

ÓXIDO DE FERRO SINTETIZADO COM AUXÍLIO DE EXTRATO DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea Mart.*) PARA REAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE EVOLUÇÃO DE OXIGÊNIO

Ana Paula Nazar de Souza^a; Aline Gomes de Oliveira Cabral^a; Marcelo Augusto Vieira de Souza^a; Dalber R. Sánchez^b; Mariella Alzamora^b; Nakédia M. F. Carvalho^a.

a Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rua São Francisco Xavier, 524, Edifício Haroldo Lisboa da Cunha, IQ, room 312a, Maracanã, 20550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

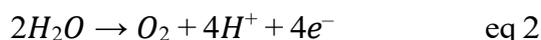
b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Av. Gal. Milton Tavares de Souza s/nº, Gragoatá, 24210-346, Niterói, RJ, Brasil

ana.uerj@hotmail.com

Palavras-Chave: Síntese verde, γ -Fe₂O₃ - Fe₃O₄, Eletrocatalise.

Introdução

As mudanças climáticas globais resultantes da queima de combustíveis fósseis representam uma ameaça urgente ao meio ambiente e à vida na Terra. A conversão de energia solar em combustíveis aparece como uma das alternativas mais promissoras para viabilizar a transição energética. A divisão eletrocatalítica da água (eq 1) oferece a possibilidade de produzir hidrogênio verde, um processo sem emissões de carbono. O hidrogênio pode ser empregado em vários setores da indústria química e em células a combustível, onde gera energia e tem a água como único subproduto. A reação de evolução de oxigênio (eq 2) é a etapa mais proibitiva do ponto de vista termodinâmico e a mais lenta cineticamente na divisão da água. Por isso, o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficazes tem sido essencial para superar essa elevada barreira cinética (SINGH, 2024).



Os óxidos de metais de transição da primeira série são uma classe crucial de eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER), sendo abundantes na Terra e de baixo custo. Entre eles, os nanomateriais de óxido de ferro apresentam vantagens adicionais, como baixa toxicidade, alta reatividade, estabilidade química em meio alcalino e rica química redox, configurando-se como uma alternativa promissora aos eletrocatalisadores baseados em metais nobres, que são escassos e caros, embora altamente ativos (ALAJMI, 2018).

A síntese de nanopartículas de óxido de ferro (IONPs) assistida por extrato vegetal tem sido investigada como um método mais limpo e sustentável para a produção desses nanomateriais. Os compostos polifenólicos naturais atuam como agentes redutores e estabilizantes na formação de nanopartículas de óxido de ferro sob condições brandas. E o açaí - *Euterpe oleracea Mart.* foi escolhido por possuir tanto a polpa quanto as sementes ricas em polifenóis, com notáveis propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antiproliferativas e cardioprotetoras (YAMAGUCHI, 2015). Apesar da importância do açaí para a indústria alimentícia, a produção gera uma quantidade significativa de resíduos de biomassa das

sementes. Poucos estudos, no entanto, têm focado na síntese verde de nanomateriais Fe_xO_y utilizando extrato de sementes de açaí e na exploração de suas potenciais aplicações.

Visando explorar os eletrocatalisadores sustentáveis e de baixo custo para a reação de evolução de oxigênio, nanomateriais de óxido de ferro verde foram sintetizados com a assistência do extrato de sementes de açaí. Os nanomateriais magnéticos formados são compostos de magnetita como fase principal e maguemita, com tamanhos de cerca de 5 nm, e alcançaram sobrepotenciais de 570 mV a 10 mA cm^{-2} .

Material e Métodos

Preparo do extrato de sementes de açaí:

O extrato foi preparado seguindo o seguinte procedimento: 100 g de sementes de açaí foram misturados com 400 mL de água destilada até que uma suspensão homogênea fosse obtida. Esta mistura foi então fervida por 5 min e posteriormente resfriada à temperatura ambiente. Em seguida, 400 mL de álcool etílico foram adicionados, e a suspensão foi completamente homogeneizada antes de ser deixada em repouso em um refrigerador a aproximadamente 8 °C por 14 dias para permitir a maturação do extrato. O extrato foi homogeneizado mecanicamente a cada 2 dias durante este período. Após o período de maturação, os sólidos foram filtrados sob pressão reduzida, e o extrato resultante foi usado na síntese de óxido de ferro.

Síntese do nanomaterial de óxido de ferro:

Os nanomateriais de óxido de ferro foram nomeados como: SHA e SAH. A amostra SHA foi sintetizada pela mistura de soluções aquosas de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 mL de 40 mmol L^{-1}) e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50 mL de 20 mmol L^{-1}), sob agitação magnética. Após 5 min, 40 mL de NH_4OH 25% foram adicionados. A síntese foi aquecida a 80 °C por 30 min e 100 mL do extrato de semente de açaí foram adicionados gota a gota. A reação foi agitada por mais 30 min a 80 °C. Após isso, a amostra foi centrifugada e lavada em 360 mL de etanol e água, foi levada ao evaporador rotativo a 60 °C. A amostra denominada SAH seguiu o mesmo procedimento, com o extrato de semente de açaí sendo primeiramente adicionado aos sais de ferro e então o NH_4OH (25%) foi finalmente adicionado. Os pós obtidos eram marrom-escuros e respondiam a um ímã externo.

Preparo do eletrodo de trabalho:

O eletrodo de disco rotativo de Pt (RDE da Metrohm), 0,0707 cm^2 de área e 3,0 mm de diâmetro, foi utilizado nas medidas de voltametria cíclica (CV) e de voltametria linear. O eletrodo de FTO de 1 cm^2 de área ativa foi utilizado nas medidas espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O eletrodo de Pt foi lavado com etanol e água destilada e a ponta foi imersa em uma solução de NaOH 0,5 mol L^{-1} por cerca de 10 min entre cada análise. Os filmes dos catalisadores para ambos os eletrodos foram preparados por drop cast. Uma suspensão de 16 mg de cada amostra em 280 μL de água ultrapura (Milli-Q), 100 μL de 2-propanol e 20 μL de Nafion foi sonicada por 10 min. A suspensão foi pipetada no eletrodo Pt RDE e deixada para secar. Para o FTO, um volume de 20 μL foi pipetado e para o eletrodo de platina, um volume de 1,4 μL foi pipetado, mantendo a carga do catalisador em 0,8 mg cm^{-2} . Antes da análise, uma gota de água destilada foi colocada no filme seco para evitar contaminação com ar e formação

de bolhas. Com a célula já montada, um gás inerte (Argônio) foi purgado no eletrólito por pelo menos 15 min antes de iniciar as medições eletroquímicas.

Testes eletrocatalíticos OER:

Os testes OER foram realizados com o eletrodo de trabalho Pt RDE em pH 14 por voltametria de varredura linear (LSV) de 0,3 a 1,3 V vs SCE com uma taxa de varredura de 25 mV s⁻¹. O protocolo de benchmarking foi usado nos experimentos com o objetivo de avaliar e analisar o desempenho de eletrocatalisadores para OER.

A conversão de potencial para o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) foi realizada usando a equação de Nernst (eq 3).

$$E_{\text{RHE}}[\text{V}] = E_{\text{SCE}}[\text{V}] + 0.24\text{V} + (0.059\text{V} \times \text{pH}) \quad \text{eq 3}$$

A densidade de corrente (*j*) foi calculada com base na corrente (*i*) e na área geométrica (*A_{geo}*) do eletrodo de acordo com a equação 4.

$$j[\text{mA cm}^2] = \frac{i[\text{mA}]}{A_{\text{geo}}[\text{cm}^2]} \quad \text{eq 4}$$

E os sobrepotenciais (η) foram calculados a partir da equação 5, em uma densidade de corrente específica

$$5[\text{mV}] = E_{\text{RHE}}[\text{mV}] - 1230 \text{ mV} \quad \text{eq 5}$$

Resultados e Discussão

Os nanomateriais magnéticos de ferro foram sintetizados a partir de íons Fe(II/III) e NH₄OH, utilizando-se extrato de sementes de açaí como agente auxiliar. A adição de NH₄OH promoveu a formação e precipitação de Fe_xO_y, e dois métodos distintos foram empregados: a introdução de NH₄OH antes ou depois da mistura do extrato de açaí com a solução de Fe(II/III), resultando nas amostras denominadas SHA e SAH, respectivamente, conforme ilustrado na figura 1. As proantocianidinas poliméricas, principais polifenóis presentes no extrato de açaí, formaram uma rede que encapsulou e funcionalizou as nanopartículas de óxido de ferro.

No método em que o NH₄OH é adicionado antes do extrato, ocorre a formação inicial de Fe_xO_y, com a posterior ligação das proantocianidinas à superfície das nanopartículas. Em contraste, no procedimento em que o Fe(II/III) é previamente misturado ao extrato de açaí, as proantocianidinas se ligam primeiramente aos íons metálicos, e, após a adição de NH₄OH, formam-se as nanopartículas de Fe_xO_y, nas quais os compostos polifenólicos ficam incorporados à matriz do óxido.

A análise de ICP-OES revelou o teor de ferro nas amostras, mostrando que SAH contém 16,7% m/m de Fe, enquanto SHA apresentou 26,1% m/m de Fe. Esses resultados indicam um maior teor de ferro quando o Fe_xO_y precipita antes da interação com o extrato de açaí, conforme previsto.

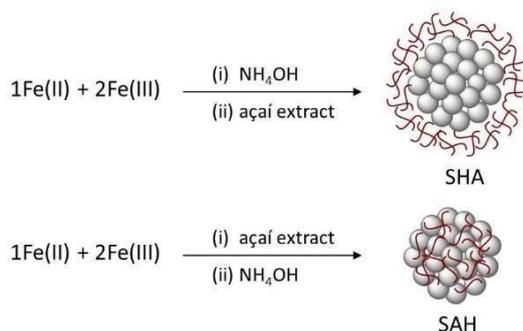


Figura 1. Síntese do nanomaterial de óxido de ferro com extrato de açai.

Os difratogramas de raios X dos nanomateriais de ferro indicam a presença predominante de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com contribuições de magnetita (Fe_3O_4). Os picos característicos foram observados, conforme o difratograma da figura 2. As identificações foram baseadas em padrões JCPDS (magnetita: nº 19-0629, maguemita: nº 39-1346, hematita: nº 33-0664), a análise sugere que o material analisado é principalmente maguemita, mas terá de ser complementada por espectroscopia Mössbauer para confirmação completa da fase formada nas amostras SAH e SHA.

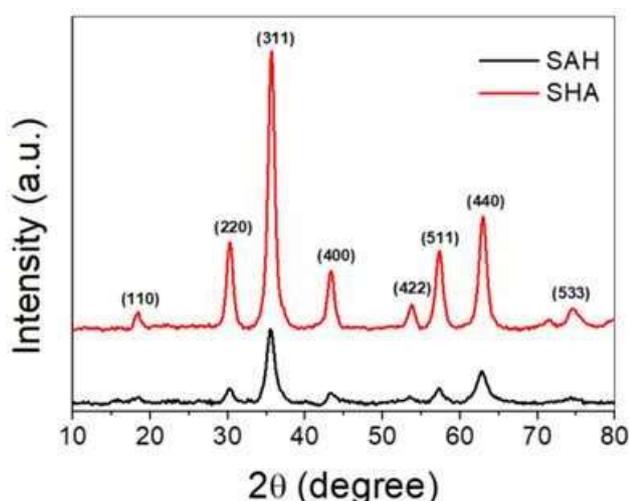


Figura 2. Cromatograma das amostras SAH e SHA.

Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe em temperatura ambiente das amostras SAH e SHA são mostrados na Fig. 3. O formato dos espectros reflete uma combinação de um amplo sexteto magnético simétrico e um duplete quadrupolar, típico de óxidos de Fe em um estado superparamagnético. Os campos magnéticos hiperfinos dos sextetos ajustados nos dados não excedem 50 T, sugerindo a predominância de fases de magnetita (Fe_3O_4) ou maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), descartando praticamente a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Embora a difração de raios-X indiquem magnetita e/ou maguemita, diferenciar essas fases é difícil devido à similaridade de suas estruturas cúbicas, especialmente em nanopartículas. Apesar da ausência de picos claros de hematita no difratograma, sua presença em nanopartículas pequenas não pode ser excluída. Para nanopartículas de magnetita ou maguemita menores que 20 nm, o fenômeno de relaxamento superparamagnético gera um sexteto ampliado, enquanto nanopartículas menores

que 10 nm mostram um duplete quadrupolar, corroborado pelos resultados de TEM que revelam partículas de até 5 nm.

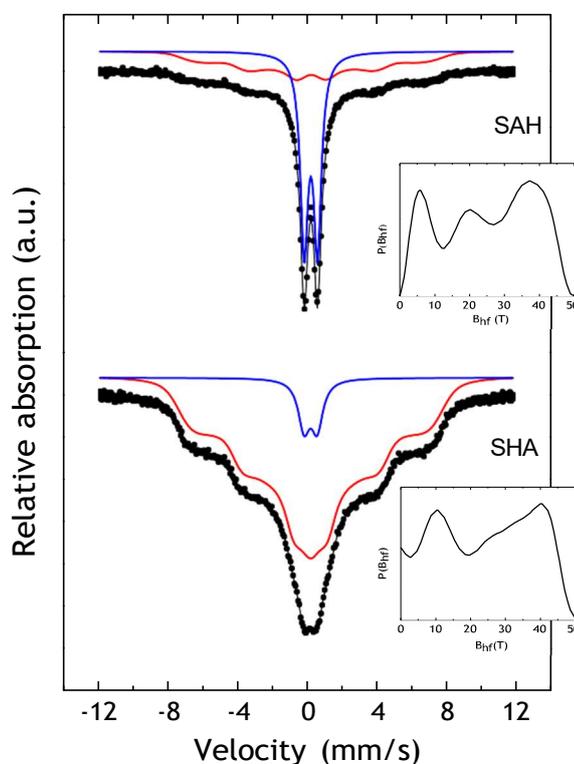


Figura 3. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe em temperatura ambiente de amostras SAH e SHA. As figuras inseridas mostram o campo hiperfino de probabilidade (T) do subspectro magnético correspondente.

As imagens MEV de SAH (Fig. 4A) e SHA (Fig. 4E) revelaram a formação de partículas amorfas e aglomeradas, indicando a ausência de uma morfologia definida. As partículas exibiram formas e tamanhos irregulares, ressaltando suas características não uniformes. As imagens MET mostram que as nanopartículas de óxido de ferro estão embutidas em uma rede de polifenóis. A Fig. 4B-C mostra as imagens MET de SAH, que consistiam em nanopartículas esféricas irregulares de cerca de 5 nm de tamanho que são mais evidentes nas imagens de campo claro STEM na Fig. 4D. As imagens MET de SHA mostram nanopartículas aglomeradas maiores (Fig. 4F-G), mas nas imagens de campo claro STEM na Fig. 4H é evidente a presença de nanopartículas aglomeradas muito pequenas da ordem de 5 nm.

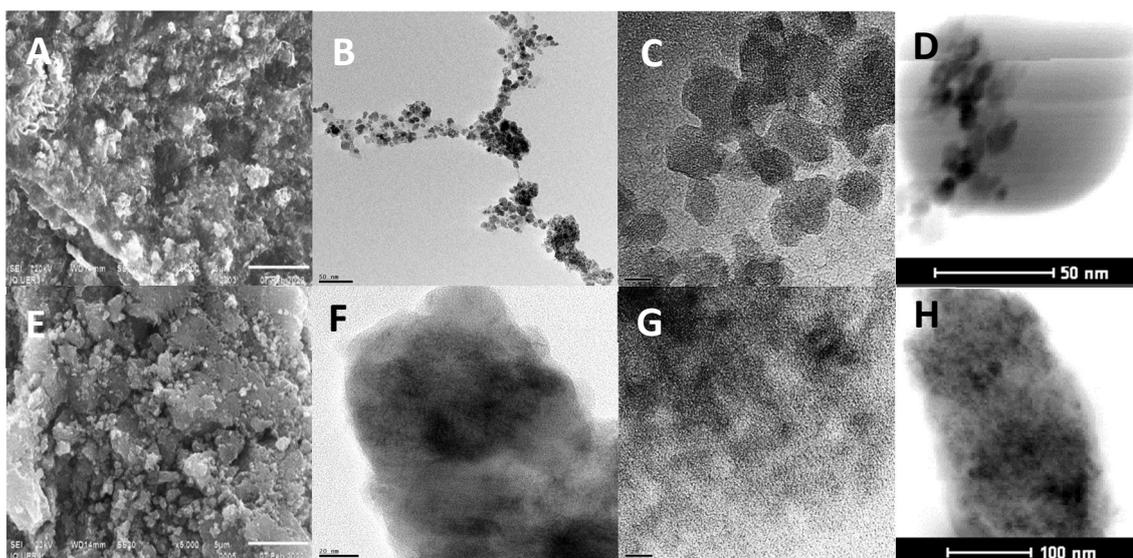


Figura 4. Imagens de MEV das amostras (A) SAH e (E) SHA. Imagens de MET de (B, C) SAH, (F, G) SHA. STEM de campo claro (D) SAH e (H) SHA.

A estabilidade térmica dos nanomateriais também foi estudada por análise TGA e DTG, como pode ser visto na Fig. 5. As curvas TGA-DTG do SHA revelaram quatro regiões principais de perda de massa. A região I (30 – 160 °C) corresponde à liberação de água. A região II (160 – 650 °C) corresponde à perda de compostos orgânicos de menor peso molecular, as regiões III (650 – 725 °C) e IV (725 – 900 °C) são atribuídas à decomposição de compostos orgânicos de maior peso molecular e fitoquímicos poliméricos, que respondem por 50,5% em peso do total orgânico. As curvas TGA-DTG do SAH revelaram três regiões principais de perda de massa. A região I (30 – 160 °C) corresponde à perda de água. A região II (160 – 600 °C) e III (600 – 900 °C) correspondem à perda de compostos orgânicos de menor e maior peso molecular, respectivamente, respondendo por 57,4% em peso. O conteúdo orgânico é maior em SAH, mostrando a integração dos polifenóis quando o extrato de açaí é reagido com os sais de Fe(II/III) antes da precipitação com NH_4OH .

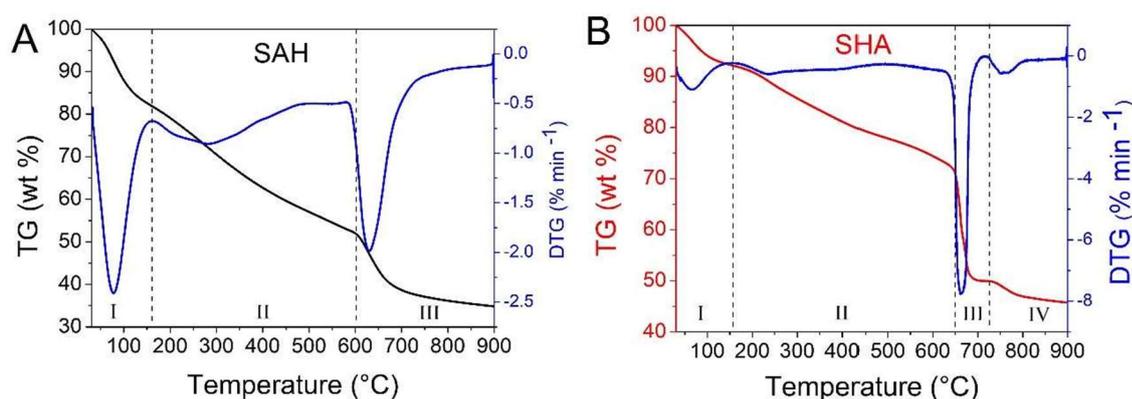


Figura 5. Curvas de TG e DTG das amostras (A) SAH e (B) SHA.

A Fig. 6 mostra que a voltametria linear para ambos os catalisadores foram mais ativos do que o eletrodo puro, atingindo um sobrepotencial de 570 e 590 mV a 10 mA cm^{-2} para SAH e SHA, respectivamente. Em corrente de densidade mais alta, SAH se torna consideravelmente mais ativo do que SHA, por exemplo, a 50 mA cm^{-2} , o sobrepotencial de SAH é de 715 mV, enquanto SHA mostra um sobrepotencial de 800 mV. Os nanomateriais sintetizados através da

síntese verde de óxido de ferro usando extrato de açaí apresentaram comportamento semelhante ao material sintetizado com o auxílio do extrato de *Camellia sinensis*, apresentando um interessante desempenho na eletrocatalise OER (MACHADO, 2024).

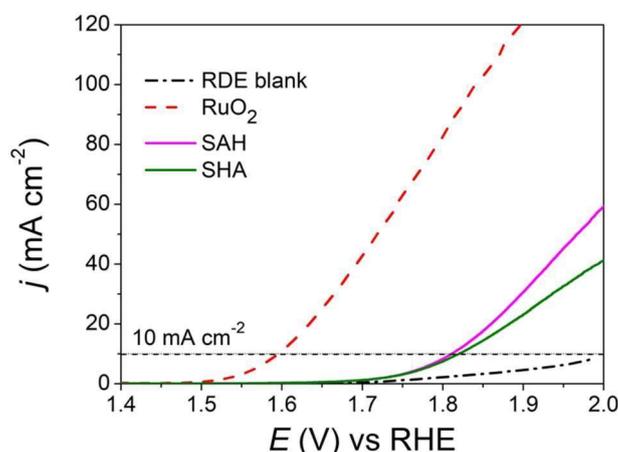


Figura. 6. Curvas de voltametria cíclica linear das amostras SAH e SHA comparadas com o RuO₂ e ao eletrodo de disco rotatório.

Conclusões

Dois nanomateriais de óxido de ferro foram sintetizados com o auxílio do extrato de sementes de açaí, que eram compostos de magnetita e maguemita como fase principal. Nanopartículas da ordem de 10 nm foram obtidas e apresentaram comportamento superparamagnético. Os nanomateriais foram testados como eletrocatalisadores para OER em condições alcalinas. A adição de hidróxido de amônio após a reação de Fe(II/III) e o extrato de açaí produziu um material mais amorfo, que também foi o catalisador mais ativo, atingindo um sobrepotencial de 570 mV a 10 mA cm⁻².

Agradecimentos

FINEP, FAPERJ, CAPES, CNPq.

Referências

- Singh, A.K.; Roy, L. Evolution in the Design of Water Oxidation Catalysts with Transition-Metals: A Perspective on Biological, Molecular, Supramolecular, and Hybrid Approaches. *ACS Omega*, 9, 9886-9920, 2024.
- Alajmi, M. F.; Ahmed, J.; Hussain, A.; Ahamad, T.; Alhokbany, N.; Amir, S.; Ahmad, T.; Alshehri, S. M. *Appl. Nanosci.*, 8, 1427-1435, 2018.
- Yamaguchi, K.K.D.; Pereira, L.F.R.; Lamarão, C.V.; Lima, E.S.; Veiga-Junior, V.F.D. Amazon Acai: chemistry and biological activities: a review. *Food Chemistry*. 137-151, 2015.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA

Machado, S.; Silva, A. L.; De Souza, A.P.; Sánchez, D.; Alzamora, M.; De Gois, J.; Carvalho, N.M.F. Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction by Iron Oxide Nanomaterials Synthesized with *Camellia sinensis* Extract. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 2024