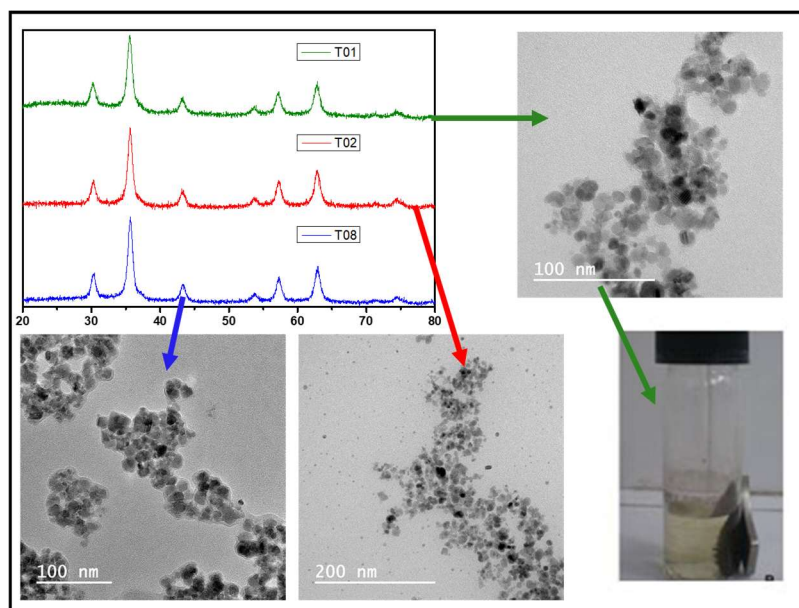


Graphical Abstract



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Thayna K. Da Maia^a

^aDepartamento de Química, Instituto Federal Catarinense – Câmpus Araquari, 89245-000 Araquari–SC, Brasil

() Manuscrito com material suplementar

(x) Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: karolinydamaia@gmail.com

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES

Nanoparticles are increasingly inserted in technological applications due to their properties, which are differentiated from macroscopic materials when they are in nanometric dimensions. Some properties that are altered, because of size effects, are related to the magnetic, electrical and optical behavior of the materials. Among these properties, the magnetic ones are of particular interest for applications as support in catalysis, for enabling the recovery of the catalyst of the medium in which it is, by the application of an external magnetic field. The present work aims at the synthesis and characterization of magnetic nanoparticles of iron oxides type MFe_2O_4 (where $M = Fe, Co$ or Mn). The method used in the synthesis was the one of coprecipitation for the formation of the iron oxides nanoparticles, in which the simultaneous precipitation of the metal cations, Fe^{3+} and M^{2+} , occurs with the aid of a reducing agent in the medium. The synthesized samples were characterized by the XRD and electron microscope. Among the samples, the synthesis of Fe^{2+} and Fe^{+3} showed formation of magnetic nanoparticles, the other syntheses showed a need to repeat the analyzes. The synthesis of magnetite presented better results, with the formation of particles smaller than 25 nm and with magnetic behavior.

Keywords: magnetic nanoparticles, coprecipitation, magnetite

INTRODUÇÃO

Os materiais na escala nanométrica são aqueles que tenham ao menos uma das suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de algumas dezenas de nanômetros.¹ Os nanomateriais são almejados cada vez mais no mundo científico, devido às suas propriedades diferenciadas que possibilitam a inserção em diversas campos da ciência, como a medicina, informática e no próprio meio ambiente. Nos termos na tecnologia, o que leva o emprego progressivamente das nanopartículas, é por conta das suas propriedades que se encontram ausentes nos materiais macroscópicos, como por exemplo, mudanças no comportamento magnético, elétrico e óptico observadas apenas nesta faixa de tamanho.¹⁻² As propriedades e características físico-químicas nos materiais nanométricos é devido á dois fatores, o aumento da proporção área de superfície em relação ao volume do material e aos efeitos quânticos de tamanho. As suas propriedades dependem de como os átomos se organizam para formar moléculas e do aumento da sua área superficial.³

A obtenção de nanocompósitos pode ser feita por duas abordagens: *top down* e *bottom up*. A primeira abordagem consiste trabalhar a partir do material macroscópico até chegar na escala nanométrica, e um dos métodos utilizados é submeter um corpo sólido à ação de corrosão seletiva através de técnicas litográficas. A segunda abordagem para obter nanopartículas é de baixo para cima, é basicamente construir átomo por átomo ou molécula por molécula, os métodos podem ser por meio de sínteses químicas, auto-organização no qual formam nanoestruturas ordenadas e manipulação de moléculas que são colocadas em determinada ordem.⁴⁻⁵

As nanopartículas magnéticas demonstram apresentar um grande interesse nas pesquisas científicas, possuindo um elevado potencial nos processos catalíticos, fluidos magnéticos, tintas magnéticas, descontaminação ambiental, recobrimento de discos rígidos e memórias magnéticas para armazenamento de informações.⁶ Além disso, tem um papel fundamental na medicina, sendo aplicada no transporte de fármacos no qual o medicamento é guiado para um alvo específico por campos magnéticos externos, isso faz com que a liberação de drogas seja de forma controlada.⁴ Essas aplicações, são devidas a uma propriedade que as nanopartículas magnéticas tem, o superparamagnetismo que faz com que na ausência de um campo externo a sua magnetização seja nula e na presença de um campo as respostas magnéticas são muito rápidas, tornando possível a aplicação em um organismo vivo e não causando danos como a embolia capilar, quando é exposto à processos magnéticos.⁴⁻⁶

As nanopartículas magnéticas possuem um fenômeno chamado de superparamagnetismo, que é caracterizado pela ausência de magnetização permanente no material. Contudo, quando a

nanopartícula é submetida a um campo externo, a resposta é rápida e sua magnetização é alta, na ausência desse campo não há magnetização permanente, pois a nanopartícula se comporta como um domínio magnético independente. Assim, o material magnético não é suscetível a agregação por atração magnética em dispersão, o que ocorre com materiais ferromagnéticos que permanecem imantados após retirar o campo magnético. Por conta desse fenômeno encontrado nas nanopartículas, como a magnetita, se torna suscetível a diversas aplicações devido a ausência de remanescência magnética e mudanças no seu estado magnético quando submetida a um campo magnético externo.⁷ A síntese de nanopartículas magnéticas de metais de óxidos de ferros apresentam uma baixa toxicidade e comportamento magnético, sendo empregadas em diversas aplicações, como no suporte catalítico.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Os reagentes utilizados foram cloreto de ferro (III) hexahidrato > 98,0 %, cloreto de ferro (II) tetrahidrato > 99,0 %, cloreto de manganês (II) tetrahidratado > 99,0 %, cloreto de cobalto (II) hexahidratado > 98,0 %, todos os reagentes da marca Sigma Aldrich. Outros reagentes foram empregados, hidróxido de amônio, acetona, polivil pirrolidona.

Síntese das nanopartículas magnéticas

O método empregado na síntese foi o de coprecipitação, envolvendo a precipitação de sais de metais divalente cujo os respectivos metais são ferro, cobalto e mangênes, e ferro trivalente na presença do hidróxido de amônio, sob agitação. Os parâmetros empregados na síntese foram a mudança da proporção dos reagentes, o volume da base e a presença do polímero polivinil pirrolidona. Para a síntese, foram preparadas doze amostras, sendo elas, T01, T02, T03, T04, T05, T06, T07, T08, T09, T10, T11, T12.

Foram preparadas as amostras T01, T03, T05 com a solubilização de 2,0 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 1,0 mmol do cloreto de metais divalente, cujo os respectivos metais são, ferro, cobalto e manganês. Para as amostras T02, T04 e T06 foi mudado a proporção do metal divalente, sendo de 1,34 mmol. Após a pesagem das massas e a solubilização, os sistemas foram colocados sob agitação com o gotejamento de 1ml de hidróxido de amônio por 5 min e após isso, deixou o sistema sob

agitação por um período de 40 min. Após a agitação, as amostras foram submetidas a centrifugação em 3600 rpm por 10 min passando por uma lavagem com cetona e guardadas em porta amostras para serem caracterizadas.

A amostra T07 foi preparada de acordo com as amostras anteriores, porém continha Fe^{+3} e Fe^{+2} com a adição de 1% de polivinil pirrolidona. Já a amostra T08 foi alterado a quantidade de hidróxido de amônio sendo de 3ml e com as demais condições das amostras anteriores. A amostra T09 e T11 teve as mesmas condições da T08, sendo realizada com cobalto e manganês respectivamente. A amostra T10 e T12 foi mudada a proporção dos reagentes, sendo 2 mmol de Fe^{+3} e 1,34 mmol de M^{+2} e 3 ml de NH_4OH com as demais condições.

Caracterização das amostras

Após a etapa de síntese as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de transmissão. Para a caracterização por DRX as amostras foram secas em estufa à vácuo até que todo o solvente fosse removido. Posteriormente, foram depositadas em um substrato de vidro amorfo e os difratogramas foram obtidos para a faixa de 20° a 80° em 2θ , com um passo de $0,02^\circ$ por segundo, utilizando um difratômetro de raios X de pó, modelo D8 ADVANCE da Bruker com fonte de cobre, emissão $K\alpha$ de $1,5406 \text{ \AA}$.

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio da Jeol, modelo JEM2100 operando a 200 kV. As amostras foram preparadas pela deposição de uma gota dispersão diluída em uma rede de cobre com 300 mesh, previamente recoberta com polímero Formvar e carbono amorfo. As análises de DRX e de microscopia foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a síntese um aspecto que pode evidenciar a formação de nanopartículas é a coloração da reação, devendo aparentar uma tonalidade preta ao se formar o material desejado. Na síntese das amostras T01 e T02 observou-se a coloração, diferente das amostras que continham cobalto e manganês, que obtiveram uma coloração marrom escuro. Entre as amostras T07 e T08, a T08 obteve a coloração preta adicionando-se mais hidróxido de amônio, já a T07 obteve uma coloração marrom. Após as sínteses, foi testado a magnetização das amostras com auxílio de um ímã, sendo observado

que apenas as amostras T01, T02 e T08 apresentaram comportamento magnético com o imã empregado.

As amostras foram caracterizadas pelo DRX para determinar qual estrutura cristalina que foi sintetizada nas amostras e analisar se o composto de interesse foi formado. Na figura 1, os gráficos das amostras T01, T02 e T08 apresentaram a formação da magnetita, sendo este o composto de interesse. A determinação estrutural foi realizada comparando-se tanto as posições em 2θ dos picos de difração, quanto comparando-se as intensidades relativas entre os picos. Já para amostra T07 não foi possível realizar o DRX, porque a formação de uma matriz polimérica na amostra dificultou a sua secagem e inviabilizou a realização da análise.

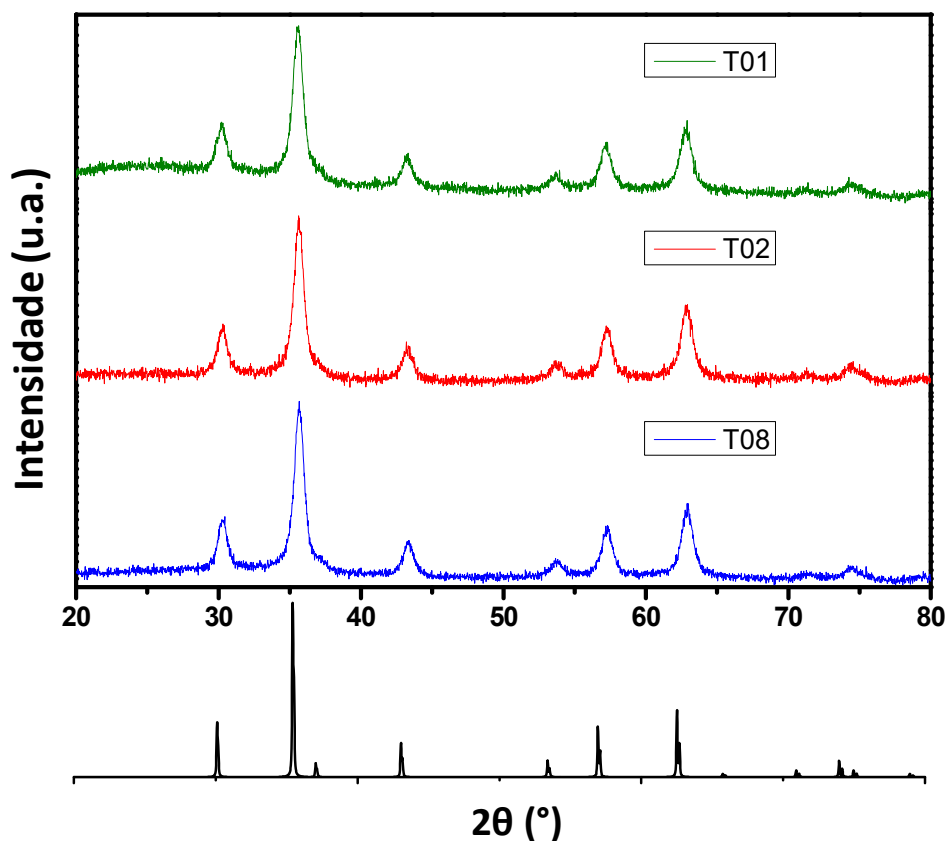


Figura 1. Difratograma de raios X das amostras T01, T02 e T08. Difratograma de raios X da magnetita, padrão JCPDS 19-626 (em preto).

Na figura 2 estão representados os difratogramas das ferritas de mangânes, nos quais se observou a formação de halos de difração, indicando que as amostras sintetizadas apresentam baixa cristalinidade e, possivelmente, que apresentam diâmetros pequenos. No entanto, as amostras T05, T11 e T12 indicam que houve a formação da estrutura da magnetita, pela localização na qual os halos de difração estão centrados, enquanto que na amostra T07 indica a formação de uma mistura de óxidos de manganês, além da presença da estrutura da magnetita.

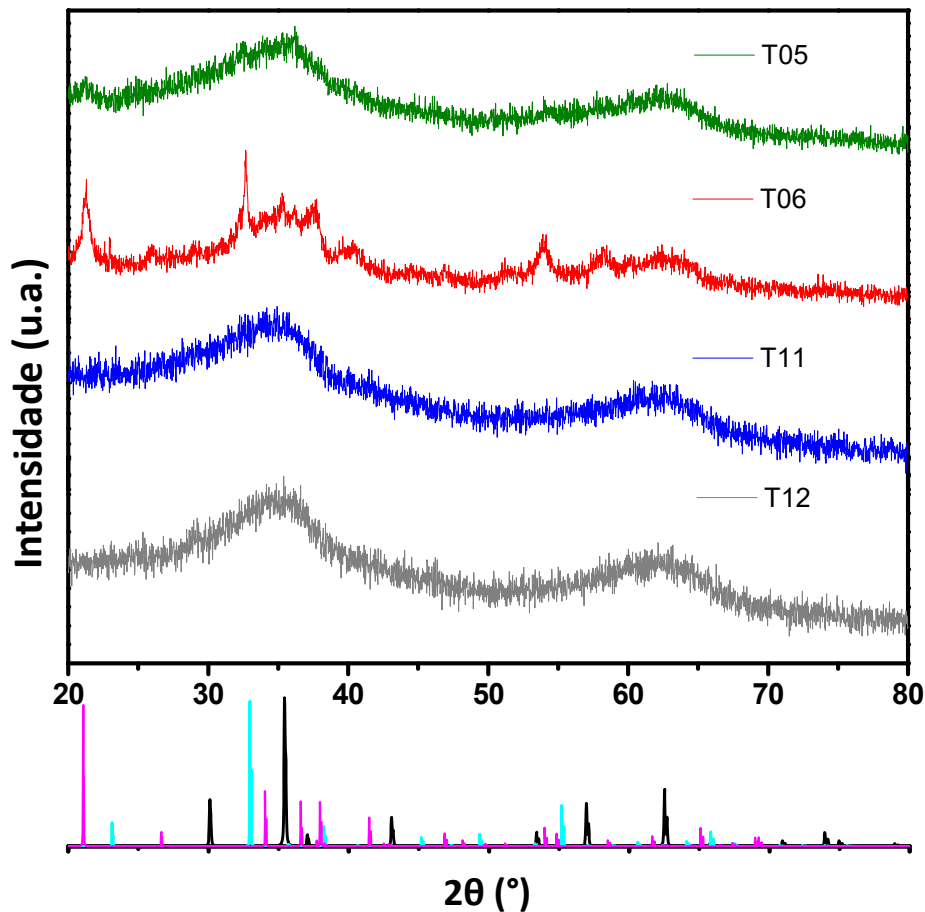


Figura 2. Difratoograma de raios X das amostras T05, T06, T11, T12. Padrões de DRX para as estruturas da magnetita (JCPDS 19-629, em preto), para o MnO_2 (JCPDS 42-1316, em lilás) e para o Mn_2O_3 (JCPDS 41-1442, em azul claro).

A presença de outras estruturas cristalinas na amostra, além da magnetita, é decorrente da oxidação do manganês, inicialmente no estado de oxidação +2, para os estados +3 e +4. Esta oxidação do manganês é comum em fase aquosa em virtude da presença de oxigênio dissolvido e da estabilidade mais elevada de formas mais oxidadas deste metal, seja em íons complexos em solução, seja em estruturas de óxidos. Assim, o aumento da proporção do $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em relação à proporção estequiométrica não levou a maior incorporação do cátion bivalente na estrutura da magnetita, o que se observou foi a oxidação do manganês e, conseqüentemente, a segregação de fases em outros óxidos.

Muito embora tenham sido realizadas as análises de DRX para as amostras de ferrita de cobalto, os difratogramas obtidos apresentaram relação sinal/ruído muito baixa, impedindo que se tirasse qualquer conclusão acerca das estruturas formadas. Assim, tanto para as amostras de ferritas de manganês, quanto para as de cobalto, seria necessária a repetição das análises empregando-se maior quantidade de material e, principalmente, aumentando o tempo de aquisição em cada passo.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão com a finalidade de se observar a morfologia das amostras. A figura 3 apresenta as amostras de magnetita. As amostras T01 e T02 foram sintetizadas na ausência de polímero, sendo que = T01 obteve levou a formação de partículas menores e uma melhor distribuição de tamanho, figura 3a e 3b. Já na amostra T02, que se empregou maior razão entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ do que a proporção estequiométrica, obteve-se duas distribuição de tamanhos, indicando que a presença de quantidade adicional de metal divalente não levou a melhora nas características morfológicas do material.

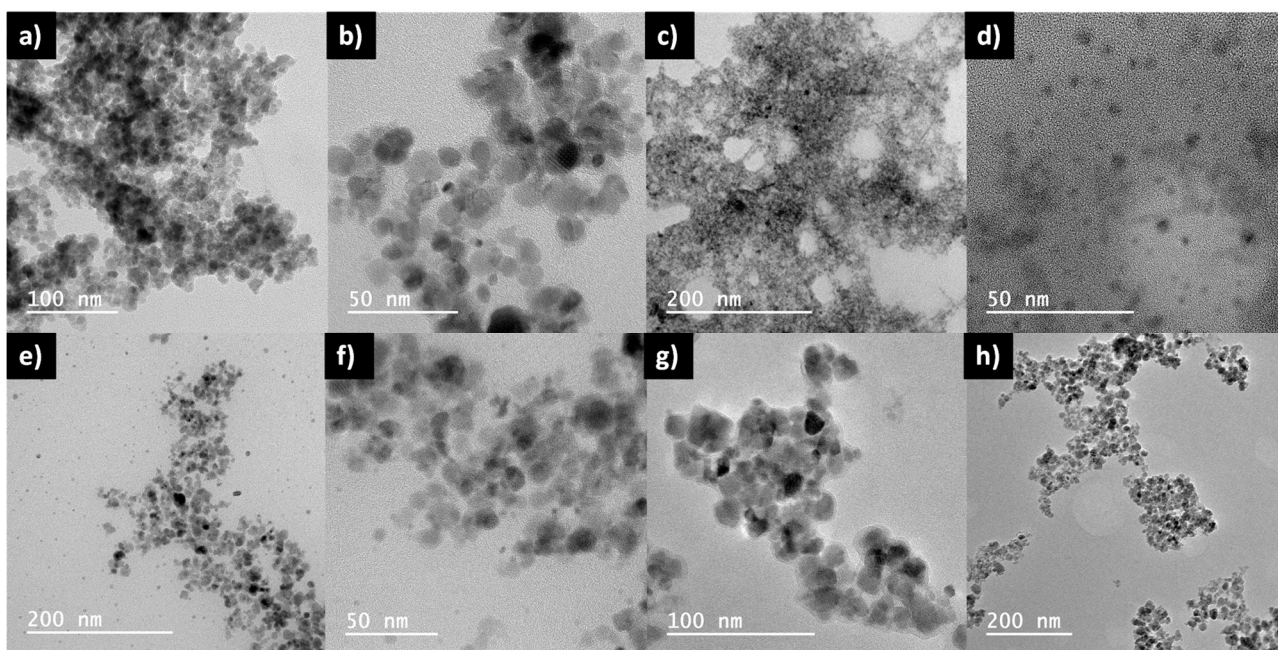


Figura 3. Imagens representativas das amostras de magnetita, sendo a) e b) amostra T01; c) e d) amostra T07; e) e f) amostra T03; e g) e h) amostra T08.

Já as amostras sintetizadas com a adição de polímero levaram a alterações nas características morfológicas do material. Enquanto que a T07 formou matrizes com partículas pequenas e a T08 formou partículas maiores e com maior cristalinidade. Durante a síntese da amostra com polímero, percebeu-se que o aumento na quantidade de solução de hidróxido de amônio concentrado, de 1 mL para 3 mL, promoveu uma alteração da coloração da síntese, de marrom para preto. Esta alteração na coloração pode estar associada a maior quantidade de material precipitado no segundo caso, amostra T08, em relação ao primeiro, T07. Isto indica que tanto a cristalinidade do material, quanto o tamanho médio das partículas podem estar associados a cor observada ao final da síntese. Além disso, apenas após adição de maior quantidade de hidróxido de amônio que a amostra foi atraída pelo ímã.

Diferente das amostras contendo apenas íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , as amostras contendo Co^{2+} não apresentaram grandes alterações em suas características morfológicas, representadas na figura 4.

Em todos os casos o que se observou foi presença de flocos e ou agregados de partículas pequenas. Este efeito pode ser consequência do preparo de amostra para a microscopia. A evaporação das moléculas de solvente promove a exposição da superfície das nanopartículas e, conseqüentemente, promove um aumento na energia de superfície, de tal modo que os processos de floculação e agregação ocorrem para minimizar a área de superfície.

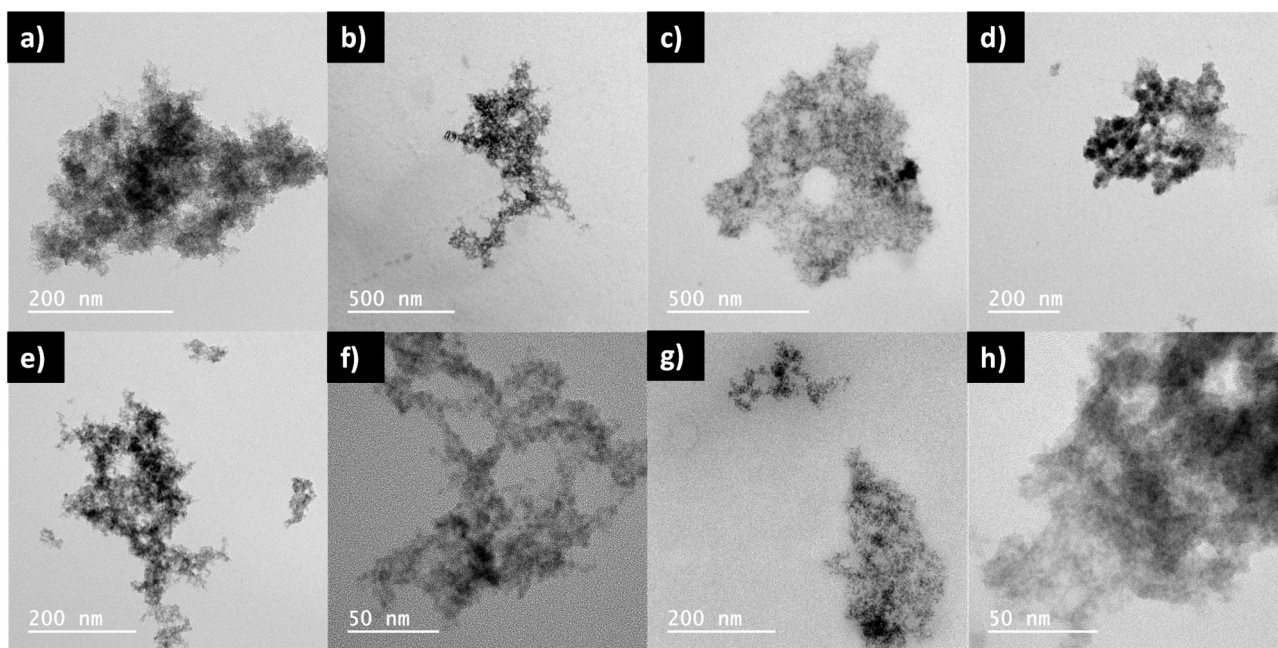


Figura 4. Imagens representativas das amostras sintetizadas empregando-se Co^{2+} , sendo a) e b) amostra T03; c) e d) amostra T09; e) e f) amostra T04; e g) e h) amostra T10.

Nas amostras de ferrita empregando-se Mn^{2+} , o que se observou foi a alteração nas características morfológicas, em resposta às modificações realizadas durante cada síntese. As amostras que apresentaram no DRX halos centrados nas posições em 2θ característicos para a magnetita, a saber T05, T11 e T12, foi observada grande diferenciação morfológica, apresentando partículas com pequenas, figura 5a e 5b, ou larga distribuição de tamanho, figura 5c, 5d, 5g e 5h. Essa ausência de controle de tamanho nas amostras T11 e T12 pode estar associada ao aumento na quantidade de hidróxido de amônio utilizada na síntese, em relação a amostra T05, o que promoveu uma maior precipitação de material, sem que o polímero presente nas síntese T11 e T12 foi insuficiente para levar ao controle do crescimento das partículas.

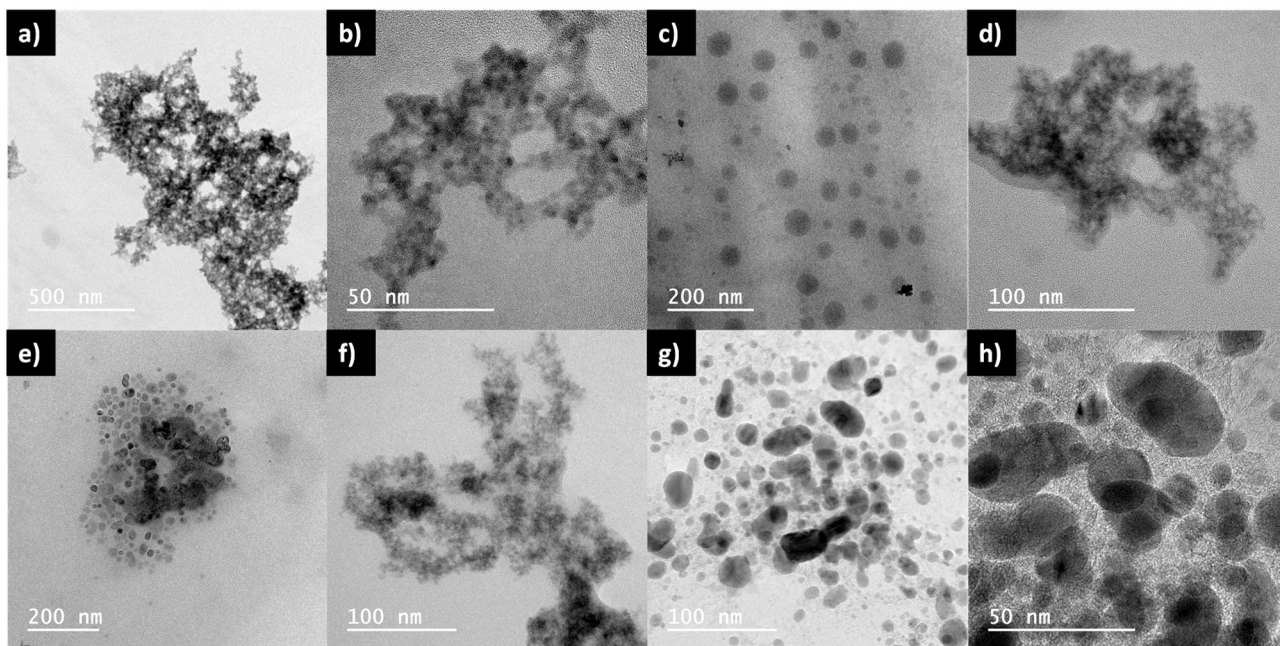


Figura 5. Microscopia eletrônica das amostras contendo Mn^{2+} , sendo a) b) T05 c) d) T11 e) f) T06 g) h) T12

Já na amostra T06, que apresentou uma mistura entre as estruturas cristalinas da magnetita e de óxidos de manganês, foi observada a presença de duas distribuições de tamanho, uma de partículas pequenas formando grandes agregados, figura 5e, e outra em menor quantidade de partículas, mas que apresentavam maior cristalinidade, figura 5f. Comparando-se com as demais amostras considerando que as partículas com menor diâmetro levam a um alargamento dos picos de difração de raios X, é possível inferir, de forma preliminar, que as partículas com maior cristalinidade seriam dos óxidos de manganês, enquanto que as menores correspondem a estrutura da magnetita.

Nas análises de microscópio foi possível observar que nas amostras contendo Fe^{2+} apresentaram uma melhor distribuição de tamanho e partículas menores, enquanto nas amostras contendo Co^{+2} houve formação de matrizes, nas amostras de Mn^{2+} as partículas apresentaram um grande tamanho e formação de matrizes na presença do polímero.

CONCLUSÃO

A síntese via coprecipitação se mostrou como um método rápido e de fácil montagem para a obtenção de nanopartículas de magnetita, apresentando grande dependência do material formado com a quantidade de hidróxido utilizado e com a presença de polímero na reação. Além disso, a mudança de coloração da solução e a resposta quando da presença de um ímã podem ser utilizados como forma

preliminar de análise sobre a efetividade na obtenção da estrutura cristalina de interesse. Nos casos das ferritas de manganês e cobalto, e mesmo na magnetita na presença de polímero, a adição de maior quantidade de hidróxido promoveu alteração na coloração do material obtido, o que indicava uma melhora na síntese. Além disso, para as ferritas de cobalto não foi possível tirar conclusão acerca da estrutura cristalina formada. Contudo, a baixa relação sinal/ruído obtida no DRX para este material pode estar associado ao pequeno tamanho das partículas e a sua baixa cristalinidade. Já para as ferritas de manganês, a adição de quantidade maior de hidróxido levou a perda do controle sobre a forma das partículas e ao crescimento do material, além de ser observada uma mistura de fases de óxidos de manganês e de magnetita, quando do emprego de maiores proporções de Mn^{2+}/Fe^{3+} .

Outras variáveis poderiam ser estudadas para que os materiais desejados fossem formados, contudo, a dificuldade no envio de amostras para caracterização, bem como o elevado custo das análises por microscopia eletrônica inviabilizaram uma maior variação dos parâmetros de síntese. Assim, optou-se por adotar o menor número de sínteses possíveis e que ainda possibilitassem a análise de alguns dos parâmetros para as sínteses dos materiais de interesse.

REFERÊNCIAS

1. Tristão, J.C.; *Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicação*. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2009.
2. Callister, W.D.; *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 7th ed., Rio de Janeiro, 2007.
3. Ferreira, R.V.; *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita*. Universidade Federal De Minas Gerais, Brasil, 2009.
4. Junior, J. B.; *Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina*. Universidade De São Paulo, Brasil, 2012.
5. Branco, R.M.; *Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida*. Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2013.
6. Perecin, C.J.; *Nanopartículas Superparamagnéticas encapsuladas com polímeros para tratamento de câncer por hipertermia*. Universidade De São Paulo, Brasil, 2016.

7. Souza, A.F.; *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (célula HeLa)*. Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2011.