



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SÍNTESE DE COFE204 UTILIZADA COMO NÚCLEO  
DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS**

**Ruth Luqueze Camilo**

**Mitiko Yamaura**

**Maria Cláudia França da Cunha Felinto**

**Duclerc Fernandes Parra**

**Nelson Batista de Lima**

**Luiz Carlos Sampaio de Lima**

**PRÓXIMA**

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável  
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SÍNTESE DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ UTILIZADA COMO NÚCLEO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS

*Ruth Luqueze Camilo; Mitiko Yamaura<sup>2</sup>; Maria Cláudia França da Cunha Felinto<sup>3</sup>; Duclerc Fernandes Parra<sup>4</sup>, Nelson Batista de Lima<sup>5</sup>; Luiz Carlos Sampaio de Lima<sup>6</sup>*

## Resumo

A obtenção de nanopartículas com tamanho e composição definidas é um novo desafio da química do estado sólido. A resina magnética funcionalizada é um material polimérico com sítios ativos e contém um núcleo de nanopartículas superparamagnéticas. O objetivo deste trabalho é verificar a influência da temperatura de digestão (50, 88 e 97°C) na síntese de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que serão utilizadas como núcleo de resinas magnéticas funcionalizadas, com o propósito de remover metais tóxicos e radionuclídeos de efluentes ou rejeitos radioativos utilizando o processo “MACS” (“Magnetically Assisted Chemical Separation”). Sabe-se que o caráter superparamagnético do material está relacionado com a natureza e o tamanho da partícula. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de digestão acelera de forma significativa a formação das partículas de ferrita. Os produtos obtidos foram caracterizados com relação à estrutura, morfologia, propriedades magnéticas e térmicas, utilizando-se as técnicas de difratometria de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de energia dispersiva por raios-x (EDAX), análise termogravimétrica/análise térmica diferencial (TGA/DTG), espectroscopia por infravermelho (FTIR) e curvas de magnetização (MAV).

Palavras chaves: nanopartículas,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , superparamagnetismo, MACS.

MSc. Ruth Luqueze Camilo – [rcamilo@ipen.br](mailto:rcamilo@ipen.br) - IPEN-CNEN/SP  
Dra. Mitiko Yamaura<sup>2</sup> – [myamaura@ipen.br](mailto:myamaura@ipen.br) - IPEN-CNEN/SP  
Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto<sup>3</sup> – [mfelinto@ipen.br](mailto:mfelinto@ipen.br) - IPEN-CNEN/SP  
Dra. Duclerc Fernandes Parra<sup>4</sup> – [duclercp@iq.usp.br](mailto:duclercp@iq.usp.br) - IPEN-CNEN/SP  
Dr. Nelson Batista de Lima<sup>5</sup> – [nblima@ipen.br](mailto:nblima@ipen.br) - IPEN-CNEN/SP  
Dr. Luiz Carlos Sampaio de Lima<sup>6</sup> – [sampaio@cbpf.br](mailto:sampaio@cbpf.br) - CBPF/RJ

## Introdução

O aumento das atividades industriais e governamentais tem intensificado a poluição ambiental e a deterioração de alguns ecossistemas com o acúmulo de poluentes tais como metais pesados, materiais biológicos, rejeitos radioativos, etc.

Nos últimos anos, levados pela crescente atenção voltada às questões ambientais e a necessidade econômica de maximizar o uso de fontes naturais, o processamento e a reciclagem de rejeitos tem recebido considerável atenção por parte de algumas indústrias como: mineração, metalúrgica, petroquímica, nuclear, etc, sendo as duas primeiras consideradas as maiores fontes geradoras de rejeitos aquosos contaminados por metais.

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 rejeitos gerados [1]. Existe uma necessidade urgente de aperfeiçoar os métodos existentes e principalmente, desenvolver tecnologias mais simples, limpas e menos dispendiosas para o tratamento da água contaminada com metais tóxicos, compostos orgânicos, materiais biológicos, ou em alguns casos metais radioativos. A necessidade de métodos econômicos e efetivos para a remoção de metais tem resultado não só no aperfeiçoamento das técnicas de separação existentes, mas também, no desenvolvimento de novas tecnologias de separação.

Dentro deste cenário vislumbrou-se a possibilidade de se aplicar técnicas de separação que utilizam campo magnético, como uma alternativa para substituir as técnicas tradicionais. A separação magnética tem se destacado por ser um processo físico [2,3] que separa constituintes de uma mistura com base na susceptibilidade magnética dos materiais. Atualmente com o advento da nanociência e nanotecnologia, que nos permite utilizar ferramentas mais acuradas de caracterização de materiais a níveis nanométricos, as nanopartículas e micropartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise, etc. Estes materiais são utilizados ora como resinas magnéticas ora como fluidos magnéticos. Estas resinas magnéticas apresentam potencialidade para seqüestrar metais por reação de complexação dos radionuclídeos provenientes do rejeito nuclear.

As resinas magnéticas [3,4] são constituídas basicamente de um núcleo magnético (ligas, ferritas etc), envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos ou não, que pode ancorar agentes extratores seletivos. As resinas magnéticas exibem propriedades superparamagnéticas ( $\phi \leq 10\text{nm}$ ), isto é, são magnetizáveis apenas na presença de um campo magnético sem, contudo, tornarem-se magnéticas, facilitando assim a sua reutilização no processo e fornecendo uma maneira simples e rápida de remover estes contaminantes de efluentes sob uma faixa ampla de condições químicas.

Dentre as diversas técnicas que utilizam materiais magnéticos o processo MACS [5,6,7,8,9] ("Magnetically Assisted Chemical Separation") vem sendo considerado como uma técnica de separação otimizada, que usa as resinas magnéticas para separar materiais radioativos [4,10] e tóxicos [4] por adsorção ou extração, o processo MACS pode ser uma alternativa para os processos tradicionais.

A tecnologia "MACS" está sendo considerada como uma inovação tecnológica que tem um potencial significativo na recuperação de metais, reciclagem de efluentes e na redução do volume de rejeitos (>100 vezes), além da redução na

economia do custo operacional de muitos processos, seja no processamento de materiais radioativos ou nos diferentes seguimentos industriais. Entre as indústrias que poderiam beneficiar-se com a implantação desta tecnologia podemos destacar as indústrias de: galvanoplastia, ambiental, autopeças, eletrônica, papel, têxtil, mineração, nuclear, metalúrgica e outras.

## **Materiais e métodos**

**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  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  diluídas em  $\text{H}_2\text{O}$  destilada numa relação molar  $\text{Co}:\text{Fe}=1:2$ , mantendo-se a concentração molar total em íons metálicos em 0,075M. Adicionou-se a esta solução, NaOH 5M à temperatura ambiente, gota a gota e sob agitação, até atingir pH 12. Imediatamente após a precipitação, iniciou-se o processo de digestão que consistiu do aquecimento do precipitado na própria solução. A digestão foi realizada em três temperaturas diferentes: 50°C, 88°C e 97°C, por um período de uma hora. Durante o processo de digestão adicionou-se água destilada na mesma temperatura do processo e o aquecimento foi realizado de duas formas diferentes: banho-maria para as temperaturas de 50°C e 88°C e aquecimento direto com placa aquecedora para a temperatura de 97°C.

**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.

## **Resultados e discussão**

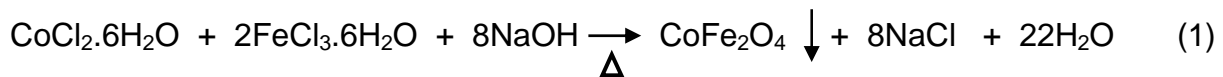
O processo de coprecipitação homogênea resulta na formação de sólidos cristalinos ou amorfos que dependem das condições do processo na qual foram formados, isto é, de variáveis tais como: pH, tipo de ânion, ordem de adição dos reagentes, concentração salina, razão molar, temperatura, velocidade de agitação, e outras. Estas variáveis afetam de forma significativa à natureza, a homogeneidade, o tamanho, o comportamento magnético e a energia da superfície. [11,12]

Normalmente, o material obtido logo após a precipitação não está totalmente convertido na forma do produto final desejado. Acredita-se que inicialmente ocorra a formação de uma fase sólida intermediária, composta por hidróxidos e/ou oxi-hidróxidos dos metais. Esta fase seria formada de partículas coloidais sólidas (ou aglomerados) pela coprecipitação dos cátions metálicos no meio alcalino (etapa de coprecipitação).

O produto intermediário (precursor) é aquecido na própria solução alcalina (digestão) para promover a transformação dos hidróxidos e/ou oxi-hidróxidos em ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

O mecanismo de decomposição térmica de tais precursores torna possível a preservação da estrutura dos elementos da fase inicial para a fase final, que é na maioria dos casos um óxido misto [13]. Geralmente, a formação de partículas de óxido requer uma etapa de tratamento térmico à temperatura elevada para completar a desidratação e a cristalização. Os óxidos obtidos desta forma normalmente têm partículas do tamanho do seu precursor aglomerado.

A produção de ferritas por reações de precipitação entre um sal metálico e uma base não é direta. Sugere-se que a equação (1) descrita abaixo represente a reação estequiométrica final de formação da ferrita de cobalto.



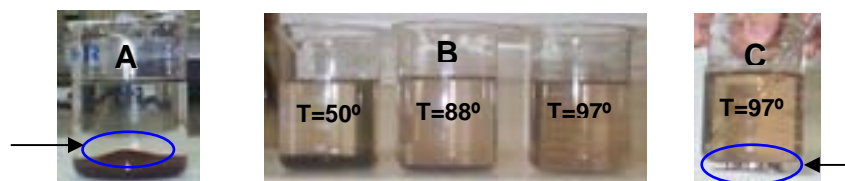
Uma característica particular da síntese de ferritas pelo “método de coprecipitação” em comparação com a síntese do processo a alta temperatura, é que o produto contém certa quantidade de água associada (até 10% em peso) mesmo depois de várias horas de aquecimento na solução alcalina.

É sabido que as partículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) podem ser obtidas pela coprecipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  em uma solução alcalina a  $100^\circ\text{C}$  ou menor.

Sato e colaboradores [14] utilizando o método de coprecipitação com  $\text{NaOH}$  3M até  $\text{pH}=13$ , obtiveram partículas ultrafinas de diferentes tipos de ferrita (Zn, Co, Fe, Mn e Ni-Zn) após a digestão do precipitado a  $100^\circ\text{C}$  por 2 horas. A digestão do precipitado ajuda a remover a água que está fracamente ligada.

Neste estudo os precipitados obtidos antes da etapa de digestão possuíam aspecto de flocos de cor marrom escura, como pode ser visto na foto (A) da *Figura 1*. Após a digestão por 1 hora nas temperaturas de  $50^\circ\text{C}$ ,  $88^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$ , os três precipitados apresentaram mudanças no aspecto de flocos para pó, na cor de marrom escura para preta e, principalmente, no volume que foi bastante reduzido com o aumento da temperatura, como pode ser visto na foto (B) da *Figura 1*.

A magnetização comportou-se de forma inversa a do volume, ela aumentou com o aumento da temperatura. Este comportamento pode ser observado na *Figura 1*, quando comparamos a foto (A) com a foto (C): na primeira (foto A) o precipitado sobe ligeiramente próximo à parede, quando aproximamos um ímã na parte externa da parede do béquer, na segunda (foto B) o ímã foi atraído intensamente e permaneceu fixo na parte inferior do béquer.



*Figura 1.* Influência da temperatura de digestão no comportamento dos precipitados. As fotos ilustram: (A) antes da digestão; (B) após a digestão ( $50^\circ\text{C}$ ,  $88^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$ ) e (C) resposta magnética do precipitado a  $97^\circ\text{C}$ .

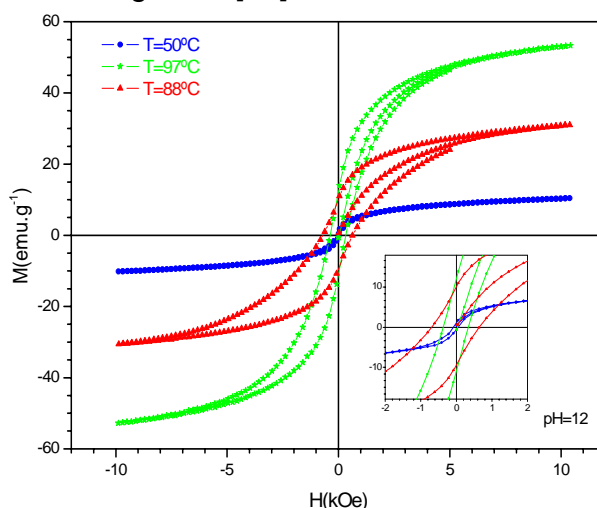
A *Figura 1* nos permite fazer uma avaliação qualitativa do comportamento dos materiais sintetizados. A foto (A) sugere que as fases presentes no precipitado são uma mistura de hidróxidos ou oxi-hidróxidos com ferrita de cobalto porque possui aspecto de flocos de cor marrom escura ligeiramente magnético. A foto (B) sugere que os precipitados sofrem decomposição térmica durante a digestão convertendo-se na fase ferrita, que é um pó de cor preta e responde positivamente a presença de

um campo magnético (ímã). Os resultados indicam que a conversão aumenta com o aumento da temperatura de digestão.

Esta avaliação qualitativa foi confirmada pelos resultados quantitativos obtidos nas medidas de magnetização (*Figura 2*) e de difração de raios-X (*Figura 3*).

Utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante, marca Princeton Applied Research, modelo 530, para determinar as curvas de histerese das amostras à temperatura ambiente em um campo magnético de até 10kOe. O comportamento magnético das amostras pode ser visto na *Figura 2*. Os resultados das medidas magnéticas obtidas para as temperaturas de 50, 88 e 97°C foram: a) 10,43; 30,98 e 53,31 emu.g<sup>-1</sup> para a magnetização (M); 1,05; 10,03 e 11,85 emu.g<sup>-1</sup> para a magnetização remanescente (M<sub>r</sub>) e 0,04; 0,64 e 0,34 kOe para a coercividade (H<sub>c</sub>).

O comportamento magnético das amostras em relação à variação da temperatura de digestão pode ser visto na *Figura 2*. As curvas de magnetização indicam que as amostras obtidas nas temperaturas de 88°C e 97°C possuem histerese, isto é, os valores de coercividade e de magnetização remanescente são significativos, sugerindo que estas amostras são ferrimagnéticas. No caso da amostra obtida a temperatura de 50°C, a curva de magnetização exibe um comportamento típico de um material superparamagnético [15]; neste caso, não existem valores significativos de coercividade e de magnetização remanescente. Os resultados observados na *Figura 2* indicam que a magnetização aumenta com o aumento da temperatura de digestão [16].



*Figura 2.* Curvas de magnetização das amostras após a digestão por 1 hora nas temperaturas de 50°C, 88°C e 97°C.

As fases cristalinas e o diâmetro médio dos cristalitos foram determinados por medidas de difração de raios-X usando radiação CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda=1,5406$  Å) em 20kV/40mA com um difratômetro D/MAX-2000H, num intervalo de  $2\theta$  de 10°-100°. A *Figura 3* mostra os resultados das análises de difração de raios-X para as amostras após a digestão nas temperaturas de 50°C, 88°C e 97°C. Comparando-se os valores de  $2\theta$  dos picos dos difratogramas obtidos com os padrões JCPDS da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 22-1086) e da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 39-1346), podemos afirmar que as amostras contêm ferrita de cobalto, porém não podemos garantir que ela seja a única fase presente. Ambas as fases possuem estrutura tipo espinélio e linhas de reflexão bastante próximas.

A *Figura 3* mostra que a cristalinidade das amostras aumentou sensivelmente com o aumento da temperatura de digestão de 50°C para 88°C ( $\Delta T=38^\circ\text{C}$ ), contudo,

de 88°C para 97°C ( $\Delta T=9^\circ\text{C}$ ) o aumento da cristalinidade não foi tão sensível. Esta afirmação baseia-se no aspecto, altura e largura dos picos. A amostra correspondente à temperatura de 50°C possui picos não bem definidos, largos e baixos, isto caracteriza uma amostra que contém fases amorfa e cristalina e cristalito com tamanho reduzido. As amostras obtidas a 88°C e 97°C possuem picos definidos, estreitos e agudos, estas características correspondem a amostras predominantemente cristalinas, e neste caso, o tamanho médio do cristalito é maior. [16].

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da medida da largura a meia altura no pico que corresponde à linha de reflexão (400) do difratograma da ferrita de cobalto, usando a fórmula de Scherrer [17]. Os valores dos cristalitos ( $D_{400}$ ) calculados para cada uma das temperaturas de digestão foram 9,87; 13,76 e 12,51nm.

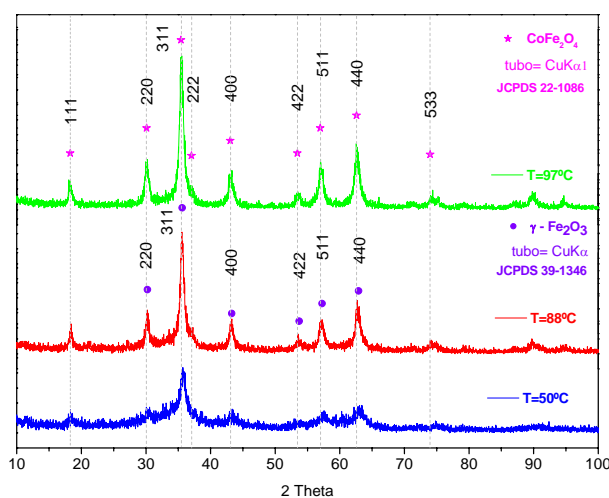


Figura 3. Difratogramas de raios-X das amostras obtidas após a etapa de digestão por 1 hora nas temperaturas de 50°C, 88°C e 97°C.

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 $\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 4 têm-se os espectros na região do infravermelho das amostras nas temperaturas de digestão de 50°C, 88°C e 97°C.

Na Figura 4 observa-se que a ferrita de cobalto pode ser caracterizada pela banda de 598 $\text{cm}^{-1}$ [18] com ombro em 460 $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Lenglet [18] e colaboradores, este resultado corresponde a uma partícula com forma esférica. A magemita pode ser caracterizada pelas bandas 580 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ), que se refere à deformação Fe-O nos sítios tetraédrico e octaédrico, e 320 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) que se refere apenas a deformação Fe-O no sítio octaédrico [19]. No intervalo de 700 $\text{cm}^{-1}$  a 1100 $\text{cm}^{-1}$  têm-se as vibrações das bandas Me-OH e Me-OH<sub>2</sub>. O intervalo entre as bandas 1340 $\text{cm}^{-1}$  a 1550 $\text{cm}^{-1}$  corresponde à água de coordenação incorporada à rede cristalina. O intervalo de 1350 $\text{cm}^{-1}$  a 1640 $\text{cm}^{-1}$  é característico das vibrações de deformação ( $\nu_2$ ) da deformação angular H-O-H. A banda de 1640 $\text{cm}^{-1}$  assinala a água adsorvida na superfície. A presença de uma banda larga por volta de 3380 $\text{cm}^{-1}$ , e a existência de muitos ombros nesta região indica a existência de espécies poliméricas formadas através de ligações de hidrogênio. O aumento da temperatura de digestão afeta a natureza das fases presentes e o conteúdo de água no precipitado. Esta afirmação baseia-se na redução da intensidade da banda de 3400 $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionada com a água presente no material, e com o aumento

da intensidade da banda de  $598\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à fase ferrita presente no material. A banda de  $2363\text{cm}^{-1}$  assinala a presença de  $\text{CO}_2$ . [19]

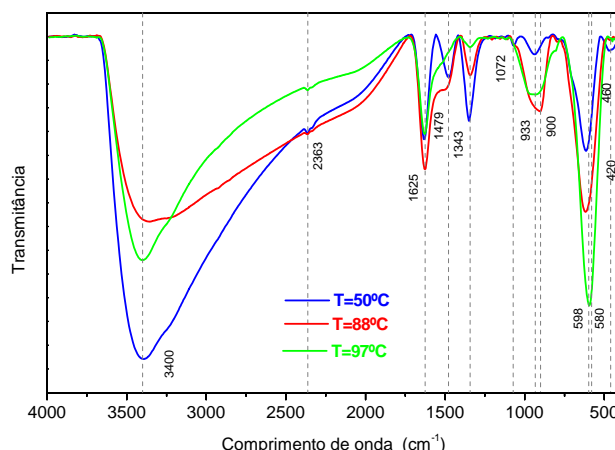


Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras após a digestão por 1 hora nas temperaturas de  $50^\circ\text{C}$ ,  $88^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$ .

As análises termogravimétricas (TGA) das amostras foram feitas em um sistema de analisador termogravimétrico TGA/SDTA851<sup>e</sup> marca Mettler-Toledo, segundo uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de  $50\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

Na Figura 5 têm-se as curvas termogravimétricas do precipitado após a digestão nas temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$ . Verificou-se que as perdas de massa totais são para as temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$  foram 17,15% e 20,28%, respectivamente. Os percentuais correspondentes aos resíduos finais foram 82,8456% para  $50^\circ\text{C}$  e 79,7182% para  $97^\circ\text{C}$ .

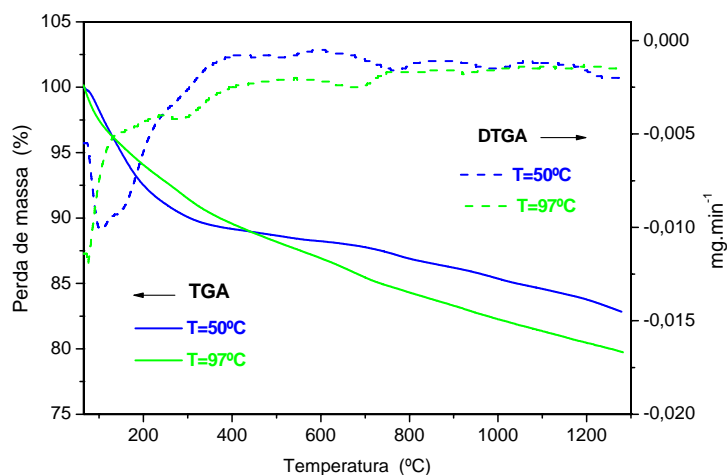


Figura 5. Curvas termogravimétricas (TGA) e derivadas (DTGA) das amostras após 1 hora de digestão nas temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$ .

A morfologia e o tamanho aproximado das nanopartículas foram obtidos usando-se um microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL-200C. A Figura 6 ilustra as micrografias de MET das amostras após 1 hora de digestão nas temperaturas de  $50^\circ\text{C}$ ,  $88^\circ\text{C}$  e  $97^\circ\text{C}$ , respectivamente. As micrografias revelaram que em todos os casos os precipitados são aglomerados, compostos de fases amorfa e cristalina de nanopartículas com diâmetros de poucos nanômetros. A natureza, a



intensidade da aglomeração e a falta de nitidez dos filmes dificultaram a determinação precisa do tamanho das partículas, principalmente, nas temperaturas de 50°C e 88°C. O valor estimado do tamanho da partícula por MET foi calculado por comparação com a medida de 200nm da escala. Escolheu-se para o cálculo na temperatura de 97°C, uma única partícula de tamanho intermediário, e o valor encontrado foi ~13nm.

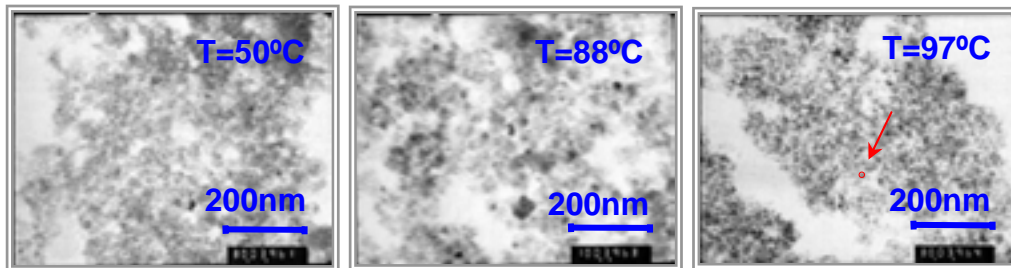


Figura 6. Microscopia eletrônica de transmissão das amostras após 1 hora de digestão nas temperaturas de 50°C, 88°C e 97° C.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) LEO 440i. A razão atômica Co:Fe nas amostras foram estimadas por análise de energia dispersiva por raios-X (EDAX).

A morfologia (A, B e C) e a razão molar Co:Fe (A', B' e C') das amostras após 1 hora de digestão nas temperaturas de 50°C, 88°C e 97° C podem ser vistas na Figura 7. As microscopias MEV indicam que as amostras são aglomerados de partículas nanométricas compostas de fases amorfas e cristalinas.

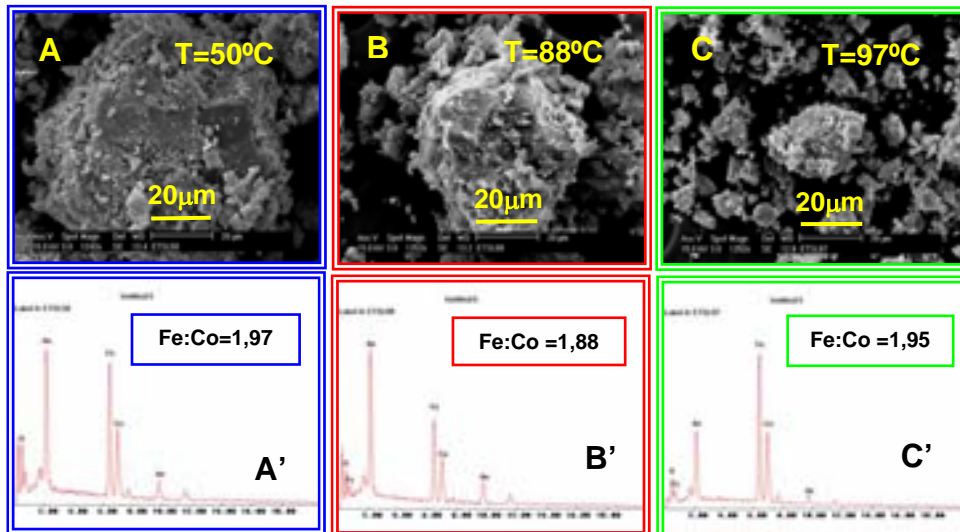


Figura 7. Análises de MEV e de EDAX após 1 hora de digestão nas temperaturas de 50°C(A), 88°C(B) e 97°C(C).

Os resultados das análises de energia dispersiva por raios-X identificam os elementos presentes nas amostras e fornecem um valor aproximado das suas percentagens. Nos resultados obtidos por EDAX (A', B' e C'), a análise dos elementos e a razão atômica Fe:Co encontradas para as temperaturas de 50°C, 88°C e 97°C nos materiais foram: 1,97; 1,88 e 1,95, respectivamente. Estes resultados correspondem as composições aproximadas de  $\text{CoFe}_{1,97}\text{O}_x$ ,  $\text{CoFe}_{1,88}\text{O}_x$  e

$\text{CoFe}_{1,95}\text{O}_x$ , para as temperaturas de 50°C, 88°C e 97°C e estão próximos da razão atômica 2:1 ideal para se obter  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com estrutura tipo espinélio.

## Conclusão

Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de digestão no intervalo estudado de 50 a 97° C, acelera de forma significativa à formação das partículas de ferrita. A digestão do precipitado ajuda na remoção da água que está fracamente ligada e na conversão de fases amorfas em fases cristalinas. O precipitado inicialmente na forma de colóide, de cor marrom avermelhada e comportamento magnético quase inexistente, converteu-se após a digestão em um pó preto extremamente fino com magnetização elevada. O material adequado para o processo MACS deve possuir magnetização mais elevada possível e comportamento superparamagnético. A razão atômica de Fe:Co encontrada foi próxima do valor 2 desejado. Acredita-se que para se obter um material com as características desejadas, outros parâmetros devem ser avaliados, ainda dentro do estudo de digestão, tais como o tempo de repouso antes e depois da digestão, o tempo de digestão, a introdução de um tratamento térmico a temperatura elevada (“annealing”), com tempo de aquecimento variados.

## Referências bibliográficas

- [1] COTTEN, G. B., NAVRATIL, J. D., ELDREDGE, H. B., Magnetic adsorption method for the treatment of metal contaminated aqueous waste, Waste Mangement' 99 Conference, Tucson, Arizona, March, 1999.
- [2] EBNER, A. D., RITTER, J. A., PLOEHN, H. J., KOCHEN, R. L., NAVRATIL, J. D., New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes, Separation Science and Technology, v.34 (6&7), p.1277-1300, 1999.
- [3] SCHAKE, A. R., AVENS, L. R., PADILLA, D. D., ROMERO, D. A., WORL, L. A., PRENGER, F. C., HILL, D. D., TOLT, T. L., Magnetic separation for environmental remediation. In: NASH, K. L. AND CHOPPIN, G.R. (9eds), Separation of f elements, Plenum Press, N. Y., London, p.257-269, 1995.
- [4] NUÑEZ, L., VANDEGRIFT, G. F., Plutonium and Americium separation using organophosphorus extractant absorbed onto ferromagnetic particles, Separation Science and Technology, v.32 (10), p.115-126, 1997.
- [5] KAMINSKI, M. D., LANDSBERGER, S., NUÑEZ, L., VANDEGRIFT, G. F., Sorption capacity of ferromagnetic microparticles coated with CMPO, Separation Science and Technology, v.32 (1-4), p.115-126, 1997.
- [6] KAMINSKI, M. D., NUÑEZ, L., Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.194, p.31-36, 1999.
- [7] NUÑEZ, L., KAMINSKI, M. D., Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carries, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.194, p.102-107, 1999.
- [8] KAMINSKI, M. D., NUÑEZ, L., VISSER, A.E., Evaluation of extractant-coated ferromagnetic microparticles for the recovery of hazardous metals from waste solution, Separation Science and Technology, v.34 (6&7), p.1103-1120, 1999.
- [9] NUÑEZ, L., BUCHHOLZ, B. A., KAMINSKI, M., AASE, S. B., BROWN, N. R., VANDEGRIFT, G. F., Actinide separation of high-level waste using solvent

- extractants on magnetic microparticles, Separation Science and Technology, v.31(10), p.1393-1407, 1996.
- [10] KOCHEN, R. L., NAVRATIL, J. D., Removal of radioactive materials and heavy metals from water using magnetic resin. U.S. Patent: 5,595,666, 1997.
- [11] JANASI, S. R., EMURA, M., LANDGRAFT, F. J. G., RODRIGUES, D., The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.238, p.168–172, 2002.
- [12] TOURINHO, F. A., FRANCK, R., MASSART, R., Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferritas, Journal of Materials Science, v.25, p.3249-3254, 1990.
- [13] UZUNOVA, E., KLISSURSKI, D., MITOV, I. E., STEFANOV, P., Cobalt-Iron hydroxide carbonate as a precursor for the synthesis of high-dispersity spinel mixed oxides, Chemistry of Materials, v.5, p.576-582, 1993.
- [14] SATO, T., ISHIBASHI, S., KIMIZUKA, T., YAMAUCHI, G., OSHIMAN, K. I., Synthesis ultrafine magnetic minerals and their suppressive effect on growth of turfgrass mold. International Journal of Mineral Processing, 62, p.95-110, 2001.
- [15] Cullity, B. D., Introduction to magnetic materials. Addison Wesley publishing Company, 1972.
- [16] Kim, Y. I., Kim, D., Lee, C. S., Synthesis and characterization of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, Physica B, v.337, p.42-51, 2003.
- [17] Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company INC., Reading, MA, 1967, p. 99.
- [18] Lenglet, M., Lefez, B., Infrared optical properties of cobalt (II) spinels, Solid State Communications, v.98, n.8, p.689-694, 1996.
- [19] Belin, T., Guigue-Millot, N., Caillot, T., Aymes, D., Niepce, J. C., Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vacancies ordering and lattice parameters, Journal Solid State Chemistry, v.163, p.459-465, 2002.

## Abstract

Obtaining nanoparticles of specific size and composition is a new challenge in solid state chemistry. Functionalized magnetic resin is a polymeric material with active sites and containing a core of superparamagnetic nanoparticles. The aim of this work was to study the influence of the digestion temperature (50°C, 88°C and 97°C) on the synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles to be used as core of functionalized magnetic resins. These nanoparticles can be used to remove hazardous metals and radionuclides or radioactive wastes through the " MACS process" (" Magnetically Assisted Chemical Separation " process). This process is known for its superparamagnetic character, related to the nature and size of the particle. The results showed that increasing the digestion temperature accelerates significantly the formation of ferrite particles. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray analysis (EDS), thermogravimetric analysis / differential thermogravimetric analysis (TGA/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and magnetization curves (VSM) were used to characterize the obtained products with respect to their structure, morphology and magnetic and thermal properties.

*Keywords:* cobalt ferrite, co-precipitation, superparamagnetism, MACS.