

OBTENÇÃO DA FERRITA DE COBRE VIA MÉTODO EDTA-CITRATO

Larissa Nogueira e Silva¹, Andarair Gomes dos Santos²

Resumo: A síntese de materiais cerâmicos como as ferritas, tem sido bastante estudada nos últimos anos, devido propriedades que fazem esses materiais terem excelentes aplicações na área da tecnologia, bem como em processos fotocatalíticos e como catalisadores. Assim, a pesquisa tem como objetivo obter a ferrita de cobre utilizando-se o método de complexação EDTA-Citrato. Para obtenção da fase ferrita de cobre fez-se um planejamento experimental fatorial 2^3 com ponto central em triplicata, variando-se pH (5, 7 e 9), temperatura (600, 800 e 1000°C) e tempo de calcinação (2, 7 e 12 horas). Analisou-se as propriedades do material (cristalinidade, composição química e morfologia) em relação as condições de síntese. Verificou-se que as amostras de pH 7 apresentam-se mais cristalinas em relação as amostras sintetizadas em meio ácido e básico. Com relação as análises de composição química (EDS), desvios entre os percentuais atômicos das amostras sintetizadas e percentual teórico são observados, valores entre 0,37 – 20,25% e 0,08 – 20,25% em relação ao cobre e ao ferro, respectivamente. A variação da condição da síntese via EDTA-Citrato influenciou de forma direta na morfologia das ferritas de cobre, apresentando aglomerados de partículas, formação de poros, esferas irregulares, e até mesmo a sinterização do pó.

Palavras-chave: ferrita; cobre; EDTA-Citrato; estrutura cristalina; morfologia.

1. INTRODUÇÃO

As ferritas são materiais cerâmicos que apresentam propriedades que as tornam especialmente úteis com aplicações em diversos campos da tecnologia, com isso a síntese de nanopartículas de ferrita tem sido bastante estudada nos últimos anos [1]. Dentre diversas aplicações a área da catálise é uma das mais importantes, pois esse material cerâmico apresenta altas conversões quando utilizado como catalisador [2], por exemplo, na oxidação de aldeídos com sais de hidrócloro de amina [3], nas reações de acetilação para a produção de biolubrificantes [2], assim como na síntese de biodiesel via transesterificação. A utilização desse material como catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel se dá principalmente por motivos econômicos e ambientais, onde esses catalisadores podem ser reutilizados, além de apresentarem melhor pureza do produto [4]. Já a catálise homogênea demanda de operações unitárias, tempo e custo no processo para separação das fases, geração de efluentes e pouca possibilidade de reuso deste catalisador [5]. Seffati *et al.* [4] estudaram o aumento da produção de biodiesel usando nanocatalisadores de $\text{CaO/CuFe}_2\text{O}_4$, que apresentou rendimento de 94,52% do biodiesel. Além disso, destacou-se a principal vantagem na utilização deste catalisador que foi sua natureza magnética que pôde ser facilmente recuperada por um ímã externo.

O cobre é um material de excelente condutividade elétrica e térmica, além de sua capacidade de recuperação por meio de técnicas de tratamentos de metais pesados, onde uma das maiores vantagens é o fator econômico, pois a quantidade de cobre encontrada nos resíduos eletroeletrônicos, por exemplo, é maior que a quantidade encontrada nos minérios, sendo posteriormente utilizado para outros fins [6]. Assim, optou-se pelo uso deste, para produção da ferrita via complexação EDTA-Citrato. O uso desse método para produção de pós cerâmicos vem sendo difundindo ao longo dos anos e apresentam muitas vantagens, como fácil controle da estequiometria, alta pureza e cristalinidade, simplicidade dos equipamentos utilizados, baixo tempo de processamento e de fácil reprodutibilidade [7, 8]. Até o presente momento, a literatura não reporta a produção da ferrita de cobre por este método. Assim, este trabalho tem como objetivo produzir a ferrita de cobre através do método de complexação EDTA-Citrato utilizando um planejamento experimental, variando condições de pH, temperatura e tempo de calcinação. Os materiais sintetizados serão avaliados e caracterizados para obtenção de informações sobre suas propriedades físicas e químicas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Ferritas

As ferritas são materiais cerâmicos que podem apresentar estruturas cristalinas, composições e aplicações variadas, com fórmula química MFe_2O_4 , onde M representa cátions de metais bivalentes, tal como: cobre, zinco, níquel, cobalto, manganês, entre outros [9,10]. As ferritas possuem propriedades magnéticas, estabilidade química e térmica, e tais propriedades permitem que esses óxidos tenham uma série de aplicações em campos tecnológicos como ímãs permanentes, gravação magnética, circuitos integrados de energia e ondas milimétricas [11], também podem ser utilizadas em processos fotocatalíticos [12], como na produção fotocatalítica de hidrogênio [13], catalisadores [14], em eletrônicos, na forma de isolantes e indutores [2], isolantes de radiação de micro-ondas [15], componentes de circuito de telecomunicações [16] e fluidos magnéticos [1].

Para obtenção de ferritas de boa qualidade é importante a seleção de um processo químico apropriado. Um dos métodos mais utilizados para a preparação das mesmas é o de reação em estado sólido. No entanto, esse processo pode resultar em produtos não estequiométricos e apresentar pouca homogeneidade [17]. Desse modo, outros métodos químicos têm sido estudados, com o intuito de se obter ferritas com melhor desempenho. O método sol-gel [12], co-precipitação [18], solvotérmico [19], combustão [11], citratos precursores [20], síntese hidrotérmica e complexação EDTA-citrato [21], são exemplos de métodos químicos usados para produzir materiais cerâmicos.

Sharma *et al.* [12] produziram ferritas de cobre, zinco, níquel e cobalto a partir do método sol-gel. As mesmas ferritas foram obtidas por Silva *et al.* [22] por procedimento solvotérmico. Utilizando o método de co-precipitação, Nikolić *et al.* [18], Manikandan *et al.* [16] sintetizaram a ferrita de cobre. Menezes *et al.* [17] obtiveram ferritas de cobalto a partir de dois métodos: reação em estado sólido e reação de combustão. Usando o método dos citratos precursores, Bezerra [20] produziu ferritas de manganês-cobre. Medeiros *et al.* [21] pelo método de complexação EDTA-Citrato e pelo método de síntese hidrotérmica.

Tratando-se dos tipos de morfologia apresentadas em função do método de síntese, Shetty *et al.* [11] produziram ferritas de cobre, zinco e níquel via método de combustão e obtiveram para $NiFe_2O_4$ amostras com morfologia não uniforme contendo poros e vazios, para $CuFe_2O_4$ observaram morfologia de natureza pouco esponjosa com presença de poros e vazios e a $ZnFe_2O_4$ apresentou morfologia com poros e vazios aglomerados.

2.2. Ferrita de cobre

A ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$) pode apresentar estrutura tetragonal ou cúbica. A estrutura tetragonal tem um menor impacto magnético em relação a estrutura cúbica [2, 16] e é mais estável a baixas temperaturas, enquanto que a estrutura cúbica é mais estável em altas temperaturas [23].

Devido sua fácil fabricação, baixa toxicidade e alta estabilidade térmica, a ferrita de cobre é um dos materiais com maior potencial sensorial. Yang *et al.* [19] produziram ferrita de cobre pelo método solvotérmico para aplicação como sensor de gás. Foi visto que a $CuFe_2O_4$ apresenta excelente desempenho como detector de gás. Obtiveram alta e rápida resposta sensorial que exibiu valor de 20,1 a 250°C, comparando-se com as respostas de detectores de gases comerciais que o máximo foi de 3,6 nessa mesma temperatura, além de característica de recuperação das nanoesferas de ferrita de cobre.

Haija *et al.* [24] desenvolveram sensores de gás sulfídrico (H_2S) e gás hidrogênio (H_2) a partir de nanopartículas de $CuFe_2O_4$ pelo método autocombustão sol-gel. Os sensores produzidos foram sensíveis aos gases H_2S e H_2 com capacidade para detectar concentrações de H_2S de 25 ppm e com maior sensibilidade a este gás em temperaturas de 80°C.

A ferrita de cobre também pode ser utilizada como catalisador em reações orgânicas, como em síntese de fenóis [25], alcoxilação de compostos orgânicos [26] e reações de acilação de Friedel-Crafts [27]. Essa ferrita possui capacidade de reutilização, há estudos que mostram uma perda de apenas 8% do rendimento da reação após cinco utilizações subsequentes do catalisador [2].

Shetty *et al.* [11] realizaram um estudo comparativo sobre as ferritas de cobre, de zinco e de níquel, sendo as mesmas sintetizadas pelo método de combustão simples, onde foram feitos estudos de morfologia e estudos fotocatalíticos que foram correlacionados com estudos de impedância. Os três materiais cerâmicos apresentaram eficiência como fotocatalisador, porém a $CuFe_2O_4$ entre as demais ferritas foi o material que apresentou maior potencial fotocatalítico na decomposição de corantes, sendo a capacidade de decomposição para $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, de 94,5%, 82,8% e 65,3%, respectivamente.

Selima *et al.* [28] fizeram estudos comparativos sobre os impactos dos métodos de síntese nas propriedades estruturais, ópticas, magnéticas e catalíticas da ferrita de cobre. As $CuFe_2O_4$ foram sintetizadas pelos métodos: sol-gel, reação de estado sólido, decomposição térmica, coprecipitação e auto-combustão. Dos resultados obtidos, a amostra produzida via auto-combustão, que foi aquecida até cerca de 300°C, apresentou estrutura amorfa, enquanto as outras amostras apresentaram planos cristalinos característicos de $CuFe_2O_4$ espinélica cúbica. A amostra sintetizada por reação de estado sólido apresentou uma fase secundária de óxido de cobre (CuO), essa amostra foi calcinada a 730°C por uma hora e a 930°C por três horas. Das ferritas de cobre sintetizadas a que

obtiveram maior efeito catalítico foi a amostra preparada pelo método sol-gel, que exibe a maior área superficial. Os tamanhos das partículas para as amostras produzidas pelos métodos sol-gel, auto-combustão, coprecipitação e decomposição térmica, foram 8, 22, 33, 36 e 55 nm, respectivamente. Os valores de *bandgap* para as CuFe_2O_4 foram de 1,98 a 2,22 eV, sendo que este valor diminui com o aumento do tamanho do grão das amostras. Todas as amostras demonstraram comportamento superparamagnético, com máxima magnetização de saturação para amostra produzida via decomposição térmica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes químicos utilizados na síntese do material cerâmico pelo método de complexação EDTA/Citrato foram Nitrato de Ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), EDTA ácido ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), sendo os três reagentes com pureza 99%, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) com pureza de 99,5%, hidróxido de amônio (NH_4OH) com pureza de 28% em NH_3 e solução de ácido nítrico (10M).

3.2. Síntese da ferrita de cobre via método de complexação EDTA-Citrato

A ferrita de cobre foi produzida através do método de complexação EDTA/Citrato baseada na metodologia descrita por Santos *et al.* [7] e Silva *et al.* [8]. A metodologia de síntese adotada é descrita a seguir: Inicialmente, certa quantidade de EDTA ácido foi diluída em hidróxido de amônio a uma razão de 1g: 10 ml e mantida sob agitação e aquecimento controlados (solução 1), em seguida a solução 2 de nitrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e depois a solução 3 de ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram adicionadas a solução 1 obtendo então, a solução 4. Posteriormente o ácido cítrico foi adicionado (solução 4) e então a temperatura foi aumentada e controlada em cerca de 80°C até a formação do gel. O pH da solução 4 foi corrigido com adição de hidróxido de amônio ou com solução de ácido nítrico (10M) quando necessário. A razão molar de EDTA ácido, ácido cítrico e os íons metálicos para obtenção do pó cerâmico foi 1:1,5:1. A condição de pré-calcinação para todas as amostras, independente do pH, foi a mesma: 230°C, por 180 minutos com uma taxa de 5°C.min⁻¹.

3.3. Planejamento experimental fatorial 2³

Para obtenção da fase ferrita de cobre fez-se um planejamento experimental fatorial 2³ com ponto central em triplicata. As variáveis estudadas (pH, temperatura e tempo de calcinação) foram codificadas de acordo com a Equação (1), utilizando as condições experimentais mostradas na Tabela 1. As variáveis e os níveis das variáveis investigadas neste estudo são apresentados na Tabela 2.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (1)$$

Onde x_i é o valor codificado de uma variável independente, X_i o valor real de uma variável independente, X_0 é o valor real de uma variável independente no ponto central, e ΔX_i é a variação do valor da variável independente.

Tabela 1- Ordem das variáveis em diferentes níveis para o planejamento experimental 2³ com triplicata no ponto central. (Autoria própria)

Variáveis Independentes X_i	Nível		
	-1	0	+1
x_1 pH	5	7	9
x_2 Temperatura (°C)	600	800	1000
x_3 Tempo de calcinação (h)	2	7	12

Tabela 2 - Condições experimentais de síntese para obtenção dos pós cerâmicos de CuFe_2O_4 com base no método de complexação combinado EDTA-Citrato. (Autoria própria)

Ordem de Execução	Condições experimentais de síntese	
	pH	Calcinação ($^{\circ}\text{C}$) / Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) / patamar (min)
1	5	600 / 5 / 120
2	9	600/ 5 / 120
3	5	1000/ 5 / 720
4	9	1000/ 5 / 720
5	5	600 / 5 / 720
6	9	600/ 5 / 720
7	5	1000/ 5 / 120
8	9	1000 / 5/ 120
9	7	800/ 5/ 420
10	7	800/ 5 / 420
11	7	800 / 5 / 420

3.4. Caracterizações estruturais e morfológicas

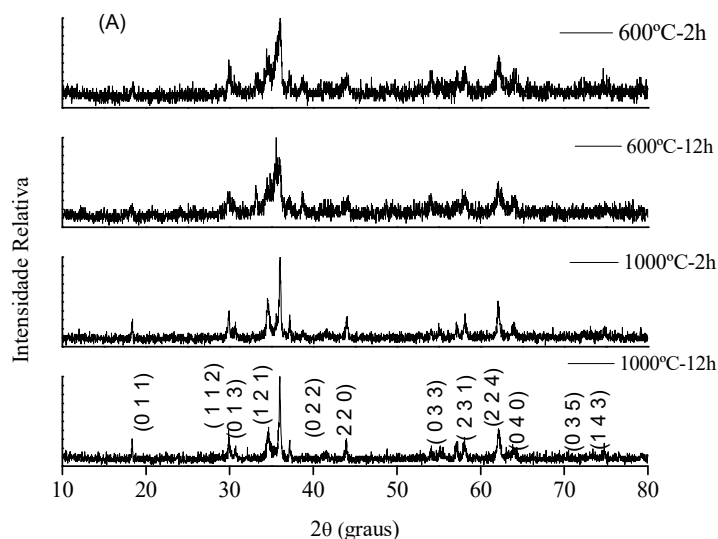
As amostras sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), a fim de identificar as fases cristalinas. As medidas foram obtidas com um difratômetro de raio-X (Shimadzu DRX-7000), usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ variando de 10 a 80 graus em passos de $5,0^{\circ}/\text{min}$. Para identificação da(s) fase(s) cristalina(s), utilizou-se o programa *X'Pert High Score* versão 4.8.

Avaliou-se a morfologia das amostras a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com emissão de campo (MEV-FEG) (Carl Zeiss, modelo Auriga) acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS), o qual foi utilizado para análise da composição química. As ampliações foram realizadas em escala de 1 micrometro ($1\mu\text{m}$) e/ou 200 nanômetros (200nm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios-X (DRX) da ferrita de cobre obtida via EDTA-Citrato

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras de CuFe_2O_4 sintetizadas via método EDTA-Citrato em função das condições impostas no planejamento fatorial 2^3 , conforme apresentado na Tabela 2.



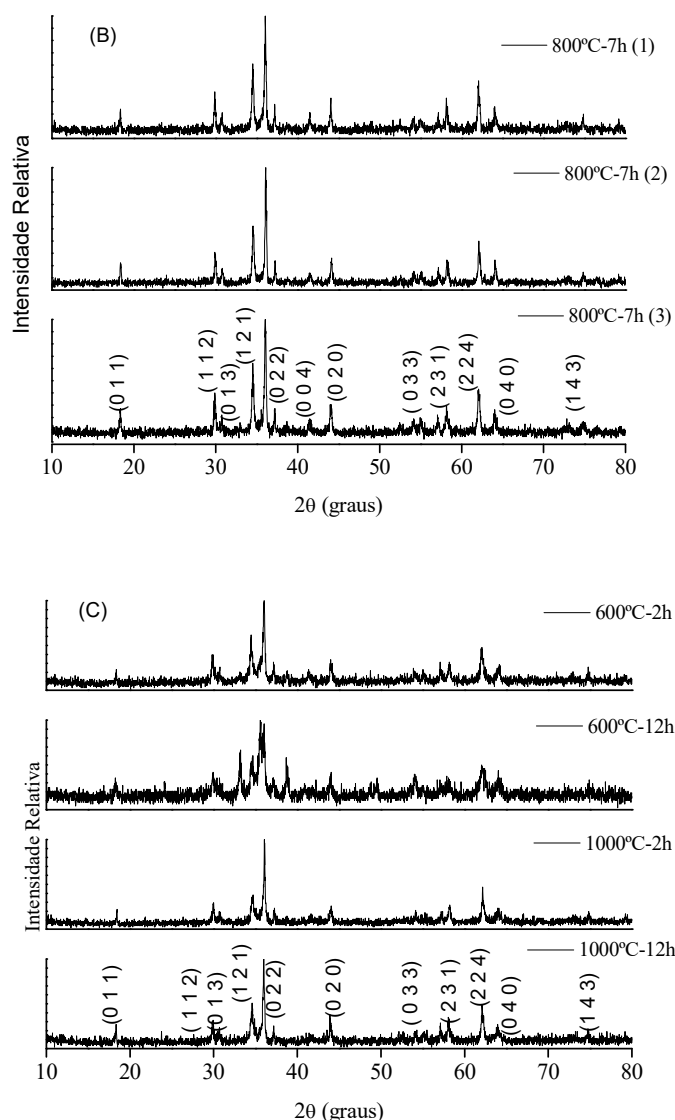


Figura 1- Digratogramas da CuFe_2O_4 , pH 5 (A), pH 7 (B) e pH 9 (C). (Autoria própria)

A Figura 1(A) mostra os difratogramas das amostras sintetizadas em meio ácido (pH 5) em condições de temperatura e tempo de calcinação diferentes, de acordo com a Tabela 2. Analisando-se o tempo nesta condição de pH, observa-se que não há mudanças significativas nas amostras quando a variável tempo (min) é aumentada de 120 para 720. Pode-se observar também que a 600°C, independentemente o tempo de calcinação o material ainda é praticamente amorfo quando sintetizado em meio ácido (pH 5). Todavia, quando calcinado a 1000°C picos mais definidos são observados, podendo-se identificar a presença da fase CuFe_2O_4 , conforme planos cristalográficos apresentados no difratograma.

As amostras sintetizadas com pH 7, em condições de calcinação de 800°C por 720 min, que se refere ao ponto central do planejamento experimental, estão representadas na Figura 1(B). Nota-se a formação da fase ferrita de cobre, onde as amostras apresentam picos bem definidos, mostrando ser um material cristalino nessa condição. Por fim, os difratogramas para as amostras sintetizadas com pH 9 são mostrados na Figura 1 (C). Ao analisar o tempo de calcinação quando o meio é básico, percebe-se que não houve variações significativas nas amostras ao aumentar o tempo daquelas calcinadas à 1000°C, as mesmas apresentam-se cristalinas. Analisando-se o aumento da temperatura de calcinação, nota-se que não há mudança significativa nessas amostras. Conforme os difratogramas observa-se que as amostras de pH 7 apresentam picos mais definidos, assim apresentam maior cristalinidade comparadas as amostras de pH 5 e pH 9. Observa-se ainda que a amostra (800°C-720min) da Figura 1 (B) exibe melhor cristalinidade em relação as demais amostras de pH 7.

Nikolić *et. al* [18] sintetizaram ferritas de cobre através do método de coprecipitação na mesma faixa de temperatura (300°C a 1100°C) e apresentaram a presença de óxido de ferro (Fe_2O_3) em todas as temperaturas de

calcinação, além da formação da fase de óxido de cobre (CuO) na temperatura de 500°C. Shetty *et. al* [11] também sintetizaram ferritas de cobre a partir do método de combustão simples à 500°C, verificaram a presença de duas fases secundárias, Fe₂O₃ e CuO. A partir daí, pode-se observar que o método e as condições de síntese são fundamentais para obtenção de pós cristalinos e puros.

4.2. Análise morfológica e de composição química por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de Raios-X (EDS).

Fez-se o estudo da composição química das amostras sintetizadas através da análise Energia dispersiva de Raios-X (EDS). A Tabela 3 apresenta os valores de porcentagem atômica de cobre e ferro para as amostras analisadas, além do desvio com relação ao valor teórico.

Tabela 3- Composição química da CuFe₂O₄ analisada por EDS. (Autoria própria)

Amostra	%Cu	Erro (%)	%Fe	Erro (%)
1	33,17	0,49	66,83	0,25
2	34,93	4,79	65,07	2,39
3	30,71	7,87	69,29	3,94
4	29,79	10,63	70,21	5,32
5	33,21	0,37	66,09	0,87
6	33,18	0,46	66,83	0,25
7	34,12	2,36	65,88	1,18
8	31,52	5,44	68,42	2,63
9	33,28	0,16	66,72	0,08
10	26,35	20,95	73,65	10,48
11	32,22	3,34	67,78	1,67

Calculou-se os desvios entre os percentuais atômicos das amostras sintetizadas e o valor teórico para o cobre e ferro, que são 33,33 e 66,67%, respectivamente. Obteve-se valores mínimos 0,16 e 0,08% e valores máximos 20,95 e 10,48% para o cobre e ferro, respectivamente. Tais valores podem ser considerados confiáveis dentro da margem de erro experimental e do próprio equipamento de análise, em se tratando de uma análise semiquantitativa.

As Figuras a seguir apresentam os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de CuFe₂O₄ obtidas via EDTA-Citrato em diferentes condições conforme a Tabela 2. A Figura 2.1 (A) e a Figura 2.1 (B) foram ampliadas em 10000x e 20000x, respectivamente. A morfologia da amostra com condições de síntese: pH 5, calcinado a 600°C por 120min e as da amostra de pH 5 (ampliadas na mesma escala) calcinadas a 600°C por 720min apresentam-se de maneira não uniforme e com presença de poros. Esses resultados foram semelhantes aos de Shetty *et. al* [11] que calcinaram as amostras a 500°C e obtiveram por análise microscopia, estruturas com poros.

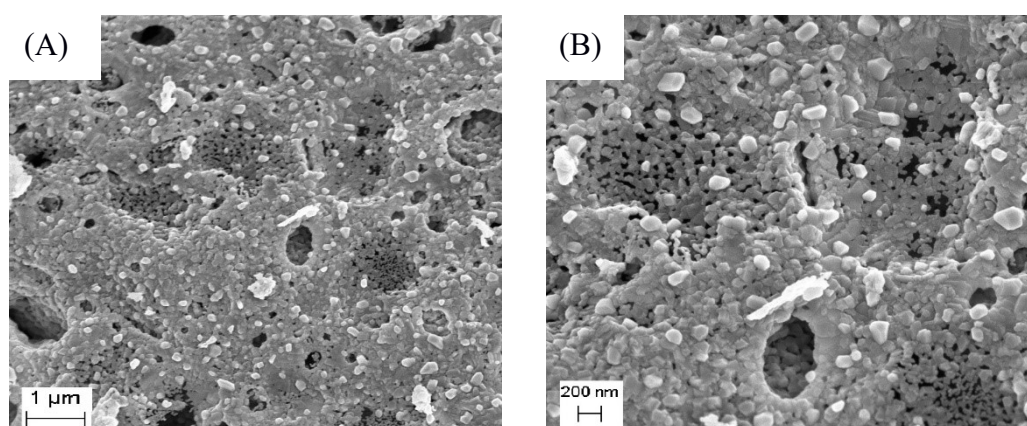


Figura 2.1- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe₂O₄ obtida com condições de pH 5 (600°C/2h). (A) 1 µm e (B) 200 nm. (Autoria própria)

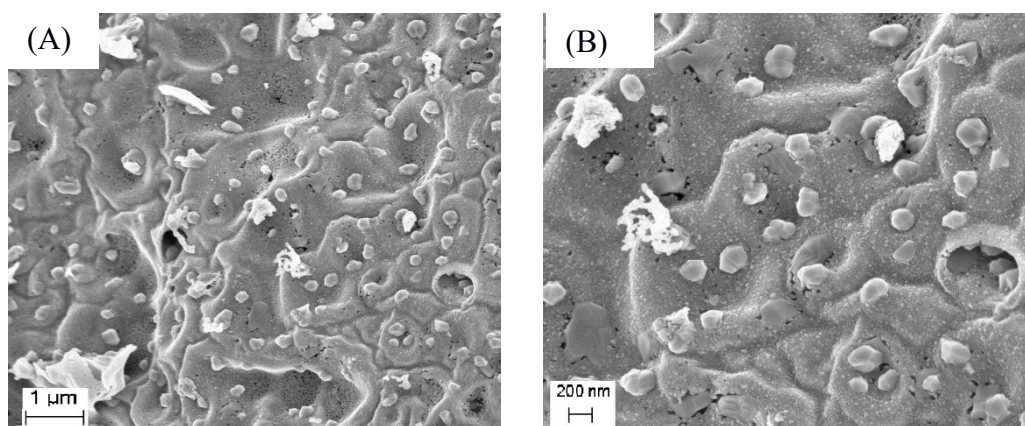


Figura 2.2- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 5 ($600^\circ\text{C}/12\text{h}$). (A) $1\ \mu\text{m}$ e (B) $200\ \text{nm}$. (Autoria própria)

A Figura 2.3 representa amostra de pH 5, calcinada a 1000°C por 120min. Sendo (A) e (B) com ampliações de 10000x e 20000x, respectivamente. Observa-se uma morfologia diferente das citadas anteriormente. Quando calcinou-se a 1000°C , a amostra apresenta características de um processo de sinterização.

As Figuras 2.4, 2.5 e 2.6 representam as amostras de CuFe_2O_4 para condições de pH 7, calcinadas a 800°C por 420min. As Figuras (A) possuem ampliação de 10000x e figuras (B) de 20000x. Observa-se nas amostras partículas esféricas irregulares e aglomeradas, apresentam-se com formatos semelhantes aos obtidos por Manikandan *et al.* [16].

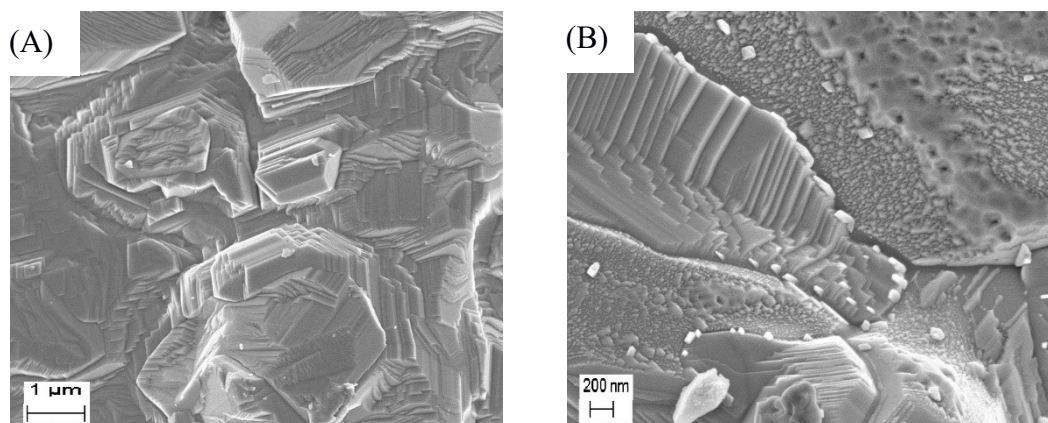


Figura 2.3- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 5 ($1000^\circ\text{C}/2\text{h}$). (A) $1\ \mu\text{m}$ e (B) $200\ \text{nm}$. (Autoria própria)

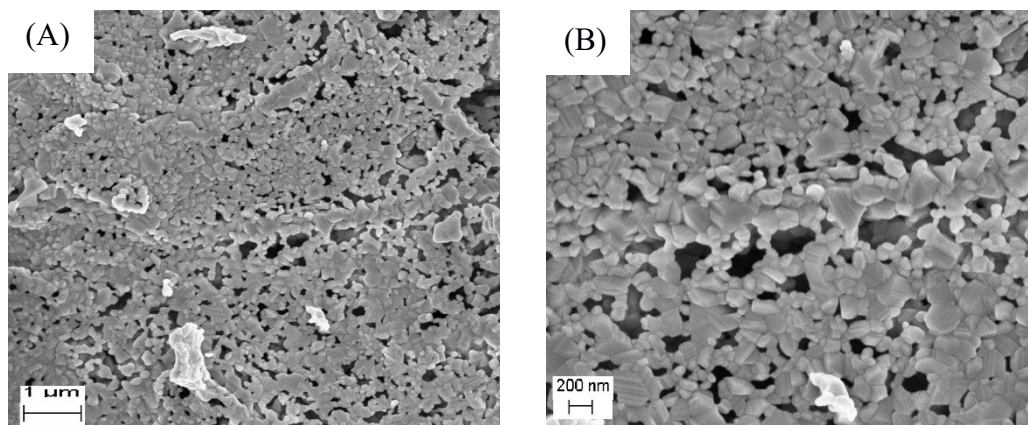


Figura 2.4- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 7 amostra (1) ($800^\circ\text{C}/7\text{h}$). (A) $1\ \mu\text{m}$ e (B) $200\ \text{nm}$. (Autoria própria)

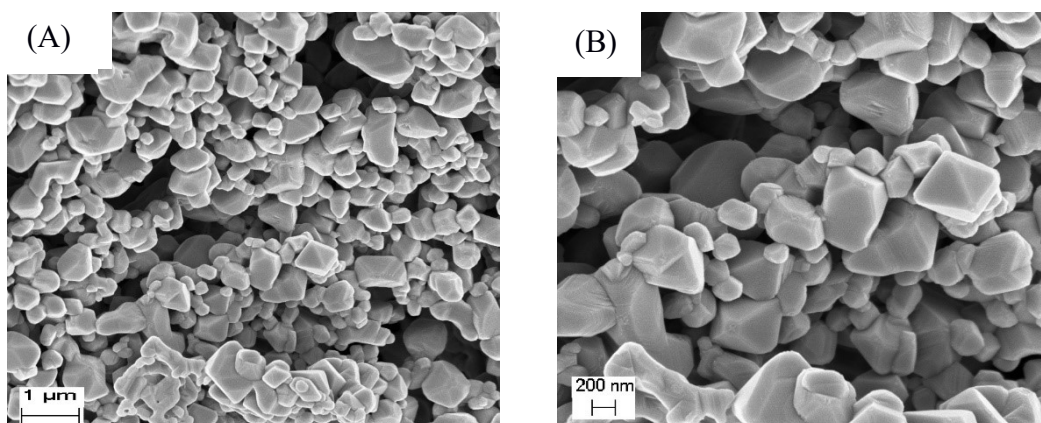


Figura 2.5- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 7 amostra (2) ($800^\circ\text{C}/7\text{h}$). (A) $1\ \mu\text{m}$ e (B) $200\ \text{nm}$. (Autoria própria)

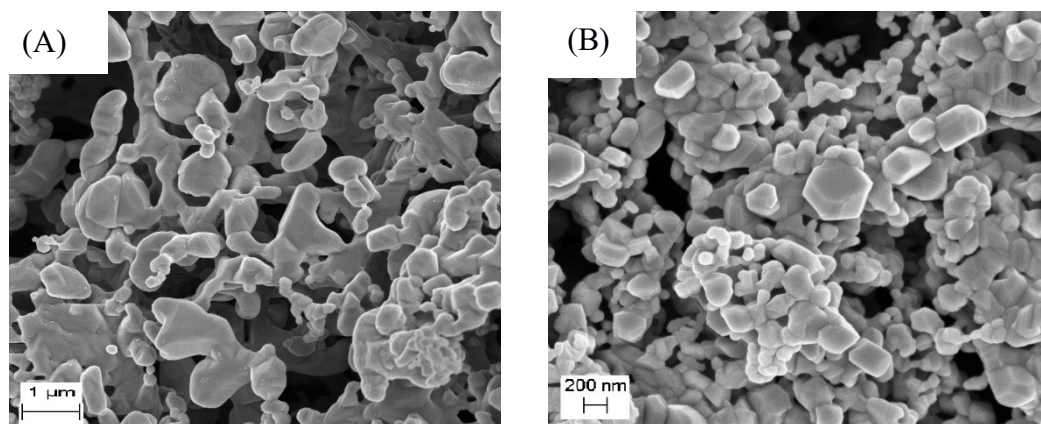


Figura 2.6- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 7 amostra (3) ($800^\circ\text{C}/7\text{h}$). (A) $1\ \mu\text{m}$ e (B) $200\ \text{nm}$. (Autoria própria)

A Figura 2.7, onde (A) possui ampliação de $10000\times$ e (B) de $20000\times$, obtida com condições de pH 9 a 600°C por 720min, nota-se aglomerados de partículas, assim como presença de pequenos poros. Enquanto, as Figuras 2.8, 2.9 e 2.10 são amostras de pH 9, sendo as condições de calcinação: 600°C por 120min, 1000°C por 720min e 1000°C por 120min, respectivamente. Nessas amostras observa-se partículas com formatos diferentes e tamanhos não uniformes.

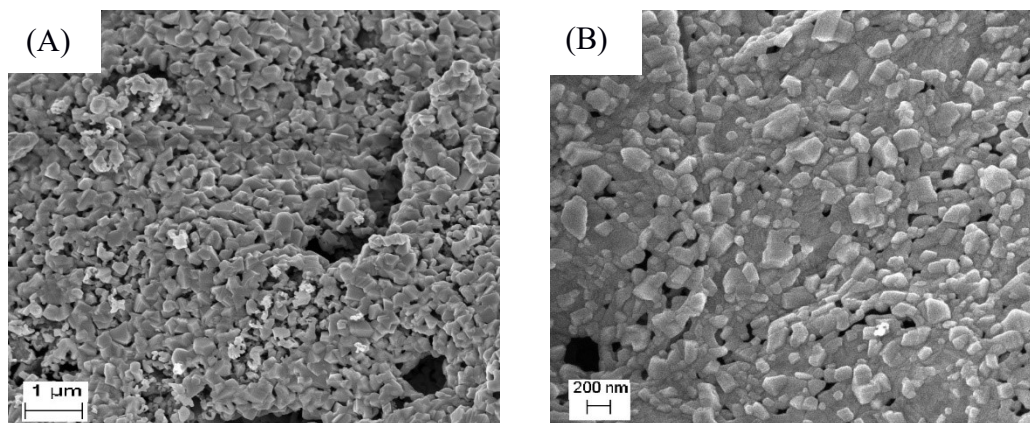


Figura 2.7- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 9 ($600^\circ\text{C}/12\text{h}$). (A) $1\ \mu\text{m}$ e (B) $200\ \text{nm}$. (Autoria própria)

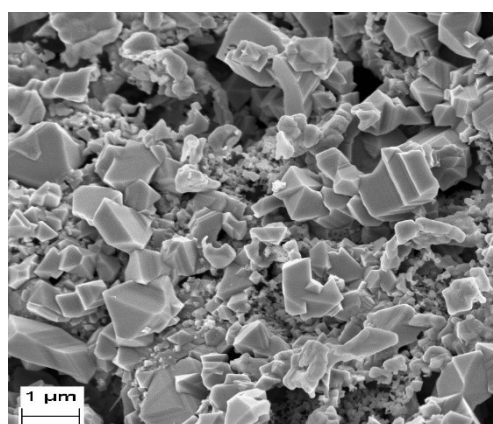


Figura 2.8- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 9 ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$). $1\ \mu\text{m}$. (Autoria própria)

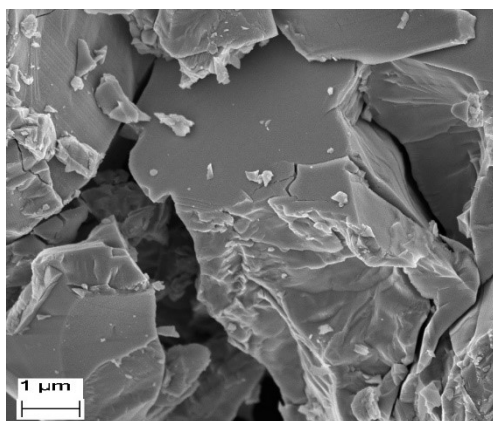


Figura 2.9- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 9 ($1000^\circ\text{C}/12\text{h}$). $1\ \mu\text{m}$. (Autoria própria)

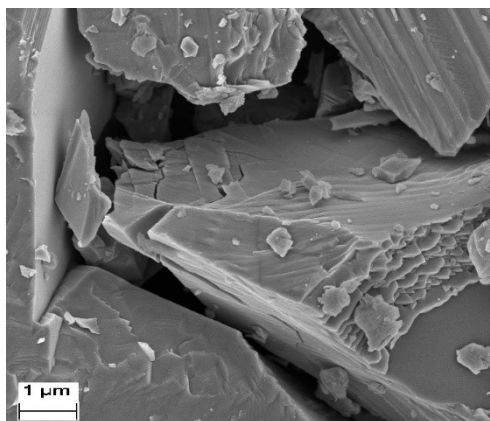


Figura 2.10- Microscopia eletrônica de varredura da amostra CuFe_2O_4 obtida com condições de pH 9 (1000°C/2h). 1 μm . (Autoria própria)

Verifica-se que as diferentes condições de síntese influenciaram na morfologia das amostras, apresentando formatos e tamanhos não uniformes com aglomerações de partículas não homogêneas.

5. CONCLUSÕES

Amostras de ferrita de cobre foram sintetizadas via EDTA-Citrato em diferentes condições e caracterizadas estrutural e morfologicamente. A partir dos dados do Difratoograma de Raios-X, verificou-se a formação da CuFe_2O_4 , demonstrando ser mais cristalina a sintetizada com pH 7 e calcinada a 800°C por 420min. Com as análises de composição química (EDS), verificou-se pequenos desvios relação a composição teórica de cobre e ferro, com os valores mínimos de 0,16 e 0,08%, respectivamente.

As diferentes condições de síntese influenciaram de forma direta a morfologia das ferritas de cobre obtidas via método EDTA-Citrato. Observou-se variação na aglomeração de partículas, formação de poros e formas de esferas irregulares, bem como também a sinterização do pó.

7. AGRADECIMENTOS

Laboratório de Pós-Colheita e o Centro Integrado de Inovação Tecnológica do Semi-Árido (CITED), onde foram realizadas as sínteses, ambos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA). Aos laboratórios onde foram realizadas as caracterizações das amostras: Centro de síntese e análise de materiais avançados (CSAMA) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) e o Laboratório de Caracterizações Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUJATHA, C.; REDDY, K. V.; BABU, K. S.; REDDY, A. R.; RAO, K. H. Effects of heat treatment conditions on the structural and magnetic properties of MgCuZn nano ferrite. *Ceramics international*, v. 38, 5815-5820, 2012.
- [2] CASAGRANDE, D. S.; COSTA, W. V.; HECHENLEITNER, A. A. W.; DE OLIVEIRA, D. M. F.; PINEDA, E. A. G. Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas do tipo $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e a sua aplicação como catalisador em acetilação em óleos vegetais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22, 2016, Natal. Anais. Natal, 2016. p. 1964-1975.
- [3] KUMAR, A. S.; THULASIRAM, B.; LAXMI, S. B.; RAWAT, V. S.; SHEEDHAR, B. Magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles: a retrievable catalyst for oxidative amidation of aldehydes with amine hydrochloride salts. *Tetrahedron*, v. 70, p. 6059-6057, 2014.
- [4] SEFFATI, K.; HONARVAR, B.; ESMAEILI, H.; ESFANDIARI, N. Enhanced biodiesel production from chicken fat using $\text{CaO/CuFe}_2\text{O}_4$ nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties. *Fuel*. v. 235, p. 1238-1244, 2019.
- [5] DANTAS, J.; SILVA, A. S. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Síntese, caracterização dos espinélio NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7.3, p. 174-179, 2012.
- [6] MORAES, V. T. Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuitos impressos de celulares obsoletos. 135 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.

- [7] SANTOS, A. G.; COSTA, I. K. F.; SANTOS, F. K. G.; SOUZA, C. P. Efeito do método de complexação combinando edta - citrato e coprecipitação em meio oxalato na síntese da $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. HOLOS, v. 3, p. 30-43, 2015.
- [8] SILVA, M. M. S.; SENA, M. S.; LOPES-MORIYAMA, A. L.; SOUZA, C. P.; SANTOS, A. G. Experimental planning of the synthesis of strontium molybdate by EDTAcitrate and its structural influence, morphology and optical bandgap. *Ceramics International*, v. 44, p. 16606-16614, 2018.
- [9] LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; TEIXEIRA, J. C. Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16, 2004, Porto Alegre. Anais. Porto Alegre, 2004. p. 1-15.
- [10] JACINTHO, G. V. M. Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe_2O_4 (M= Fe e Co) modificados pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília Instituto de Química, Brasília-DF, 2007.
- [11] SHETTY, K.; RENUKA, L.; NAGASWARUPA, H. P.; NAGABHUSHANA, H.; ANANTHARAJU, K. S.; RANGAPPA, D.; PRASHANTHA, S. C.; ASHWINI, K. A comparative study on CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Morphology, Impedance and Photocatalytic studies, *Materials Today*, p. 11806-11815, 2017.
- [12] SHARMA, R.; SINGHAL, S. Photodegradation of textile dye using magnetically recyclable heterogeneous spinel ferrites. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. v. 90(5), p. 955-962, 2015.
- [13] LV, H.; MA, L.; ZENG, P.; KE, D.; PENG, T. Synthesis of fluorinated ZnFe_2O_4 with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 3665-3672, 2010.
- [14] BALDISSERA, M. R.; SILVA, M. R. A.; SILVEIRA, C. A.; LIMA, R. M.; MAIA, S. A.; SILVA, M. R.; SOARES, D. A. W.; GIMENES, R. Síntese e caracterização de ferritas de Zn e Mn provenientes de pilhas inutilizadas. *Cerâmica*, v. 60, p. 52-56, 2014.
- [15] KUANG, B. K.; VEERAKUMAR, V.; MARSON, R.; MISHRA, S. R.; CAMLEY, R. E. Nonreciprocal microwave devices based on magnetic nanowires, v. 94, p. 202505, 2009.
- [16] MANIKANDAN, V.; VANITHA, A.; KUMAR, E. R.; CHANDRASEKARAN, J. Effect of in substitution on structural, dielectric and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 423, p. 477-483, 2017.
- [17] MENEZES, P. C. F.; SANTOS, P. T. A.; AMARANTE, M. S.; COSTA, A. C. F. M.; MIGLIANO, A. C. C. Influência do método de obtenção de ferritas de cobalto nas medidas eletromagnéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60, 2016, Águas de Lindóia. Anais. Águas de Lindóia, 2016. p. 408- 417.
- [18] NIKOLIĆ, V. N.; VASIĆ, M.; MILIĆ, M. M. Observation of low- and high-temperature CuFe_2O_4 phase at 1100°C: The influence of Fe^{3+} ions on CuFe_2O_4 structural transformation, v. 44, p. 21145-21152, 2018.
- [19] YANG, X.; ZHANG S.; YU, O.; SUN, P.; LUI, F.; LIU, H.; YAN, X.; ZHOU, X.; LIANG, X.; GAO, Y.; LU, G. Solvothermal synthesis of porous CuFe_2O_4 nanospheres for high performance acetone sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 270, p. 538-544, 2018.
- [20] BEZERRA, Maria José O. S. Síntese e caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores- Dissertação (Mestrado), UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal.
- [21] DE MEDEIROS, I. A. F.; MORIYAMA, A. L. L.; DE SOUZA, C. P. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. *Ceramics International*, v. 43, p. 3962-3969, 2017.
- [22] SILVA, T. L.; PROVETI, J. R. C.; DALMASCHIO, C. J. Síntese e caracterização de nanocristais de ferritas por meio de rota solvotérmica. *Brazilian Journal of Production Engineering*, v. 2, p. 84-90, 2016.
- [23] PHABHU, D., NARAYANASAMY, A., SHINODA, K., JEYADEVEN, B., GRENECHE, J.M., CHATTOPADHYAY, K., Grain size effect on the phase transformation temperature of nanostructured CuFe_2O_4 , *Journal of Applied physics*, v. 112, p. 39-44, 1994.
- [24] HAJI, M. A.; HANI, A. F. S. A.; HAMDAN, N.; STEPHEN, S.; AYESH, A. I. Characterization of H_2S gas sensor based on CuFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 690, p. 461-468, 2017.
- [25] YANG, D.; AN, B.; WEI, W.; JIANG, M.; YOU J.; WANG. A novel sustainable strategy for the synthesis of phenols by magnetic CuFe_2O_4 -catalyzed oxidative hydroxylation of arylboronic acids under mild conditions in water. *Tetrahedron*, v. 70, n. 22, p. 3630-3634, 2014.
- [26] YANG, S.; XIE, W.; ZHOU, H.; WU C.; YANG, Y.; NIU, J.; YANG, W. Alkoxylation reactions of aryl halides catalyzed by magnetic copper ferrite. *Elsevier*, v. 69, p. 3415-3418, 2013.
- [27] PARELLA, R.; NAVEEN; KUMAR, A.; BABU, S. A. Catalytic Friedel-Crafts acylation: magnetic nanopowder CuFe_2O_4 as an efficient and magnetically separable catalyst, *Tetrahedron Letters*, v. 54, p. 1738-1742, 2013.
- [28] SELIMA, S. S.; KHAIRY, M.; MOUSA, M. A. Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of CuFe_2O_4 . *Tetrahedron*, v. 45, p. 6535-6540.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA
Centro de Ciências Exatas e Naturais – CCEN

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Às dezoito horas do dia vinte de março de dois mil e dezenove, no auditório do CCEN – Centro de Ciências Exatas e Naturais da UFERSA – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, reuniu-se a Banca Examinadora de defesa de trabalho de conclusão de curso de autoria do **LARISSA NOGUEIRA E SILVA**, aluna do curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia desta universidade, N° de matrícula **2015020830**, com o título **“OBTENÇÃO DA FERRITA DE COBRE VIA MÉTODO EDTA-CITRATO”**. A Banca Examinadora ficou assim constituída por três membros: Profa. Dra. ANDARAIR GOMES DOS SANTOS, presidente da banca e orientador do Trabalho de Conclusão de Curso; Prof. Dr. FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS e Profa. Dra. KÉSIA KELLY VIEIRA DE CASTRO, como membros. Concluída a defesa, procedeu-se o julgamento pelos membros da banca examinadora, tendo a aluna obtido as seguintes notas: 10,0; 10,0; 10,0. Apuradas as notas verificou-se que a aluna foi aprovada com média geral 10,0. E para constar, eu, ANDARAIR GOMES DOS SANTOS, lavrei a presente ata que, após lida e aprovada pelos membros da banca examinadora, será assinada por todos.

Mossoró, 20 de março de 2019.

Assinatura dos membros da Banca Examinadora.

Andaraí Gomes dos Santos

Profa. Dra. ANDARAIR GOMES DOS SANTOS – UFERSA
Presidente e orientadora

Fco Klebson G. Santos

Prof. Dr. FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS – UFERSA
Primeiro Membro

Késia Kelly Vieira de Castro

Profa. Dra. KÉSIA KELLY VIEIRA DE CASTRO - UFERSA
Segundo Membro