

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DO TIPO CORE-SHELL $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$

Geisa B. Bevilaqua (PIBIC/CNPq-UEM), Elisangela P. Silva (PG/CAPES),
Adley F. Rubira (Orientador), e-mail: afrubira@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra / Química

Palavras-chave: dióxido de titânio, óxido de ferro, nanocompósito

Resumo:

Neste trabalho, foi sintetizado um fotocatalisador do tipo core-shell a base de TiO_2 dopado com 10% de Fe_3O_4 utilizando o método Pechini modificado e, posteriormente este foi caracterizado por técnicas como MET, DRX e de magnetização. Estudos fotocatalíticos sob irradiação UV e luz visível foram realizados e mostraram que a incorporação de Fe^{3+} nas partículas de TiO_2 reduz a atividade fotocatalítica do material para a degradação do corante modelo azul de metileno.

Introdução

Materiais semicondutores nanoparticulados, tais como os óxidos metálicos, apresentam propriedades peculiares e são de grande interesse para os pesquisadores. As suas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e químicas os tornam materiais empregados em muitas aplicações como catalisadores, sensores e dispositivos microeletrônicos para conversão de energia (Sui e Charpentier, 2012).

O dióxido de titânio (TiO_2) destaca-se entre esses óxidos, por ser relativamente de baixo custo, baixa reatividade química e de fácil processamento, além de possuir alta eficiência fotocatalítica (Jagadele *et al*, 2008). Uma grande desvantagem das partículas de TiO_2 é que seu uso é limitado a regiões do UV ($\lambda < 382 \text{ nm}$), que compreende somente cerca de 5% do espectro, isso porque apresenta uma alta energia de band gap (3.2 eV). Além disso, devido à sua alta estabilidade em meio aquoso, torna-se difícil a sua separação do meio reacional para reutilização após o processo fotocatalítico. Com isso, a síntese de nanocompósitos de TiO_2 e óxido de ferro (Fe_3O_4) com propriedades fotocatalíticas e magnéticas combinadas tem sido proposta para trazer a absorção do material para o visível e ainda facilitar sua recuperação do meio reacional. Diante disso o objetivo do presente trabalho foi utilizar o método Pechini modificado para a síntese de nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ e estudar a atividade fotocatalítica desses

materiais na degradação de azul de metileno (AM) utilizando luz UV e visível.

Materiais e métodos

Para obtenção da magnetita (Fe_3O_4) foram dissolvidos FeCl_2 e FeCl_3 em água, sendo a solução resultante agitada em ultrassom de ponta e, então vertida sobre álcool benzílico. Sobre essa solução foi gotejado NH_4OH , mantendo-a sob agitação. O último passo foi a lavagem da solução com etanol até atingir pH neutro, e então a amostra foi seca em temperatura ambiente. Para a síntese do core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ foi solubilizado ácido cítrico (AC) em água, utilizando-se chapinha magnética a 70°C sob agitação constante de 500 rpm. Em seguida, adicionou-se lentamente isopropóxido de titânio IV (TIP) sobre esta solução. Uma segunda solução foi preparada dispersando-se óxido de ferro (Fe_3O_4) em etilenoglicol, com auxílio de um ultrassom de ponta. A porcentagem de Fe_3O_4 utilizada durante a síntese foi 10% (m/m) em relação a massa de TIP. A segunda solução formada foi lentamente vertida sobre a primeira, sob constante agitação de 500 rpm. A solução resultante foi deixada sob aquecimento a 120°C até o volume ser reduzido e formar uma solução viscosa. Essa solução viscosa foi calcinada a 400°C durante 4 horas. Os experimentos fotocatalíticos utilizando o corante azul de metileno foram realizados pela adição do fotocatalisador num reator contendo solução de corante. As reações foram primeiramente agitadas no escuro por 30 minutos e em seguida foram mantidas sob agitação constante e irradiadas por uma fonte UV e visível. Então alíquotas foram retiradas após determinados intervalos de irradiação e medidas com o auxílio de um espectrofotômetro Uv-vis.

Resultados e Discussão

Imagens de MET das partículas de óxido de ferro sintetizadas pelo método de co-precipitação assistida por ultrassom, mostraram que foi possível a obtenção de partículas de Fe_3O_4 de tamanho em escala nanométrica, de morfologia aparentemente esférica e levemente agregadas. Pelas imagens estima-se que o tamanho das partículas individuais é inferior a 10 nm. Nas imagens de MET do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ foi observado a presença de dois conjuntos de planos cristalográficos, cujos espaçamentos de rede foram $d = 0,35 \text{ nm}$ correspondente ao plano (101) da fase anatase e $d = 0,29 \text{ nm}$ correspondente ao plano (220) da magnetita. As estruturas cristalinas dos materiais foram obtidas por DRX. O padrão de DRX do compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ mostrou além dos sinais de difração da magnetita, sinais de difração nas regiões em torno de ($25,3^\circ$, $37,8^\circ$, $48,2^\circ$, $54,2^\circ$ e $55,3^\circ$) referentes aos planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5) e (2 1 1) (JCPDS cartão No. 21-1272) da fase anatase do TiO_2 , confirmando a formação do nanocompósito pelo método utilizado. A análise de

magnetização mostrou que mesmo após o recobrimento com o TiO_2 o nanocompósito ainda apresentou comportamento superparamagnético, apesar do baixo valor de magnetização de saturação (5,25 emu/g).

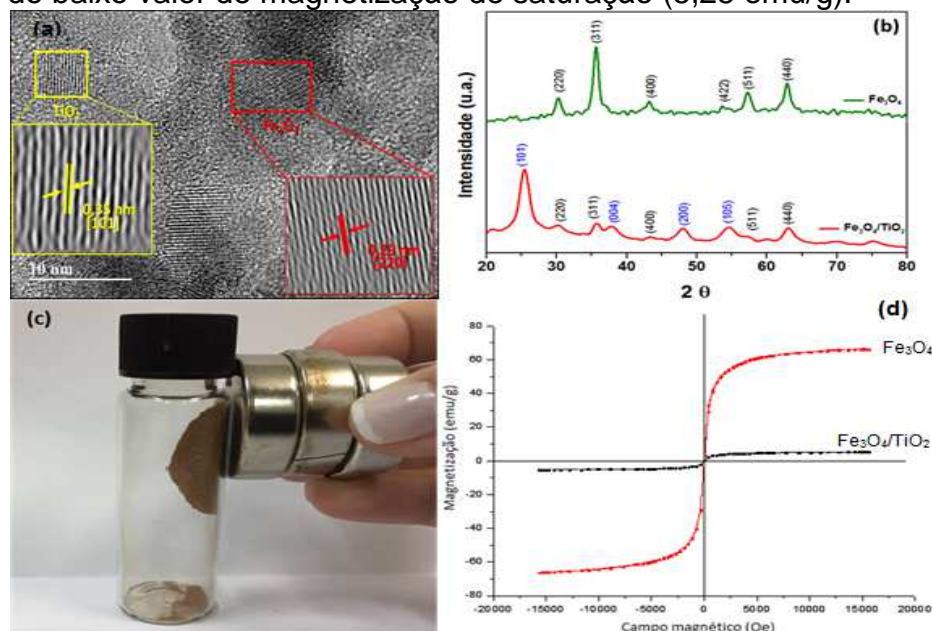


Figura 1. (a) Imagem de MET de alta resolução do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, (b) difratogramas de raio-x para as nanopartículas de Fe_3O_4 e compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, (c) nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ em presença de um campo magnético, (d) curvas de histerese de magnetização para Fe_3O_4 e fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Os experimentos fotocatalíticos de degradação do corante azul de metileno, no período de 120 min sob radiação UV e radiação visível, permitiu verificar que a % de degradação do corante e a constante de velocidade (k) obtida para o TiO_2 puro foi superior ao do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$, sendo que sob luz visível essa diferença foi mais pronunciada.

Tabela 1. Valores de % de degradação e constantes de velocidade k obtidas com os experimentos fotocatalíticos utilizando o corante azul de metileno (AM)

Amostra	Azul de metileno (AM)			
	Luz UV		Luz visível	
	Degradação (%)	$k \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$	Degradação (%)	$k \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$
TiO_2 puro	71,3	1,17	39,8	0,45
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$	69,0	1,14	46,1	0,48

Esses resultados mostram que o processo de dopagem com 10% de nanopartículas de Fe_3O_4 reduz significativamente a eficiência fotocatalítica

do TiO₂. Tem sido mostrado na literatura que existe uma dependência da concentração de íons Fe³⁺ na rede cristalina do TiO₂ com a atividade fotocatalítica, ou seja, existe uma concentração ótima de Fe³⁺ (~1%) na qual a fotoatividade do material é melhorada significativamente (Wang *et al*, 2006). No entanto, no presente trabalho a alta concentração de Fe³⁺ utilizada na síntese pode estar fazendo com que a presença desse íon na estrutura cristalina do TiO₂ esteja atuando como centro de recombinação elétron/lacuna ao invés de aumentar o tempo de vida desses pares fotogerados.

Conclusões

As análises de MET, DRX, FTIR e DLS, mostraram que o nanocompósito pôde ser formado pelo método Pechini modificado. O nanocompósito formado apresentou diâmetro médio de cerca de 220 nm, e mesmo na presença de TiO₂ as nanopartículas apresentaram comportamento magnético. Investigando os materiais TiO₂ puro e o nanocompósito sob irradiação UV e luz visível, foi averiguado que a dopagem utilizando 10% de Fe³⁺ levou a uma diminuição da taxa de decomposição fotocatalítica de azul de metileno sob irradiação UV e visível, sugerindo que a utilização de ferro na concentração estudada atua como centro de recombinação dos pares fotogerados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual de Maringá, à CAPES, à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

JAGADALE, T. C.; TAKALE, S. P.; SONOWANE, R. S.; JOSHI, H. M.; PATIL, S. I.; KALE, B.B.; OGALE, S. B. N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol–Gel Method. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, n. 37, p. 14595-14602, 2008;

SUI, R.; CHARPENTIER, P. Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 6, p. 3057-3082, 2012;

WANG, X. H.; LI, J. G.; KAMIYAMA, H.; MORIYOSHI, Y.; ISHIGAKI, T. Wavelength-Sensitive Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Suspension over Iron(III)-doped TiO₂ Nanopowders under UV and Visible Light Irradiation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 13, p. 6804-6809, 2006.