O MÉTODO POLIOL: ESTUDO DAS ETAPAS DE SÍNTESE NA OBTENÇÃO DO COMPOSTO Co_3O_4

THE POLYOL METHOD: STUDY OF SYNTHESIS STEPS IN OBTAINING CO_3O_4 COMPOUND

[1]SANTOS, L. J. D.; [1,2,3]DOS - SANTOS, M. E.

[1,2] Departamento de Engenharias – Centro Universitário das Faculdades Integradas de Ourinhos – UNIFIO, [2]Universidade Estadual paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP e [3]Université de Rennes 1 - França

RESUMO

Atualmente processos de síntese de materiais que sejam simples e de baixo custo são muito requeridos. O mercado tecnológico vem se expandindo a olhos vistos e a busca por materiais com desempenho inovadores é crescente. A nanotecnologia hoje é uma vertente poderosa e o meio científico e tecnológico, juntos, vêm se esforçando na investigação da estrutura, propriedades e processamento dos materiais, o que faz com que cada vez mais apareçam materiais com desempenho nunca antes visto no mercado. O controle da estrutura e propriedades pode se dar na etapa de obtenção dos materiais, daí a importância de entender todas as etapas de síntese. O método utilizado também é crucial na obtenção do produto final. O Método Poliol constitui uma rota excelente para a obtenção de materiais cerâmicos e possui muitas vantagens quando comparado a outras técnicas. Trata – se de uma forma simples de obtenção de materiais, de custo relativamente baixo, permite o controle da homogeneidade química do material, pode – se obter amostras monofásicas e de alta cristalinidade e, um dos pontos fundamentais, pode - se controlar as dimensões das partículas, permitindo a obtenção de materiais em escala nanométrica, que é atualmente a demanda do mercado. Este trabalho objetiva estudar a técnica de síntese do composto óxido Co_3O_4 identificando as etapas de reação, a função do poliol no meio reacional e quais reações químicas ocorrem ao longo de todo o processo. Para efeito de comparação e identificação das etapas, a amostra na fase amorfa e cristalina, será investigada via Técnica de Difração de Raios X.

.

Palavras-chave: Método Poliol. Material Amorfo. Compostos Cristalinos. Co_3O_4. DRX.

ABSTRACT

Nowadays simple and low cost material synthesis processes are very much required. The technology market is expanding rapidly and the search for innovative performing materials is growing. Nanotechnology today is a powerful strand and the scientific and technological environment, together, have been striving to investigate the structure, properties and processing of materials, which increasingly make materials with performance never before seen in the market. Control of structure and properties can take place at the stage of obtaining materials, hence the importance of understanding all stages of synthesis. The method used is also crucial in obtaining the final product. The Polyol Method is an excellent route for obtaining ceramic materials and has many advantages when compared to other techniques. It is a simple way of obtaining materials, relatively low cost, allows the control of the chemical homogeneity of the material, one can obtain single phase and high crystallinity samples and, one of the fundamental points, one can control the dimensions of the materials. particles, allowing for nanometer-scale materials, which is currently the market demand. This work aims to study the synthesis technique of the oxide compound Co_3O_4 identifying the reaction steps, the polyol function in the reaction medium and which chemical reactions occur throughout the process. For the purpose of comparison and identification of the steps, the sample in the amorphous and crystalline phase will be investigated via X-ray Diffraction Technique.

Keywords: Polyol method. Amorphous Material. Crystalline Compounds. Co_3O_4. DRX.

INTRODUÇÃO

Os campos da nanociência e da nanotecnologia são amplos e envolvem quase todas as disciplinas e áreas de relevância, sendo, portanto, essencialmente multidisciplinares. (RAMOS; PASA, 2008). Em termos tecnológicos, uma primeira motivação para o desenvolvimento de objetos e artefatos na escala nanométrica está associada à possibilidade de que um número cada vez maior deles venha a ser reunido em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a compactação e sua capacidade para o processamento de informações. (DE MELO; PIMENTA, 2004).

O termo nanomateriais encontra-se atualmente em evidência, uma vez que esta classe de materiais vem revolucionando as áreas de ciência e tecnologias devido às muitas aplicações que materiais de dimensões nanométricas possuem. Nesse sentido, a gama de aplicações de materiais nanoestruturados é vasta e cada dia mais busca – se descobrir novas formas de obter materiais com propriedades diferentes cujo desempenho seja superior a tudo que já existe (CALLISTER, 2008).

Existem muitas técnicas de obtenção de materiais com dimensões nanométricas e o que se busca atualmente são métodos mais simples de obtenção de materiais puros e de excelente qualidade, sem presença de impurezas e o mínimo de defeitos estrutural. Neste sentido, o Método Poliol (MP) constitui uma rota química de obtenção de materiais cujas dimensões, morfologia e cristalinidade podem ser controladas durante a síntese, daí a larga utilização deste método na obtenção de materiais nanoparticulados (ALTINÇEKIÇ; BOZ, 2008). (CHIENG; LOO, 2012). Nos últimos anos, o método poliol foi implementado para a preparação de nanopartículas e materiais nanoestruturado (GONZÁLEZ; IBÁÑEZ; BAZZI, 2009).

O Método Poliol é uma técnica para o processamento de pós cerâmicos, possuindo muitas vantagens sobre outras rotas devido ao fato de ser de fácil aplicação, curto tempo de duração, custo relativamente baixo, possibilidade de controle da homogeneidade química do material a ser sintetizado, obtenção de pós monofásicos e grande quantidade de material produzido em um único processo (COUTO et. al., 2007; FELDMANN, 2001) .

O método MP tem suas bases na redução de íons metálicos imersos em líquidos polióis, como o Etilenoglicol, por exemplo. Nesta etapa, as espécies metálicas geradas e processos de nucleação e crescimentos dos cristais ocorrem (NAMIKUCHI, E. A., 2015). O poliol atua no meio reacional como um solvente, agente redutor e também um meio que permite a nucleação e crescimento das

partículas (FELDMANN, C., 2005). Dentre muitas, uma das vantagens desse método é o fato de poder remover facilmente os polióis da superfície das partículas, sob determinadas condições experimentais. As principais variáveis as quais podem ser controladas durante o processo de síntese são os reagentes de partida, o tipo de poliol, a temperatura, a presença de água no meio reacional e o pH da solução.

Este trabalho tem por objetivo estudar as etapas de reação que constituem o Método Poliol e obter o composto óxido Co_3O_4 utilizando o referido método. Para tal, serão estudadas todas as etapas que envolvem o processo até a obtenção do composto Co_3O_4 cristalino. O Co_3O_4 foi escolhido devido às suas excelentes propriedades químicas e físicas, principalmente devido ao seu comportamento magnético (BORDENEUVE, H. et al., 2010), que já é largamente conhecido na literatura, mas que ainda há muito que desvendar, sobretudo para materiais magnéticos de dimensões nanométrica.

MATERIAL E MÉTODOS

Para síntese química do composto óxido Co_3O_4 via Método Poliol foi utilizado o Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual Paulista *"Júlio de Mesquita Filho"* – UNESP, de responsabilidade da *Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos em conjunto com a Profa. Dra. Maria Elenice dos Santos*. O material amorfo obtido após a síntese e o pó obtido após o tratamento térmico em forno *Carbolite Gero CTF Model* foram submetidos à caracterização estrutural via Difração de Raios X (DRX) a partir do difratômetro *Rigaku DMax*, equipamento multiusuário do Departamento de Física da UNESP de Bauru.

Cálculo estequiométrico e separação dos materiais utilizados na síntese do composto óxido Co_3O_4

O composto óxido Co_3O_4, de estrutura espinélio, forma – se em condições específicas, a partir de estequiometria pré – estabelecida. Para a obtenção do material amorfo e com presença dos íons metálicos Co^0, foi realizado um cálculo

estequiométrico do sal precursor em função do volume de Etilenoglicol, que age como solvente. A proporção sal precursor / solvente utilizada na síntese via Método Poliol foi de 0,05 mols do sal para cada 100 ml de solvente.

Síntese do composto óxido Co_3O_4 via Método Poliol

O material amorfo foi obtido a partir da rota química, o Método Poliol. Neste processo, o material reagente, o Cloreto de Cobalto Hexahidratado ($CoCl_2.6H_2O$) (LABSYNTH, 99,9%) foi misturado com o solvente, o Monoetilenoglicol ($C_2H_6O_2$) (DINÂMICA), em proporções 0,05 mols / 100 ml, respectivamente. Montou-se um sistema de refluxo sobre uma placa de aquecimento / agitação. Para o controle do pH da solução adicionou-se Hidróxido de Amônio (Nh_4OH) (LABSYNTH). O sistema de refluxo foi mantido na temperatura de ebulição do solvente (~ 198 ºC) durante 4,0 h. Após, foi resfriado naturalmente. Na sequência, a solução foi diluída em Acetona (CH_3COCH_3) (DINÂMICA), mantendo – se a proporção de 1:2 entre o solvente (Etilenoglicol) e Acetona e foi centrifugada a 4000,0 RPM por 1,0 h. Por fim, o líquido sobrenadante foi removido e um material pastoso resultante foi introduzido em estufa a 100,0 ºC por 24,0 h.

Tratamento Térmico do material amorfo

O pó amorfo oriundo da estufa foi triturado em cadinho de *Ágata* para a obtenção de um pó homogêneo. Realizou-se o tratamento térmico no material, em atmosfera de ar, na temperatura especificada para a formação da fase Co_3O_4, a qual se dá a 450,0 ºC, por 4,0 h. Após o tratamento térmico mais uma etapa de moagem foi realizada.

Caracterização Estrutural via Difração de raios X (DRX)

Medidas de Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó, foram realizadas para a obtenção do perfil amorfo (após a síntese) e perfil cristalográfico do material sintetizado (após o tratamento térmico). Utilizou-se o difratômetro *Rint Ultima Rigaku,* do departamento multiusuário da Universidade Estadual paulista - UNESP de Bauru – SP – Brasil, na configuração Bragg – Brentano, 40,0 kV e 40,0 mA,

utilizando radiação monocromática do elemento Cobre ($\lambda_{k\alpha}$ = 1,5406Å), em temperatura ambiente e em modo contínuo, com intervalos de 2θ variando de 0 até 120º e passo de varredura de 0,02º/s (2θ). Na sequência, o perfil cristalográfico obtido foi indexado a partir da comparação do perfil experimental com um perfil armazenado em banco de dados (*ICDD – International Center of Diffraction Data*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir de todo o processo, desde a etapa de escolha dos materiais precursores para a síntese até a interpretação dos resultados obtidos a partir dos perfis de DRX (amorfo e do pó tratado termicamente), deseja – se estudar e compreender todas as etapas de formação do composto óxido Co_3O_4.

De início, foram realizados os cálculos para a síntese da amostra no percentual estequiométrico correto. Este ponto foi fundamental para a formação do composto Co_3O_4 de estrutura espinélio, contendo 56 átomos dentro de cada cela unitária e ocupando posições específicas da cela. A Figura 01 ilustra os cálculos que foram necessários, considerando a estequiometria inicial.

A amostra foi preparada via Método Poliol, com base na seguinte relação dos materiais precursores, temperatura e tempo necessário em cada etapa. Verifica-se na Figura 02 tal relação. O método MP requer um sistema de refluxo conforme ilustrado na Figura 03. A montagem consiste de uma placa de aquecimento/agitação sobre a qual se encontra um *erlenmeyer* conectado a um condensador. Este último evita a perda do solvente no qual os reagentes são dispersos. Foram misturados os precursores em um béquer e na sequência a solução ajustou-se o pH da solução utilizando Hidróxido de Amônia. Deixou-se o sistema em refluxo por 04 horas e ao término o mesmo resfriou-se naturalmente. Uma vez frio, adicionou-se Acetona, na proporção especificada na Figura 01, No dia seguinte centrifugou-se a solução, por 01 hora, a 4000 rpm. Extraiu-se, então, a parte massiva da solução e esta foi colocada em estufa por 24 horas.

Figura 01: Cálculo realizado para obter a estequiometria necessária para a formação do composto Co_3O_4.

Síntese de $Co_3\ O_4$

Massa atômica dos compostos:

$$Co = 58{,}9332\frac{g}{mol}\ ;\ Cl = 35{,}4530\frac{g}{mol}\ ;\ H = 1{,}0079\frac{g}{mol}\ e\ O = 15{,}9994\frac{g}{mol}$$

Soma das massas: é usado 1 composto de Co, 2 de Cl e 6 compostos de 2 H mais 1 O

$$1\ mol\ CoCl_2 6H_2O = 58{,}9332 + (35{,}4530 \times 2) + \{6 \times [(1{,}0079 \times 2) + 15{,}9994)]\}$$

$$= 129{,}8392 + (6 \times 18{,}0152)$$

$$= 129{,}8392 + 108{,}0912$$

$$\mathbf{1\ mol\ CoCl_2 6H_2O = 237{,}9304\ g}$$

$$0{,}05\ CoCl_2 6H_2O - x$$

$$x = 0{,}05 \times 237{,}898$$

$$x = 11{,}8965\ g$$

Figura 02. Sequência das etapas do processo de síntese via Método Poliol (MP).

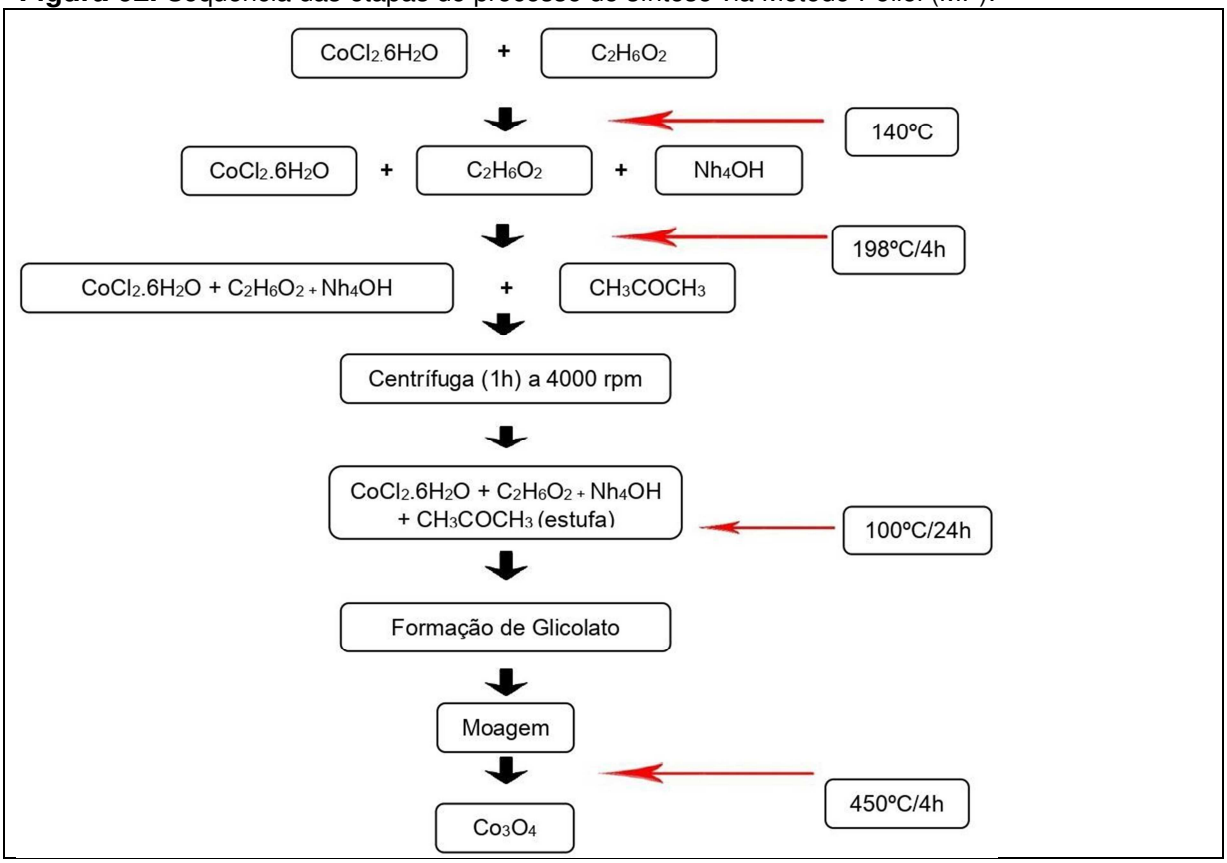
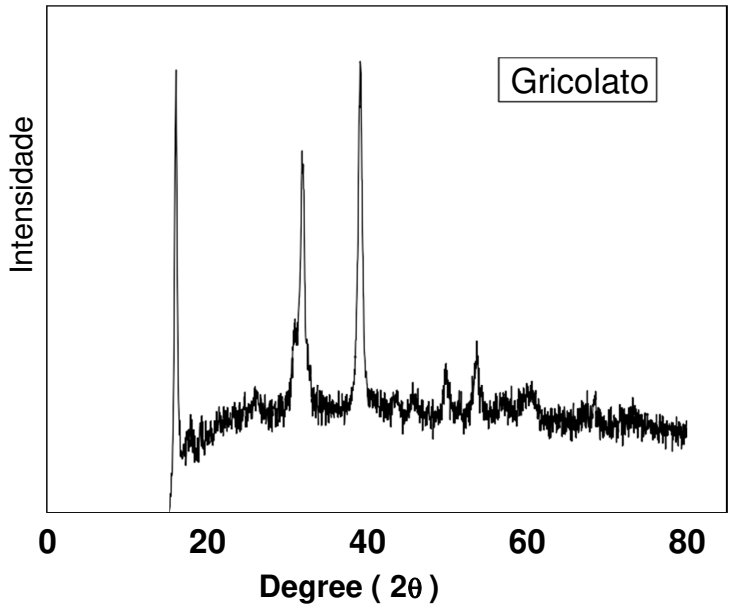


Figura 03. Sistema de refluxo utilizado nas sínteses.

O material que foi retirado da estufa sofreu moagem em cadinho de ágata resultando em um pó de coloração rosa, o qual foi submetido à técnica de DRX para estudo do material amorfo resultante da síntese.

O perfil de Difração de Raios X para o material resultante da síntese deixa claro que este se trata de um material amorfo, pois, conforme se verifica na Figura 04 não existem evidências de picos bem formados, o que caracteriza um material cristalino, apenas a presença de picos mal formados, característica de composto amorfo. Este material oriundo da síntese e com base nos materiais precursores é chamado de gricolato.

Figura 04. Perfil de Difração de Raios X obtido após a síntese. Formação de gricolato.



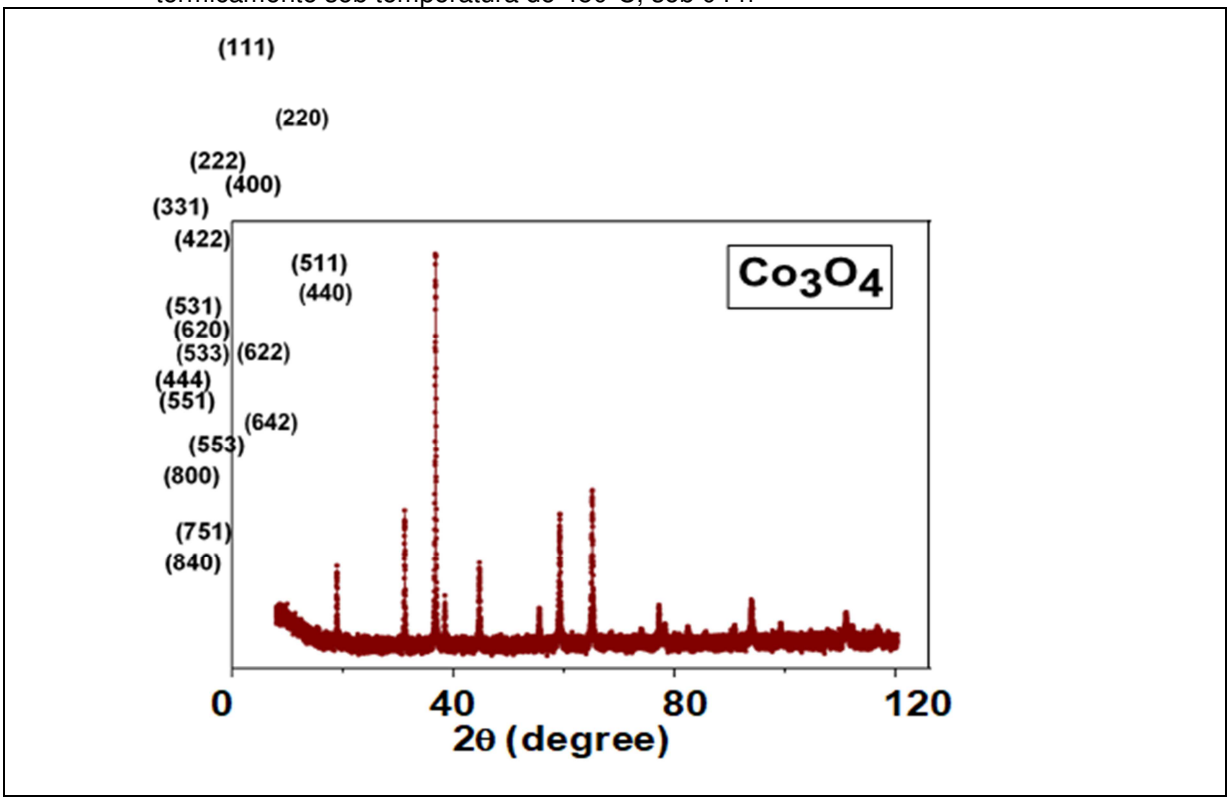
Para efeito de comparação, utilizou-se parte deste material amorfo para realizar o tratamento térmico. Este foi realizado a uma temperatura de 450 graus, que é a temperatura cujas condições termodinâmicas favorecem a formação do composto Co_3O_4.

O material de estudo, o composto Co_3O_4, foi obtido via Método Poliol e tratada termicamente sob a temperatura de 450 ºC, sob o intervalo de tempo de 4,0 h. O perfil de DRX referente a este material é mostrado na Figura 05. Este foi comparado com um padrão de DRX do composto Co_3O_4, de ficha cristalográfica número 84-0482, armazenada no banco de dados ICDD (*International Center os Difraction Data*). Todos os picos presentes nos difratogramas experimentais foram indexados com os planos cristalográficos correspondentes e são mostrados na Figura 05. De forma geral verificou – se que todos os picos presentes no difratograma estão contidos no perfil do material tido como padrão, que é o composto Co_3O_4. Este fato comprova que a obtenção do material pretendido foi efetiva e fases espúrias não estão presentes nestes materiais, uma vez que nenhum outro pico que não aqueles referentes ao Co_3O_4 estão presentes.

Com base no processo de obtenção do composto Co_3O_4 via Método Poliol pôde-se verificar que esta rota foi efetiva no processo de formação do composto, uma vez que se acompanharam todas as etapas do método, verificando que o material resultante da síntese, intitulado gricolato, após tratamento térmico, transformou-se no composto Co_3O_4 puro, sem presença de fases espúrias.

.

Figura 05. Perfil de Difração de Raios X do composto Co3O4, obtido via Método Poliol e tratado termicamente sob temperatura de 450ºC, sob 04 h



CONCLUSÃO

A metodologia proposta trata da redução de metais em um meio com polialcoóis, cujos produtos obtidos tendem a ter morfologia e tamanhos controlados. Por ser um processo de fácil execução é bastante requerido para a obtenção de materiais, principalmente de dimensões nanométricas. Os objetivos neste trabalho consistiram de estudar etapa a etapa o método MP na formação do composto Co_3O_4, um composto magnético de estrutura espinélio, desde a mistura dos precursores até a formação do composto cristalino. Com base no perfil de DRX do composto cristalino verificou-se que o método usado foi adequado para a formação do referido composto, sendo que o perfil de DRX não evidenciou a presença de fases secundárias no composto final.

Estudando etapa a etapa do processo de síntese verificou-se que os cálculos iniciais foram fundamentais para a formação do composto na estequiometria requerida. Do ponto de vista da química, a formação do gricolato foi importante, pois, ao haver tal formação entre os elementos químicos, permitiu-se que os íons metálicos, necessários para a formação do composto Co_3O_4, íons Co^0 foram liberados, permitindo em um momento depois, sob temperatura adequada, a formação do composto pretendido.

Com base nos resultados obtidos verificou-se que este método é muito

adequado para a síntese de materiais que têm flutuações de valências, como é o caso de Co_3O_4 e que o método MP é bastante simples de ser utilizado, resultando na formação de composto de excelente qualidade.

REFERÊNCIAS

ALTINÇEKIÇ, T. G.; BOZ, I. Influence of synthesis conditions on particle morphology of nanosized Cu/ZnO powder by polyol method, **Materials Science Bulletin**, 31, 2008.

BORDENEUVE, H. et al. Cation distribution in Manganese Cobaltite Spinels Co3-xMnxO4 (0 ≤ x ≤ 1) determined by Thermal Analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 101, 137 - 142, 2010.

CALLISTER, Jr. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**, 7ª. Ed, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHIENG, B. W.; LOO, Y. Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified poliol method, **Materials Letters**, 2012.

COUTO, G. G. et. Al. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, **Journal of Colloid and Interface Science**, 311, 2007.

DUTTA, P. et. Al. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co_3O_4. **Journal of physics: condensed matter. 20.** 2008.

FELDMANN, C. Polyol Mediated Synthesis of oxide particle suspensions and their application. **Scripta Materialia**, 44, 2001.

FELDMANN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Sciences**, v. 7, p. 868-873, 2005.

GONZÁLEZ, M. A. Flores; IBÁÑEZ M. Villanueva; R. BAZZI. **Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminescentes de Y_2O_3:** Eu^{3+}, Tb^{3+} usando el método poliol. Boletin de la Bociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2009

DE MELO, Celso Pinto; PIMENTA, Marcos. **Nanociências e nanotecnologia.** Parcerias Estratégicas - número 18, 2004

MURADOR FILHO, A. **Síntese e caracterização de ZnO / TiO_2 nanoestruturado.** Universidade Estadual paulista "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

NAMIKUCHI, E. A. **Preparação pelo método poliol modificado, caracterização estrutural e espectroscópica de nanopós de niobato de potássio e neodímio e suas soluções sólidas dopadas com európio.** Universidade Estadual paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, letras e Ciências Exatas. São José do Rio Preto, 2015

RAMOS, Betina Giehl Zanetti; PASA, Tânia Beatriz Creczynski. **O desenvolvimento da nanotecnologia:** cenário mundial e nacional de investimentos. Universidade Federal de Santa Catarina Campus Universitário. Florianópolis, 2008