

EFEITOS DOS PARAMETROS DE SÍNTESE NO TAMANHO DE PARTÍCULA DE FERRITA DE COBALTO (CoFe_2O_4) OBTIDAS ATRAVÉS DO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO COMBINADA EDTA-CITRATO.

Indira Aritana Fernandes de Medeiros¹; Carlson Pereira de Souza¹; André L. Lopes Moriyama¹; Uílame Umbelino Gomes².

1- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ

2- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPCEM

Av. Sen. Salgado Filho Universidade Federal do Rio Grande do Norte, LAMNRC,
3000 - Lagoa Nova Natal - RN, 59078-970. Email: indiramedeirosq@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da obtenção de Ferrita de Cobalto a partir do método de Complexação Combinada EDTA – Citrato, analisando a influência das condições de síntese na formação da fase e em seu tamanho médio de cristalito. A análise foi baseada, principalmente, na interpretação de difratogramas de raios-x obtidos para as amostras. Os parâmetros de síntese avaliados neste trabalho foram: pH do meio reacional, temperatura de calcinação e tempo de calcinação. Um planejamento experimental do tipo 2^3 foi estabelecido para auxiliar na quantificação da influência de cada uma destas variáveis nos resultados obtidos. A partir do tratamento estatístico, foi possível aperfeiçoar a metodologia de síntese de forma a obter uma fase pura de nano ferritas de cobalto com tamanho médio de cristalito de até 18.8nm, de acordo com o método de Halder–Wagner-Langford (HWL).

Palavras Chaves: Ferrita de Cobalto, Síntese, EDTA, Planejamento experimental.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanopartículas de Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) vêm atraindo consideravelmente o interesse científico e tecnológico em virtude de suas propriedades magnéticas, do baixo custo de obtenção, da resistência mecânica e por apresentarem ótima estabilidade química⁽¹⁾. Tais fatores proporcionam a

utilização de ferrita de cobalto em diversificadas aplicações, tais como: absorvedores de micro-ondas⁽³⁾, tecnologia ferrofluido e sensores de gás⁽²⁾. Além disso, as CoFe_2O_4 vêm sendo estudadas como catalisadores no tratamento de gases de exaustão e na redução do tolueno e do propano⁽²⁾. Todavia, tais propriedades dependem crucialmente do tamanho das partículas obtidas e da pureza das fases, os quais dependem da forma de obtenção do referido composto, bem como dos parâmetros adotados no método de produção⁽¹⁻²⁾.

Atualmente, várias técnicas vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de CoFe_2O_4 , incluindo o método de precursor polimétrico, sol-gel⁽¹⁾, coprecipitação em meio oxalato e a produção associada à moagem mecânica⁽¹⁰⁾. Além dessas técnicas, a ferrita de cobalto também pode ser obtida a partir de métodos de complexação⁽¹¹⁾. Dentre esses métodos, destaca-se o método de complexação combinada via EDTA-citrato, que consiste na formação de um precursor organometálico, obtido a partir de uma reação de complexação. Nessa reação o EDTA é utilizado como agente complexante, formando complexos solúveis contendo os íons metálicos em solução aquosa.

Thang et al sintetizaram CoFe_2O_4 a partir do método de complexação usando o EDTA como agente complexante, variando o pH de 8,5 a 9 e a temperatura de calcinação de 700 a 1050 com uma isoterma de 10 horas de duração. Assim, os mesmos obtiveram, a partir da temperatura de 850°C, pós de CoFe_2O_4 com fase puras e com tamanho de cristalito de aproximadamente 2 micrômetros.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da obtenção de Ferrita de Cobalto a partir do método de Complexação Combinada EDTA – Citrato. A influência das condições de síntese na formação da fase e em seu tamanho médio de cristalito será avaliada. A análise será baseada, principalmente, na interpretação de difratogramas de raios-x obtidos para as amostras. Os parâmetros de síntese a serem estudados neste trabalho foram: pH do meio reacional, temperatura de calcinação e tempo de calcinação. Um planejamento experimental do tipo 2^3 com três repetições no ponto central foi estabelecido para auxiliar na quantificação da influência de cada uma destas variáveis nos resultados obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para auxiliar na quantificação da influência dos parâmetros de síntese no tamanho do cristalito da ferrita de cobalto obtida pelo método de complexação combinada EDTA-citrato, foi realizado um planejamento experimental fatorial do tipo 2^3 com três repetições no ponto central, o que resultou na realização de 11 experimentos. O modelo testado quanto à sua adequação é baseado em interações de primeira ordem, que, genericamente, são representadas pela Equação A.

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \quad (A)$$

Na Equação A, o coeficiente $\hat{y}$ representa a variável dependente, tamanho de cristalito neste caso, obtida pelo modelo, b_0 corresponde ao valor médio de todas as respostas obtidas, b_1 , b_2 e b_3 são os coeficientes relacionados com as variáveis independentes x_1, x_2, x_3 , respectivamente, b_{12} , b_{13} , b_{23} são os coeficientes para as interações x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 e b_{123} é o coeficiente para a interação $x_1x_2x_3$. ε representa o erro aleatório associado ao modelo.

A fim estimar os erros, a significância dos efeitos e otimizar a execução do planejamento experimental, reduzindo a quantidade de experimentos, foi incluindo no planejamento três experimentos no centro mesmo em que o valor médio dos níveis de cada uma das variáveis é empregado. Os valores dos pontos mínimos (-1) e máximo (1) do planejamento foram escolhidos de acordo com dados existentes na literatura,

A Tabela 1 apresenta os valores estudados para cada variável independente, bem como o valor numérico codificado.

Tabela 1 – Níveis de fatores quantitativos das variáveis independente.

Parâmetro	-1	0	1
pH	8	9	10
Temperatura (°C)	600	800	1000
Tempo (h)	2	4	6

Assim, a partir do planejamento experimental foi possível construir a matriz contraste, na qual são observadas todas as combinações realizadas na execução

dos experimentos, bem como a ordem da preparação das amostras. Os experimentos foram realizados aleatoriamente para minimizar a presença de erros sistemáticos. A Tabela 2 apresenta a matriz contraste para o planejamento experimental estabelecido.

Tabela 2 – Matriz contraste para o planejamento experimental 2^3 .

Amostra	pH	T	T	Ordem de execução
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	(1)
2	1	-1	-1	(9)
3	-1	1	-1	(5)
4	1	1	-1	(6)
5	-1	-1	1	(11)
6	1	-1	1	(8)
7	-1	1	1	(2)
8	1	1	1	(4)
9	0	0	0	(10)
10	0	0	0	(3)
11	0	0	0	(7)

SÍNTESE

A metodologia utilizada para a produção de CoFe_2O_4 foi baseada na publicação de Bezerra-Lopes et al. (2012) Inicialmente, foi preparada uma mistura de EDTA ácido (99,8%) com hidróxido de amônia (NH_3 , 25%) a uma proporção de 1g de EDTA para 10 ml de NH_3 . A solução foi mantida a temperatura e agitação constante por 30 minutos a fim de dissolver todo o EDTA adicionado. Em seguida, foram adicionadas proporções estequiométricas dos cátions metálicos oriundos de uma solução de Nitrato de Cobalto II hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Nitrato de Ferro(III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)., Após 15 minutos sob agitação, o ácido cítrico foi adicionado à mistura. Em seguida, o pH foi corrigido para o valor desejado com o auxílio de NH_3 . Após a correção do pH, a solução obtida foi evaporada a uma temperatura de 80°C sob agitação constante até formar uma gel viscoso. Após seco, o gel obtido foi pré-calcinado em forno mufla a 230°C por 3h, com o objetivo de

eliminar toda a água e a amônia remanescentes no meio, obtendo assim um precursor organometálico na forma de pó. Após a preparação dos precursores os mesmos foram calcinados de acordo com os parâmetros mostrados na Tabela 2. O fluxograma do referido processo pode ser observado na Figura 1.

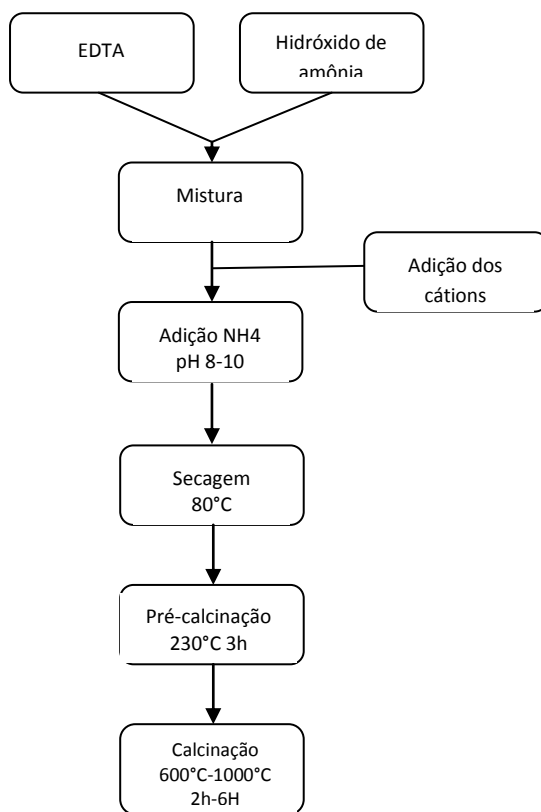


Figura 1 – Fluxograma do processo de síntese de CoFe₂O₄ a partir do método de complexação combinada EDTA-Citrato.

CARACTERIZAÇÃO

A identidade cristalográfica das nanopartículas de CoFe₂O₄ sintetizadas foram investigadas por difração de raio-x. As análises foram conduzidas a temperatura ambiente em difratômetro XRD-6000 da Shimadzu com radiação de cobre (Cu α =1,54Å) e equipado com monocromador. Os difratogramas obtidos foram analisados com o auxílio do software X'Pert Highscore Plus. A partir desse software, foi possível obter um perfil para cada pico e realizar a retirada dos raios α 2 com isso, a identificação das fases foi realizada através de comparação com a carta cristalográfica padrão ICSD 00-022-1086, correspondente a uma estrutura cúbica spinel de CoFe₂O₄. Os difratogramas obtidos foram utilizados, ainda, para estimar o tamanho médio de cristalito a partir de medidas da largura total à meia altura

(FWHM).. A princípio, a análise do tamanho de cristalito foi realizada a partir da equação de Sherrer. Todavia, uma vez que essa equação não considera a microdeformação do cristal, o tamanho médio de cristalito foi determinado também pelo método de Halder Wagner Langford (HWL), que considera, também, os efeitos da microdeformação da estrutura cristalina, para casos de pequena anisotropia, na largura experimental dos picos. O tratamento estatístico dos dados foi realizado com o auxílio do software Statistica, com o qual foi possível estimar e quantificar a influência dos parâmetros analisados, assim como de suas combinações, no tamanho de cristalito.

RESULTADOS E DISCURSÃO

Na Tabela 3, observa-se o tamanho de cristalito alcançado a partir da aplicação do método de HWL sobre a largura experimental de picos obtida após o tratamento da identidade cristalográfica do material.

Tabela 3 – Tamanho de Cristalito obtido a partir do método HWL.

Amostra	pH	Temperatura	Tempo	Tamanho de cristalito (nm)
1	-1	-1	-1	21,65
2	1	-1	-1	18,35
3	-1	1	-1	60,98
4	1	1	-1	54,35
5	-1	-1	1	19,76
6	1	-1	1	19,76
7	-1	1	1	54,95
8	1	1	1	54,35
9	0	0	0	37,59
10	0	0	0	37,31
11	0	0	0	38,76

O resultado da análise de difração de raio-x para os experimentos realizados podem ser observados na Figura 2a Figura 2b e Figura 3.

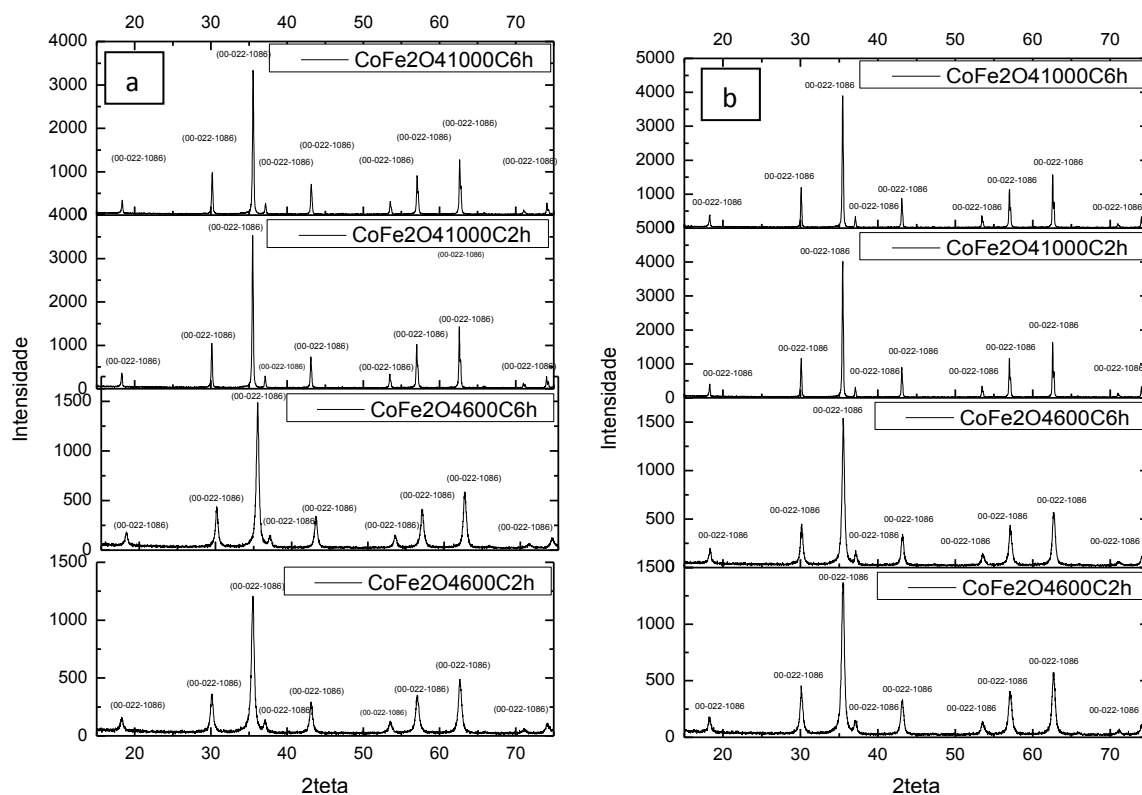


Figura 2a – Difractogramas da ferrita de cobalto para pH do meio reacional igual a 10 para a temperatura de 600°C e 800°C e isoterma de 2 h e 6h. Figura 2b – Difractogramas da ferrita de cobalto para pH do meio reacional igual a 8 para a temperatura de 600°C e 800°C e isoterma de 2 h e 6.

Analisando a Figura 2a e 2b, observa-se que a partir da temperatura de 600°C foi possível obter a fase pura de CoFe_2O_4 , uma vez que o presente difratograma não apresenta picos adicionais em relação a carta padrão do material. Além disso, observa-se que o aumento da temperatura proporcionou uma diminuição da FWHM e um aumento na intensidade dos picos presente no difratograma, o que está relacionado ao aumento do tamanho de cristalito e da cristalinidade do material. Além disso, verifica-se que o aumento do pH de 8 para 10 possui um efeito contrário ao da temperatura no que diz respeito à intensidade e à largura dos picos. As amostras preparadas com o pH 8 apresentam, em geral, picos mais intensos e finos quando comparadas às suas contra-partes preparadas com o pH 10.

Na figura 3 é apresentado o resultado da análise de difração de raio-x para os experimentos realizados no ponto central do planejamento experimental.

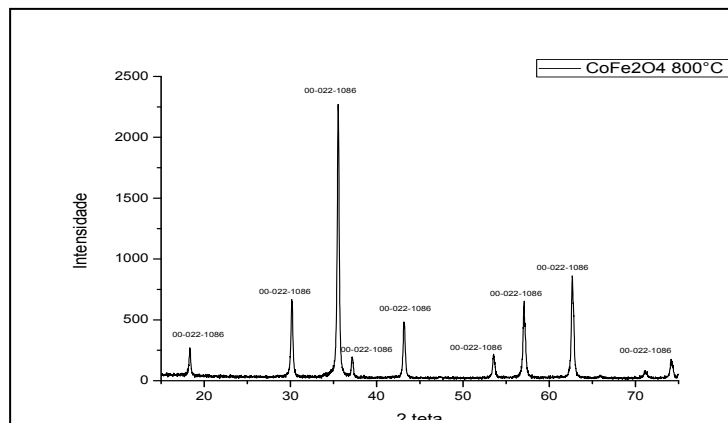


Figura 3 – Difratoograma da ferrita de cobalto obtida a 800°C sob uma isoterma de 4h.

Na Figura 4 é apresentado o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para 98% de significância ($p = 0,02$). Observa-se que todos os efeitos que apresentaram valores absolutos maiores que 3,75 ($p = 0,02$), que se localizam à direita da linha tracejada, foram significativos.

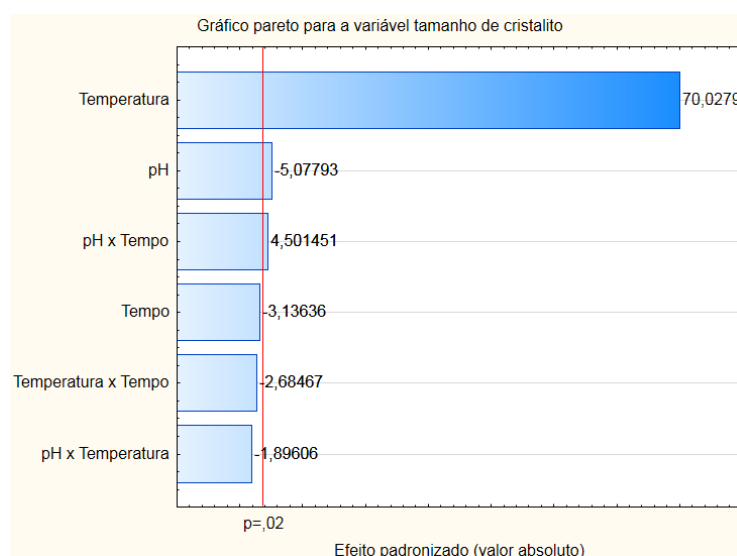


Figura 4 – Gráfico pareto para a variável tamanho de cristalito.

Analisando-se os gráficos da Figura 4, pode ser inferido que a temperatura foi a variável com maior influência sobre o tamanho de cristalito no processo. O valor positivo de seu coeficiente está relacionado ao fato do aumento da temperatura proporcionar o aumento do tamanho cristalito. Ainda observando a Figura 04, pode-se constatar que o pH também influencia significativamente no tamanho do

cristalito, porém, ao contrário da temperatura, o valor do seu efeito foi negativo, o que significa que o aumento do pH do meio reacional proporciona a diminuição do cristalito final, o que é condizente com o observado anteriormente. Além disso, nota-se que, apesar do tempo não apresentar efeito significativo no processo quando sozinho, a sua combinação com o pH proporciona um efeito positivo na resposta do sistema, contribuindo, assim, para o aumento do cristalito.

Para evidenciar a influência dos parâmetros testados na variável resposta, na Figura 5 é mostrada a superfície de resposta e a curva de contorno do tamanho de cristalito em função do pH e o tempo (Figura 5a e 5b).

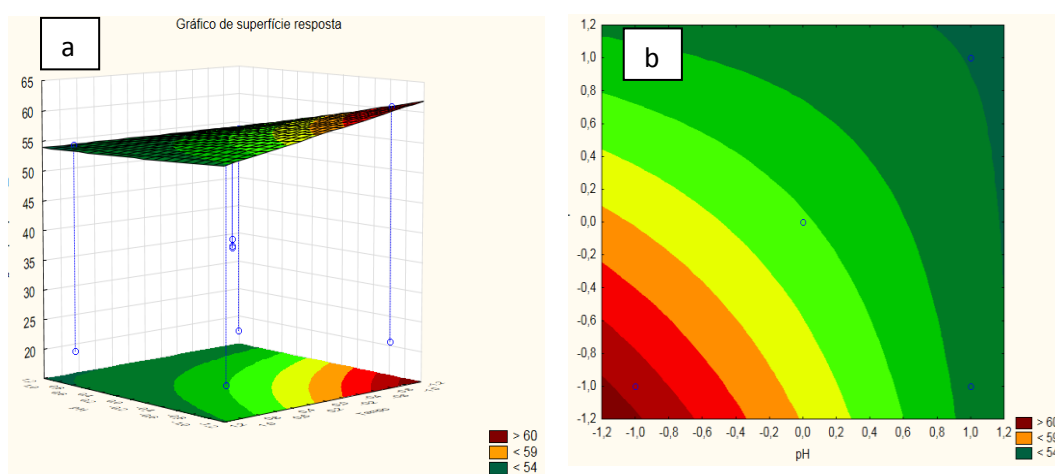


Figura 5a – Gráfico superfície de resposta oh VS tempo para uma temperatura de 1000°C. Figura 5b – Curvas de contorno ph VS tempo para temperatura de 1000°C

Analisando as Figuras, 5a e 5b, é possível observar a presença de uma curvatura no plano tridimensional da Figura 5e, e nas linhas de contorno vistas na figura 5f, mostrando que o efeito combinado do pH com o tempo influencia no tamanho do cristalito do material de maneira não linear. É possível notar que a combinação dos fatores positivos de tempo e pH geram um produto com tamanho de cristalito reduzido quando comparado às outras possibilidades de combinação destas duas variáveis.

Na Tabela 4 é apresentada a análise de regressão da superfície de resposta para o tamanho do cristalito para uma significância de 98%, na qual lista-se os coeficientes da equação para cada parâmetro significativo, e seus respectivos erros.

Tabela 4 – Análise de regressão da superfície resposta para um modelo polinomial de primeira ordem incompleto.

Parâmetro	Coeficiente	Std Erro	P
Constante	37,98207	0,220875	0,000000
Temperatura	18,13712	0,258998	0,007091
pH	-1,31518	0,258998	0,000000
pH x Tempo	1,16587	0,258998	0,010811

Std Erro corresponde ao erro do coeficiente, P a probabilidade. Os valores do coeficiente são dados em unidade codificada.

A partir da Tabela 4 foi possível obter o modelo do sistema para a faixa para dos parâmetros estudados, com coeficiente de correlação quadrado (R^2) igual a 0,9992. O modelo codificado obtido é expresso na Equação B.

$$y = 37,98 - 1,32x_1 + 18,14x_2 + 1,166x_1x_3 \quad (R^2 = 0,9992) \quad (B)$$

Na Figura 6 é apresentado o gráfico dos valores observados vs os valores preditivos.

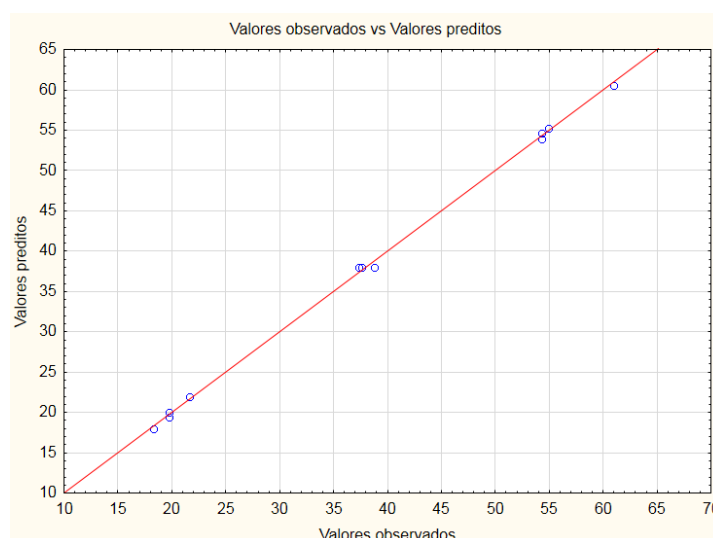


Figura 6 – Gráfico dos valores observados VS os valores preditivos.

Analisando a figura acima, observa-se que os valores preditivos se aproximam dos valores observados, estando todos os pontos próximos da reta da idealidade, comprovando assim a capacidade do modelo em prever valores dentro da faixa estudada para cada variável.

CONCLUSÃO

Nesse estudo foi possível obter nanocristais de CoFe_2O_4 puros a partir do método de complexação EDTA-Citrato a temperatura de 600°C com tamanho médio de cristalito igual a 18,35 nm.

A partir do planejamento fatorial foi possível obter um modelo preditivo para uma significância de 98%, no qual observou-se que, para a faixa estudada, a temperatura é o principal parâmetro para o controle do tamanho do cristalito. Todavia, também foi observado que o pH do meio reacional apresenta efeito na variável resposta do processo e que, apesar do tempo não influenciar na resposta quando analisado separadamente, a sua combinação com o pH do meio reacional proporciona um aumento no tamanho do cristalito do material. Além disso, pode-se concluir que o aumento do pH do meio reacional para um mesmo valor de temperatura de calcinação proporciona a produção de partículas de tamanho reduzido.

REFERÊNCIAS

- (1) SAJJIA M.; OUBAHA M.; PRESCOTT T.; OLABI A.G. Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization; Journal of Alloys and Compounds; 2010.
- (2) AJROUDI; VILLAIN S.; MADIGOU V.; MLIKI N.; LEROUX CH. Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles. Journal of Crystal Growth, 2010.
- (3) D.S. Mathew, R.-S. Juang, Chem. Eng. J. 129, 2007, p 51–65.
- (4) PHAM D. THANG, GUUS RIJNDERS, DAVE H.A. BLANK. Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005.
- (5) SILVA J. B.; BRITO W.; NELCY D. S. MOHALLEM. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. Materials Science and Engineering. 2004
- (6) MORIYAMA, A. L. L. Síntese e Caracterização de tungstatos de cério e estrôncio para fins catalíticos. 2011, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

(8) NETO B. B; SCARMINIO I. S; BRUNS, R. E; Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Como variar tudo ao mesmo tempo. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2001. p 83-146.

(9) LOPES F. W. B.; ARAB M.; MACEDO H. P.; SOUZA C. P.; SOUZA J. F.; GAVARRI J. R. High temperature conduction and methane conversion capability of BaCeO₃ perovskite, Powder Technology 219, 2012. p186–192.

[10] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, J. Alloys Compd. 308, 2000.

[11] Pham D. Thang_, Guus Rijnders, Dave H.A. Blank Spinel cobalt ferrite by complexometric synthesis Journal of Magnetism and Magnetic Materials 295 (2005) 251–256

EFFECTS OF SYNTHESIS PARAMETERS IN COBALT FERRITE PARTICLE SIZE (CoFe₂O₄) OBTAINED THROUGH METHOD OF COMBINED COMPLEXION EDTA-CITRATO

ABSTRACT

This work aims to study the production of Cobalt Ferrite using the Combined Complexation method EDTA - citrate, analyzing the influence of the synthesis conditions on the phase formation and on its average grain size. The analysis was based primarily in interpretation of x-ray diffraction patterns obtained for the samples. The synthesis parameters evaluated in this study were: pH of the reaction medium, calcination temperature and calcination time. An 2³ type factorial design was established to assist in quantifying the influence of each of these variables on the results. From the statistical analysis it was possible to optimize the synthesis methodology to obtain a pure phase nano cobalt ferrite with average grain size up to 18.8nm, according to the method of Halder Wagner Langford (HWL), with a calcination temperature of 600°C.

Key Word: Cobalt Ferrite, Synthesis, EDTA, Factorial design