610	O-H
1320	CO ₃ -
802-1030	Metal-O

Observou-se, na Figura 3, que a amostra dopada com cloro apresenta uma banda larga e intensa na região de 3600-3000 cm⁻¹, atribuída a grupos hidroxila e água adsorvida. A presença de cloro na superfície pode aumentar a acidez de Lewis, favorecendo a adsorção de moléculas de água. Isso é altamente desejável na fotocatalise, pois a água adsorvida reage com lacunas (h⁺) na banda de valência para formar radicais hidroxila (•OH), que são os principais agentes oxidantes na degradação de poluentes orgânicos (Keerthana et al., 2021).

Figura 3 - Curvas de absorvância obtidas por DRIFT nas bandas indicadas



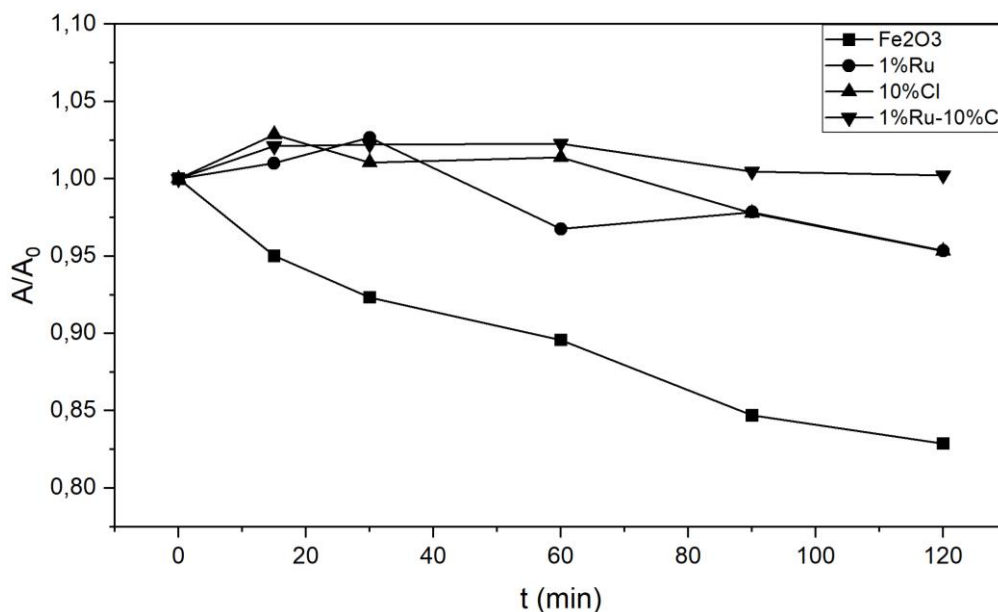
Houve uma diminuição nos picos referentes a carbonatos (1320 cm^{-1} e 2330 cm^{-1}) nas amostras dopadas. Isso sugere que a dopagem altera a basicidade da superfície, competindo com a adsorção de CO_2 atmosférico (Da Silva et al., 2020), deixando sítios ativos livres para a adsorção da molécula alvo (acetaminofeno).

O aparecimento de um pico específico em $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ nas amostras contendo rutênio sugere a formação de ligações Ru-O ou uma modificação na vibração Fe-O devido à distorção da rede, ou ainda um ruído da análise. Ainda assim, é possível identificar um deslocamento das bandas metal-O quando há cloro dopado.

5.3. AVALIAÇÃO DA FOTOATIVIDADE

A eficiência fotocatalítica das amostras foi avaliada monitorando a degradação do acetaminofeno sob irradiação de LED. A cinética de degradação foi analisada através da razão A/A_0 , comparando o desempenho das amostras "como sintetizadas" (não lixiviadas) e após o processo de lixiviação.

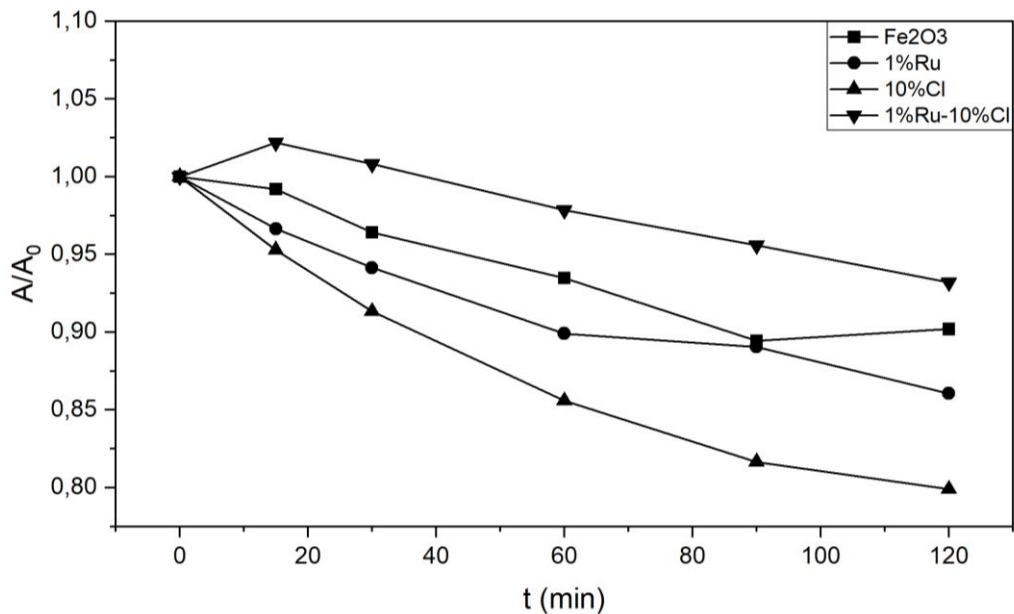
Figura 4 - Curvas de degradação do acetaminofeno para as amostras não lixiviadas



Observa-se, inicialmente na Figura 4, um comportamento inibitório nas amostras dopadas antes da lixiviação. Enquanto o óxido de ferro puro apresentou uma degradação de aproximadamente 17% após 120 minutos (A/A_0 0,83), as amostras dopadas (Cl, Ru e Ru-Cl) apresentaram atividade desprezível ou nula, com A/A_0 variando entre 0,95 e 1,00.

Este fenômeno pode ser atribuído ao excesso de dopantes segregados na superfície das nanopartículas, conforme evidenciado pela análise química (Tabela 3), onde a amostra de 10% Cl apresentou uma alta concentração superficial de $1,44 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Antes da lixiviação, é provável que essas espécies (como cloretos residuais ou óxidos de rutênio não incorporados na rede) atuem como camadas passivadoras ou centros de recombinação de carga na superfície, bloqueando os sítios ativos necessários para a adsorção do acetaminofeno e a transferência de elétrons/lacunas. A presença dessas espécies solúveis na superfície impede a interação direta do semicondutor com o poluente.

Figura 5 - Curvas de degradação do acetaminofeno para as amostras lixiviadas



O cenário altera-se drasticamente após o processo de lixiviação. A remoção das espécies segregadas em excesso na superfície revelou a atividade catalítica estrutural dos materiais, com um desempenho superior da amostra a 10% Cl, atingindo uma degradação de cerca de 20% (A/A_0 0,80). Este resultado destoa em relação às demais e pode ser explicado pela combinação de dois fatores principais discutidos nas seções anteriores.

Em primeiro lugar, esta amostra possui a maior área específica (45,52 m^2/g), quase o triplo da amostra pura. Ao remover a camada bloqueadora via lixiviação, essa grande área torna-se disponível para a adsorção do poluente. Conforme destacado na literatura, uma maior área superficial fornece mais sítios ativos para a reação.

Em segundo, embora a lixiviação remova o cloro superficial, o cloro segregado nos contornos de grão permanece. Conforme Fortes et al. (2021) demonstraram em ZnO, a segregação de Cl nos contornos de grão reduz a barreira de potencial elétrico, facilitando a mobilidade dos portadores de carga entre os cristalitos. Acredita-se que um mecanismo similar ocorra no Fe₂O₃, onde o cloro residual nos contornos de grão melhora a condutividade e reduz a recombinação elétron-lacuna, potencializando a fotocatalise.

Já para a amostra dopada com rutênio, também superou o óxido puro após a lixiviação (A/A_0 0,86). O rutênio é conhecido por atuar como um excelente co-catalisador e reservatório de elétrons, facilitando a separação de cargas. A lixiviação foi fundamental para expor os sítios de Ru ativos que estavam encobertos, permitindo que eles participassem efetivamente da dinâmica de transferência de carga.

Um resultado contraintuitivo foi a piora no desempenho do Fe_2O_3 puro após a lixiviação (degradação caiu de 17% para ~10%). Isso sugere que o tratamento pode ter alterado a química de superfície da hematita pura de maneira deletéria, possivelmente induzindo defeitos superficiais que agem como centros de recombinação. Diferentemente das amostras dopadas, onde a lixiviação removeu uma barreira de impurezas, na amostra pura o tratamento pode ter atacado a própria superfície ativa.

Finalmente, a amostra co-dopada (1% Ru - 10% Cl) apresentou o pior desempenho entre os lixiviados (A/A_0 de 0,93), apesar de uma ligeira melhora em relação ao seu estado não lixiviado. Este comportamento corrobora os dados de FRX e lixiviação (Seção 5.1), que mostraram uma forte retenção do cloro na estrutura devido à presença do rutênio (apenas $0,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ de Cl lixiviado). A interação sinérgica que estabilizou a fase hematita e impediu o crescimento de grão (mantendo a densidade alta e área superficial baixa, similar à pura) parece ter criado uma estrutura em que a forte ligação química entre Ru e Cl pode ter formado complexos profundos, que atuam como armadilhas de recombinação eficientes, em vez de facilitar a separação de cargas. Além disso, como o cloro não foi eficientemente removido da superfície (por estar estabilizado pelo Ru), ele continua exercendo um efeito de bloqueio parcial dos sítios ativos, impedindo que a amostra atinja o desempenho observado na dopagem isolada de cloro ou rutênio.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou que a engenharia de defeitos e interfaces através da dopagem controlada é determinante para a performance fotocatalítica do óxido de ferro. O método dos precursores poliméricos (Pechini) mostrou-se eficaz para a síntese das nanopartículas, embora tenha sido observada uma volatilização significativa do cloro durante a calcinação. Notavelmente, a presença de rutênio na amostra co-dopada aumentou a estabilidade térmica do cloro na rede, sugerindo uma forte interação química entre os dopantes.

A caracterização estrutural revelou que a dopagem exclusiva com cloro induziu a formação da fase maghemita e promoveu uma redução no tamanho de cristalito, resultando em um aumento expressivo da área superficial específica (45,52 m²/g). Em contrapartida, a co-dopagem com rutênio estabilizou a estrutura da hematita e inibiu o ganho de área superficial, mantendo valores próximos à amostra pura.

Os testes de fotodegradação do acetaminofeno evidenciaram a importância crítica do tratamento da superfície. As amostras "como sintetizadas" apresentaram inatividade catalítica devido ao efeito passivador do excesso de dopantes segregados na superfície. Após a lixiviação, a amostra dopada com 10% de Cl exibiu o melhor desempenho (20% de degradação), superando a amostra pura e as demais dopagens. Esse resultado é atribuído à combinação sinérgica de uma elevada área superficial — disponibilizando mais sítios ativos — e à presença de cloro nos contornos de grão, que reduz a resistividade e facilita a migração de portadores de carga.

Conclui-se que, para a degradação do acetaminofeno utilizando óxidos de ferro, a dopagem com cloro seguida de lixiviação superficial é a estratégia mais promissora. A co-dopagem com rutênio, apesar de estabilizar a fase cristalina, resultou em menor eficiência fotocatalítica, indicando a formação de complexos de defeitos profundos que atuam como centros de recombinação. Estes achados ressaltam a necessidade de equilibrar a estabilidade estrutural com a disponibilidade de superfície ativa e a mobilidade de carga no design de novos fotocatalisadores.

7. REFERÊNCIAS

ALVES, Catia Alexandra Podence. CÁTIA ALEXANDRA PODOENCE ALVES. São Paulo: [S.n.]. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-28072021-111016/pt-br.php>>. Acesso em: 1 jul. 2025.

CHEN, Xingzhu et al. Photocatalytic fixation of nitrogen to ammonia: State-of-the-art advancements and future prospects. *Materials Horizons* Royal Society of Chemistry, , 1 jan. 2018.

DA SILVA, Andre L. et al. TiO₂ Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, n. 8, 2019.

DA SILVA, Andre L. et al. Improving TiO₂ Anatase Nanostability Via Interface Segregation: The Role of the Ionic Radius. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 127, n. 3, 2023.

DEMIRCI, Selim et al. Fabrication and characterization of novel iodine doped hollow and mesoporous hematite (Fe₂O₃) particles derived from sol-gel method and their photocatalytic performances. *Journal of Hazardous Materials*, v. 345, p. 27–37, mar. 2018.

FORTES, Gustavo M. et al. Interfacial segregation in Cl–doped nano-ZnO polycrystalline semiconductors and its effect on electrical properties. *Ceramics International*, v. 47, n. 17, 2021.

35

GURUNATHAN, K. Photogeneration of hydrogen using visible light with undoped/doped α -Fe₂O₃ in the presence of methyl viologen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 20, n. 4, p. 287–295, abr. 1995.

KEERTHANA, SP. et al. A strategy to enhance the photocatalytic efficiency of α -Fe₂O₃. *Chemosphere*, v. 270, p. 129498, maio 2021.

LASHGARI, Mohsen; ZEINALKHANI, Parisa. Photocatalytic N₂ conversion to ammonia using efficient nanostructured solar-energy-materials in aqueous

media: A novel hydrogenation strategy and basic understanding of the phenomenon. *Applied Catalysis A: General*, v. 529, p. 91–97, jan. 2017.

LIN, Zhaoyong et al. Matching energy levels between TiO₂ and α -Fe₂O₃ in a core-shell nanoparticle for visible-light photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 28, p. 14853–14863, 28 jul. 2015.

SHI, Run et al. Defect Engineering in Photocatalytic Nitrogen Fixation. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 11, p. 9739–9750, 1 nov. 2019.