

MÉTODOS FUNDAMENTAIS DE SÍNTESE DE FERRITA DE COBALTO: COPRECIPITAÇÃO QUÍMICA E SOL-GEL

FUNDAMENTAL METHODS FOR COBALT FERRITE SYNTHESIS: CHEMICAL COPRECIPITATION AND SOL-GEL

MÉTODOS FUNDAMENTALES DE SÍNTESIS DE FERRITA DE COBALTO: COPRECIPITACIÓN QUÍMICA Y SOL-GEL

Edson Silva Ferreira¹

RESUMO: A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), um óxido metálico de espinélio inverso, possui propriedades magnéticas distintivas que a tornam um material estratégico para diversas aplicações tecnológicas. A modulação de suas características estruturais e magnéticas é intrinsecamente ligada ao método de síntese empregado. Este artigo foca nos dois métodos fundamentais de síntese de CoFe_2O_4 : a coprecipitação química e o método sol-gel. Serão detalhados os princípios operacionais de cada técnica, os parâmetros críticos de processo, suas respectivas vantagens e limitações, e o impacto direto na microestrutura, morfologia e propriedades magnéticas do material resultante. O objetivo é fornecer uma base sólida para a compreensão dessas rotas sintéticas, essenciais para a pesquisa e desenvolvimento de materiais magnéticos funcionais.

Palavras-chave: Ferrita de Cobalto. CoFe_2O_4 . Coprecipitação Química. Sol-Gel. Síntese de Nanomateriais.

ABSTRACT: Cobalt ferrite (CoFe_2O_4), an inverse spinel metallic oxide, possesses distinctive magnetic properties that make it a strategic material for various technological applications. The modulation of its structural and magnetic characteristics is intrinsically linked to the synthesis method employed. This article focuses on two fundamental methods for CoFe_2O_4 synthesis: chemical coprecipitation and the sol-gel method. The operational principles of each technique, critical process parameters, their respective advantages and limitations, and their direct impact on the microstructure, morphology, and magnetic properties of the resulting material will be detailed. The objective is to provide a solid foundation for understanding these synthetic routes, which are essential for the research and development of functional magnetic materials.

Keywords: Cobalt Ferrite. CoFe_2O_4 . Chemical Coprecipitation. Sol-Gel. Nanomaterial Synthesis.

RESUMEN: La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), un óxido metálico de espinela inversa, posee propiedades magnéticas distintivas que la convierten en un material estratégico para diversas aplicaciones tecnológicas. La modulación de sus características estructurales y magnéticas está intrínsecamente ligada al método de síntesis empleado. Este artículo se centra en los dos métodos fundamentales para la síntesis de CoFe_2O_4 : la coprecipitación química y el método sol-gel. Se detallarán los principios operativos de cada técnica, los parámetros críticos del proceso, sus respectivas ventajas y limitaciones, y el impacto directo en la microestructura, morfología y propiedades magnéticas del material resultante. El objetivo es proporcionar una base sólida para la comprensión de estas rutas sintéticas, esenciales para la investigación y el desarrollo de materiales magnéticos funcionales.

Palabras clave: Ferrita de Cobalto. CoFe_2O_4 . Coprecipitación Química. Sol-Gel. Síntesis de Nanomateriales.

¹Professor pela Instituto Federal de Mato Grosso – IFMT.

I. INTRODUÇÃO

As ferritas de espinélio, com sua fórmula geral $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, são uma classe versátil de óxidos metálicos complexos, onde 'M' pode ser um íon bivalente como cobalto, níquel ou zinco (SHARMA; KAITH; KUMAR, 2018). A estrutura cristalina cúbica de espinélio, caracterizada pela distribuição de íons metálicos em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) dentro de uma rede de oxigênio, confere a esses materiais uma gama notável de propriedades multifuncionais. A forma como os íons se distribui entre esses sítios, conhecida como distribuição catiônica, é um fator crucial que governa as propriedades físicas, particularmente as magnéticas (AL-HASSANY; HAMEED; TAHA, 2017).

Neste vasto universo das ferritas, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) se destaca. Classificada como um material magnético "duro", ela é valorizada por sua alta coercividade, magnetização de saturação moderada e significativa anisotropia magnetocristalina (KASHID et al., 2022; SHARMA et al., 2018; TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018). Essas propriedades a tornam um candidato promissor para aplicações que variam de mídias de gravação magnética de alta densidade (KOMARNENI; LI, 1996) a sistemas biomédicos, incluindo entrega direcionada de medicamentos e hipertermia magnética (SHARMA; KAITH; KUMAR, 2018).

A obtenção de $CoFe_2O_4$ com propriedades otimizadas requer um controle preciso sobre os parâmetros de síntese. A rota sintética não apenas influencia a viabilidade e o custo do processo, mas também determina diretamente as propriedades finais do material, como tamanho de partícula, cristalinidade, morfologia e desempenho magnético (KASHID et al., 2022; TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018).

Este artigo dedica-se a explorar dois dos métodos mais fundamentais e amplamente utilizados para a síntese da ferrita de cobalto: a coprecipitação química e o método sol-gel. Serão detalhados seus princípios, vantagens, desvantagens e o impacto direto nas propriedades resultantes, fornecendo uma análise comparativa essencial para o estudo de novos materiais.

2. MÉTODOS

Este artigo é fundamentado em uma revisão sistemática da literatura, desenvolvida através de uma análise crítica e síntese de informações extraídas de publicações científicas. A seleção dos estudos foi meticulosamente direcionada à compreensão e caracterização dos métodos de coprecipitação química e sol-gel na síntese de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), bem

como de outras ferritas com estrutura de espinélio, visando proporcionar uma base sólida sobre essas rotas sintéticas primárias.

A metodologia empregada seguiu as seguintes etapas:

1. Levantamento Bibliográfico: Foram realizadas buscas exaustivas em bases de dados científicas de renome, incluindo Scopus, Web of Science e Google Scholar. Os termos-chave utilizados para otimizar a pesquisa focaram especificamente em "síntese de ferrita de cobalto", "método de coprecipitação", "método sol-gel", "propriedades magnéticas de ferrita de cobalto" e "caracterização de CoFe_2O_4 por coprecipitação/sol-gel".

2. Seleção e Avaliação Crítica: Os artigos identificados foram submetidos a um processo de seleção rigoroso, com ênfase na relevância e na qualidade das informações sobre os princípios, vantagens, limitações e o impacto direto da coprecipitação química e do método sol-gel nas propriedades da ferrita de cobalto. Cada estudo foi lido em profundidade para identificar os parâmetros de processo tipicamente empregados, as correlações entre cada um desses métodos de síntese e as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas da CoFe_2O_4 resultante.

3. Análise e Síntese de Dados: As informações extraídas foram compiladas, categorizadas e organizadas para permitir uma análise comparativa clara e concisa entre a coprecipitação química e o método sol-gel. Esta etapa envolveu a identificação de padrões, tendências e variações nos resultados obtidos por cada técnica, além da correlação entre as condições de síntese específicas desses métodos e as propriedades finais do material.

O propósito desta revisão é oferecer uma análise detalhada e comparativa dos métodos fundamentais de síntese da ferrita de cobalto, fornecendo um panorama consolidado que auxilie pesquisadores na compreensão das complexidades e nuances envolvidas na obtenção e otimização deste material multifuncional através dessas rotas sintéticas primárias.

3. MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO QUÍMICA

O método de coprecipitação química é uma das abordagens mais diretas e difundidas para a síntese de ferrita de cobalto. Seu princípio fundamental baseia-se na precipitação simultânea dos íons metálicos constituintes (cobalto e ferro) a partir de uma solução aquosa. Este processo é tipicamente induzido e controlado pelo ajuste do pH da solução para valores alcalinos, o que promove a formação de hidróxidos ou oxihidróxidos metálicos. Esses precipitados, uma vez formados, são então submetidos a um tratamento térmico subsequente,

conhecido como calcinação, que promove a desidratação, a decomposição dos precursores e a cristalização da fase espinélio cúbica da ferrita de cobalto (KASHID et al., 2022; KHALAF; AL-SAMARAI, 2017; TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018).

O esquema do passo a passo do método de coprecipitação química pode ser representando na figura 1.



Figura 1 - Etapas do método de coprecipitação química.

1. Preparação das Soluções Precursoras: Dissolver sais de cobalto (ex: nitrato de cobalto hexahidratado) e sais de ferro (ex: nitrato de ferro nonahidratado) em água deionizada para obter soluções com as concentrações e estequiometrias desejadas para CoFe_2O_4 (KASHID et al., 2022; TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018).

2. Mistura e Aquecimento Controlado: As soluções precursoras são combinadas e, frequentemente, aquecidas (por exemplo, a 80 °C) sob agitação constante para garantir a homogeneidade e facilitar a reação (KHALAF; AL-SAMARAI, 2017).

3. Ajuste de pH e Precipitação: Um agente precipitante, geralmente uma base forte como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH_4OH), é adicionado gota a gota à solução metálica. O pH é monitorado e ajustado cuidadosamente (geralmente para valores alcalinos, como pH 10-12) para promover a coprecipitação dos hidróxidos de cobalto e ferro (KASHID et al., 2022; KHALAF; AL-SAMARAI, 2017; MELO; NOBRE; LANFREDI, 2020).

4. Envelhecimento (Digestão) (Opcional): A suspensão pode ser mantida sob agitação e/ou aquecimento por um período (envelhecimento) para promover o crescimento dos precipitados e melhorar a cristalinidade (KHALAF; AL-SAMARAI, 2017).

5. Separação e Lavagem: Os precipitados são separados da solução por filtração ou centrifugação e lavados repetidamente com água deionizada (e, por vezes, etanol) para remover impurezas e subprodutos (KHALAF; AL-SAMARAI, 2017).

6. Secagem: O material precipitado é seco em estufa a uma temperatura moderada (ex: 80-100 °C) para remover a água residual (KHALAF; AL-SAMARAI, 2017).

7. Calcinação: O pó seco é submetido a tratamento térmico em altas temperaturas (calcinação), que pode variar de 550 °C (KHALAF; AL-SAMARAI, 2017) a 900 °C (ZAKI; HAMDY, 2015), por um período determinado. Esta etapa é crucial para a formação da estrutura espinélio da ferrita.

Este método é amplamente apreciado por sua relativa simplicidade operacional e custo-benefício, pois emprega reagentes e equipamentos facilmente acessíveis em laboratórios (TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018). Além disso, quando os parâmetros de processo são estritamente controlados, ele permite uma boa reprodutibilidade dos resultados (TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018). No entanto, o método de coprecipitação apresenta certas desvantagens que devem ser consideradas. As partículas formadas tendem a apresentar uma alta propensão à aglomeração, o que pode resultar em uma distribuição de tamanho de partícula heterogênea no produto final (TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018). Adicionalmente, pode ser um desafio complexo atingir a estequiometria exata desejada, devido às diferentes taxas de precipitação dos íons metálicos (MELO; NOBRE; LANFREDI, 2020; TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018).

253

As propriedades finais da ferrita de cobalto sintetizada por coprecipitação são fortemente influenciadas pelas condições de processo. O tamanho de partícula médio pode variar, sendo observado, por exemplo, em torno de 49,5 nm em algumas condições (TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018). A cristalinidade do material e, consequentemente, suas propriedades magnéticas, são drasticamente afetadas pela temperatura de calcinação. A magnetização de saturação pode variar de 47,2 emu/g a 55,8 emu/g e a coercividade de 233 Oe a 850 Oe, dependendo das condições de calcinação e da estequiometria utilizada (TAHA; HASSAN; AL-HASSANY, 2018). A formação de fases espinélio monofásicas foi confirmada após tratamento térmico a 900 °C para CoFe_2O_4 e FeCo_2O_4 (ZAKI; HAMDY, 2015).

4. MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel é uma técnica versátil e amplamente utilizada na síntese de óxidos metálicos, incluindo a ferrita de cobalto. O princípio fundamental deste método baseia-se na formação de uma rede polimérica ou inorgânica, conhecida como "sol", a partir de precursores metálicos dissolvidos em uma solução. Esse sol, por meio de reações de hidrólise e condensação

de alcóxidos metálicos ou sais orgânicos/inorgânicos, evolui progressivamente para um "gel", uma estrutura tridimensional contínua com poros cheios de solvente. Subsequentemente, o gel é submetido a um processo de secagem para remover o solvente, resultando em um xerogel. Finalmente, este xerogel é calcinado a temperaturas elevadas para promover a cristalização e a formação da fase ferrita desejada. A grande vantagem do sol-gel é que o gel atua como uma matriz homogênea, distribuindo os íons metálicos de forma uniforme em escala atômica, o que permite um controle refinado sobre o tamanho e a morfologia das partículas finais (KASHID et al., 2022; JAIN; SHARMA, 2016; NOBRE; LANFREDI, 2014; AL-HASSANY; HAMEED; TAHA, 2017).

Esquema do passo a passo do método Sol-Gel representado na figura 2.



Figura 2 - Etapas do método de Sol-Gel.

1. Preparação da Solução Precursora: Sais metálicos (nitratos de cobalto e ferro são comumente utilizados) são dissolvidos em um solvente (água ou álcool). Frequentemente, agentes complexantes, como o ácido cítrico, são adicionados para complexar os íons metálicos, o que auxilia no controle da taxa de hidrólise e condensação, promovendo a homogeneidade da solução e evitando a precipitação prematura (KASHID et al., 2022; NOBRE; LANFREDI, 2014).

2. Formação do Sol: A solução é agitada e, em alguns casos, levemente aquecida para iniciar as reações de hidrólise e condensação, que levam à formação do sol, uma dispersão coloidal dos precursores metálicos.

3. Gelificação: O sol é aquecido e/ou o pH é ajustado para promover a polimerização e a formação da rede do gel. Este processo pode levar de algumas horas a vários dias, dependendo

da formulação (NOBRE; LANFREDI, 2014). O gel é uma fase viscosa, que aprisiona os íons metálicos de forma homogênea.

4. Secagem do Gel: O gel úmido é submetido a um processo de secagem para remover o solvente. A secagem é tipicamente realizada a temperaturas moderadas (ex: 110 °C), resultando na formação de um xerogel ou aerogel, dependendo das condições de secagem (NOBRE; LANFREDI, 2014).

5. Moagem (Opcional): O xerogel seco pode ser moído para obter um pó fino antes da calcinação.

6. Calcinação: O xerogel em pó é calcinado em temperaturas elevadas (ex: 600-800 °C para ferrita de cobalto (SHARMA et al., 2018), ou até 850 °C (NOBRE; LANFREDI, 2014)). Esta etapa é crucial para a decomposição dos componentes orgânicos e a cristalização da fase espinélio da ferrita.

Uma das maiores vantagens do método sol-gel é a sua capacidade de proporcionar uma excelente homogeneidade na distribuição dos íons metálicos dentro do gel, o que, por sua vez, resulta em produtos finais mais homogêneos e com maior pureza devido à mistura em nível atômico (NOBRE; LANFREDI, 2014). Além disso, esta técnica oferece um controle preciso sobre a estequiometria, o tamanho de partícula e a morfologia do material (JAIN; SHARMA, 2016; NOBRE; LANFREDI, 2014). Contudo, o processo sol-gel pode ser mais demorado em comparação com outros métodos, devido às etapas de gelificação e secagem prolongadas (NOBRE; LANFREDI, 2014). Adicionalmente, frequentemente requer o uso de solventes orgânicos e precursores alcóxidos, o que pode elevar os custos de produção e apresentar desafios ambientais relacionados ao descarte e manuseio desses solventes (NOBRE; LANFREDI, 2014).

Em termos de impacto nas propriedades finais, o método sol-gel permite a obtenção de partículas finas e bem cristalinas (JAIN; SHARMA, 2016; SHARMA et al., 2018; NOBRE; LANFREDI, 2014). O tamanho dos cristalitos e, conseqüentemente, a magnetização de saturação, tendem a aumentar com a elevação da temperatura de calcinação (SHARMA et al., 2018; AL-HASSANY; HAMEED; TAHA, 2017). A coercividade e a remanência magnética da ferrita podem ser ajustadas através do controle cuidadoso da composição do meio de reação e dos parâmetros de síntese, influenciando diretamente a distribuição catiônica e as propriedades magnéticas (NOBRE; LANFREDI, 2014). Com o método sol-gel, é possível obter morfologias controladas, como partículas esféricas uniformes (NOBRE; LANFREDI, 2014).

CONCLUSÃO

A coprecipitação química e o método sol-gel representam abordagens fundamentais e complementares para a síntese da ferrita de cobalto. Enquanto a coprecipitação se destaca pela simplicidade e custo-benefício, sendo ideal para produções em maior escala onde um controle ultrafino de morfologia e distribuição de tamanho não é a prioridade máxima, o sol-gel oferece um controle superior sobre a homogeneidade e a microestrutura do material. Este último é preferível quando se busca partículas nanométricas com morfologia controlada e alta cristalinidade.

Ambos os métodos demonstram a interconexão direta entre os parâmetros de síntese e as propriedades magnéticas finais da CoFe_2O_4 , evidenciando a necessidade de uma escolha criteriosa da rota sintética em função da aplicação desejada. A compreensão desses fundamentos é crucial para o avanço na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais magnéticos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar seus agradecimentos a todos os pesquisadores e instituições cujos trabalhos contribuíram para a base de conhecimento consolidada neste artigo.

256

REFERÊNCIAS

- AL-HASSANY, K. G.; HAMEED, Z. A.; TAHA, M. O. Effect of calcinations on the structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared by sol gel method. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 2, p. 2004–2010, 2017.
- KASHID, P. et al. A Review on Synthesis, Properties and Applications on Cobalt Ferrite. *International Journal of Advanced Science and Engineering*, v. 2, n. 4, p. 1–12, 2022.
- KHALAF, A. S.; AL-SAMARAI, A. M. Synthesis and characterization of CaFe_2O_4 nanoparticles via co-precipitation and auto-combustion methods. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 2, p. 1989–1996, 2017.
- KOMARNENI, S.; LI, R. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 159, n. 1–2, p. L11–L14, 1996.
- MELO, M. C.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Síntese de Ferritas de Cobalto com Diferentes Estequiometrias pelo Método de Coprecipitação. In: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 64., 2020.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe_2O_4) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 367, p. 91–96, 2014.

SHARMA, D.; KAITH, B. S.; KUMAR, V. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 762, p. 1–15, 2018.

SHARMA, M.; KUMAR, M.; KUMAR, R. Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanostructures. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 9, p. 17351–17357, 2018.

TAHA, M. O.; HASSAN, A. A.; AL-HASSANY, K. G. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 9, p. 17336–17342, 2018.

ZAKI, S. N.; HAMDY, M. S. Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 381, p. 312–318, 2015.