

# DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITO ENTRE HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL E ÓXIDO DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

**Déborah Eduarda Martins Souto\* (PG);1 Edson Nossol (PQ)1.**

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlandia, MG, Brasil.

\*deborahmartinssouto@gmail.br

**RESUMO**

O presente trabalho consiste no estudo da síntese e aplicação de nanocompósitos entre hexacianoferrato de níquel (HCFNi) e nanomateriais de carbono, óxido de grafeno (OG). O método de síntese adotado foi o de coprecipitação, onde a incorporação dos nanomateriais de carbono proporcionou a obtenção de nanocubos de HCFNi de 200 nm. As técnicas de caracterização empregadas foram: difratometria de raios X; espectroscopias na região do infravermelho por transformada de Fourier e de espalhamento Raman; área superficial pelo método BET; microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos mostraram a obtenção de um composto de estrutura cristalina cúbica, com fórmula Ni3[Fe(CN)6]2.xH2O para o hexacianoferrato de níquel. Os dados espectroscópicos confirmaram a presença do materiais carbonáceo no nanocompósito e corroboraram a estrutura tentativa para o HCFNi, com a presença de Ni2+ e Fe3+. Os valores de área superficial foram superiores aos obtidos para outros hexacianoferratos descritos na literatura, inclusivo os baseados em níquel, atingindo valores de 565 e 669 m2 g-1, para o HCFNi e HCFNi/GO, respectivamente.

*Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, compostos de coordenação de valência mista, nanomateriais de carbono, hexacianoferratos.* 



# Introdução



Nos últimos anos, a presença de inúmeros fármacos em estações de tratamento de efluentes(1), mesmo após os processos convencionais de tratamento, e em águas de consumo, tem sido reportado com frequência. Além de um indicativo de contaminação, baixas concentrações destes compostos podem vir a causar diversos danos a saúde humana. Dentre as novas tecnologias de tratamento de água e efluente se destacam os processos avançados oxidativos (PAOs), com seu alto potencial de oxidação e ampla aplicabilidade. Isso se deve principalmente ao fato de PAOs gerarem, *in-situ*, espécies reativas de oxigênio (ROS), como radicais hidroxila (•OH), peroxila (RO2•), hidroperoxila (HO2**˙**) e superóxido (O2•**−**)(2). Estas espécies possuem elétrons desemparelhados, que são ideais para a oxidação de matéria orgânica. Os PAOs são, normalmente, classificados em dois grupos, que dependem do tipo de energia fornecida ao processo: fotoquímico e termal. Alguns exemplos de PAOs são: Fenton, foto-Fenton, fotocatálise heterogênea e oxidação eletroquímica(3). No processo de fotocatálise heterogênea as moléculas alvo estão na fase aquosa e o catalisador, que é um semicondutor, está na fase sólida. O catalisador absorve energia da luz e há a formação de um par elétron-buraco que reage com a água, peróxido e oxigênio presentes no meio reacional, formando ROS(4).

Os compostos de coordenação de valência mista tem sido alvo de crescente interesse na última década, principalmente devido a possibilidade de aplicação em áreas diversificadas. Os hexacianoferratos de metais são compostos deste grupo, e têm recebido grande destaque, sendo chamados, também, de análogos do azul da Prússia (AAP). Os AAP têm atraído considerável interesse devido as suas excelentes propriedades, como por exemplo: sítios intersticiais, conferindo um caráter zeolítico e proporcionando um processo reversível de intercalação de íons; baixa solubilidade; transferência rápida de cargas dos pares redox. Estas propriedades fazem com que os AAP sejam ótimos candidatos para a aplicação em eletrodos que podem ser empregados como mediadores de elétrons em reações eletrocatalíticas(5-7). Dentre os AAP, o hexacianoferrato de níquel tem recebido destaque. É descrito na literatura que os filmes de HCFNi possuem propriedades redox muito atrativas, além de excelente capacidade adsortiva(8).

A adição de materiais de carbono, como o OG , formando compósitos com hexacianoferratos metálicos tem sido explorada devido ao efeito sinérgico observado.

# Experimental

A síntese consistiu no gotejamento constante de 100 mL das soluções 0,002 mol L-1 de K3[Fe(CN)6] e 0,003 mol L-1 NiCl2 em um balão de fundo redondo contendo previamente 200 mL de água destilada durante um período aproximado de 1 h. A solução formada foi mantida sob agitação constante durante 24 h à temperatura ambiente e posteriormente deixada em repouso por 24 h. O sólido obtido foi centrifugado e lavado com água destilada até que a solução ficasse incolor. Então o material foi seco a 80 °C por 12 h.

O compósito HCFNi/OG foi preparado utilizando o procedimento anterior, com adição prévia de 20,0 mg de óxido de grafeno no balão de fundo redondo contendo 200 mL de água destilada sob agitação constante.

# Resultados e Discussão

**Difratometria de raios X (DRX)**

O difratograma obtido o hexacianoferrato de níquel é apresentado na Figura 1. Pode-se observar picos intensos nos valores de 2θ estudados, mostrando que há ordem a longa distância, evidenciando a cristalinidade do material. Foram observados picos de difração correspondentes à estrutura cristalina cúbica do hexacianoferrato de níquel (F-43m), relacionados aos planos hkl (111), (200), (220), (222), (400), (420), (422), (440), (600), (620), (640), (642) indexados de acordo com o arquivo cristalográfico JCPDS (JCPDS 82-2283). A estrutura cristalina obtida pode ser indexada a fórmula Ni3[Fe(CN)6]2.xH2O, o que está de acordo com os precursores utilizados para a síntese do material (K3[Fe(CN)6] e NiCl2).

**Figura 1.** Difratograma de raios X do hexacianoferrato de níquel.

Uma imagem contendo Histograma

Descrição gerada automaticamente

**Espectroscopia na região do infrvermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

Para os hexacianoferratos de níquel, os espectros de IV são constituídos por três sinais majoritários, que se originam dentro da unidade octaédrica [M(CN)6], relacionados com os modos υ(CN), δ(FeCN) e υ(FeC). Essas três bandas de absorção de vibrações são relacionadas à unidade octaédrica [Fe(CN)6].

**Tabela 1.** Frequência (em cm-1) das bandas de absorção observadas para o estudo dos compósitos sintetizados.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | ν(C≡N) | δ(Fe-CN) | ν(FeC) | ν(OH) | δ(HOH) |
| HCFNi | 2165 | 539 | 430 | 3370 | 1609 |
| HCFNi/OG | 2167 | 539 | 430 | 3380 | 1609 |

**Espectroscopia de espalhamentos Raman**

A banda atribuída à estrutura do HCFNi está presente em 2186 cm-1, atribuída ao estiramento C≡N. A presença de apenas uma banda relacionada ao estiramento C≡N indica que há somente uma espécie férrica na estrutura, corroborando com os resultados obtidos por DRX e infravermelho.

Para o compósito HCFNi/OG pode-se observar bandas atribuídas aos materiais carbonáceos em 1350, 1603, 2680 e 2926 cm-1, e são indexadas às bandas D, G, 2D e D+G, respectivamente, confirmando a presença do OG e NTC nos materiais sintetizados. A banda D, centrada em aproximadamente 1350 cm-1, está relacionada com o modo de respiração dos átomos de carbono nos anéis aromáticos do esqueleto grafítico. Esta banda não é permitida e sua ocorrência indica a presença de defeitos, tais como ligações incompletas, heteroátomos e grupos funcionais.

# Área superficial pelo método BET

# Foram obtidos os valores de área superficial dos materiais sintetizados: 565 e 669 m2 g-1, para o HCFNi e HCFNi/GO, respectivamente. Uma alta área superficial promove mais contato entre as moléculas alvo e o catalisador, aumentando a produção de radicais hidroxila, também pode promover a aproximação de buracos gerados no catalisador e o composto a ser oxidado, resultando em um processo de degradação mais efetivo. Os resultados obtidos pela análise de BET demonstraram valores altos de área superficial, especialmente quando comparados a outros materiais baseados em hexacianoferratos de níquel e outros análogos existentes na literatura. Deve-se notar que a presença dos materiais de carbono causou um aumento na área superficial do compósito.

**Microscopia eletrônica de trânsmissão**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para os dois compostos sintetizados (Figura 2) e evidenciaram as partículas do HCFNi. Nota-se que o hexacianoferrato de níquel (Figura 2-a) apresenta nanopartículas aglomeradas e com morfologia esférica/irregular. Quando o HCFNi é sintetizado na presença do óxido de grafeno uma morfologia cúbica é observada (Figura 2-c), também nota-se que as nanopartículas estão dispersas nas folhas do OG, promovendo uma interação efetiva entre os dois materiais.

**Figura 2.** Imagens de MET (a-b) HCFNi, (c-d) HCFNi/OG.

Foto em preto e branco

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.

# Conclusões

Pode-se concluir com os resultados obtidos neste presente trabalho que a síntese proposta para o hexacianoferrato de níquel foi bem-sucedida. O material apresentou uma estrutura cristalina cúbica, sem fases adicionais observadas, e com estrutura tentativa Ni3[Fe(CN)6]2.xH2O. As imagens de microscopia eletrônica revelaram uma morfologia esférica/irregular para as nanopartículas de HCFNi. Na presença dos materiais de carbono, GO e NTC, ocorreu uma alteração da morfologia do HCFNi, no qual o mesmo se apresentou como nanocubos, com tamanho estimado de 200 nm. As técnicas de espectroscópicas de caracterização confirmaram a presença de Ni2+ e Fe3+ na estrutura, além de revelarem a presença de água no hexacianoferrato. Os materiais HCFNi e HCFNi/GO apresentaram altos valores de área superficial, de 565 e 669 m2 g-1, respectivamente.

# Agradecimentos

Foi possível desenvolver este trabalho graças ao Nanossol, UFU, CNPq, FAPEMIG e INCT nanocarbono.

# Referências

1. AAGF Beati, RS Rocha, JG Oliveira, MRV Lanza ,*Química*

*Nova*, **2009**, 32, 125-130.

2. C. Dong; W. Fang; Q. Yi; J. Zhang, *Chemosphere* **2022**, 308, 136205.

3. M. Priyadarshini; I. Das; M. M. Ghangrekar; L. Blaney, *J. Env. Manag*. **2022**, 316, 115295.

4. G. Ramalingam; N. Perumal; A. K. Priya; S. Rajendran, *Chemosphere* **2022**, 300, 134391.

5. P. Padigi; J. Thiebes; M. Swan; G. Goncher; D. Evans; R. Solanki, *Electro. A.* **2015**, 166, 32–39.

6. V. Singh; D. T. Major; *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3307–3315.

7. I. Markovich; D. Mandler, *J. Elect. Chem*. **2000**, 484, 194–202.

8. S. Zamponi et al., *Electro. A.* **2003**, 48, 4261–4269.