



# INFLUÊNCIA DA BASE NAS PROPRIEDADES CRISTALINA E MAGNÉTICA DA $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ USADA COMO NÚCLEO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS APLICADAS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

**Ruth Luqueze Camilo\*** (IPEN-CNEN/SP, PG)  
**Mitiko Yamaura** (IPEN-CNEN/SP, PD)  
**Maria Cláudia F. C. Felinto** (IPEN-CNEN/SP, PD)  
**Levi Sávio Rodrigues** (IPEN-CNEN/SP, PG)  
**Nelson Batista de Lima** (IPEN-CNEN/SP, PD)  
**Luiz Carlos Sampaio** (CBPF/RJ, PD)  
rcamilo@ipen.br

## RESUMO

A tecnologia de carregadores magnéticos (MCT-Magnetic Carrier Technology), utilizando as nanopartículas e micropartículas magnéticas funcionalizadas tem encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise. Na área ambiental, os carregadores magnéticos apresentam potencialidade para seqüestrar os contaminantes de forma simples e rápida dos efluentes, sob uma ampla faixa de condições químicas, por separação química e separação magnética. Neste trabalho apresentam-se a síntese de ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , por processo de precipitação e a sua caracterização, a qual pode ser utilizada como núcleo dos carregadores magnéticos. Estudou-se a influência da concentração da base NaOH para os valores de concentração 1, 5 e 10 mol.L<sup>-1</sup>, e verificou-se a influência do tipo da base KOH e NH<sub>4</sub>OH em diferentes valores de pH. Os produtos obtidos foram caracterizados com relação à estrutura, morfologia e propriedades magnéticas, utilizando-se as técnicas de difratometria de raios-X, análise de energia dispersiva por raios-x, espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier e medidas de magnetização.

## ABSTRACT

Magnetic Carrier Technology (MCT), using functionalized magnetic nano- and microparticles, has found innumerable applications in fields of the biomedicine, diagnosis, molecular biology, biochemistry, catalysis. In environmental area, the magnetic carriers present potentiality to remove the contaminants from an effluent by a relatively simple and fast method, in a wide range of chemical conditions, using the chemical and magnetic separation techniques. In this work, cobalt ferrite synthesis,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , by precipitation process and its characterization were investigated. The cobalt ferrite can be used as nucleus of the magnetic carriers. Influences of NaOH concentration for the values of concentration 1, 5 and 10 mol. L<sup>-1</sup> and type of base KOH and NH<sub>4</sub>OH in different values of pH were studied. The cobalt ferrite products had been characterized with regard to structure, morphology and the magnetic properties by techniques of X-ray diffractometry, X-ray dispersive energy analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and magnetization measurements.

## INTRODUÇÃO

Atualmente em função da regulamentação das leis ambientais, da cobrança da sociedade e das ONGs, existe uma necessidade urgente de se desenvolver tecnologias mais simples, limpas e menos dispendiosas. A disposição de poluentes oriundos das atividades industriais e governamentais, tais como metais pesados, compostos orgânicos, materiais biológicos e materiais radioativos, tornou-se muito



mais rigorosa obrigando as indústrias a implementarem uma política de gerenciamento apropriada para o destino final dos rejeitos gerados. Dentro deste cenário, como uma alternativa para substituir as técnicas de descontaminação tradicionais, o Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), vem desenvolvendo pesquisas na área de nanociência e nanotecnologia [2, 3, 4, 5]. O grupo vislumbrou a possibilidade de se aplicar a tecnologia de carregadores magnéticos (MCT- Magnetic Carrier Technology), na remediação do meio ambiente utilizando as nanopartículas e micropartículas magnéticas funcionalizadas. A MCT tem encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica e catálise [1, 6]. Na área ambiental, as nano e micropartículas magnéticas funcionalizadas apresentam potencialidade para seqüestrar os contaminantes de forma simples e rápida dos efluentes, sob uma ampla faixa de condições químicas, por separação química e separação magnética. Neste trabalho apresentam-se a síntese de ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , por processo de precipitação, a qual pode ser utilizada como núcleo de nano e micropartículas magnéticas funcionalizadas, e a sua caracterização.

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar a influência dos parâmetros de precipitação na síntese de ferrita de cobalto a partir dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Os estudos consistiram na influência da concentração da base NaOH para os valores de concentração 1, 5 e 10 mol.L<sup>-1</sup> e a influência do tipo da base KOH e NH<sub>4</sub>OH em diferentes valores de pH. Os produtos obtidos foram caracterizados com relação à estrutura, morfologia e propriedades magnéticas, utilizando-se as técnicas de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise de energia dispersiva por raios-x, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e curvas de magnetização.

## **METODOLOGIA**

**Síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto.** Em todos os experimentos prepararam-se 100mL de solução contendo quantidades estequiométricas de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvidas em água destilada numa relação molar Co:Fe=1:2, mantendo-se a concentração molar total em íons metálicos em 0,075M. Adicionou-se a esta solução, uma solução alcalina de NaOH ou NH<sub>4</sub>OH à



temperatura ambiente, gota a gota e sob agitação, até atingir o pH de estudo. Imediatamente após a precipitação, iniciou-se o processo de digestão que consistiu do aquecimento do precipitado na própria solução.

**Lavagem das nanopartículas de ferrita de cobalto.** A lavagem do precipitado iniciou-se com a leitura do pH com um pHmetro de vidro combinado, seguida da remoção do sobrenadante por aspiração após sua decantação com auxílio de um ímã. Adicionou-se água destilada até completar o volume de 200mL, agitou-se a solução com bastão magnético, decantou-se o precipitado com auxílio de um ímã, e novamente fez-se a leitura do pH. Repetiu-se este procedimento até que o sobrenadante alcançou um pH no intervalo entre 7 a 8.

**Secagem das nanopartículas de ferrita de cobalto.** A secagem do precipitado na forma de uma suspensão bastante densa (tipo lama) foi realizada em estufa à temperatura de 100 °C por cerca de 8 horas.

**Caracterização.** Utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante, marca Princeton Applied Research, modelo 530, para obter as medidas de magnetização das amostras à temperatura ambiente em um campo magnético de até 10KOe.

As fases cristalinas analisadas por medidas de difração de raios-X (DRX) usando radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) em 20kV/40mA com um difratômetro D/MAX-2000H, num intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$ - $100^\circ$ .

As análises por espectroscopia do infravermelho (IR) foram realizadas no aparelho Nesus 670 FTIR da Thermo Nicolet. Os espectros foram obtidos no intervalo de  $400$ - $4000\text{cm}^{-1}$ .

A razão atômica Co:Fe das amostras foi estimada por análise de energia dispersiva por raios-X (EDS) em um espectrômetro de energia dispersiva LEO 440i acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30.

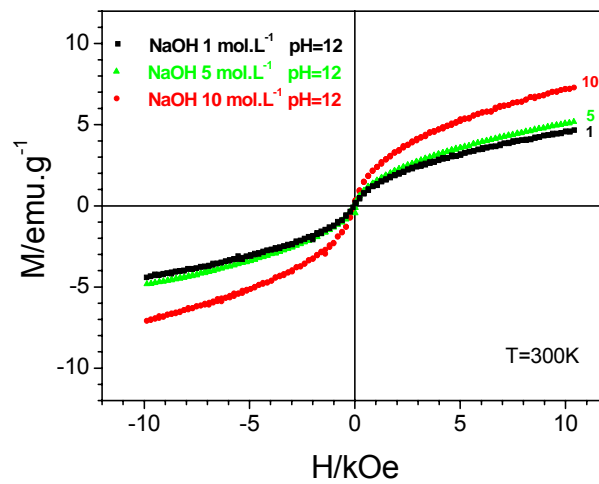
Todas as caracterizações foram realizadas à temperatura ambiente.

## RESULTADOS

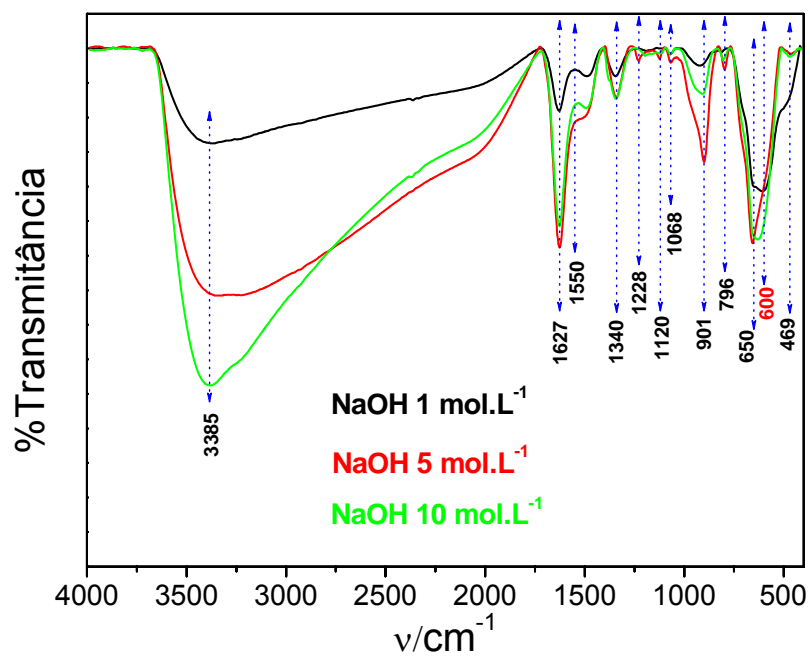
**Influência da concentração molar de NaOH na síntese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .** As ferritas de cobalto foram preparadas segundo o procedimento descrito na metodologia utilizando NaOH de concentração 1, 5 e 10  $\text{mol.L}^{-1}$  e pH12. Cada ferrita de cobalto obtida foi submetida às análises de caracterização segundo as técnicas de



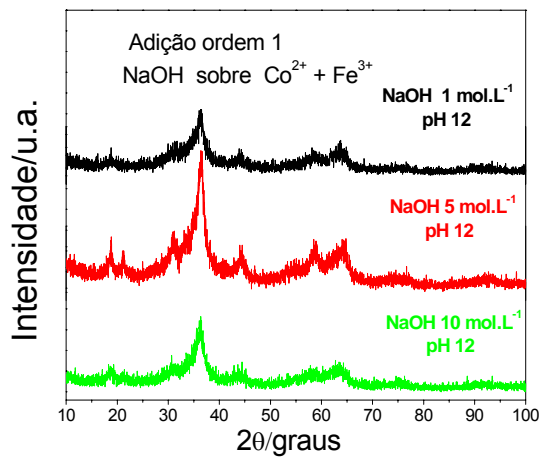
magnetometria, IR, DRX e EDS. Os resultados obtidos estão ilustrados nas FIG. 1, 2, 3 e 4.



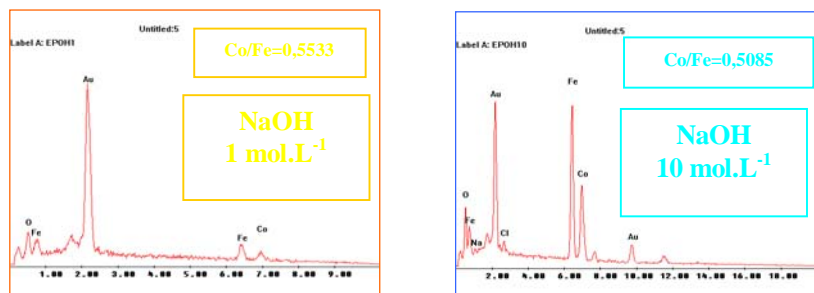
**FIG.1** – Curvas de magnetização de amostras obtidas com NaOH de concentrações molar diferentes.



**FIG.2** – Espectros de absorção na região do infravermelho (IR) de amostras obtidas com NaOH em concentrações molar diferentes.



**FIG.3** Difratomogramas obtidas por DRX das amostras preparadas com NaOH de concentrações molar diferentes.



**FIG. 4** Espectros de raios-x obtidos por EDS das amostras preparadas com NaOH de concentrações molar diferentes.

### Influência do tipo de base (KOH e NH<sub>4</sub>OH) e do pH de precipitação.

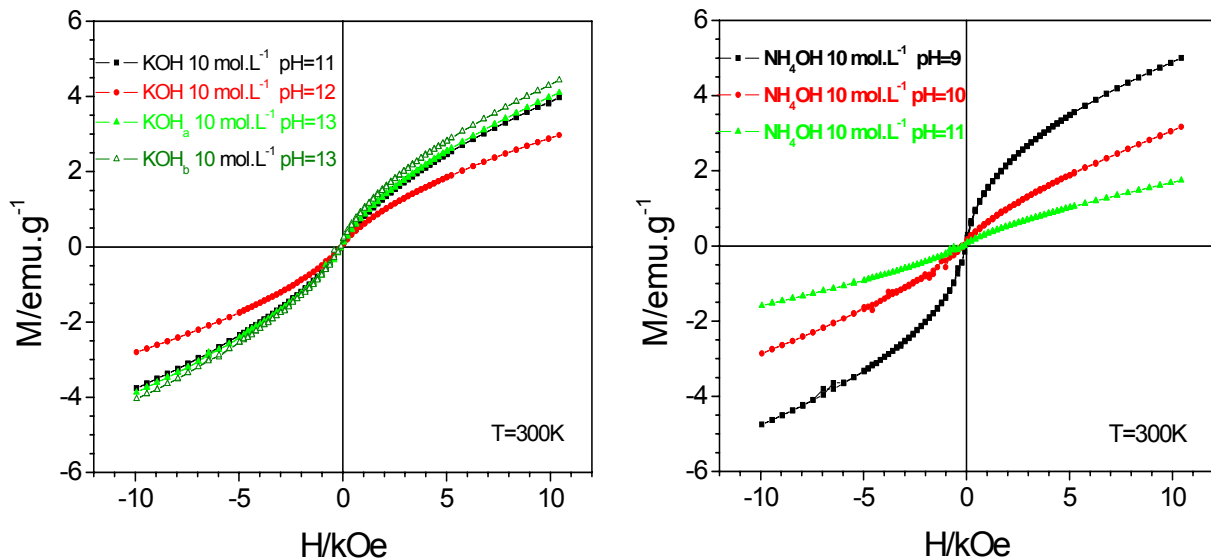
Neste experimento, as ferritas de cobalto foram preparadas segundo o procedimento descrito na metodologia utilizando KOH e NH<sub>4</sub>OH de concentração 10mol.L<sup>-1</sup>. Com KOH estudaram-se pH 11, 12, 13 e com NH<sub>4</sub>OH estudaram-se pH 9, 10 e 11 . As fotos das ferritas obtidas com NH<sub>4</sub>OH estão ilustradas na FIG. 5. A TAB.1 mostra os resultados das análises de Co e Fe realizadas por ICP-AES em cada sobrenadante e das águas de lavagem. Cada ferrita de cobalto foi submetida às análises de magnetização e de DRX e foram apresentadas nas FIG.6 e 7.



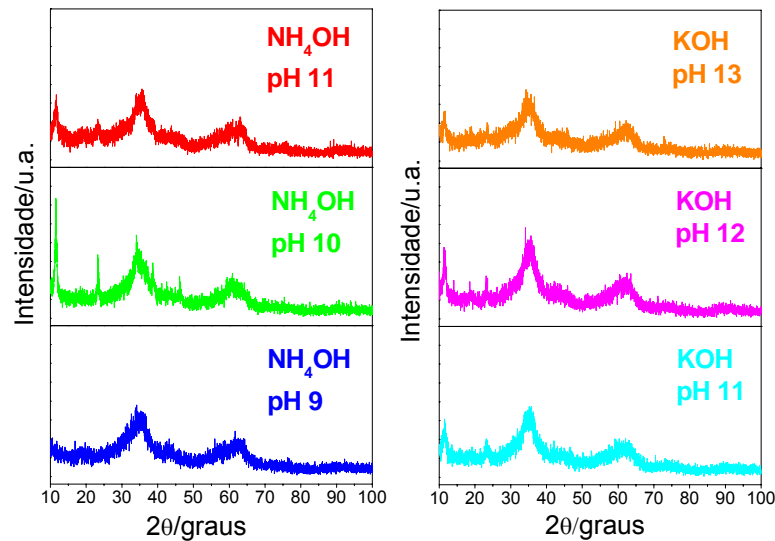
**FIG. 5** - Amostras precipitadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$   $10\text{mol.L}^{-1}$  em pH 9, 10 e 11.

**TAB.1** – Valores de ICP-AES para Co e Fe nos sobrenadantes e água de lavagem.

Identificação do sobrenadante	Base	pH	Co ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
antes da 1ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	11	346,5	0,301
após a 1ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	11	105,6	0,035
após a 2ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	11	26,7	<0,033
após a 3ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	11	3,01	0,030
antes da 1ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	10	51,8	0,037
após a 1ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	10	7,81	0,037
após a 2ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	10	0,558	<0,03
após a 3ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	10	0,089	0,033
antes da 1ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	9	0,572	0,044
após a 1ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	9	0,700	0,033
após a 2ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	9	0,451	0,031
após a 3ª lavagem	$\text{NH}_4\text{OH}$	9	3,57	0,077
antes da 1ª lavagem	KOH	13	<0,05	0,036
antes da 1ª lavagem	KOH	12	<0,05	<0,03
antes da 1ª lavagem	KOH	11	0,05	<0,03



**FIG. 6** Curvas de magnetização das amostras obtidas por precipitação com KOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**FIG. 7** Difrátogramas obtidas por DRX das amostras precipitadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH}$ .

## DISCUSSÃO

O resultado da influência do aumento da concentração de  $\text{NaOH}$  sobre o comportamento magnético das amostras (FIG.1) mostrou um aumento nos valores da magnetização e curvas sem histerese, um comportamento típico de materiais superparamagnéticos, em todas as ferritas de cobalto obtidas. Todos os espectros de absorção de IR (FIG.2) indicaram a presença de vibrações relacionadas ao grupo funcional  $-\text{OH}$ , relacionado à base utilizada, adsorvido na superfície das partículas de ferrita e também relacionado aos prováveis oxi-hidróxidos de Fe e Co formados, assinado pelas bandas de absorção nas regiões de  $3385\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $901\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $3385\text{ cm}^{-1}$  pode, também, apresentar contribuição das vibrações de moléculas de água livres. As bandas de absorção caracterizadas pelas ligações Fe-O e Co-O foram observadas na região de  $600\text{ cm}^{-1}$ . Observou-se uma banda de absorção na região de  $1627\text{ cm}^{-1}$  atribuída à molécula de água cristalizada. Correlacionando-se todas as bandas de adsorção observadas com a banda de  $600\text{ cm}^{-1}$  característica da ferrita de cobalto, verificou-se um aumento maior das bandas de  $3385$ ,  $1627$ ,  $901\text{ cm}^{-1}$  do que da banda de  $600\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{NaOH}$  5 e  $10\text{ mol.L}^{-1}$  do que para  $1\text{ mol.L}^{-1}$ . Este comportamento sugere que o  $\text{NaOH}$   $1\text{ mol.L}^{-1}$  formou uma ferrita de cobalto menos cristalina contribuindo com maior absorção das vibrações



relacionadas às ligações Fe-O e Co-O. Os difratogramas (FIG.3) revelaram fases amorfa e cristalina em todas as concentrações de NaOH, porém, a amostra preparada com NaOH 5 mol.L<sup>-1</sup> apresentou um difratograma de partículas mais cristalinas. Esta observação baseou-se na relação altura /largura dos picos. A análise qualitativa dos elementos Co e Fe por EDS (FIG.4) indicou que as razões atômicas Co:Fe encontradas para as concentrações de NaOH 1 e 10 mol.L<sup>-1</sup> foram 0,55 e 0,51, respectivamente, e estão próximas da razão atômica 1:2 ideal para se obter CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com estrutura tipo espinélio.

### **Influência do tipo de base NH<sub>4</sub>OH e KOH e do pH de precipitação**

No estudo da influência do tipo de solução alcalina, observou-se que, todos os precipitados obtidos com KOH e NH<sub>4</sub>OH possuíam aspecto de flocos de cor marrom escura e apresentavam comportamento magnético reduzido quando na presença de um imã forte.

Entretanto, quando se utilizou NH<sub>4</sub>OH, os sobrenadantes (FIG.5) da precipitação apresentaram coloração vermelha que se intensificou com o aumento de pH. Isto ocorreu devido à formação de amin-complexo, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> solúvel em água, na presença de excesso de amônia proveniente da reação de íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> com H<sub>2</sub>O. A formação desse complexo se deve à alta estabilidade do íon hidratado octaédrico [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, presente em solução aquosa. Por conta disso, parte dos íons de cobalto foram perdidos no sobrenadante e na água de lavagem, como pode ser observado na TAB.1. Com a perda de íons de Co, o excesso de íons de Fe precipitaram na forma de oxihidróxi, composto não magnético, contribuindo na diminuição da magnetização como observado na FIG.6.

As curvas de magnetização para KOH e NH<sub>4</sub>OH ilustradas na FIG.6 mostram que as duas bases estudadas, assim como os pH estudados possibilitaram a obtenção de materiais superparamagnéticos. Observou-se que os difratogramas das amostras preparadas com NH<sub>4</sub>OH 10mol.L<sup>-1</sup> e KOH 10mol.L<sup>-1</sup> (FIG.7), apresentaram fases amorfa e cristalina, sendo a fase amorfa predominante em todas as condições estudadas. A presença acentuada de outras fases pode ser vista nas amostras com NH<sub>4</sub>OH e pH 10 e 11, o mesmo acontece com as amostras obtidas com KOH, para todos os pH.



## CONCLUSÕES

Do estudo dos parâmetros de obtenção de ferrita de Co por precipitação constatou-se que as bases NaOH, KOH e NH<sub>4</sub>OH, as concentrações de 1, 5 e 10 mol.L<sup>-1</sup>, e os pH de 9, 10, 11, 12 e 13 produziram nanopartículas superparamagnéticas com valores de magnetização de saturação no intervalo de 2 a 8 emu.g<sup>-1</sup>. A ferrita de Co preparada com NaOH 10 mol.L<sup>-1</sup> e pH 12 foi a que apresentou maior valor de magnetização da ordem de 8 emu.g<sup>-1</sup>, e as demais apresentaram um valor da ordem de 5 emu.g<sup>-1</sup> ou menor. A ferrita obtida com NaOH 5 mol.L<sup>-1</sup> foi a que apresentou estrutura com maior cristalinidade e valor de magnetização da ordem de 5 emu.g<sup>-1</sup>. O KOH apresentou um desempenho menor do que NaOH visto que com a concentração de 10 mol.L<sup>-1</sup> produziu uma ferrita de Co amorfa, misturada com outras fases, e com valor de magnetização menor do que 5 emu.g<sup>-1</sup>. Na obtenção de ferrita de Co com NH<sub>4</sub>OH observou-se uma perda de Co devido à presença de amônia que levou à formação do amin-complexo, solúvel em água. Essa perda é maior quanto maior é o pH de precipitação. Em pH 9 obteve-se uma ferrita de Co com valor de magnetização da ordem de 5 emu.g<sup>-1</sup> mas com estrutura bastante amorfa. Baseando-se nessas observações sugere-se a síntese de ferrita de cobalto, para uso como núcleo de carregador magnético, utilizando o NaOH 5 mol.L<sup>-1</sup> e pH12; os dois parâmetros são recomendáveis para obtenção de uma ferrita de cobalto superparamagnética com estrutura cristalina.

## REFERÊNCIAS

1. BOZHINOVA, D.P. **Synthesis, modification and characterisation of magnetic micro-matrices for covalent immobilisation of biomolecules. Model investigations with penicillim amidase from E.Coli.** Tese (doutorado), Karlsruhe: Universidade de Regensburg, Alemanha, 2004.
2. CAMILO, R.L., YAMAURA, M., FELINTO, M.C.F.C., RODRIGUES, L.S., SAMPAIO, L.C. **Síntese do núcleo magnético de nanocompósitos funcionalizados para uso no tratamento de rejeitos radiotivos e tóxicos.** In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of the INAC2005, 2005. 1 CDROM.
3. CHATTERJEE, J., HAIK, Y, CHEN, C. Polyethylene magnetic nanoparticle: a new magnetic material for biomedical applications, **J.Magn.Magn.Mater.** v.246, p. 382-391, 2002.
4. FELINTO, M.C.F.C., PARRA, D.F., LUGÃO, A.B., BATISTA, M.P., HIGA, O. Z., YAMAURA, M., CAMILO, R.L., RIBELA, M.T.C.P., SAMPAIO, L.C. Magnetic polymeric microspheres for protein adsorption. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 236, p. 495-500, 2005
5. YAMAURA, M., CAMILO, R.L., SAMPAIO, L.C., MACÊDO, M.A., NAKAMURA, M., TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **J. Magn.Magn.Mater.** v. 279, n. 2-3, p. 210-217, 2004
6. YOON, T., LEE W., OH, Y., LEE, J. Magnetic nanoparticle as a catalyst vehicle for simple and easy recycling, **New J. Chem.**, v.2, p.227-229, 2003.