

SÍNTESE DO NÚCLEO MAGNÉTICO DE NANOCOMPÓSITOS FUNCIONALIZADOS PARA USO NO TRATAMENTO DE REJEITOS RADIOATIVOS E TÓXICOS

**Ruth L. Camilo¹, Mitiko Yamaura¹, Maria Cláudia F. C. Felinto¹,
Levi S. Rodrigues¹, Luiz Carlos. S. de Lima²**

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP

rcamilo@ipen.br; myamaura@ipen.br; mfelinto@ipen.br; lrodri@ipen.br

² Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF / MCT - RJ)
Rua Dr. Xavier Sigaud 150
22290-180 Rio de Janeiro, RJ
sampaio@cbpf.br

RESUMO

Atualmente com o advento da nanociência e nanotecnologia, os nanocompósitos funcionalizados têm encontrado inúmeras aplicações tecnológicas. Dentro deste cenário vislumbrou-se a possibilidade de se aplicar técnicas de separação magnética que utilizam nanocompósitos funcionalizados contendo núcleos magnéticos, como uma alternativa para substituir as técnicas tradicionais. Estudou-se a influência da concentração das soluções precursoras na composição química, no tamanho, na morfologia e no comportamento magnético do núcleo de ferrita de cobalto das nanopartículas. A caracterização do núcleo magnético foi realizada por medidas em ICP-AES, VSM, MEV, EDAX e FTIR.

1. INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de alguns ecossistemas em razão do acúmulo de poluentes. Com a regulamentação das leis ambientais, a disposição torna-se muito mais rigorosa obrigando as indústrias a implantarem uma política de gerenciamento apropriada para o destino final dos resíduos gerados [1]. Existe a necessidade de aperfeiçoar os métodos existentes, desenvolver tecnologias mais simples, limpas e menos dispendiosas para o tratamento de efluentes contaminados com metais tóxicos, compostos orgânicos, materiais biológicos ou metais radioativos. Dentro deste cenário vislumbrou-se a possibilidade de se aplicar técnicas de separação magnética que utilizam nanocompósitos funcionalizados contendo núcleos magnéticos, como uma alternativa para substituir as técnicas tradicionais. A separação magnética tem se destacado por ser um processo físico [2] que separa constituintes de uma mistura com base na susceptibilidade magnética dos materiais. Atualmente com o advento da nanociência e nanotecnologia, os nanocompósitos funcionalizados têm encontrado inúmeras aplicações tecnológicas. Considerando o acidente radioativo ocorrido em Goiânia e o grande número de indústrias de galvanoplastia espalhadas pelo país, o presente trabalho tem por objetivo a

síntese de ferrita de cobalto, a ser utilizada como núcleo magnético dos nanocompósitos magnéticos funcionalizados, por coprecipitação homogênea contribuindo com uma futura aplicação da tecnologia na remediação de solos contaminados e em processos de tratamento de efluentes industriais e rejeitos radioativos [3]. Estudou-se a influência da concentração das soluções precursoras na composição química do núcleo de ferrita de cobalto, no tamanho, na morfologia e no comportamento magnético das nanopartículas. A caracterização do núcleo magnético foi realizada por medidas em ICP-AES, VSM, MEV, EDAX e FTIR.

O processo de coprecipitação homogênea resulta na formação de partículas sólidas, cristalinas ou amorfas, que dependem das condições do processo no qual foram formadas, isto é, de variáveis tais como pH, tipo de ânion, ordem de adição dos reagentes, concentração dos metais precursores, temperatura e velocidade de agitação. Estas variáveis afetam de forma significativa a natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia de superfície [4,5] das partículas.

O método de coprecipitação consiste de dois processos: a nucleação, que é a formação de centros de cristalização, e o crescimento subsequente desses núcleos resultando nas partículas. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas. Colóides polidispersos são obtidos como resultado simultâneo da formação de novos núcleos e do crescimento das partículas formadas recentemente. Caso a nucleação predomine o resultado final é um número grande de partículas pequenas, entretanto, se o crescimento predominar o resultado será um número pequeno de partículas maiores. Uma menor dispersão do tamanho do colóide é obtida quando a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento das partículas é baixa, como acontece no caso de uma mistura vigorosa dos reagentes na reação de condensação [6]. O controle do tamanho das partículas é estabelecido na etapa de coprecipitação, desta forma, para que os resultados sejam reprodutíveis é importante que as condições experimentais citadas acima sejam fixadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Procedimento Experimental

Em um béquer, adicionaram-se inicialmente uma solução salina contendo $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentrações variadas, obedecendo-se a estequiometria Co/Fe igual 1/2, em seguida, adicionou-se NaOH $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lentamente, sob agitação, à temperatura ambiente, até a solução atingir pH 13. O precipitado formado foi decantado com auxílio de um ímã e o sobrenadante removido por aspiração, e em seguida, adicionou-se água destilada até completar um volume de 200 mL. O procedimento de lavagem se repetiu até o pH do sobrenadante atingir um valor em torno de 7. Os valores de pH foram medidos durante o processo com auxílio de um pHmetro analógico. O precipitado final na forma de uma suspensão bastante densa foi colocado na placa de Petri e seco na estufa à temperatura de 60°C por cerca de 8 h.

2.2. Caracterização

Realizaram-se análises de espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) para determinação quantitativa dos metais Co e Fe em níveis de ppm. Medidas de magnetização foram obtidas

em um magnetômetro de amostra vibrante. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de energia dispersiva por raios-x (EDAX), foram realizadas com o propósito de avaliar a morfologia e de estimar a razão molar Co/Fe nas amostras em função da variação da concentração dos metais. Análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) serviram para identificar as espécies químicas presentes nas amostras obtidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de obtenção de ferrita de cobalto por reação de coprecipitação entre sais metálicos de Co e Fe e uma base não é direto. Acredita-se que ocorra inicialmente a formação de uma fase sólida intermediária, composta por CoFe_2O_4 e hidróxidos e/ou oxi-hidróxidos dos metais. A fase seria formada por partículas coloidais sólidas ou aglomerados. O produto intermediário deve ser aquecido para promover a transformação dos hidróxidos e/ou oxi-hidróxidos em ferrita de cobalto. Sugere-se que a equação (1) descrita abaixo represente a reação estequiométrica final de formação da ferrita de cobalto.



No presente estudo variaram-se às concentrações de Co e Fe mantendo a relação estequiométrica, os precipitados foram aquecidos a 60°C e caracterizaram-se as ferritas de cobalto obtidas.

Das análises de espectrometria de emissão atômica mostradas na Fig. 1, verificou-se que os valores de concentração das amostras C4, C5 e C6 são os que mais se aproximaram do valor ideal de $\text{Co/Fe} = 0,5$. Os resultados corresponderam as composições aproximadas de $\text{CoFe}_{2,03}\text{O}_x$, $\text{CoFe}_{2,10}\text{O}_x$ e $\text{CoFe}_{1,86}\text{O}_x$.

O comportamento magnético das amostras em relação às variações da concentração molar inicial dos metais e do campo magnético pode ser visto na Fig. 2(A e B), observa-se simultaneamente os comportamentos da magnetização em um campo magnético de 10Koe e da coercividade (H_c), em relação ao aumento da concentração molar inicial dos metais. Os resultados mostram que a magnetização diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração dos metais de 0,005 até 0,05 mol.L⁻¹ voltando a subir com a continuidade do aumento da concentração. Sabe-se que o aumento da concentração dos reagentes aumenta o número de espécies por unidade de volume, diminuindo o caminho percorrido entre elas, aumentando à frequência de colisões, o número de choques efetivos, a velocidade de reação e, conseqüentemente, aumenta a formação (nucleação) de grãos o diâmetro correspondente. Neste estudo não foi realizado nenhum tratamento das cargas elétricas da superfície para evitar a aglomeração das partículas. Supõe-se que o comportamento magnético apresentado pelas amostras C1 e C2 com valores de magnetização maiores do que da amostra C3 seja conseqüência da alta energia de superfície ocasionada pela dimensão reduzida, que favoreceu a formação dos aglomerados e, portanto, o acréscimo nos valores de magnetização.

As partículas superparamagnéticas possuem dimensões inferiores ao diâmetro crítico (D_p) para uma dada temperatura e tempo de medida. Abaixo do diâmetro crítico a coercividade é zero, nesta condição a energia térmica é grande o suficiente para desmagnetizar

espontaneamente a magnetização de saturação formada pela somatória dos spins da partícula. Visualmente, as curvas de magnetização das amostras C1, C2, C3 e C4 parecem indicar comportamento típico de material superparamagnético, pois não há histerese. Os valores de magnetização das amostras C1 e C4 estão muito próximos e dentro do erro de 10% das medidas, o mesmo acontece com os valores das amostras C2 e C3. Todos estes valores são inferiores ao valor da amostra C6. As curvas de magnetização das amostras C5 e C6 possuem histerese. Neste caso, os valores de coercividade e de magnetização remanescente são significativos, caracterizando estas amostras como sendo um material ferrimagnético.

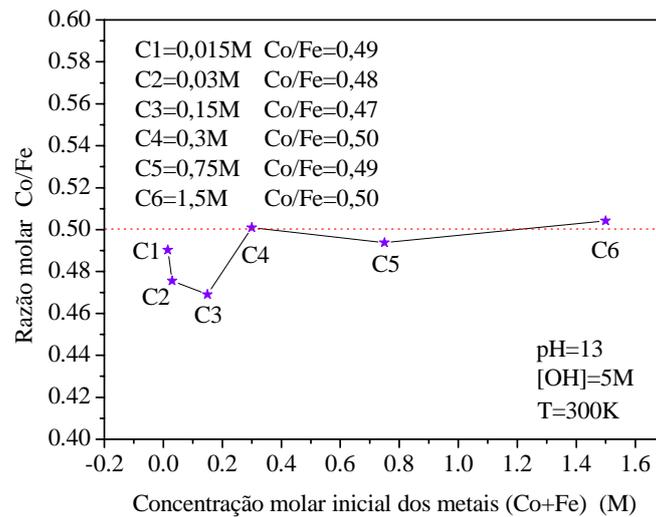


Figura 1. Influência da concentração molar inicial das soluções de Co e Fe na razão molar Co/Fe na formação da ferrita de cobalto.

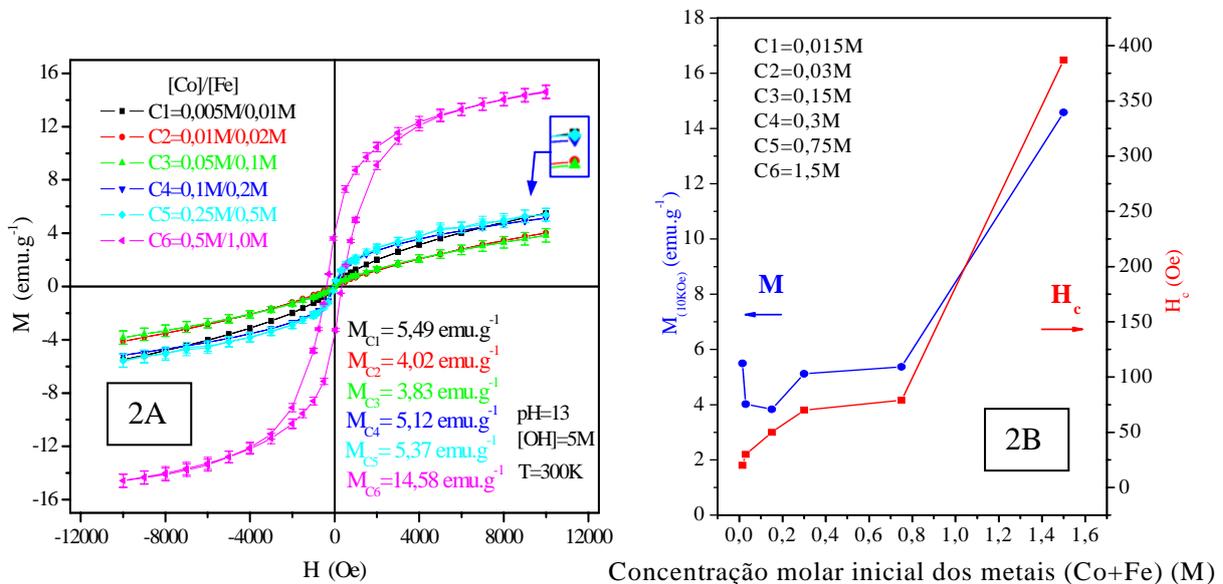


Figura 2(A e B). Comportamento magnético das ferritas de Co (2A) em relação às variações da concentração molar e do campo magnético e, (2B) os comportamentos da magnetização e da coercividade (H_c) em um campo magnético de 10K0e, em relação a variação da concentração molar.

Um valor aproximado do diâmetro crítico para partículas superparamagnéticas esféricas de ferrita de cobalto pode ser calculado a partir da expressão (2), onde k é a constante de Boltzmann ($k=1,38 \times 10^{-16}$ erg.K⁻¹), K é a constante de anisotropia ($K_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}=20 \times 10^5$ erg.cm⁻³), T é a temperatura absoluta ($T=300\text{K}$) e o tempo de medida magnética utilizado nos experimentos for igual a 1 s. O valor diâmetro crítico calculado a partir desta expressão e nestas condições foi 9,4 nm.

$$V_p \sim 21kT/K \quad (2)$$

Para partículas superparamagnéticas a função de Langevin descreve a relação entre a magnetização em uma dada temperatura e o campo magnético aplicado. De acordo com Massart e colaboradores [7], o tamanho da partícula magnética pode ser calculado da curva de magnetização usando a expressão (3), onde $(dM/dH)_0$ é a inclinação da curva de magnetização próxima da origem, ρ é a densidade da partícula de CoFe_2O_4 ($\rho = 5,29$ g.cm⁻³), M_s é a magnetização de saturação da partícula cujo valor é estimado a partir da extrapolação da curva de magnetização versos o inverso do campo aplicado ($1/H$) para $1/H = 0$. Os gráficos da magnetização versos o inverso do campo aplicado ($1/H$) para cada uma das concentrações estudadas podem ser vistos na Fig. 3.

$$D_{\text{mag}} = (18kT(dM/dH)_0/\pi\rho M_s^2)^{1/3} \quad (3)$$

Os diâmetros magnéticos calculados a partir da função de Langevin para as amostras C1, C2, C3 e C4, foram 9 nm; 8 nm; 9 nm e 13 nm, respectivamente. Comparando-se estes valores com o valor do diâmetro crítico ($D_p = 9$ nm), podemos, em princípio, afirmar que as amostras C1, C2 e C3 são superparamagnéticas, já que estes valores são inferiores ao diâmetro crítico, diferentemente da amostra C4.

Os resultados mostraram que a variação da concentração total dos metais modifica o comportamento magnético das ferritas que ora se comportaram como superparamagnéticas, ora como ferrimagnéticas. A mudança no comportamento magnético está associada ao diâmetro da partícula. Se for menor que o diâmetro crítico D_p , a partícula certamente será superparamagnética, caso contrário será ferrimagnética.

É importante destacar que o diâmetro calculado pela equação de Langevin é chamado de diâmetro magnético porque no cálculo são consideradas apenas as espécies que possuem momento magnético. Existem duas possíveis fontes de erro neste cálculo: a heterogeneidade da composição do material e a desordem magnética dos spins da superfície. Estes fatores, geralmente, fazem com que o valor calculado seja inferior ao diâmetro obtido por microscopia eletrônica de transmissão.

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) vistas na Fig. 4 indicaram que as amostras são aglomerados de partículas nanométricas constituídas de fases amorfas e cristalinas. Nos resultados obtidos por EDAX, a análise dos elementos e a razão atômica Co/Fe encontradas para as concentrações C2, C3, C4 e C6 dos materiais foram: 0,48; 0,49; 0,54 e 0,54, respectivamente. Estes resultados correspondem às composições aproximadas de $\text{Co}_{0,97}\text{Fe}_{2,03}\text{O}_x$, $\text{Co}_{0,99}\text{Fe}_{2,01}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_x$ e $\text{Co}_{1,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_x$, para as concentrações iniciais

de 0,03, 0,15, 0,3 e 1,5 mol.L⁻¹ e estão próximas da razão atômica 1/2 ideal para se obter CoFe₂O₄ com estrutura tipo espinélio.

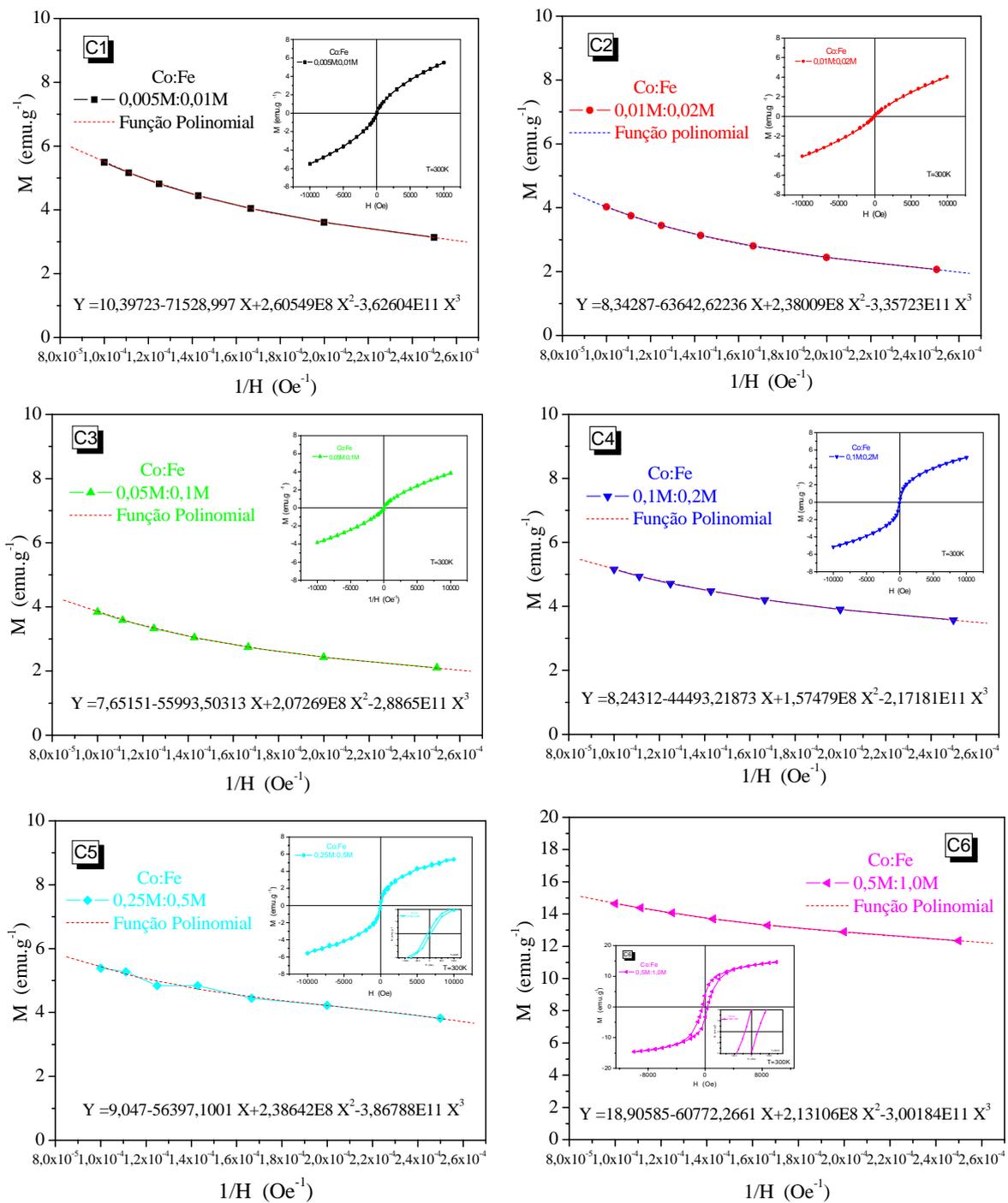


Figura 3. Curvas de magnetização versus o inverso do campo aplicado das amostras em relação à concentração molar inicial dos metais.

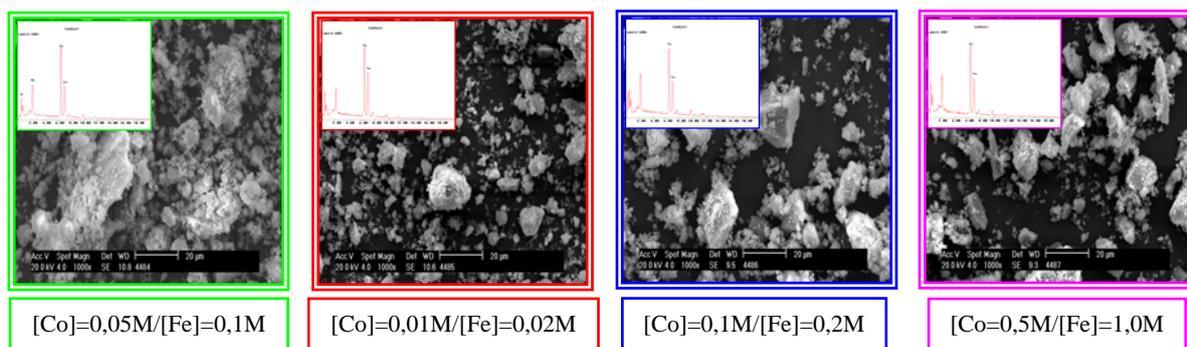


Figura 4. Análises de MEV e de EDAX para amostras C2, C3, C4 e C6 que correspondem às concentrações de 0,03; 0,15; 0,3 e 1,5 mol.L⁻¹, respectivamente.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) da Fig. 5 mostram que a ferrita de cobalto pode ser caracterizada pela banda de 598 cm⁻¹ [8] com ombro em 460 cm⁻¹. Segundo Lenglet [8] e colaboradores, este resultado corresponde a uma partícula com forma esférica. No intervalo de 700 cm⁻¹ a 1100 cm⁻¹ tem-se as vibrações das bandas Me-OH e Me-OH₂, onde Me corresponde ao Co ou Fe. O intervalo entre as bandas 1340 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹ corresponde à água de coordenação incorporada à rede cristalina. O intervalo de 1350 cm⁻¹ a 1640 cm⁻¹ característico das vibrações de deformação angular H-O-H. A banda de 1640 cm⁻¹ assinala a água adsorvida na superfície. A presença de uma banda larga por volta de 3380 cm⁻¹ e a existência de muitos ombros nesta região indica a existência de espécies poliméricas formadas por meio de ligações de hidrogênio.

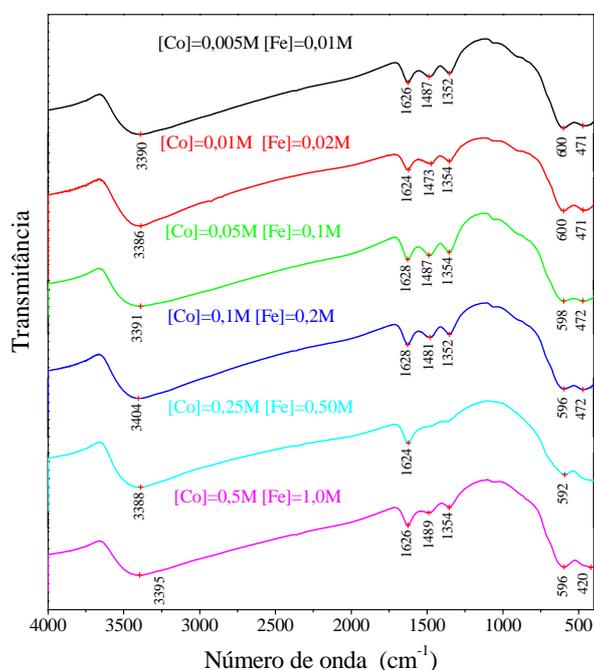


Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras C1, C2, C3, C4, C5 e C6 em relação ao aumento da concentração molar inicial dos metais.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho verificou-se que as concentrações dos metais Co e Fe afetam a razão atômica 1/2 de uma estrutura tipo espinélio e altera o tamanho das partículas de ferrita de cobalto. Por conta da variação de tamanho das partículas, quanto mais concentrada em metais for a solução maior o tamanho das ferritas, estas apresentaram ora comportamento superparamagnético, ora ferrimagnético. Os trabalhos futuros consistem nos estudos de outros parâmetros de síntese do processo de coprecipitação da ferrita de cobalto e incluem, também, as análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-x para relacionar o tamanho das partículas e dos cristalitos com o tamanho magnético encontrado neste presente trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Laboratórios de análises de infravermelho e o de microscopia eletrônica de varredura do CCTM/IPEN e ao RENAMI/CNPq/MCT.

REFERÊNCIAS

1. G. B. Cotten; J. D. Navratil, H. B. Eldredge, "Magnetic adsorption method for the treatment of metal contaminated aqueous waste", *Waste Mangement' 99 Conference*, Tucson, Arizona, March (1999).
2. A. D. Ebner, J. A. Ritter, H. J. Ploehn, R. L. Kochen, J. D. Navratil, "New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes", *Separation Science and Technology*, **34** (6&7), pp. 1277-1300 (1999).
3. R. A. Whitehead, M. S. Chagnon, E. V. Groman, L. Josephson, "Magnetic particles for use in separations", *US Patent: 4.695.392* (1987).
4. S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraft, D. Rodrigues, "The effect of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **238**, pp.168-172 (2002).
5. F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, "Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferritas", *Journal of Materials Science*, **25**, pp. 3249-3254 (1990).
6. P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima, "Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **225**, pp. 37-40 (2001).
7. R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media", *IEEE Transactions on Magnetics*, **17**(2), pp. 1247-1248 (1981).
8. M. Lenglet, B. Lefez, "Infrared optical properties of cobalt (II) spinels", *Solid State Communications*, **98**(8), pp.689-694 (1996).