

## Avaliação das propriedades físico-químicas da $ZnFe_2O_4$

## Evaluation of the physicochemical properties of $ZnFe_2O_4$

### RESUMO

Ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos, calcinada em diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C) e caracterizada por difratometria de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld com o intuito de se identificar e quantificar as fases presentes nas amostras. O modelo matemático utilizado para o refinamento adequou-se devidamente aos dados experimentais, o que pôde ser constatado pelos parâmetros de qualidade obtidos. O refinamento possibilitou a quantificação percentual das fases nas amostras, em que se observou que a ferrita de zinco foi a fase predominante, com percentual mássica superior a 90% em todas as amostras. Como fases minoritárias, foram identificadas a hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) e a zincita (ZnO). A pureza das amostras no que tange à fase  $ZnFe_2O_4$  registrou um aumento com a elevação da temperatura de calcinação. Por meio dos espectros de infravermelho, foi possível identificar as bandas características dos sítios tetra e octaédricos típicos da estrutura cristalina do espinélio normal  $ZnFe_2O_4$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanocompósitos. Nanopartículas. Método de Rietveld.

### ABSTRACT

Zinc ferrite ( $ZnFe_2O_4$ ) was synthesized by the polymeric precursor method, calcined at different temperatures (500, 700 and 900 °C) and characterized by X-ray diffractometry (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The diffractograms were refined by the Rietveld method in order to identify and quantify the phases present in the samples. The mathematical model used for the refinement was duly adapted to the experimental data, which could be verified by the obtained quality parameters. The refinement allowed to quantify the percentage of the phases in the samples, in which it was observed that zinc ferrite was the predominant phase, with a mass percentage greater than 90% in all the samples. As minority phases, hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) and zincite (ZnO) were identified. The purity of the samples with respect to the  $ZnFe_2O_4$  phase registered an increase with the elevation of the calcination temperature. Through the infrared spectra, it was possible to identify the characteristic bands of the tetra and octahedral sites typical of the crystalline structure of the  $ZnFe_2O_4$  normal spinel.

**KEYWORDS:** Nanocomposites. Nanoparticles. Rietveld Method.

**Alberto Jose Maroli Neto**  
[albertomaroli@outlook.com](mailto:albertomaroli@outlook.com)  
Universidade Tecnológica Federal  
Do Paraná, Pato Branco, Paraná,  
Brasil

**Rodrigo Brackmann**  
[rodrigobrackmann@utfpr.edu.br](mailto:rodrigobrackmann@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal  
Do Paraná, Pato Branco, Paraná,  
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

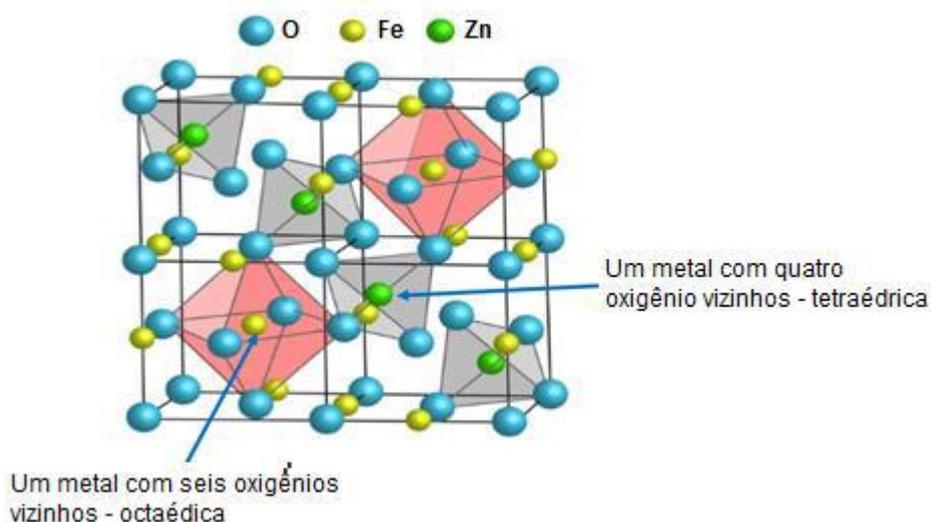
Com o aumento significativo de novos contaminantes em águas, vários estudos vêm sendo realizados visando a descontaminação e degradação destes compostos, tendo destaque a fotocatalise heterogênea, processo em que um semiconductor é ativado pela luz. Os semicondutores são caracterizados por possuir uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), que são separadas por uma quantidade de energia denominada energia de *band gap*. Quando o semiconductor é irradiado com energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, ocorre a promoção de elétrons da BV para a BC (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os elétrons promovidos para a BC deixam, na BV, uma vacância ( $h^+$ ), que consiste em um espaço vago capaz de realocar elétrons de outros compostos. Contaminantes podem ser adsorvidos na superfície do semiconductor e então oxidados, ou seja, elétrons do contaminante podem preencher as vacâncias. Além disso, radicais hidroxila com elevado poder oxidante podem ser formados na BV, sendo eficientes para a degradação de contaminantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A utilização de partículas nanométricas de  $ZnFe_2O_4$ /grafeno para degradação de compostos orgânicos sob irradiação de luz visível é um exemplo de aplicação de nanopartículas magnéticas de  $ZnFe_2O_4$  em fotocatalise heterogênea. Em relação ao  $ZnFe_2O_4$  puro, uma melhoria nas propriedades catalíticas foi observada, elevando assim o potencial de degradação do  $ZnFe_2O_4$  quando se forma um composto misto com o grafeno (ISRAR e colab., 2020).

Na forma estrutural do  $ZnFe_2O_4$  (Figura 1), os íons bivalentes ficam localizados em sítios tetraédricos e os íons trivalentes se localizam em sítios octaédricos. O zinco possui carga 2+ e o ferro, carga 3+. A distribuição dos cátions nos sítios caracterizam a  $ZnFe_2O_4$  como estrutura cúbica de espinélio simples/normal (ZHANG e colab., 2014).

Figura 1 – Estrutura cristalina da  $ZnFe_2O_4$



Fonte: (ENERGIA, 2017).

A  $ZnFe_2O_4$  possui certas propriedades físico-químicas que a tornam promissoras para a degradação de compostos poluentes, como uma elevada

superfície específica, além de propriedades magnéticas, o que a caracterizam como um potencial candidato a ser empregado como semicondutor em processos fotocatalíticos (CEN e NAN, 2019).

Segundo (ISRAR e colab., 2020), a atividade catalítica da  $ZnFe_2O_4$  é melhorada quando associada com outros materiais, formados partículas mistas. Com base em tais informações, este trabalho teve por finalidade sintetizar e caracterizar estruturas de  $ZnFe_2O_4$  para futuramente sintetizar uma estrutura *core shell*  $ZnFe_2O_4@TiO_2$  para degradação de compostos potencialmente tóxicos em meio aquoso.

## MATERIAL E MÉTODOS

O método utilizado para as sínteses da  $ZnFe_2O_4$  foi o dos precursores poliméricos, escolhido devido ao seu baixo custo, simples execução, rapidez e possibilidade de um ótimo controle das reações químicas envolvidas no processo de síntese.

Primeiramente foram preparadas soluções aquosas individuais dos nitratos metálicos (nitrato de zinco hexahidratado e nitrato de ferro nonahidratado) e de ácido cítrico (AC) por meio da dissolução dos reagentes em água ultrapura. Em seguida, as soluções foram adicionadas em único béquer numa proporção molar de 3:1 de AC:metais e proporção 1:2 de Zn:Fe, misturadas e agitadas até se obter uma adequada homogeneização. Após foi adicionado hidróxido de amônio até a solução atingir valor de pH igual a 4. Então foi dado início ao processo de aquecimento da solução até que a mesma atingisse 60 °C. Nesta condição, o aquecimento foi mantido por 30 min com o intuito de que os cátions metálicos ( $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) presentes na solução fossem complexados na estrutura do AC. Decorridos os 30 min, a temperatura foi elevada a 90 °C, seguidamente adicionou-se monoetilenoglicol PA (EG) à solução numa proporção mássica de 3:2 de AC:EG, permitindo o início da reação de esterificação que origina o polímero. Para que a formação do polímero ocorresse, a solução foi agitada e mantida sob aquecimento homogêneo (imersa em banho de glicerina) à temperatura de 100 °C.

O polímero formado foi transferido para secagem, que teve por finalidade o término da formação do polímero e também a evaporação da água originada durante a reação de esterificação. Esse processo foi realizado em estufa à temperatura de 110 °C por um período de 12 h.

Findada a secagem, o polímero foi encaminhado para a pré-calcinação. Este procedimento térmico carboniza grande parte da matéria orgânica do polímero. A pré-calcinação foi conduzida em forno mufla a 400 °C, com uma rampa de aquecimento de 1 °C  $min^{-1}$  e permanência de 150 min na temperatura final.

Após o término da pré-calcinação, o polímero carbonizado foi macerado e separado em 3 frações. A primeira foi submetida a uma calcinação a 500 °C, a segunda a 700 °C e a terceira a 900 °C. Os óxidos obtidos foram denominados, respectivamente, de ZF500, ZF700 e ZF900. Salienta-se que a rampa de aquecimento e o tempo de permanência na temperatura final foram os mesmos para as três calcinações (5 °C  $min^{-1}$  e 180 min, respectivamente).

Os óxidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, em que se utilizou um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex600 (40 kV e 15 mA), com

radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados em intervalo de ângulo de Bragg de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem fixo de 2 s por passo em modo semicontínuo (*step scan*).

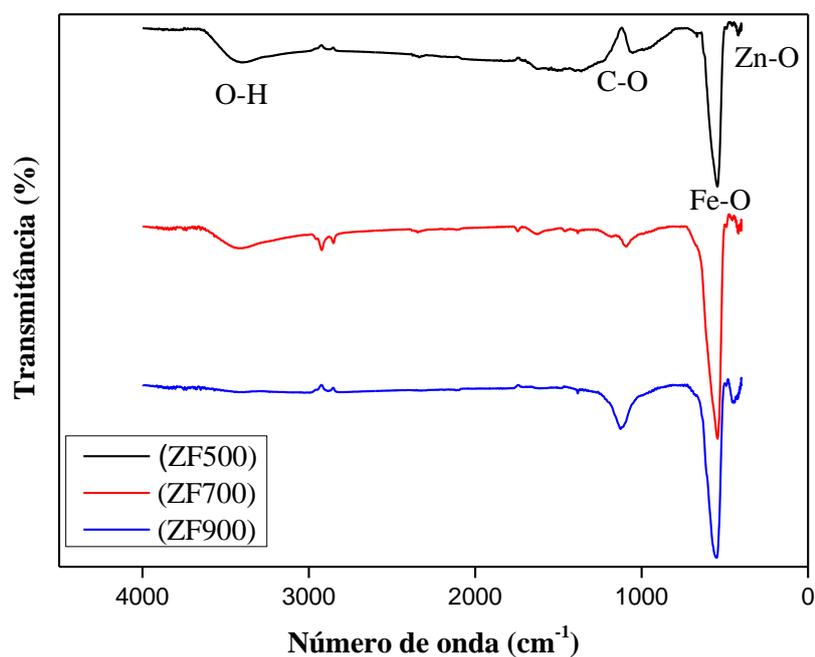
As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificar as vibrações correspondentes às ligações dos átomos. As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Frontier, por transmitância, utilizando-se pastilhas de KBr (proporção mássica amostra:KBr = 1:99), na faixa de número de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$  e número de acumulações igual a 64.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho registrados para as amostras de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  obtidas por meio de todos os processos de síntese pelo método dos precursores poliméricos. As bandas observadas foram comparadas com a literatura com a finalidade de se identificar as principais vibrações de ligações.

Figura 2 – Espectros de infravermelho de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinada em diferentes temperaturas



Fonte: Autoria Própria (2020).

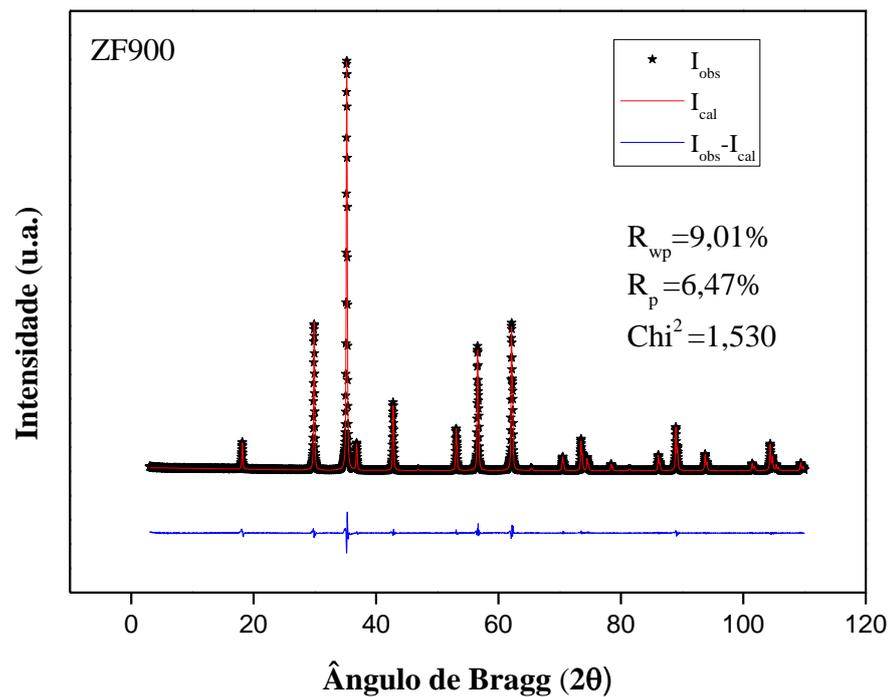
Nos espectros de infravermelho apresentados na Figura 2, observa-se a presença de uma banda larga em números de onda de  $547,1$ ;  $538,4$  e  $554,9 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras ZF500, ZF700 e ZF900, respectivamente. De acordo com (GE e colab., 2019), (SUPPURAJ e colab., 2019), (MA e colab., 2014) e (QIAO e colab., 2018), as bandas no intervalo de  $540$  a  $550 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações das ligações Fe-O em sítios octaédricos da estrutura espinélio, confirmando a presença da fase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Verificou-se também a presença de bandas centradas em  $416,7\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho da amostra ZF500;  $425,4\text{ cm}^{-1}$  para ZF700 e  $443,0\text{ cm}^{-1}$  para ZF900. Bandas situadas entre  $410$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  caracterizam as ligações Zn-O nos sítios tetraédricos da estrutura espinélio normal da ferrita de zinco (SUPPURAJ e colab., 2019)(MA e colab., 2014), (QIAO e colab., 2018). Outra banda registrada nos três espectros de infravermelho em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  possivelmente correspondem a vibrações C-O (SUPPURAJ e colab., 2019). Ainda pôde ser identificada uma banda na faixa de  $3400\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das amostras ZF500 e ZF700, que podem ser atribuídas a vibrações de ligação O-H (KHASHAN e colab., 2017), (MA e colab., 2014) e (QIAO e colab., 2018).

### Difratometria de raios X (DRX)

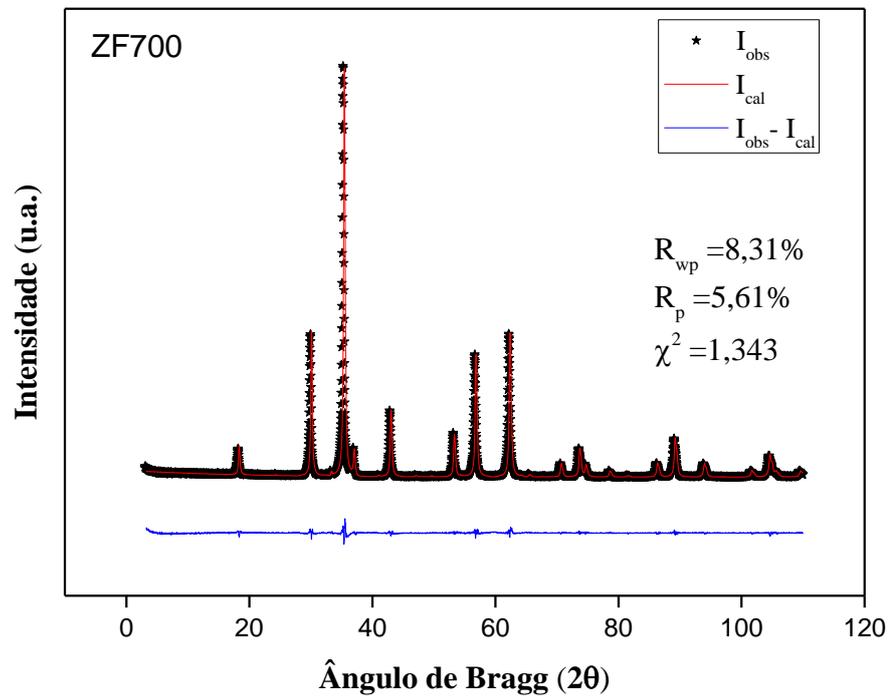
As Figuras 3, 4 e 5 apresentam os difratogramas das amostras de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de Pechini adaptado e calcinadas nas temperaturas de  $900$ ,  $700$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld a fim de se identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas amostras.

Figura 3 – Difratograma da amostra ZF900 refinado pelo método de Rietveld



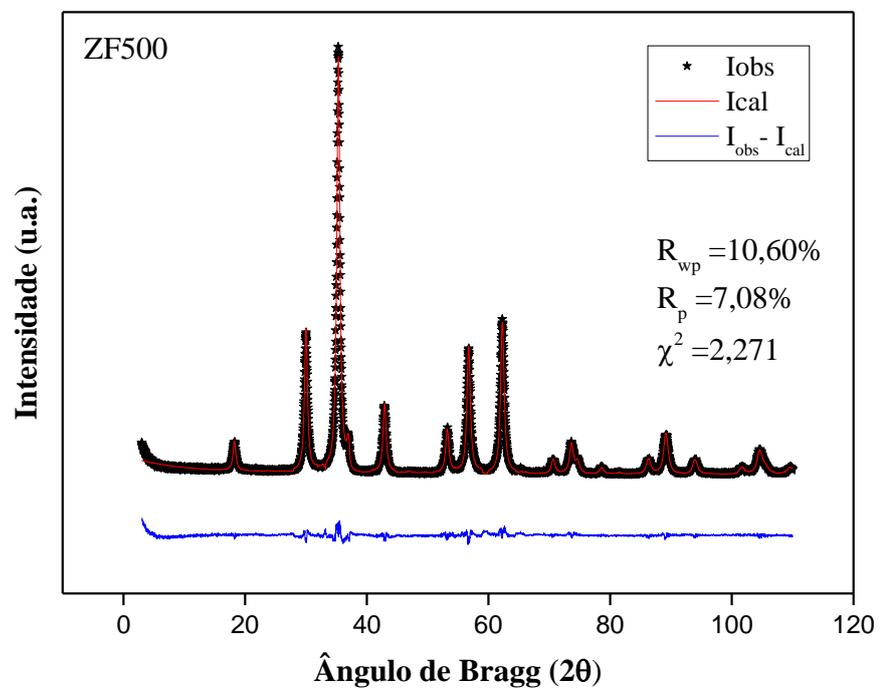
Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 4 – Difratoograma da amostra ZF700 refinado pelo método de Rietveld



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 5 – Difratoograma da amostra ZF500 refinado pelo método de Rietveld



Fonte: Autoria Própria (2020).

A Tabela 1 reporta as composições mássicas determinadas pelo método de refinamento de Rietveld.

Tabela 1 – Tabela de Composição mássica

Amostra	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	ZnO (%)
ZF500	90,5	0,9	8,6
ZF700	93,2	1,5	5,3
ZF900	99,9	0,1	0,0

Fonte: Autoria Própria (2020).

De acordo com os difratogramas registrados e com a Tabela 1, verifica-se predominância da fase ferrita (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e a presença das fases minoritárias de hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e zinicita (ZnO). É possível observar que a pureza das amostras em relação à fase majoritária aumenta com a temperatura de calcinação. Os parâmetros de qualidade do refinamento indicaram que o modelo matemático empregado ajustou adequadamente os dados experimentais visto que  $R_{wp}$ ,  $R_p$  e apresentaram valores inferiores a 12% e  $\chi^2$  abaixo de 2,5.

O tamanho de cristalito das amostras ZF500, ZF700 e ZF900, estimados pela equação de Scherrer, foram, respectivamente, de 14,3; 31,5 e 79,4 nm, revelando um aumento de cristalinidade com a temperatura de calcinação, o que é esperado devido ao fenômeno da sinterização. (MEHRIZADEH e colab., 2017) obtiveram nanopartículas de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de auto combustão e temperatura de calcinação de 700 °C com tamanho de cristalito de 25 nm.

## CONCLUSÃO

O método de Pechini adaptado se mostrou adequado para a síntese de ferrita de zinco com elevada pureza. O refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld constatou concentrações da fase ferrita acima de 90% para todas as amostras sintetizadas. Além disso, verificou-se que, em temperaturas de calcinação mais elevadas, o percentual da fase ferrita foi maior. Os espectros de infravermelho se assemelham aos reportados na literatura para ferritas de zinco e indicam a presença de sítios octaédricos (Fe-O) e tetraédricos (Zn-O) que caracterizam a ferrita de espinélio normal como a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo apoio financeiro por meio da bolsa PIBIC-Af, 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) e à Central de Análises-UTFPR campus Pato Branco pelas análises de caracterização dos materiais.

## REFERÊNCIAS

CEN, Huoshi e NAN, Zhaodong. **Influence of Zn content on heterogeneous photo-Fenton catalytic performance of Zn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for degradation of rhodamine B**. *Functional Materials Letters*, v. 12, n. 1, p. 10–12, 2019.

ENERGIA, Programa D E Pós-graduação E M. **Zinco Pelo Método Sol-Gel Proteico**. 2017.

GE, Yi cheng e colab. **Fabrication and magnetic transformation from paramagnetic to ferrimagnetic of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 29, n. 7, p. 1503–1509, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65057-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65057-0)

ISRAR, M. e colab. **A unique ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanoplatelets nanocomposite for electrochemical energy storage and efficient visible light driven catalysis for the degradation of organic noxious in wastewater**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 140, n. December 2019, 2020.

KHASHAN, Saud e colab. **Novel method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles**. *Surface and Coatings Technology*, v. 322, p. 92–98, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.045>.

MA, Ge e colab. **An attractive photocatalytic inorganic antibacterial agent: Preparation and property of graphene/zinc ferrite/polyaniline composites**. *Materials Letters*, v. 131, p. 38–41, 2014.

MEHRIZADEH, Habib e colab. **Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 332, p. 188–195, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.028>.

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

QIAO, Hui e colab. **Fabrication of PANI-coated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers with enhanced electrochemical performance for energy storage**. *Electrochimica Acta*, v. 273, p. 282–288, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.010>.

SUPPURAJ, P. e colab. **Hydrothermal fabrication of ternary NrGO-TiO<sub>2</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for effective photocatalytic and fuel cell applications**. *Materials Today: Proceedings*, v. 15, p. 429–437, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.104>.

ZHANG, Yunong e colab. **Magnetic and thermodynamic properties of nanosized Zn ferrite with normal spinal structure synthesized using a facile method.** Inorganic Chemistry, v. 53, n. 19, p. 10463–10470, 2014.