

Análise estrutural de ferritas de níquel recobertas com TiO₂

Structural analysis of nickel ferrites coated with TiO₂

RESUMO

Isadora Roberta Verdi
isadoraverdi@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

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

Esse trabalho teve como objetivo analisar a estrutura de nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe₂O₄) recobertas com TiO₂, utilizando a técnica de DRX associada ao refinamento de Rietveld com o intuito de se quantificar as fases identificadas e de se obter informações cristalográficas dos materiais preparados. As amostras foram sintetizadas pelo método de Pechini adaptado e pela co-precipitação de 8-hidroxiquinolinatos (rota da 8-HQ). Por meio do refinamento dos difratogramas de raios X, foi possível verificar como a temperatura de calcinação afetou a distribuição mássica dos polimorfos do TiO₂. A temperatura mais baixa (500 °C) gerou amostras em que a fase anatase foi predominante. Temperaturas maiores, por sua vez (700 e 900 °C), resultaram em amostras em que prevaleceu a fase rutilo. A técnica de FRX, utilizada para verificação da composição química das amostras, mostrou quão próximos estão os resultados reais dos valores teoricamente esperados, comprovando a eficácia dos métodos de síntese. Além disso, a técnica apontou para uma superestimação dos teores molares de titânio inferidos pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas.

PALAVRAS-CHAVE: Método de Rietveld. Nanopartículas. Catalisadores de níquel.

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.



ABSTRACT

This work aimed to analyze the structure of nanoparticles of nickel ferrite (NiFe₂O₄) coated with TiO₂, using the XRD technique associated with the Rietveld refinement in order to quantify the identified phases and obtain crystallographic information of the prepared materials. The samples were synthesized by the adapted Pechini method and by the co-precipitation of 8-hydroxyquinolinates (8-HQ route). Through the refinement of the X-ray diffractograms, it was possible to verify how the calcination temperature affected the mass distribution of the TiO₂ polymorphs. The lowest temperature (500 °C) generated samples in which the anatase phase was predominant. Higher temperatures (700 and 900 °C), in turn, resulted in samples in which the rutile phase prevailed. The XRF technique, used to evaluate the chemical composition of the samples, showed how close the real results are to the theoretically expected values, proving the effectiveness of the synthesis methods. In addition, the technique pointed to an overestimation of the titanium molar contents inferred by the Rietveld refinement of the diffractograms.

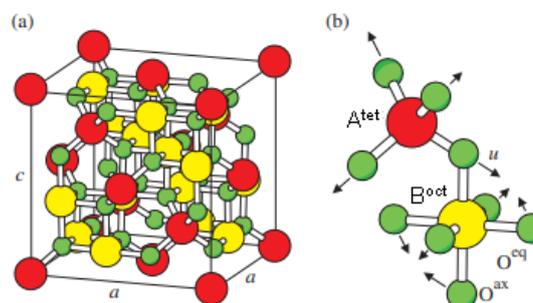
KEYWORDS Rietveld method. Nanoparticles. Nickel catalysts.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos por apresentar características como estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, insolubilidade em água, energia de *band gap* compreendida na faixa UV ou Vis do espectro eletromagnético e atoxicidade (BRACKMANN, 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Essas propriedades são diretamente atribuídas, principalmente, à estrutura cristalina do TiO_2 (SPADA et al., 2017), que pode apresentar três principais fases cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). As fases anatase e bruquita são metaestáveis em uma ampla faixa de temperaturas e podem ser convertidas a rutilo, única fase estável, por meio de tratamentos térmicos em temperaturas elevadas (KANDIEL et al., 2010; LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001; SPADA et al., 2017). Porém, apesar de ser um excelente candidato a catalisador, o TiO_2 requer emprego de radiação UV para sua fotoativação, o que impossibilita o seu emprego em processos que ocorrem sob radiação visível, por exemplo (XU; FENG; SHANGGUAN, 2009), além de possuir baixa reutilização, pois não é um material facilmente separável do meio reacional.

Atualmente, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo materiais capazes de serem fotoativados por radiação visível, com potencial de gerar a mineralização completa de compostos tóxicos em escala ambiental, e que possuam propriedades que facilitem sua reutilização. Neste contexto, materiais magnéticos vêm ganhando destaque, pois a implantação de tecnologias de separação magnética é uma solução eficaz e de baixo custo na remoção de partículas do meio reacional (LINLEY; LESHUK; GU, 2013). As ferritas, uma classe de materiais com propriedades magnéticas, vêm sendo estudadas e utilizadas em fotocatalise heterogênea uma vez que possuem energia de *band gap* relativamente baixa, compreendida entre 1,3 e 2,2 eV, permitindo seu emprego com irradiação visível (CASBEER; SHARMA; LI, 2012). As ferritas pertencem a um amplo grupo de nanopartículas magnéticas, com estrutura do tipo espinélio, de fórmula geral AB_2O_4 (Figura 1), onde as posições A e B são ocupadas por cátions metálicos, com dois sítios cristalográficos diferentes: sítios tetraédricos (A) e sítios octaédricos (B), em relação aos átomos de oxigênio. Para que um material do tipo espinélio seja da classe das ferritas, a posição B deve ser ocupada pelo cátion metálico Fe^{3+} , com fórmula geral MFe_2O_4 (onde $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn , entre outros) (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017). Baseando-se na distribuição dos cátions, existem três diferentes estruturas conhecidas do tipo espinélio: normal, inversa e mista. Na estrutura de espinélio normal, os íons M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os íons Fe^{3+} ocupam os sítios octaédricos (exemplos ZnFe_2O_4 e CdFe_2O_4). Na estrutura de espinélio inversa, com fórmula geral $\text{Fe}[\text{MFe}]\text{O}_4$, metade dos íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto a outra metade juntamente com os íons M^{2+} (em proporções iguais) preenchem os sítios octaédricos (exemplo MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4) (REDDY; YUN, 2016).

Figura 1 - a) Estrutura espinélio das ferritas, b) Identificação dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B)



Fonte: Adaptado de (FRIÁK et al., 2007).

Estruturas do tipo *core shell* vêm recebendo considerável atenção recentemente na área de fotocatalise heterogênea, pois, ao contrário dos catalisadores com apenas um componente, estas podem integrar muitas funções em um sistema (LI et al., 2012; SU; CHIOU; CHEN, 2012). Uma estrutura *core shell* do tipo $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ apresenta um *core* com propriedades magnéticas, que possibilita a fácil remoção do material do meio reacional, e, por se tratar de uma ferrita, pode ocasionar a redução da energia de *band gap* do semiconductor (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

Uma das análises mais utilizadas para a caracterização de materiais *core shell* é a difratometria de raios X (DRX) devido à facilidade de preparação da amostra, rapidez na coleta dos dados (podendo levar apenas alguns minutos), e por apresentar um ótimo resultado estatístico e confiabilidade das informações extraídas (PANTOJA-CORTÉS; SÁNCHEZ-BAJO; ORTIZ, 2018). Os métodos de caracterização fazendo uso de DRX são usados para avaliar diversas características de um material. O principal método utilizado atualmente e o mais completo de todos é o método de refinamento de Rietveld, por meio do qual os dados de difração não precisam de nenhum tratamento prévio e, a partir deles, um perfil de linha teórica é calculado, baseando-se no método dos mínimos quadrados, se aproximando o melhor possível do difratograma observado (KIM et al., 2014; PANTOJA-CORTÉS; SÁNCHEZ-BAJO; ORTIZ, 2018). A partir do refinamento de Rietveld, pode-se obter informações cristalográficas das fases cristalinas identificadas, como parâmetros de rede, volume de célula unitária, tamanho de cristalito, proporção de fases, etc (BRACKMANN, 2018).

Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo realizar a análise estrutural de ferritas de níquel (NiFe_2O_4), de estrutura espinélio inversa, recobertas com TiO_2 (estruturas *core shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$) sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini adaptado) e pela rota da co-precipitação de 8-hidroxiquinolinatos (rota da 8-HQ), por meio da técnica de DRX associada ao refinamento de Rietveld com o intuito de se quantificar as fases identificadas e de se obter informações cristalográficas dos materiais preparados.

MATERIAL E MÉTODOS

Nanopartículas de NiFe_2O_4 foram sintetizadas pelo método de Pechini adaptado e calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C. Em seguida, foram

recobertas com TiO_2 na proporção mássica $\text{NiFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ de 1:1 e novamente calcinadas nas mesmas temperaturas do respectivo material núcleo (*core*) (amostras 1-Pa, 2-Pa e 3-Pa, respectivamente). Outras três amostras de NiFe_2O_4 foram sintetizadas pela rota da 8-HQ e também foram calcinadas nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C. Posteriormente, as amostras foram recobertas com TiO_2 (1-8HQa, 2-8HQa e 3-8HQa, respectivamente), empregando-se a mesma proporção mássica do método dos precursores poliméricos e novamente calcinadas nas mesmas temperaturas do respectivo material *core*. Ressalta-se que o método de síntese utilizado para o recobrimento foi o mesmo adotado para o respectivo material *core*. As estruturas *core shell* $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ foram caracterizadas pelas técnicas de DRX e espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (FRX).

Os difratogramas obtidos foram modelados matematicamente por meio do refinamento de Rietveld, para se obter informações cristalográficas das fases cristalinas identificadas, tais como parâmetro de rede, volume de célula unitária, entre outros, e também para se inferir a porcentagem obtida da fase ferrita, das fases referentes ao TiO_2 (anatase e rutilo) e de possíveis fases minoritárias. O refinamento foi realizado com a utilização do programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 2001). A qualidade do refinamento foi verificada pelos índices: R_p = fator de perfil, R_{wp} = fator de perfil ponderado, R_{exp} = fator de perfil ponderado esperado e χ^2_{ν} = qui quadrado reduzido. O valor de R_{wp} possibilita a verificação da convergência do refinamento, sendo que os valores devem estar na faixa de 2 a 10% para validarem os resultados do refinamento (BRACKMANN, 2016).

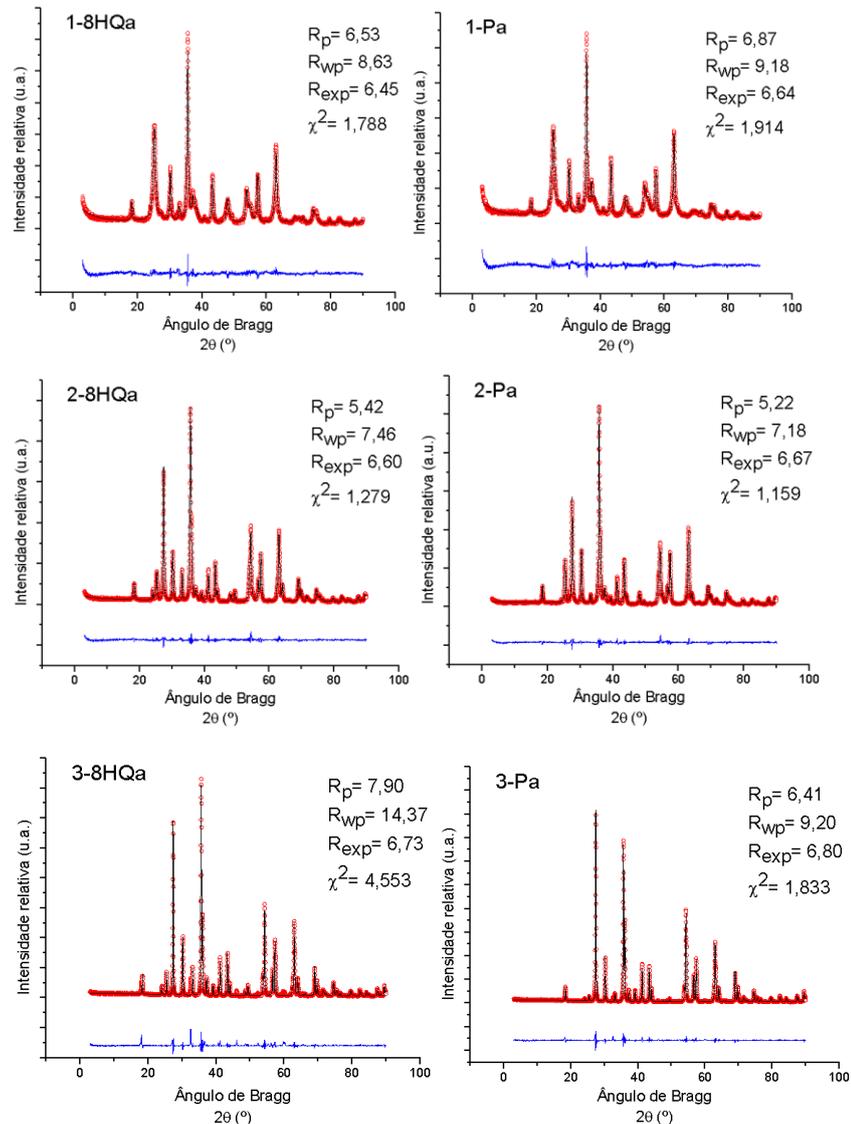
Por fim, a técnica semi-quantitativa de FRX foi empregada para se estimar a composição global das estruturas *core shell* sintetizadas. As análises foram realizadas em equipamento Rigaku ZSX Primus II no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld das estruturas *core shell* sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e pela rota da 8-HQ, onde os círculos vermelhos representam os pontos experimentais, a linha preta o modelo matemático do refinamento e a linha azul, a diferença entre as intensidades calculadas e observadas. Visualmente, é possível observar que o modelo empregado para refinar os difratogramas se ajustou bem aos dados experimentais. Por meio dos parâmetros de qualidade (R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 , nos gráficos em %) obtidos para cada refinamento realizado, verifica-se que a amostra 3-8HQa apresentou valores de R_{wp} e χ^2 elevados, tornando esse um refinamento fora dos limites considerados os mais apropriados. O que pode ter ocasionado esse problema no refinamento é a presença de uma fase desconhecida no material, verificada por meio da comparação do modelo matemático obtido com o difratograma da amostra. Nesse sentido, este refinamento não possui confiabilidade nos resultados e, portanto, deve ser desconsiderado. Para as demais amostras, os resultados foram apropriados, o que significa que o modelo empregado para os refinamentos dos difratogramas de raios X foi adequado e, portanto, as informações cristalográficas e a quantificação

das fases obtidas por esta técnica são confiáveis. Em particular, os menores valores de R_{wp} e de χ^2 foram registrados para a amostra 2-Pa.

Figura 2 - Difratogramas refinados pelo método de Rietveld das estruturas *core shell* $NiFe_2O_4@TiO_2$.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Tabela 1 reporta a composição mássica de cada amostra, obtida pelo refinamento de Rietveld. É possível observar como a temperatura de calcinação afeta a composição mássica das fases anatase e rutilo: na temperatura mais baixa (500 °C), a fase anatase é predominante, representando cerca de 80% e 95% do TiO_2 presente nas amostras 1-Pa e 1-8HQa, respectivamente. Já nas temperaturas de 700 e 900 °C, a predominância é da fase rutilo, observação em concordância com a literatura uma vez que o rutilo é a única fase estável do TiO_2 (KANDIEL et al., 2010; LAZZERI; VITTADINI; SELLONI, 2001; SPADA et al., 2017), dessa forma é de se esperar que o aumento da temperatura de calcinação favoreça a transição da fase anatase a rutilo. A fase bruquita não foi identificada em nenhuma amostra.

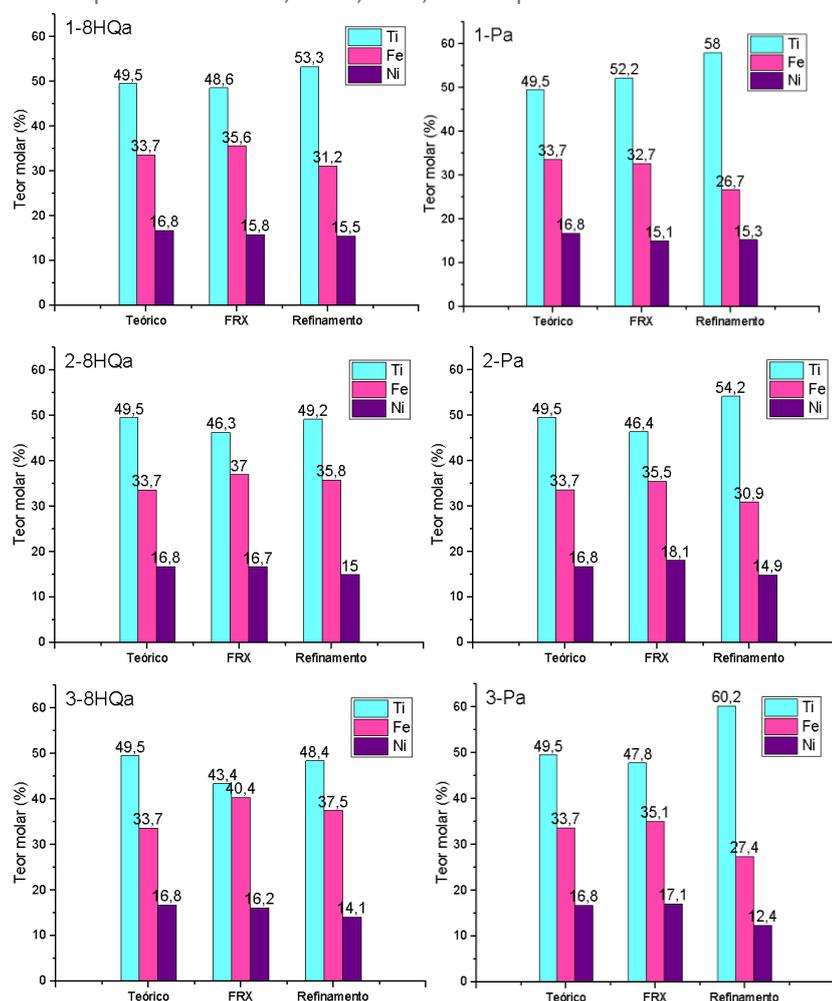
Tabela 1 - Fração mássica das diferentes fases nas amostras, resultado do refinamento de Rietveld

Amostra	Composição mássica (%)				
	$NiFe_2O_4$	Fe_2O_3	NiO	$TiO_2(\text{anatase})$	$TiO_2(\text{rutilo})$
1-Pa	33,8	3,9	3,7	46,8	11,7
2-Pa	42,2	2,5	0,6	12,4	42,3
3-Pa	35,3	3,5	0,4	1,3	59,4
1-8HQa	39,4	4,6	2,1	51,2	2,6
2-8HQa	39,7	9,1	1,5	8,7	40,9
3-8HQa	41,5	9,6	0,075	5,8	43,0

Fonte: Autoria própria (2020).

A técnica de FRX foi utilizada para verificação da composição química das amostras de $NiFe_2O_4$ recobertas com TiO_2 . Os metais analisados (Ti, Fe e Ni) foram quantificados, e os resultados foram comparados com os valores teoricamente esperados, e também com os valores obtidos pelo refinamento de Rietveld com o intuito de se avaliar o potencial da técnica de refinamento para quantificação de fases identificadas por DRX. A Figura 3 apresenta a relação entre estes valores. Observa-se que os valores reais do teor de metais foram similares aos valores teóricos, tanto para as amostras Pa quanto para as amostras 8-HQa, confirmando que ambos os métodos de síntese foram eficientes para a obtenção das ferritas recobertas com TiO_2 com a proporção mássica desejada. Quanto aos valores gerados pelo refinamento, verifica-se uma diferença razoavelmente pequena, também confirmando a aplicabilidade dos modelos matemáticos utilizados no refinamento de Rietveld para a quantificação das fases nos sistemas $NiFe_2O_4@TiO_2$. Verifica-se que o refinamento possui a tendência de superestimar o teor molar de titânio uma vez que 4 entre 6 amostras apresentaram valores acima do esperado. Vale ressaltar também que a técnica de FRX identifica outros elementos que estão presentes na amostra, como, por exemplo, o carbono, oriundo dos processos de síntese quando a temperatura de calcinação não foi suficientemente elevada para ocasionar a degradação total deste elemento. Nas amostras calcinadas a 500 °C, verificou-se uma pequena quantidade de carbono que não foi totalmente eliminado durante a calcinação.

Figura 3 - Comparação dos valores teóricos, reais e calculados pelo refinamento de Rietveld para o teor molar, em %, de Ti, Fe e Ni presentes nas estruturas *core shell*



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÕES

O método de Pechini adaptado e a rota da 8-HQ foram eficientes na síntese das amostras de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$. A quantificação dos polimorfos do TiO_2 se mostrou coerente com o reportado na literatura, em que as amostras calcinadas a 500°C apresentaram predominância de anatase, enquanto que, nas amostras calcinadas a 700°C e a 900°C , a predominância foi da fase rutilo. A técnica de FRX mostrou o quão próximos estão os resultados reais dos valores teoricamente esperados, comprovando a eficácia dos métodos de síntese.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) 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 nº 28/2018 – Universal Faixa A (Processo 436313/2018-9).

REFERÊNCIAS

BRACKMANN, R. **Nanopartículas de ouro suportadas em óxidos mistos de cério e ferro para a redução de NO por CO**. Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2016-1/438-tese-rodrigo-brackmann-2016/file> Acessado em julho de 2020

BRACKMANN, R. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas para descontaminação fotocatalítica de elementos potencialmente tóxicos de águas residuárias**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco - Paraná: [s.n.].2018.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X.-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1–14, mar. 2012.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 7 abr. 2014.

FRIÁK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New Journal of Physics**, v. 9, n. 5, p. 5, 2007.

KANDIEL, T. A. et al. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 6, p. 2050–2060, 23 mar. 2010.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 37–55, jan. 2017.

KIM, H. S. et al. Synthesis of magnetically separable core@shell structured NiFe₂O₄@TiO₂ nanomaterial and its use for photocatalytic hydrogen production by methanol/water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 272–279, maio 2014.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **LAUR 86-748 © GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM (GSAS)** Los Alamos: National Laboratory, 2001.

LAZZERI, M.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. Structure and energetics of stoichiometric anatase surfaces. **Physical Review B**, v. 63, n. 15, p. 155409, 26 mar. 2001.

LI, C. J. et al. A novel magnetically separable $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanofiber with high photocatalytic activity under UV-vis light. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 2, p. 333–337, fev. 2012.

LINLEY, S.; LESHUK, T.; GU, F. X. Magnetically Separable Water Treatment Technologies and their Role in Future Advanced Water Treatment: A Patent Review. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 12, p. 1152–1156, dez. 2013.

PANTOJA-CORTÉS, J.; SÁNCHEZ-BAJO, F.; ORTIZ, A. L. Evaluating nanocrystallite size distributions in doped and undoped nanocrystalline ceramics by X-ray diffractometry. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 22365–22369, 15 dez. 2018.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y.-S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90–111, 15 maio 2016.

SPADA, E. R. et al. Preparation, characterization and application of phase-pure anatase and rutile TiO_2 nanoparticles by new green route. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 22, p. 16932–16938, 1 nov. 2017.

SU, T. L.; CHIOU, C. S.; CHEN, H. W. Preparation, photocatalytic activity, and recovery of magnetic photocatalyst for decomposition of benzoic acid. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

XU, S.; FENG, D.; SHANGGUAN, W. Preparations and Photocatalytic Properties of Visible-Light-Active Zinc Ferrite-Doped TiO_2 Photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 6, p. 2463–2467, 12 fev. 2009.