

Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas.

Fernanda Alves Machado Suguiyama, Caroline Gaglieri, Gilbert Bannach, Aroldo Geraldo Magdalena, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru, fernandasuguiyama@gmail.com, Bolsa Reitoria.

Palavras Chave: *Nanopartículas magnéticas, comportamento térmico, cinética.*

Introdução

O comportamento térmico das nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas é de fundamental importância para determinação da estabilidade térmica destes materiais. É conhecido que sob aquecimento a magnetita (Fe_3O_4) é convertida em outros óxidos, a sequência de reações é $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 (\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ¹. É esperado que a funcionalização não altere a sequência de reações, apenas modifique o mecanismo reacional e a estabilização da fase cristalina. A cinética não isotérmica pode ser usada como uma ferramenta para investigar as modificações no mecanismo reacional. A obtenção de dados é realizada in situ, e é uma das vantagens da cinética não isotérmica, que pode ser aplicada para diversos materiais. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a influência da funcionalização na transição sólido-sólido das nanopartículas de Fe_3O_4 e determinar o comportamento térmico das nanopartículas de Fe_3O_4 e Fe_3O_4 -EDTA.

Objetivo

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar termicamente as nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com EDTA e estudar o comportamento da cinética da sequência de reações do óxido de ferro.

Material e Métodos

As nanopartículas de Fe_3O_4 e Fe_3O_4 -EDTA foram sintetizadas pelo método da co-precipitação². Nesta metodologia, foi preparada uma solução aquosa de 0,05 mol/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,025 mol/L de $\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A esta solução foi adicionado NH_4OH , até atingir pH em torno de 10, sob agitação constante e atmosfera inerte de N_2 . As nanopartículas de Fe_3O_4 serão lavadas com água e etanol e separadas com auxílio de um ímã.

Para a síntese das nanopartículas de Fe_3O_4 -EDTA, foi realizado de forma similar, porém com adição de 50 ml de uma solução de 0,002 mol L⁻¹ de EDTA logo após a adição da base.

As técnicas de caracterização utilizadas foram: Difratometria de Raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de Transmissão

(MET), Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica (TG/DTG/DTA).

Resultados e Discussão

Durante o aquecimento das nanopartículas de Fe_3O_4 e Fe_3O_4 -EDTA foi verificado que o óxido $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi obtido como intermediário na decomposição de Fe_3O_4 e Fe_3O_4 -EDTA, como confirmado pelas curvas TG-DTA e DSC. Além disso, o Fe_3O_4 -EDTA apresentou o pico de temperatura ($T_p = 573,5 \text{ }^\circ\text{C}$) de transição sólido-sólido ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) superior ao observado para Fe_3O_4 ($T_p = 533,0 \text{ }^\circ\text{C}$), confirmando que as moléculas de EDTA estabilizam as nanopartículas eficientemente. Como resultado, o mecanismo de reação da transição sólido-sólido também foi alterado. A nanopartícula de Fe_3O_4 exibiu uma reação autocatalítica (Cn) com energia de ativação igual a 205,6 kJ mol⁻¹; enquanto o Fe_3O_4 -EDTA propiciou a alteração da reação autocatalítica (Cn) para o um reação controlada pela difusão associado com a nucleação e crescimento (segundo Avrami / Erofeev -An). A energia de ativação obtida foi de 193,4 e 172,5 kJ mol⁻¹, respectivamente. Sua mudança deve-se ao consumo de vacâncias, providos pela funcionalização com o EDTA. Além disso, o estudo cinético foi bem realizado, devido à consistência entre as curvas teóricas e experimentais obtidas para cada amostra, com seus respectivos modelos cinéticos obtidos.

Conclusões

Os resultados mostraram que a funcionalização da superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 com EDTA altera o mecanismo da reação de oxidação do óxido de ferro, estabilizando as nanopartículas funcionalizadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à reitoria e ao CNPq pela bolsa recebida.

¹ Mccarty, K.F.; Monti, M.; Nie, S.; et al. J. Phys. Chem. C **2014**, 118, 19768.

² Magdalena, A. G.; Silva, I. M. B.; Marques, R. F. C.; et al. J. Phys. Chem. solids, **2018**, 113, 5.