

Obtenção de NiFe_2O_4 recobertas com TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos

Synthesis of NiFe_2O_4 coated with TiO_2 by the polymeric precursor method

RESUMO

Nanopartículas magnéticas de NiFe_2O_4 e estruturas *core shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, calcinadas em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C) e caracterizadas por difratometria de raios X. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, com o intuito de se quantificar as fases identificadas. Mediante o refinamento, foi possível inferir a fração mássica (em %) das fases em cada uma das amostras calcinadas. O aumento da temperatura de calcinação resultou em amostras com maior pureza em relação à fase NiFe_2O_4 . No que tange às amostras recobertas com TiO_2 , identificou-se a presença de seus principais polimorfos: anatase e rutilo cuja distribuição mássica se mostrou dependente da temperatura. Em menores temperaturas, a anatase foi predominante em relação ao rutilo, porém, conforme a temperatura foi aumentada, a fase rutilo se tornou majoritária. Identificou-se ainda, na amostra calcinada a 900 °C, a presença da fase adicional de pseudobruquite (Fe_2TiO_5).

PALAVRAS-CHAVE: Método de Rietveld. Dióxido de Titânio. Nanopartículas.

ABSTRACT

NiFe_2O_4 magnetic nanoparticles and $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ core shell structures were synthesized by the polymeric precursor method, calcined at different temperatures (500, 700 and 900 °C) and characterized by X-ray diffraction. The diffractograms were refined by the Rietveld method, in order to quantify the identified phases. Through the refinement, it was possible to infer the mass fraction (in %) of the phases in each of the calcined samples. The increase in the calcination temperature resulted in samples with greater purity in relation to the NiFe_2O_4 phase. Regarding the samples covered with TiO_2 , it was identified the presence of its main polymorphs: anatase and rutile whose mass distribution was shown to be temperature dependent. At lower temperatures, anatase was predominant in relation to rutile, however, as the temperature was increased, the rutile phase became the majority phase. In the sample calcined at 900 °C, the presence of the additional pseudobruquite phase (Fe_2TiO_5) was also identified.

KEYWORDS: Rietveld Method. Titanium Dioxide. Nanoparticles.

Tamires Pereira Rosa
Tami.pereira.rosa@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, PR, Brasil

Rodrigo Brackmann
rodrigobrackmann@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Pato Branco, PR, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea, classificada como um Processo Oxidativo Avançado (POA) tem se destacado na eliminação de compostos tóxicos (COPETE-PERTUZ et al., 2018), por meio de oxidação não seletiva por intermédio de radicais com elevado poder oxidante gerados quando se associam um semicondutor e radiação.

Esse processo leva à formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por meio da ativação de um material semicondutor, possuindo um efeito oxidativo significativo sobre materiais orgânicos e inorgânicos (COPETE-PERTUZ et al., 2018). Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), que são separadas por uma quantidade de energia chamada de *band gap* (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Quando as partículas do semicondutor absorvem fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap*, ocorre a promoção de elétrons da BV para a BC, gerando lacunas (h^+) na BV e excesso de elétrons na BC (os chamados pares elétron-lacuna), que são responsáveis pela geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) a partir das reações do tipo redox com substâncias adsorvidas na superfície das partículas do semicondutor (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

Um dos semicondutores mais utilizados na fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio, que é mais frequentemente encontrado em três formas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). A fase mais estável em altas temperaturas é o rutilo. A fase brookita é mais estável em condições específicas de pressão, e a anatase é mais estável em escala nanométrica (MOURA, 2013).

O destaque do TiO_2 em processos fotocatalíticos se deve à sua atoxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). No entanto, uma desvantagem de se utilizar o TiO_2 é que a separação e o reuso desse material ao final das reações fotocatalíticas em meio aquoso são limitados (MENDES; BELLATO; NETO, 2009). Devido a isso, tem-se analisado a associação de materiais magnéticos com o TiO_2 para que, ao final de um ciclo catalítico, os fotocatalisadores consigam ser removidos do meio por separação magnética. As ferritas constituem uma classe de compostos ferrimagnéticos que vem sendo associada ao TiO_2 como uma possibilidade de melhorar a separação do catalisador do meio reacional e também de diminuir sua energia de *band gap*.

As ferritas contemplam materiais que possuem fórmula geral $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, em que M é um metal divalente como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Mg^{2+} (BEZERRA, et al., 2010). Esses compostos podem ser divididos em quatro grupos: magnetoplumbita, granada, perovskita e espinélio (SANTOS, DENER PEREIRA, 2018). As ferritas do tipo espinélio podem ainda ser subclassificadas em mistas, normal e invertidas dependendo da posição dos cátions na estrutura cristalina (BEZERRA, 2007). Em uma única célula cristalina de ferrita do tipo espinélio, são encontrados 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, formando um arranjo cubico de empacotamento compacto com ânions O^{2-} . Nas ferritas mistas, os cátions M^{2+} e Fe^{3+} ocupam aleatoriamente os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura; nas ferritas normais, os íons M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, e os cátions Fe^{3+} , os sítios octaédricos; já nas ferritas invertidas, os cátions Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos

e octaédricos na mesma proporção, já os cátions M^{2+} ocupam somente os sítios octaédricos (MASUNGA et al., 2019). Por meio dessa classificação, verifica-se que as estruturas espinélio invertida e normal são casos extremos, enquanto a estrutura espinélio mista possui uma distribuição catiônica intermediária (SILVA, 2011).

Estruturas *core shell* estruturas, também conhecidas como núcleo-casca, são compósitos de dois ou mais materiais diferentes, que possuem um material *core* (núcleo) e um material *shell* (casca) (SILVA, P. D. G., 2016). O símbolo “@” é utilizado na notação dessas estruturas na seguinte ordem núcleo@casca ou *core@shell* (FENG et al., 2019). A associação de ferritas como material *core* e TiO_2 como material *shell* tem sido amplamente investigada em reações fotocatalíticas em função do aprimoramento da atividade catalítica do material resultante (WANG, HUANLI et al., 2014).

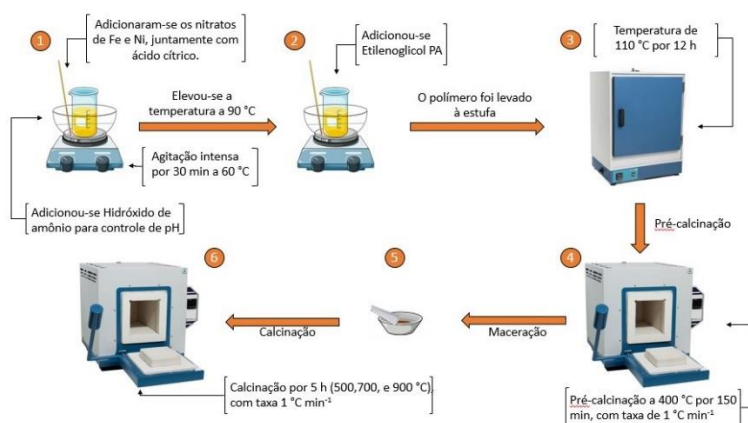
Diversos métodos vêm sendo investigados para a síntese de materiais nanométricos com estrutura *core shell*, dentre os quais se destaca o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini adaptado, por proporcionar maior controle sobre as características físicas e químicas do composto final (SIMÕES et al., 2009), por não necessitar de aparelhos muito sofisticados e por se tratar de um método de baixo custo (LOURDES et al., 2018). O material sintetizado por esse método possui elevada reatividade, controle rígido da estequiometria e do tamanho das partículas (SIMÕES et al., 2009). Este método se baseia na complexação dos metais por um ácido α -hidroxicarboxílico (como o ácido cítrico) e consequente reação de poliesterificação entre o complexo metálico formado e um álcool polihidróxi (tal como etilenoglicol). Para que a reação seja facilitada, realiza-se o aquecimento do meio reacional, pois trata-se de uma reação endotérmica (NERIS, 2014).

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de estruturas *core shell* de $NiFe_2O_4@TiO_2$ pelo método dos precursores poliméricos de forma a avaliar o seu potencial como candidato a fotocatalisador.

MATERIAL E MÉTODOS

A síntese das ferritas de níquel pelo método dos precursores poliméricos está esquematizada na Figura 1.

Figura 1 - Esquema de síntese da ferrita de níquel pelo método dos precursores poliméricos



Fonte: Autoria própria (2020).

Na etapa 1, foram misturadas, a um béquer imerso em banho de glicerina à temperatura ambiente, soluções aquosas de nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1 mol L^{-1} e de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em quantidades que permitissem a obtenção da proporção molar Ni:Fe de 1:2. Foi adicionada então uma solução aquosa de ácido cítrico $1,6 \text{ mol L}^{-1}$ de forma que a proporção molar AC: cátions metálicos fosse de 3:1 e hidróxido de amônio com o intuito de elevar o valor de pH para em torno de 4. A mistura foi aquecida a 60°C durante 30 min e então elevou-se a temperatura para 90°C . Atingida essa temperatura, adicionou-se etilenoglicol PA (EG) à solução de modo que se obtivesse uma proporção mássica AC:EG de 3:2 (etapa 2). A mistura permaneceu sob vigorosa agitação até a formação de uma resina polimérica. O polímero obtido foi seco em estufa por 12 h a 110°C (etapa 3), pré-calculado a 400°C durante 150 min sob taxa de aquecimento de 1°C min^{-1} (etapa 4), macerado (etapa 5) e finalmente calcinado (etapa 6) por 3 h sob taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} nas temperaturas de 500, 700 e 900°C , dando origem aos óxidos NF500, NF700 e NF900, respectivamente.

Para a síntese das estruturas *core shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, nanopartículas de NiFe_2O_4 foram suspensas à temperatura ambiente em solução aquosa de citrato de titânio previamente preparado. O sistema foi sonificado em cuba ultrassônica durante 20 min para desaglomeração das partículas de ferrita. Em seguida, empregou-se o mesmo procedimento adotado para a síntese das ferritas. A suspensão foi aquecida a 90°C e então adicionou-se EG de forma que a proporção mássica AC:EG fosse de 3:2. O sistema permaneceu em constante agitação a 90°C até a formação da resina polimérica. Por fim, empregou-se o mesmo procedimento de tratamento térmico utilizado para a síntese dos respectivos materiais *core*. As ferritas foram recobertas com TiO_2 na proporção mássica $\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ de 1:1, e foram codificadas como NFT500, NFT700 e NFT900, em que o número do código retrata a temperatura de calcinação da amostra.

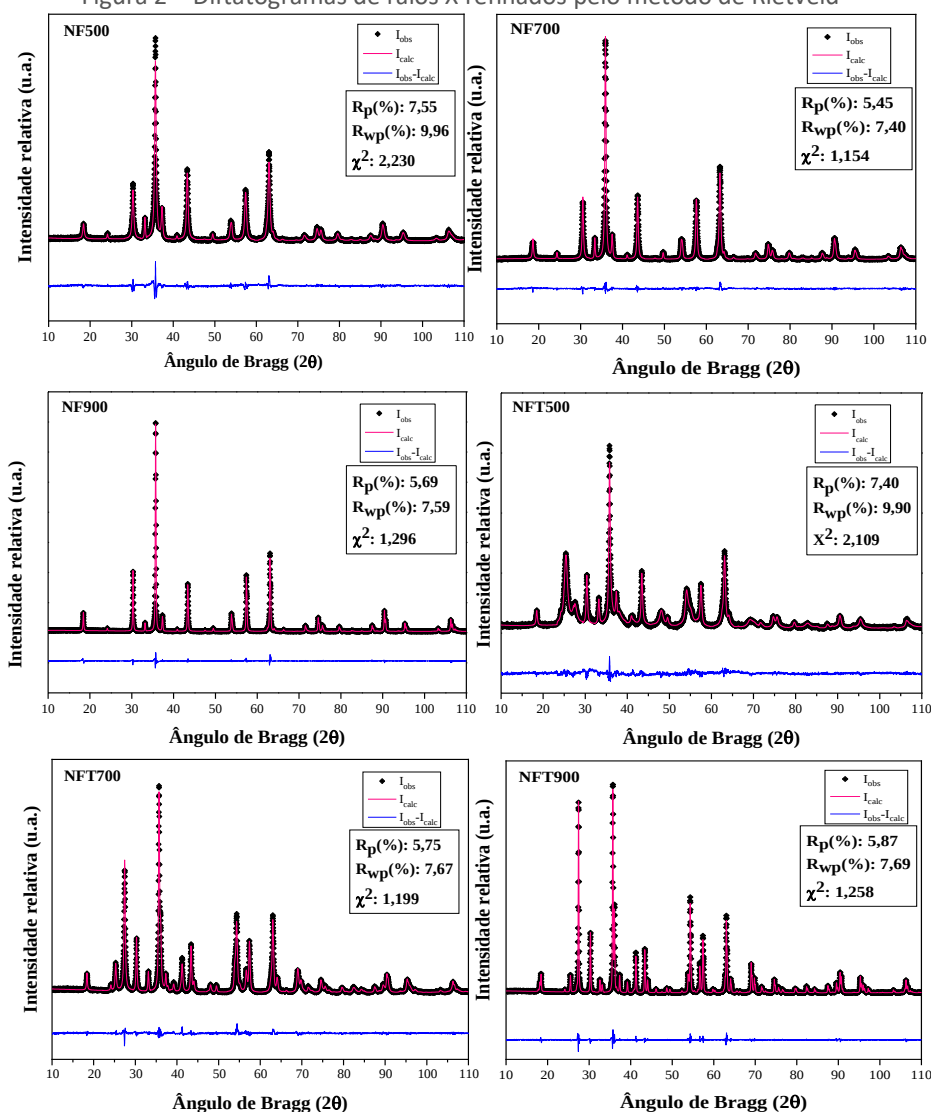
A caracterização das estruturas cristalinas das nanopartículas de NiFe_2O_4 e das estruturas *core shell* foram analisadas por meio da técnica de difratometria de raios X. Foi empregado um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600 (40 kV e 15 mA) com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados em modo *step scan*, em intervalo de ângulo de Bragg de 3 a 110° , com passo de

0,02° e tempo por passo de 2 s. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método de Rietveld com o auxílio do *software* GSAS com o intuito de se quantificar as fases presentes em cada material sintetizado.

RESULTADO E DISCUSSÕES

Difratometria de raios X e refinamento de Rietveld. A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das ferritas de níquel e das estruturas *core shell* refinados pelo método de Rietveld.

Figura 2 – Difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld



Fonte: Autoria própria (2020).

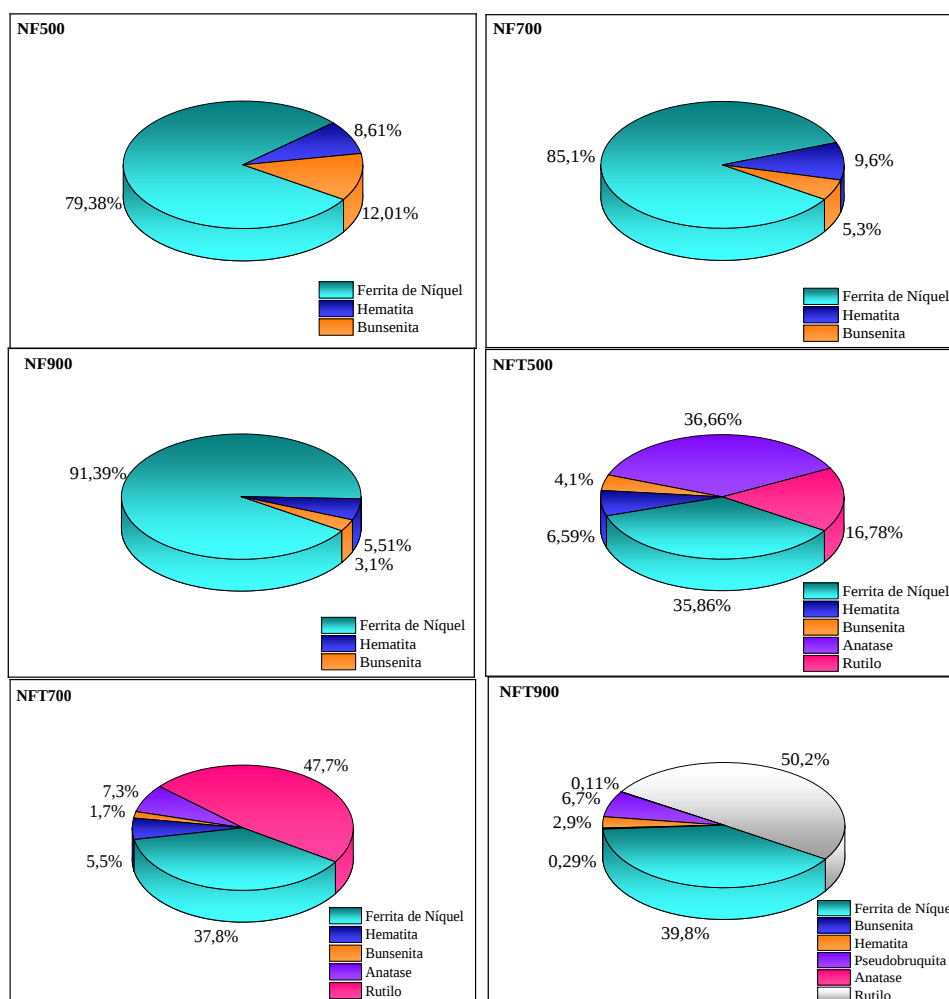
Em todos os difratogramas de raios X apresentados na Figura 2, pode-se observar que o modelo matemático utilizado para o refinamento se ajustou adequadamente aos dados experimentais, o que se reflete nos valores dos parâmetros de qualidade de refinamento (R_p e R_{wp} abaixo de 10% e χ^2 satisfatoriamente baixo), o que indica que o modelo empregado do refinamento

de Rietveld foi adequado, e as informações obtidas por meio desta técnica são válidas.

Os tamanhos de cristalito de todas as fases foram determinados por meio da equação de Scherrer, obtendo-se valores inferiores a 100 nm. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (não apresentados aqui) revelaram a formação de nanopartículas e também de alguns aglomerados de até 5 μm . Visualmente as amostras se apresentaram na forma de pó de cor marrom. Após a deposição da fase *shell*, se tornaram mais esbranquiçadas. As propriedades magnéticas, tais como magnetização de saturação, coercividade e remanência dos materiais serão avaliadas por meio de magnetômetro de amostra vibrante.

A Figura 3 apresenta a fração mássica (em %) das fases em cada uma das amostras sintetizadas estimada pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas. Verifica-se que as ferritas de níquel (NF500, NF700 e NF900) apresentaram, como fase majoritária, NiFe_2O_4 e, como fases minoritárias, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e bunsenita (NiO). Pode-se observar que o aumento da temperatura de calcinação resultou em amostras com maior pureza em relação à fase NiFe_2O_4 . As amostras recobertas com TiO_2 calcinadas a 500 e a 700 °C (NFT500 e NFT900) apresentaram adicionalmente as fases anatase e rutilo, que são polimorfos do TiO_2 . Anatase e bruquita são fases metaestáveis, pois, quando submetidas a altas temperaturas, se transformam de maneira irreversível a rutilo (SALEIRO et al., 2010), sendo esta a fase mais estável do TiO_2 (SANTOS, J.G. dos et al., 2002). É possível confirmar esta afirmação por meio da análise da Figura 3, em que se verifica que anatase é o polimorfo majoritário (68,6%) de TiO_2 identificado na amostra NFT500. O aumento da temperatura de calcinação para 700 °C promove a transformação da fase anatase em rutilo, sendo este último a fase predominante nessa amostra (86,7% de rutilo *versus* 13,3% de anatase). Por fim, o aumento posterior da temperatura de calcinação para 900 °C levou à formação de, além das fases anatase e rutilo, pseudobruquita, em que o Fe^{3+} reage com o TiO_2 em altas temperaturas formando Fe_2TiO_5 (JIN; ZHOU, 2013). A distribuição do TiO_2 nessa amostra foi de 88% de rutilo, 11,8% de pseudobruquita e 0,2% de anatase.

Figura 3 – Composição química das amostras, em porcentagem mássica, determinada por meio do refinamento de Rietveld dos difratogramas



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

O método dos precursores poliméricos se mostrou eficiente para a síntese das nanopartículas de NiFe_2O_4 e estruturas *core shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$. Foi possível observar que, com o aumento da temperatura de calcinação, foram obtidas amostras com maior teor de NiFe_2O_4 . Em relação às amostras recobertas com TiO_2 , verificou-se que, em temperaturas menores de calcinação, predominou a fase anatase e, conforme a temperatura foi elevada, rutilo se tornou a fase majoritária.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central de Análises-UTFPR campus Pato Branco pelas análises de caracterização dos materiais, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio da Chamada MCTIC/CNPq nº28/2018-Universal Faixa A (Processo 436313/2018-9).

REFERÊNCIAS

BEZERRA, Daniella C. et al. Síntese de ferrita NiFe_2O_4 e sua incorporação em compósitos de poliamida 6. Parte 1: Caracterização estrutural por DRX e MEV dos pós e dos compósitos. *Polimeros*, v. 20, n. 5, p. 389–394, 2010.

BEZERRA, Maria José Oliveira da Silva. Síntese e Caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores. p. 114, 2007.

CASBEER, Erik; SHARMA, Virender K.; LI, Xiang Zhong. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 87, p. 1–14, 2012b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>.

COPETE-PERTUZ, Ledys S. et al. Decolorization of reactive black 5 dye by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 /UV. *Revista Colombiana de Química*, v. 47, n. 2, p. 36–44, 2018.

FENG, Hao peng et al. Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 267, p. 26–46, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.001>.

JIN, Lei; ZHOU, Chungen. Progress in Natural Science : Materials International Electronic structures and optic properties of Fe_2TiO_5 using LSDA + U approach. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 23, n. 4, p. 413–419, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.012>.

LOURDES, Santiago-bautista et al. Crecimiento de recubrimientos sobre fracturas de acero inoxidable 304 por el método Pechini Coating growth on 304 stainless steel fractures by the Pechini method. n. número 4, p. 1–9, 2018.

MASUNGA, N. et al. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment: Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, p. 103179, 1 jun. 2019.

MENDES, Gisele; BELLATO, Carlos Roberto; NETO, José de Oliveira Marques. Artigo. v. 32, n. 6, p. 1471–1476, 2009.

MOURA, Kleber Figueiredo de. Dissertação de Mestrado TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante Dissertação de Mestrado TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante Kleber Figuei. 2013.

NERIS, A. M. (2014) Dissertação de Mestrado Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell. Tese de mestrado - Universidade Federal da Paraíba.

NOGUEIRA, Raquel F.P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

SALEIRO, G. T et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v. 56, n. 338, p. 162–167, 2010.

SANTOS, J.G. dos et al. Aspectos e características da transição anatásio-rutilo. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p. 71–76, 2002. Disponível em:
https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs_pdf/pdf_100/tc101-016.pdf.

SANTOS, Dener Pereira. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 E MnFe_2O_4 PELO MÉTODO DE PECHINI. 2018.

SILVA, P. D. G. Síntese e Caracterização do core-shell $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ TiO_2 . 2016. Disponível em:
https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/6453/5/Dissertação_Paula_Daiany_Goncalves_Silva_2016.pdf.

SIMÕES, A N et al. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. v. 2, p. 26–31, 2009.

WANG, Huanli et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 15, p. 5234–5244, 2014.