

Síntese e caracterização de nanopartículas de CuFe_2O_4 recobertas com TiO_2

Synthesis and characterization of CuFe_2O_4 nanoparticles coated with TiO_2

RESUMO

Rodolfo Bezerra Faula da Silva
Rodolfo.210@hotmail.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

Nanopartículas magnéticas de $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ recobertas na proporção mássica $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ de 1:1 e 1:2 foram sintetizadas pelo método de M. Pechini, calcinadas na temperatura de 700 °C e caracterizadas pelas técnicas de difratometria (DRX) de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os resultados obtidos por DRX foram refinados por meio do método de Rietveld para a quantificação das fases obtidas pela síntese. O modelo matemático empregado se ajustou adequadamente aos dados experimentais, o que pôde ser constatado pelos parâmetros de qualidade do refinamento, podendo-se, dessa forma, confirmar as informações obtidas por meio desta técnica. As análises de DRX possibilitou a identificação das fases ferrita de cobre, tenorita e hematita para a amostra não recoberta. As amostras recobertas apresentaram os polimorfos anatase e rutilo do TiO_2 . Adicionalmente, a fase pseudobruquite foi identificada na amostra recoberta na proporção mássica $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ de 1:1. Os espectros de FT-IR apresentaram bandas características de sítios octaédricos (Fe-O e Cu-O) e sítios tetraédricos (Fe-O), característicos das ferritas de espinélio inverso.

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.



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

ABSTRACT

$\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ magnetic nanoparticles coated with TiO_2 in the $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ mass ratio of 1:1 and 1:2 were synthesized by the method of M. Pechini, calcined at 700 °C and characterized by X-ray diffractometry (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results obtained by XRD were refined using the Rietveld method for the quantification of the phases obtained by the synthesis. The mathematical model adjusted adequately to the experimental data, which could be verified by the quality parameters of the refinement, being able, in this way, to confirm the information obtained through this technique. The XRD analysis made it possible to identify the copper ferrite, tenorite and hematite phases for the uncoated sample. The coated samples presented the anatase and rutile polymorphs of TiO_2 . Additionally, pseudobruquite was identified in the sample coated in the $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ mass ratio of 1:1. The FT-IR spectra showed bands characteristic of octahedral (Fe-O and Cu-O) and tetrahedral sites (Fe-O), characteristic of inverse spinel ferrites.

KEYWORDS: Rietveld Method. Titanium Dioxide. Nanoparticles.



INTRODUÇÃO

Ao analisar a escassez e a contaminação hídrica mundial, têm se salientado meios alternativos para combater a poluição, dentre os quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que geram radicais livres, como hidroxil ($\cdot\text{OH}$), que, por sua vez, podem degradar numerosas substâncias em poucos minutos (MELO e colab., 2009). Dentre os processos citados acima, sobressai-se a fotocatalise heterogênea, que se baseia na absorção de radiação com energia igual ou superior à energia de *band gap* de uma espécie semicondutora de forma a promover elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando lacunas (h^+) na BV e acúmulo de elétrons na BC, dando origem a sítios redutores e oxidantes na BC e BV, respectivamente, que são fundamentais para processos catalíticos (FIOREZE e colab., 2014; GOMES e VIEIRA, 2015).

O TiO_2 , devido ao seu baixo custo, estabilidade química numa ampla faixa de pH, capacidade de imobilização em sólidos, possibilidade de ativação por meio da luz solar e atoxicidade é um dos principais semicondutores empregados em POAs (FIOREZE e colab., 2014). O TiO_2 é um material cristalino que possui três formas alotrópicas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). Dentre estas, o rutilo é a fase mais estável em altas temperaturas, assim sendo o mais utilizado na catálise química (NERIS (2014) e SCHNITZLER (2003)).

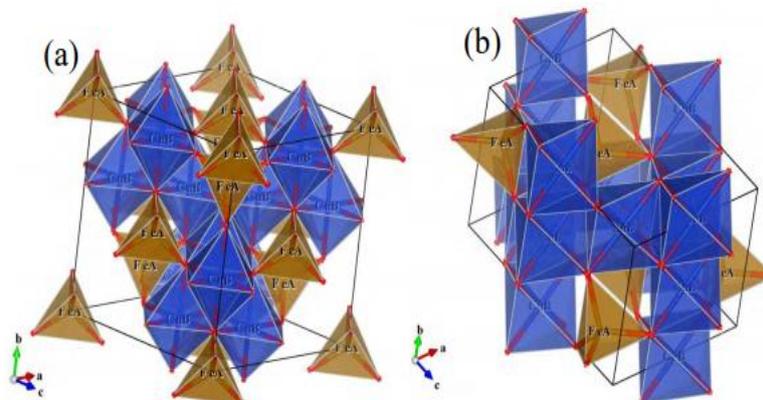
Com a evolução da ciência, pesquisadores descobriram que a associação de semicondutores heterogêneos promove maior eficiência em relação aos respectivos materiais separados (sinergia). Deste modo, semicondutores de múltiplas camadas vêm sendo empregados em catálise, aumentando, conseqüentemente, o ramo de pesquisa de materiais nomeados “*core shell*”.

As partículas *core shell* são compostas por um núcleo (*core*) de algum material recoberto com uma “casca” (*shell*) de outra natureza química. As ferritas destacam-se nestes sistemas devido às suas propriedades magnéticas, ao seu baixo custo e à grande resistência ao calor (SILVA, 2010).

Ferritas são nanopartículas magnéticas com célula unitária classificada como cúbica de face centrada (CFC) e fórmula química MFe_2O_4 , sendo M um íon divalente. Os ânions O^{2-} presentes nestes materiais formam uma estrutura cúbica simples compacta com 64 sítios de coordenação tetraédrica e 32 sítios de coordenação octaédrica. No entanto, apenas oito sítios de coordenação tetraédrica e 16 sítios de coordenação octaédrica são ocupados por cátions. Suas propriedades magnéticas são dependentes da composição química, do tamanho de grão e da estrutura cristalina, sendo o tamanho do grão um dos parâmetros mais importantes (RIBEIRO e colab., 2016).

As ferritas em comento possuem três formas estruturais: se o cátion divalente ocupar os sítios tetraédricos, a estrutura da ferrita será do tipo espinélio normal; caso o cátion divalente ocupe os sítios octaédricos, a estrutura será do tipo espinélio inversa (RIBEIRO e colab., 2016) ou, dependendo das condições de síntese, a ferrita de cobre pode ser de estrutura de espinélio mista, que é uma configuração intermediária entre o espinélio normal e inverso (MASUNGA e colab., 2019). Dentre os materiais cerâmicos magnéticos, destaca-se a ferrita de cobre (CuFe_2O_4), que possui estrutura que pode ser cúbica (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$) ou tetragonal ($14_1/amd$) (ANDRADE, Jefferson Maul De, 2012).

Figura 1 -Estrutura da ferrita de cobre cúbica (a) e tetragonal (b), considerando sua estrutura como sendo do tipo espinélio inverso perfeito



Fonte: (ANDRADE, Jefferson Maul De, 2012).

Nos últimos anos, tem havido um grande crescimento de estudos a respeito de estruturas *core shell* que associam a ferrita de cobre ao TiO_2 visto que esses materiais podem ser aplicados como semicondutores em fotocatalise ambiental. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar ferritas de cobre recobertas com dióxido de titânio por meio de uma adaptação do método de Pechini e caracterizar os materiais obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

O método de síntese utilizado neste trabalho, método dos precursores poliméricos (MPP), desenvolvido por M. Pechini em 1967, baseia-se na formação de um poliéster, por meio do emprego de um ácido α -hidroxicarboxílico (e.g. ácido cítrico), precursores metálicos (tais como nitrato de ferro e nitrato de cobre) e um álcool polihidróxi (a título de exemplo, etilenoglicol). A presente metodologia utiliza um ácido α -hidroxicarboxílico para a formação de quelatos dos metais de interesse, que reagem com o álcool polihidróxi, formando uma rede polimérica em que os cátions metálicos são homoganeamente dispersos (ENCAPSULADOS e ESTRUTURA, 2012).

A síntese dos materiais, neste trabalho, seguiu a metodologia proposta por M. Pechini, porém modificada. Para tanto, foram preparadas soluções de nitrato de ferro (III) nonahidratado, nitrato de cobre (II) tetra hidratado e ácido cítrico (AC), com água ultrapura. Adicionaram-se, em um béquer, as soluções dos nitratos metálicos e o ácido cítrico, obtendo-se uma solução com proporção molar AC:cátions metálicos de 3:1 e proporção molar Fe:Cu de 2:1. O pH da solução foi ajustado utilizando-se uma base fraca (hidróxido de amônio) até o pH desejado (pH=4,0). A solução permaneceu sob agitação constante e aquecimento a 60 °C, por 30 min para a complexação dos cátions metálicos na estrutura do AC. Após este período, elevou-se a temperatura a 90 °C e adicionou-se monoetilenoglicol na proporção mássica AC:EG de 3:2 para formação da rede polimérica. A solução foi mantida nesta condição até a formação de um polímero com alta viscosidade. Após obtido, o polímero foi seco em estufa a 110 °C. Por fim, a resina seca foi macerada, pré-calcinada (400 °C, 150 min, 1 °C min⁻¹) e calcinada (700 °C, 180 min, 5 °C min⁻¹) em forno mufla. Obteve-se, assim, a ferrita de cobre $CuFe_2O_4$ (CF).

Para o recobrimento da CF com TiO_2 , preparou-se inicialmente uma solução aquosa de citrato de titânio, por meio da adição de água ultrapura, ácido cítrico e isopropóxido de titânio (IV) em um béquer. O sistema foi mantido sob agitação constante e aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ até a dissolução completa do soluto.

Na sequência, adicionou-se a solução aquosa de citrato de titânio à CF de forma que a proporção mássica final CF: TiO_2 fosse de 1:1. A suspensão obtida foi sonicada em cuba ultrassônica por 20 min para desaglomeração das partículas e então foi aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Atingida essa temperatura, adicionou-se o etilenoglicol de modo que a proporção mássica AC:EG fosse de 3:2. A suspensão permaneceu sob agitação constante, nesta condição reacional, até a formação de uma resina polimérica com elevada viscosidade. Após a obtenção do polímero, as etapas de secagem, pré-calcinação e calcinação foram realizadas empregando-se as mesmas condições utilizadas na síntese da CF. O material obtido por meio desta metodologia foi denominado *core shell* (CS).

Também foi preparado um material *core shell* em que a proporção CF: TiO_2 fosse de 1:2, que foi denominada *core double shell* (CDS). Para a síntese da ferrita de cobre duplamente recoberta por TiO_2 (CDS), foi adicionada o dobro de solução aquosa de citrato de titânio à CF em relação ao volume empregado na síntese do material CS, mantendo-se inalterada a massa de material *core*. As demais etapas de síntese foram as mesmas empregadas para a síntese da amostra CS listadas anteriormente.

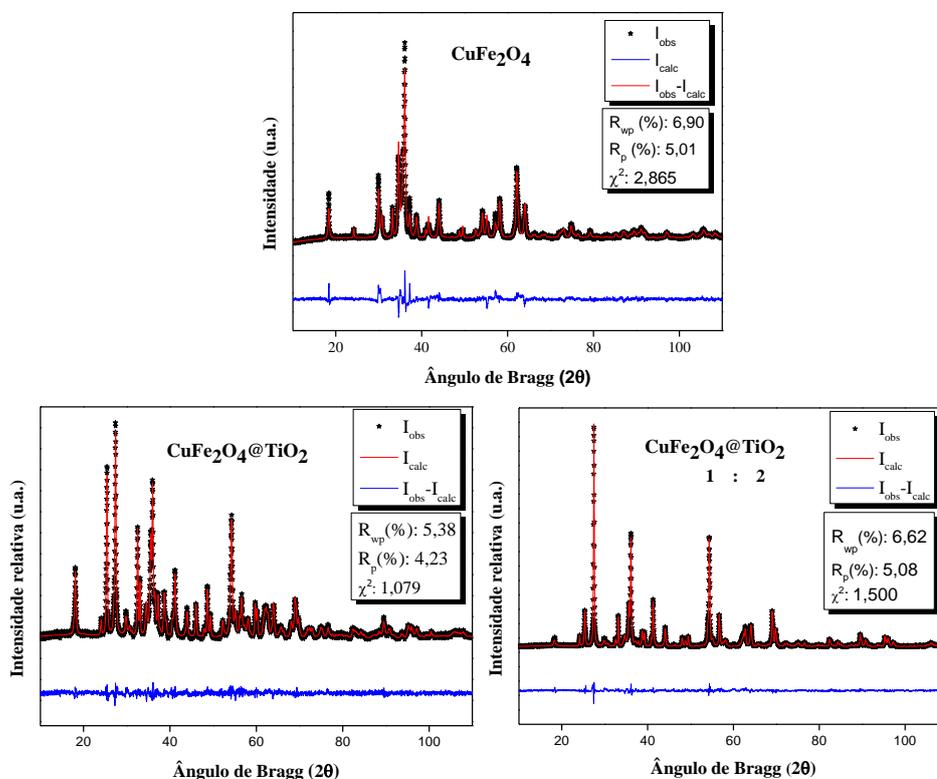
As amostras sintetizadas foram caracterizadas por meio de difratometria de raios X (DRX) para a identificação das fases cristalinas das ferritas e das ferritas recobertas com TiO_2 . Utilizou-se difratômetro Rigaku, modelo Miniflex600 (40 kV e 15 mA), com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). 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*).

Também foi empregada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para identificação das vibrações dos grupamentos presentes na superfície das amostras. Empregou-se espectrômetro Perkin Elmer Frontier. As amostras foram analisadas com auxílio de um detector DTGS na faixa espectral de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 1 cm^{-1} e acumulando 64 varreduras por espectro, empregando-se, como “branco” do equipamento, pastilha de KBr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios X (DRX): As análises de difração de raio X dos materiais magnéticos (CF, CS e CDS) encontram-se na Figura 2. Este estudo permite observar as fases cristalinas presentes nos compostos de acordo com a temperatura de calcinação. Os difratogramas obtidos por DRX foram refinados pelo método de Rietveld.

Figura 2 – Difratomogramas das amostras CF, CS e CDS refinados pelo método de Rietveld

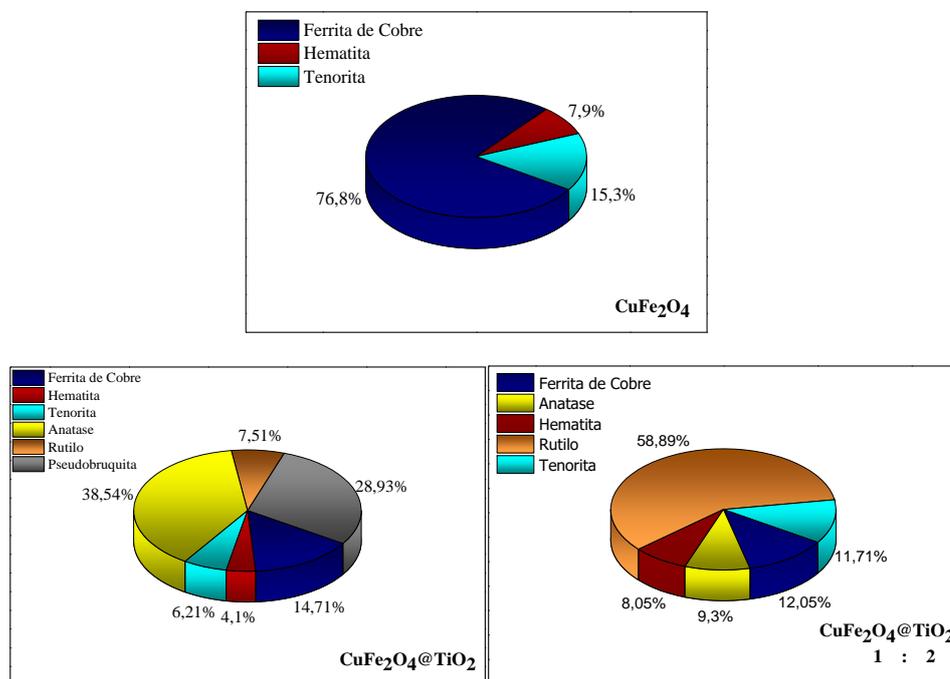


Fonte: Autoria própria (2020).

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 2 foram adequadamente modelados, conforme pode ser observado pelos parâmetros de qualidade de refinamento (R_p , R_{wp} e χ^2) satisfatórios, pelo fato de R_p e R_{wp} possuírem valores inferiores a 10% e χ^2 relativamente baixo, o que indica que o modelo matemático utilizado (modelo de Rietveld) apresentou boa precisão, podendo, assim, confirmar as informações obtidas por meio desta técnica.

Analisando-se a distribuição mássica das fases nas amostras (Figura 3), a amostra CF apresentou picos característicos da estrutura tetragonal da CuFe₂O₄. A mudança estrutural de cúbica para tetragonal se dá pelo fato de a amostra sofrer o efeito de Jahn-Teller (RIBEIRO e colab., 2016). Também foi verificada a presença das fases minoritárias de hematita (α -Fe₂O₃) e tenorita (CuO). Ao introduzir TiO₂ na amostra, na proporção mássica de 1:1, constata-se que fases cristalinas referente ao *shell* (polimorfos anatase e rutilo do TiO₂) puderam ser identificados, além de uma estrutura proveniente da interação entre *core* e *shell*, denominada pseudobruquita (Fe₂TiO₅). Para a amostra CDS, nota-se que a fase pseudobruquita não se formou e a fase rutilo se tornou majoritária.

Figura 3 – Distribuição mássica das fases presentes nas amostras CF, CS e CDS estimada por meio do refinamento de Rietveld



Fonte: Autoria própria (2020).

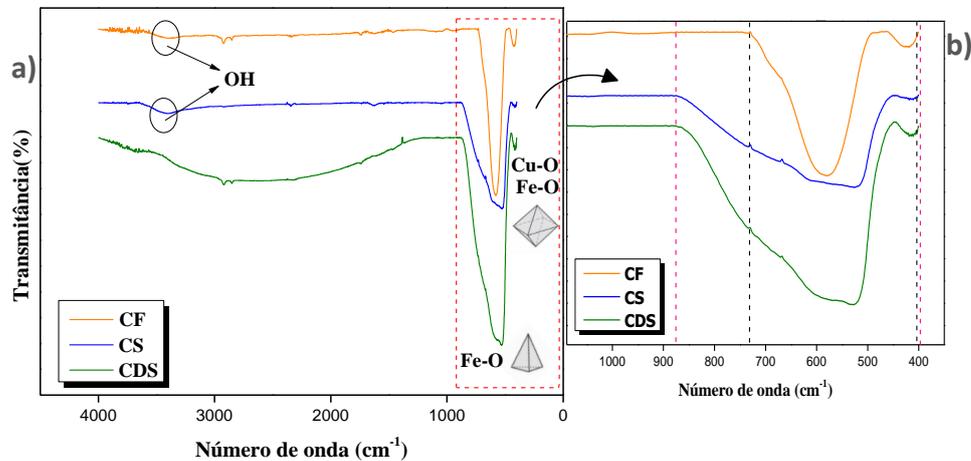
Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier: As análises de espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier da ferrita de cobre (CF) e das estruturas *core shell* (CS) e *core double shell* (CDS) são apresentadas na Figura 4. No espectro de infravermelho (IV) da amostra CF, pode-se verificar que a banda mais intensa registrada no espectro (em torno de 550 cm^{-1}) é a menos larga em comparação com as demais amostras, o que se deve ao fato de a amostra CF não ter sido recoberto com dióxido de titânio, o que torna essa banda mais larga nos demais espectros visto que o TiO_2 também apresenta absorção nessa região. Observa-se que, nos espectros das amostras CS e CDS, há um aumento da largura de banda, que passa a se estender de 450 a 850 cm^{-1} (SILVA, 2010).

Conforme ANDRADE et al. (2014), as bandas na região de, aproximadamente, $400-900\text{ cm}^{-1}$ podem ser características de vibrações O-Ti-O, assim, sugerindo que, com o aumento da quantidade de *shell* (TiO_2) presente na amostra, mais larga será a banda. Nos espectros em comento (Figura 4), em aproximadamente 400 cm^{-1} , pode-se observar que há a formação de uma banda de baixa intensidade, característica de ligações M-O, onde M é o íon metálico presente na amostra, característica do estiramento da ligação M-O em sítios octaédricos (Cu-O e Fe-O) (SILVA, 2010), indicando a presença da ferrita de cobre de estrutura espinélio inversa.

A banda de maior intensidade, identificada em 550 cm^{-1} , por sua vez, é característica de vibrações M-O, marcante de estiramento em sítios tetraédricos do metal (Fe-O) (SILVA, 2010). O possível estiramento OH é encontrado em,

aproximadamente, 3400 cm^{-1} , sendo, característico de vibrações hidroxil com baixa intensidade (ISERNIA, 2013).

Figura 4 - Espectros de infravermelho das amostras CF, CS e CDS



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

Nanopartículas magnéticas de CuFe_2O_4 puras e recobertas com TiO_2 (proporção mássica $\text{CuFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ de 1:1 e 1:2) foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra não recoberta apresentou três fases (ferrita de cobre, hematita e tenorita), sendo a primeira a fase majoritária. A amostra recoberta com TiO_2 na proporção 1:1 apresentou adicionalmente as fases do TiO_2 (anatase e rutilo) e pseudobruquita (Fe_2TiO_5). Na amostra recoberta com TiO_2 na proporção 1:2, por sua vez, não foi identificada a Fe_2TiO_5 .

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

ANDRADE, Jefferson Maul De. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.** p. 109, 2012.

ANDRADE, Jean Carlos Silva. **Síntese e caracterização de pigmentos nanométricos encapsulados pelos métodos dos precursores poliméricos, hidrotermal de microondas e co-precipitação associado à química sol-gel convencional.** p. 137, 2014. Disponível em: (<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/19639>).

ENCAPSULADOS, Nanométricos E e ESTRUTURA, C O M. **Dárcia Sâmia Santos Moura de Macêdo.** 2012.

FIOREZE, Mariele e SANTOS, Eliane Pereira Dos e SCHMACHTENBERG, Natana. **Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

GOMES, Caroline e VIEIRA, De Sousa. **TiO 2 : Ce obtido pelo método Pechini modificado para fotodegradação de azo- corante.** 2015.

ISERNIA, Luis Fioravanti. **FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite.** Materials Research, v. 16, n. 4, p. 792–802, 2013.

MASUNGA, Ngonidzashe e colab. **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, 2019. Disponível em: (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103179>).

MELO, Silene Alessandra Santos e colab. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Quimica Nova, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

NERIS, Alex De Meireles. **Atividade fotocatalítica do TiO 2 e do sistema core-shell CoFe2O4@TiO2 obtidos pelo método Pechini modificado.** Dissertação de Mestrado, p. 85, 2014.

RIBEIRO, V. A.S. e colab. **Investigação das propriedades magnéticas e**

microestrutura da ferrita de chumbo e cobre. *Ceramica*, v. 62, n. 361, p. 98–104, 2016.

SCHNITZLER, Danielle Caroline. **Síntese , Caracterização E Propriedades De Híbridos Orgânico/Inorgânicos Formados Entre a Polianilina E Nanopartículas De Diferentes Óxidos De Titânio Obtidos Pelo Método Sol-Gel.** p. 174, 2003.

SILVA, Marcelo S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão.** p. 59, 2010.