

Nanopartículas de CoFe_2O_4 para remoção de arsênio de águas residuárias

CoFe_2O_4 nanoparticles for removal of arsenic from wastewater

RESUMO

Nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) com estrutura do tipo espinélio invertido foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, calcinadas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900 °C e caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O objetivo da síntese foi a futura aplicação desses compostos associados a estruturas perovskitas, formando um material composto, para descontaminação de arsênio em meio aquoso. As amostras apresentaram três fases cristalinas: CoFe_2O_4 , cobaltita (Co_3O_4) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O aumento da temperatura de calcinação resultou em amostras mais cristalinas e com maior pureza em relação à fase CoFe_2O_4 .

PALAVRAS-CHAVE: Arsênio. Nanopartículas. Nanocompósitos.

ABSTRACT

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles with an inverse spinel structure were prepared by the polymeric precursor method, calcined at the temperatures of 500, 600, 700, 800 and 900 °C and characterized by X-ray diffractometry (XRD) with Rietveld refinement and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The objective of the synthesis was the future application of these compounds associated with perovskite structures, forming a composite material, for decontamination of arsenic in aqueous medium. The samples presented three crystalline phases: CoFe_2O_4 , cobaltite (Co_3O_4) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The increase in the calcination temperature resulted in more crystalline samples with greater purity in relation to the CoFe_2O_4 phase.

KEYWORDS: Arsenic. Nanoparticles. Nanocomposites.

Pâmela Savi Mondo

pamelasavimondo@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

Victor Cabral da Silva

vicsil@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

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

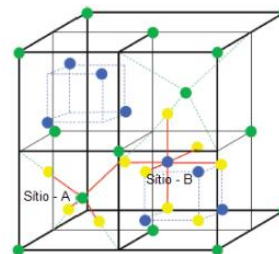
O arsênio é um elemento químico pertencente ao grupo de semimetais, encontrado em abundância na crosta terrestre e também presente no organismo humano, onde exerce papel essencial ao metabolismo. Entretanto, em concentrações elevadas, pode causar danos ao homem (Cunha, 2008). A intoxicação com arsênio pode provocar sintomas no ser humano, como hemólise, hepatomegalia, melanoses, polineuropatias e encefalopatias (Gontijo, 2005).

A contaminação dos ambientes aquáticos por arsênio pode ser de origem natural ou antropogênica. A forma antropogênica ocorre pela utilização de produtos agrícolas ou de rejeitos de mineração, sendo esta a principal fonte de contaminação dos ambientes aquáticos (Guimarães, 2006).

Com o intuito de reduzir o nível de arsênio no meio ambiente, tem se intensificado a aplicação de nanopartículas de ferritas de cobalto, que possuem propriedades magnéticas e tornam-se uma melhor candidata para a remoção desse elemento (Dey, 2014). Ferritas são óxidos ferrimagnéticos em que os cátions metálicos e ânions de oxigênio se organizam, em uma estrutura cristalina, gerando configurações geométricas diferentes (Pardavi, 2000).

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) possui estrutura de espinélio invertido, elevada coercividade, dureza mecânica e estabilidade química (Santina, 2012). Este material se destaca também por sua anisotropia magnética relativamente elevada e suas interessantes propriedades magneto-ópticas (Tirosh, 2006).

Figura 1- Estrutura cristalina da ferrita de cobalto



Fonte: Fulco (2013).

A síntese da ferrita de cobalto pode se dar por diversas metodologias, como por exemplo microemulsão água em óleo, micro-ondas, moagem mecânica, sol-gel, Pechini entre outras (Camilo, 2006). Por meio do método de Pechini, é importante observar os parâmetros do processo que podem afetar as características finais da ferrita obtida, como as razões entre os reagentes e a temperatura de calcinação (Medeiros, 2015).

A combinação de propriedades elétricas e magnéticas em uma mesma estrutura, conhecida como efeito magnetoelétrico (ME) resulta em melhores propriedades como ferroeletricidade, ferromagnetismo, entre outras. A maior parte dos compósitos cerâmicos ME são formados pela associação de um componente magnético com estrutura ferrita e um óxido piezoelétrico do tipo perovskita (Suryanarayana, 1994).

O acoplamento mecânico entre as fases constituintes é um fator determinante do efeito ME nos materiais compósitos (Suryanarayana, 1994). Este acoplamento

mecânico é dependente das características intrínsecas como piezoelectricidade, de características microestruturas, como área interfacial, tamanho, morfologia do grão, entre outras, que podem ser melhoradas de acordo com o método de síntese (Leonel, 2010).

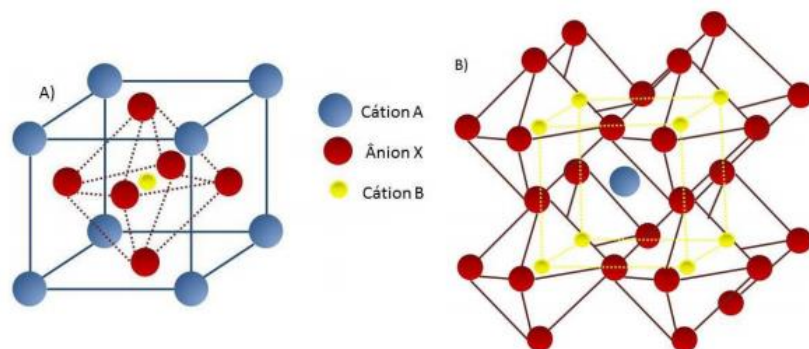
CORRAL-FLORES et al (2009) obtiveram nanoestruturas ferromagnéticas compostas por duas fases: um núcleo de ferrita de cobalto e um revestimento de titanato de bário.

Óxidos metálicos do tipo perovskita possuem fórmula geral ABO_3 , com estrutura cúbica de face centrada, onde o cátion B ocupa o centro do interstício octaédrico definido pelos íons óxido, já os cátions A localizam-se nos sítios dodecaédricos da estrutura (Ponce, 2000). Quando os átomos do sítio A forem relativamente grandes, os óxidos apresentam propriedades ferroelétricas (Leonel, 2010).

O zirconato de bário ($BaZrO_3$) é um exemplo de óxido do tipo perovskita, caracterizado por possuir boa resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão térmica, além de possuir elevada estabilidade físico-química em elevadas temperaturas (Ibiapino, 2013). Em função dessas características, o $BaZrO_3$ tem sido empregado como cerâmica refratária e como cadinhos (Antonelli, 2005).

Óxidos com estrutura perovskita ABO_3 podem adquirir novas configurações do tipo $A_{(1-x)}A'_x B_{(1-y)}B'_y O_3$ por meio de substituições dos elementos nos sítios A e/ou B, onde x e y representam o grau de substituição molar, que pode ser total ou parcial, sendo representada na Figura 2. Estas substituições implicam em modificações nas propriedades finais do material uma vez que o cátion A é responsável pela resistência térmica e estrutural de perovskitas, enquanto a atividade catalítica é geralmente de responsabilidade do cátion B (Rigoni, 2014).

Figura 2 - Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABX_3 : A) Cátion B no centro da célula; B) Cátion A no centro da célula



Fonte: Santos (2015).

Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de ferrita de cobalto para futuramente associá-la com a perovskita $Ba_{1-x}Mg_xZrO_3$ para utilização na remoção de arsênio de meio aquoso por meio de processos catalíticos.

Esta futura associação entre nanoestruturas multiferróicas de ferrita de cobalto e perovskita $Ba_{1-x}Mg_xZrO_3$ seguirá o procedimento descrito por CORRAL-FLORES et al (2009), em que a deposição das nanopartículas de perovskita serão

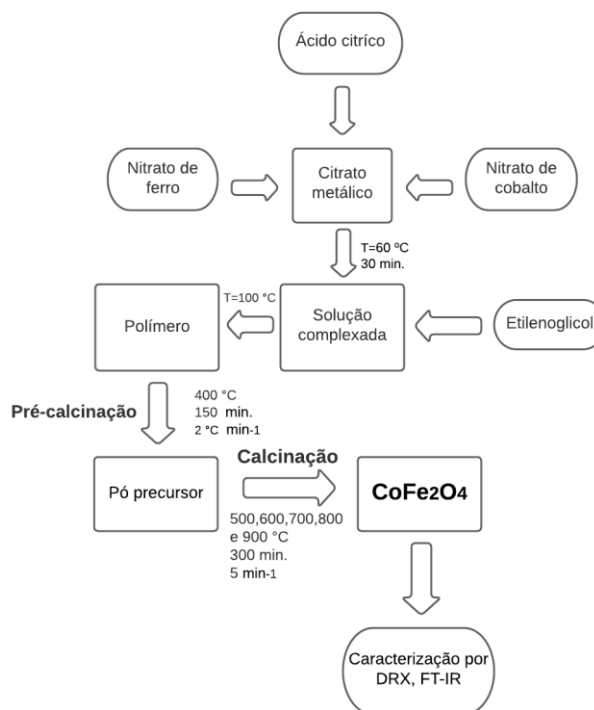
depositadas na superfície das ferritas combinará os processos de co-precipitação e a técnica de sol-gel. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão revelarão se os materiais sintetizados serão constituídos de um núcleo de ferrita e uma casca de perovskita.

Para comprovação da eficiência do uso dos materiais na remoção de arsênio em águas residuárias, serão realizados ensaios de adsorção de As(III) e testes fotocatalíticos empregando radiação visível e ultraviolet, investigando-se a influência de parâmetros como pH e concentração de fotocatalisador.

MATERIAL E MÉTODOS

Ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática da síntese de ferrita de cobalto pelo método dos precursores poliméricos



Fonte: Autoria própria (2020).

Soluções aquosas de nitrato de cobalto (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e ácido cítrico (AC) foram preparadas separadamente com água ultrapura e adicionadas em um béquer em quantidades tais que permitissem a obtenção de razão molar AC/metais de 3 e Fe/Co de 2. A solução resultante foi aquecida a 60 °C e mantida por 30 min para complexação dos metais na estrutura do AC. Em seguida, a temperatura foi elevada para 90 °C e adicionou-se etilenoglicol (EG) numa razão molar AC/EG de 1,5, e o sistema reacional permaneceu nesta condição até a formação de uma resina polimérica, que foi então seca em estufa *overnight*. As amostras secas foram pré-calcinadas a 400 °C por 150 min à taxa de 2 °C min⁻¹. Na sequência, o material pré-calcinado foi

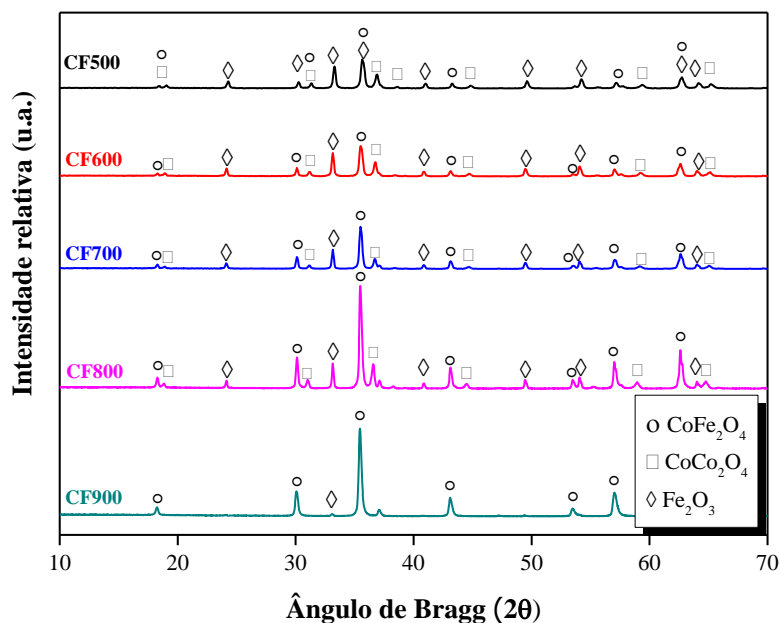
fracionado, sendo as frações calcinadas em diferentes temperaturas: 500, 600, 700, 800 e 900 °C, sendo codificadas, respectivamente, como CF500, CF600, CF700, CF800 e CF900. Em todas as calcinações, o tempo de calcinação e a taxa de aquecimento foram de 300 min e 5 °C min⁻¹, respectivamente.

Os óxidos sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X, empregando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex 600 (40 kV e 15 mA) com radiação de cobre (CuK α λ =1,5418 Å). Os difratogramas foram registrados em modo *step scan*, em intervalo de ângulo de Bragg de 3 a 90°, com passo de 0,02° e tempo por passo de 2 s. Foi realizado também o refinamento de Rietveld do difratograma da amostra CF500 utilizando-se o *software* GSAS com o intuito de se quantificar as fases presentes no material sintetizado. As amostras foram também analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação das vibrações das ligações dos grupamentos superficiais. As análises foram conduzidas em equipamento Perkin Elmer Frontier, com emprego de pastilhas de KBr (proporção mássica amostra:KBr = 1:99), na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 1 cm⁻¹ e 64 acumulações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras CF500, CF600, CF700, CF800 e CF900 são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Difratogramas de raios X das amostras CF500, CF600, CF700, CF800 e CF900



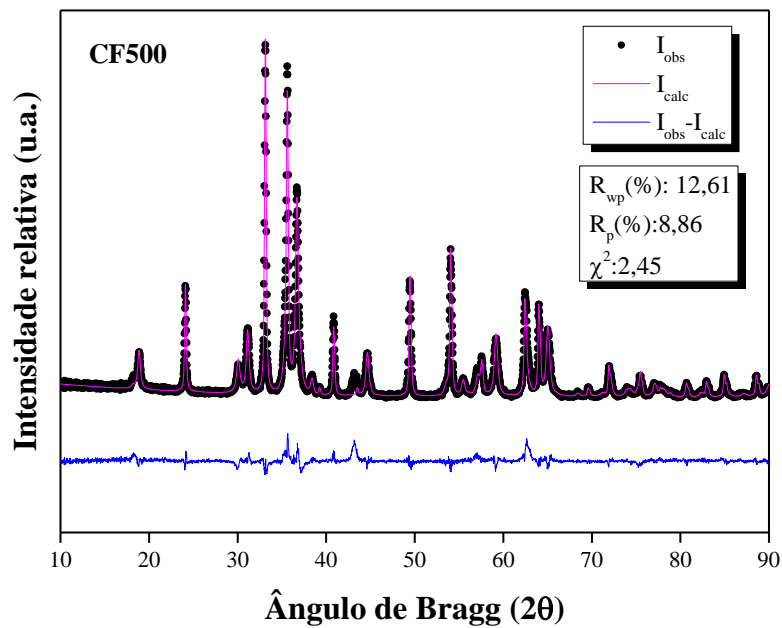
Fonte: Autoria própria (2020).

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 4 mostram a presença de três fases cristalinas nas amostras sintetizadas: ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), hematita (α -Fe₂O₃) e cobaltita (Co₃O₄). Verifica-se que o aumento da temperatura de calcinação teve como efeito o aumento da cristalinidade das amostras e também o aumento da pureza no que tange à fase de interesse (CoFe₂O₄), tanto

que, na amostra CF900, os picos característicos da ferrita são muito mais intensos em relação aos picos das demais fases.

A exemplo de quantificação das fases identificadas, o difratograma de raios X da amostra CF500 foi refinado pelo método de refinamento de Rietveld de acordo com a Figura 5. O modelo empregado se ajustou bem aos dados experimentais, o que pode ser suportado pelos valores dos parâmetros de qualidade calculados (R_{wp} e R_p abaixo de 15%) e χ^2 entre 2 e 3. Os resultados mostraram 5,4% de $CoFe_2O_4$, 55,8% de hematita e 38,8% de Co_3O_4 .

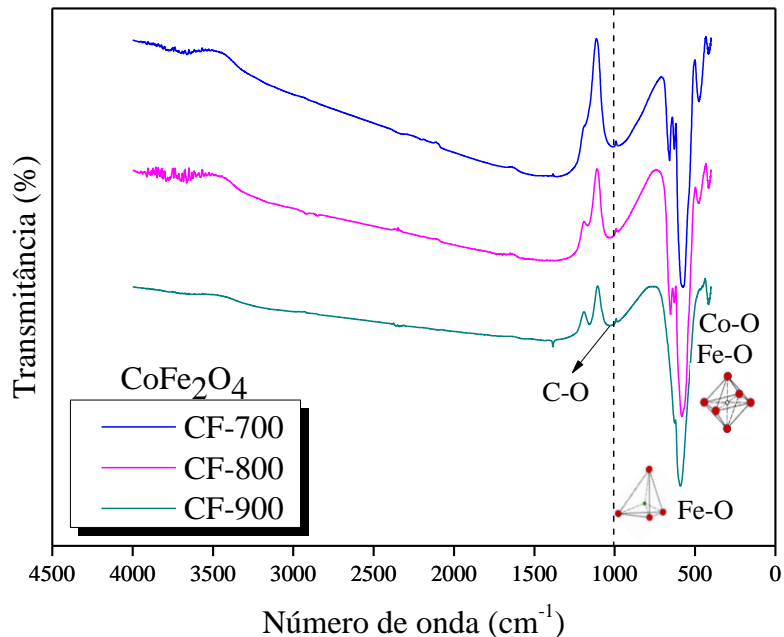
Figura 5 – Difratograma de raios X da amostra CF500 refinada pelo método de Rietveld



Fonte: Autoria própria (2020).

Os espectros de infravermelho das amostras calcinadas a 700, 800 e 900 °C são apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Espectros de infravermelho das amostras CF700, CF800 e CF900



Fonte: Autoria própria (2020).

Em todos os espectros apresentados na Figura 6, verifica-se a presença de uma banda larga em torno de 590 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos estiramentos de ligações do metal ocupando sítios tetraédricos e outra banda em 475 cm^{-1} relativa às ligações metal-oxigênio em sítios octaédricos (ALMEIDA, 2015).

As bandas em números de onda na faixa de $3400\text{ a }3700\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas às ligações O-H, características de vibrações de H_2O adsorvidas na superfície das amostras (SANPO; WANG; BERNDT, 2013; SIVAKUMAR et al., 2011).

CONCLUSÃO

Ferritas de cobalto foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, calcinadas a 500, 600, 700, 800 e 900 °C, e caracterizadas por DRX e FTIR. Constatou-se a presença de três fases cristalinas na estrutura das ferritas: CoFe_2O_4 , Co_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A cristalinidade e pureza das amostras em relação à fase CoFe_2O_4 aumentou com a elevação da temperatura de calcinação.

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

ANTONELLI, E et al. Pós nanométricos de BaZrO₃ : preparação e caracterização de cerâmicas. v. 51, p. 428–433, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v51n320/29542.pdf>.

CUNHA, Pedro D Rodrigues; DUARTE, António A. L. Sampaio. Remoção de arsênio em águas para consumo humano. n. 1, p. 11, 2008. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/55618821.pdf>.

DEY, A.; SINGH, R.; PURKAIT, M. K. Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: A novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. Journal of Water Process Engineering, v. 3, n. C, p. 1–9, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.07.002>>.

FULCO, Ana Paula Pereira. Comportamento magnético de compósitos de matriz polimérica com adição de ferritas. Natal, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12799>.

GUIMARÃES, F.P. et al. Estudos Laboratoriais de Acúmulo e Toxicidade de Arsênio em Eichhornia crassipes e Salvinia auriculata. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, v. 1, n. 2, p. 109–113, 2006. Disponível em: https://ecotoxbrasil.org.br/upload/31714873182d3badba49617a9fee4ae-estudos%20laboratoriais%20de%20ac_omulo%20e%20toxicidade.pdf.

IBIAPINO, Amanda Laura; FIGUEIREDO, Laysa Pires de. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CaZrO₃ E BaZrO₃ NANOESTRUTURADOS. v. 36, n. 6, p. 762–767, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v36n6/03.pdf>.

LEONEL, L. V. Síntese de Caracterização de Compósitos Titanato de Bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel. p. 130, 2010. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-8FPPZR/1/tese_lilium_leonel.pdf.

MEDEIROS, P. N. et al. Influence of variables on the synthesis of CoFe₂O₄ pigment by the complex polymerization method. Journal of Advanced Ceramics, v. 4, n. 2, p. 135–141, 2015. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002747487>.

MUSTRA, C. J. G. O. Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas. Faculdade de Medicina de Lisboa, p. 124, 2009. Disponível em: https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1102/1/21037_ulsd057664_tm.pdf.

PARDAVI-HORVATH, Martha. Microwave applications of soft ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 215, p. 171–183, 2000.

PONCE, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L.G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of SR-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 24, n. 3–4, p. 193–205, 2000.

RIGONI, João Francisco. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS SEM E COM DOPAGEM DE Nb2O5. 2014. Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2134>.

SANTINA MOHALLEM, Nelcy Della et al. Study of Multifunctional Nanocomposites Formed by Cobalt Ferrite Dispersed in a Silica Matrix Prepared by Sol-Gel Process. *Nanocomposites - New Trends and Developments*, 2012.

SANTOS, Heloia; DE SILVA, Ludmila Paula C.; PASSOS, Fabio B. Perovskite-type mixed oxides as catalyst for syngas production by methane conversion. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.

SURYANARAYANA, S. V. Magnetoelectric interaction phenomena in materials. *Bulletin of Materials Science*, v. 17, n. 7, p. 1259–1270, 1994.

ALMEIDA, Rodrigo R. Souza; Mariana S Rodrigues; Maria L.A. Silva; Maurício. Síntese E Caracterização De Catalisadores De Óxido De Ferro Dopado Com Manganês Pelos Métodos De Combustão E Co- Precipitação. v. 1, n. Figura 2, p. 2014–2015, 2015.

SANPO, Noppakun; WANG, James; BERNDT, Christopher C. Influence of chelating agents on the microstructure and antibacterial property of cobalt ferrite nanopowders. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 49, n. 1, p. 84–91, 2013.

SIVAKUMAR, P. et al. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 12, p. 2208–2211, 2011.