

COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE SÍNTESE DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Nathanne Cristina Vilela Rost*, Giulia Capizzani Gonçalves, Denise Palma, Maiara Lima Castilho, Priscila Maria S. Correa M. Leite, Fátima Maria Broca, Leandro Raniero

Laboratório de Nanossensores – IP&D – Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) - Av. Shishima Hifumi, 2911 - Urbanova, 12244-000, São José dos Campos – SP, Brasil

*nathannerost@gmail.com

Resumo – A síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (Fe_3O_4) pode ser realizada por diversas metodologias, que proporcionam a produção de partículas com diferentes tamanhos, dispersão, estabilidade e morfologia. Portanto, o método empregado é baseado na aplicação destes nanomateriais. Neste trabalho, a co-precipitação química de íons de ferro foi utilizada para a síntese de colóides magnéticos, quando foram avaliados dois procedimentos, sendo eles a reação com aquecimento e cavitação acústica. Os materiais foram caracterizados por meio de potencial zeta, dispersão, tamanho, composição metálica e morfologia.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, magnetita, óxido de ferro, co-precipitação química.

Área do Conhecimento: Engenharias.

Introdução

A nanotecnologia é um campo científico multidisciplinar amplamente explorado, pois os nanomateriais possuem propriedades físicas, químicas e ópticas que não apresentam em escalas macrométricas. As nanopartículas magnéticas têm sido estudadas para aplicações em várias áreas, como na biomédica como carregadores de fármacos e agentes de contraste em ressonância magnética, na química nos estudos de catálise, adsorção, ferrofluidos, na remoção de metais pesados em efluentes industriais; entre outros. Portanto, a síntese e aplicação destes nanomateriais magnéticos vêm se tornando cada vez mais interessante em pesquisas científicas (LAURENT, 2008 – LIU, 2013).

Para obtenção de partículas de óxido de ferro (Fe_3O_4), também denominadas de magnetita, diversas metodologias podem ser empregadas, tais como reações sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição térmica e micelas reservadas, sendo que cada uma apresenta vantagens e desvantagens. A co-precipitação química consiste na mistura estequiométrica de sais que contenham íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}), que são precipitados, em presença de um composto alcalino, na forma de magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esta técnica apresenta fácil execução em laboratório e produz partículas superparamagnéticas (LAURENT, 2008). De acordo com Martinez, a co-precipitação ocorre em temperaturas entre 20°C e 90°C , a distribuição de tamanho das partículas é relativamente estreita, o controle da morfologia é regular e o rendimento da reação é alto (MARTINEZ, 2013).

Reações de co-precipitação podem ser aliadas à decomposição sonoquímica, processo no qual a reatividade de sais inorgânicos aumenta devido ao aquecimento localizado da solução, provocado pela cavitação acústica. Contudo, considera-se complicado controlar o tamanho e dispersão dos nanomateriais produzidos (MARTINEZ, 2013). Durante a reação de síntese, os íons são associados pelo processo de nucleação, e a agitação influencia diretamente a colisão das espécies reativas. Portanto o tamanho dos colóides pode diminuir se a taxa de agitação for alta. Outro fator que interfere no tamanho dos colóides é a natureza do agente alcalino de precipitação, pois uma base forte provoca maior desprotonação dos íons presentes na solução e, portanto, as partículas formadas serão maiores (OLIVEIRA, 2016).

Neste trabalho, partículas magnéticas de óxido de ferro foram sintetizadas por co-precipitação química em meio alcalino, sendo estudadas as sínteses com aquecimento e por decomposição sonoquímica. A eficiência dos métodos no controle do tamanho, estabilidade e composição das partículas foi avaliada por técnicas de caracterização, como Potencial Zeta, Espalhamento Dinâmico da Luz (do inglês, *Dynamic Light Scattering* – DLS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX).

Metodologia

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Nanossensores (LNS), localizado no Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP).

Com base na metodologia descrita por Hammouda *et al* (2015), as partículas de magnetita foram sintetizadas por co-precipitação química, utilizando-se dois equipamentos (agitador magnético com aquecimento e ultrassom à temperatura ambiente), em procedimentos distintos feitos em duplicata.

Na síntese com aquecimento, uma solução de cloreto de ferro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi misturada a uma solução de sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), mantendo-se a proporção molar de 2:1, respectivamente. A mistura foi aquecida a aproximadamente 70°C , adicionando-se, gota a gota, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) sob agitação manual constante. Após formação de um precipitado preto, interrompeu-se o aquecimento.

A síntese das partículas magnéticas à temperatura ambiente foi realizada da mesma forma, entretanto substituiu-se o aquecimento por um ultrassom.

As amostras foram purificadas por decantação magnética para remoção dos possíveis subprodutos de síntese, tais como íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-). As técnicas de caracterização foram empregadas a fim de se conhecer o tamanho, estabilidade e composição das partículas.

Em um *Zetasizer NanoSystem* modelo Nano ZS90 (Malvern), no modo Zeta, a estabilidade das partículas foi analisada. No mesmo equipamento, no modo DLS, caracterizou-se o diâmetro hidrodinâmico médio dos coloides, bem como o índice de polidispersão dos mesmos.

As caracterizações da morfologia e composição metálica das partículas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura/IP&D da UNIVAP. O microscópio utilizado foi o EVO MA10, acoplado a um detector espectrômetro de energia dispersiva pontual (EDX) para determinação semi-quantitativa por amostragem pontual dos metais presentes nos coloides. As amostras passaram pelo procedimento de metalização no aparelho EMITECH K550X, para aumento da condutividade da superfície por meio de uma camada de ouro.

Resultados

As partículas formadas, tanto por aquecimento quanto por cavitação acústica, foram obtidas como solução de cor preta, formando um precipitado em presença de campo magnético externo, como mostrado na Figura 1.

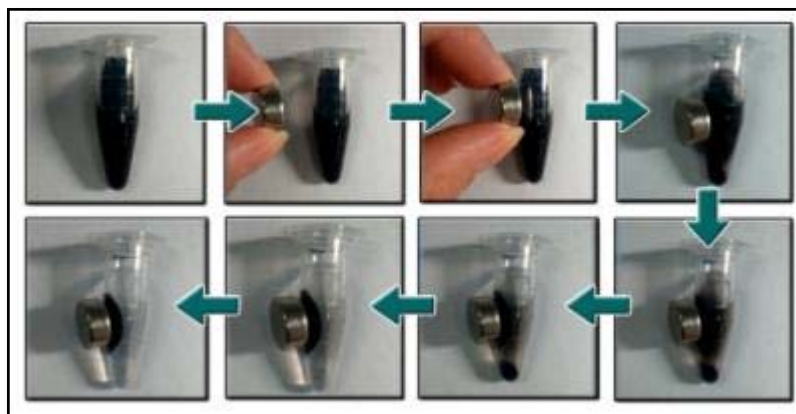


Figura 1: Solução de partículas magnéticas orientadas ao acaso (sem ímã) e em presença de um campo magnético externo (com ímã).

A Figura 2 apresenta os histogramas para a análise de tamanho (DLS) das partículas produzidas em duplicata, em aquecimento, bem como os valores do índice de polidispersão (Pdl) e potencial zeta.

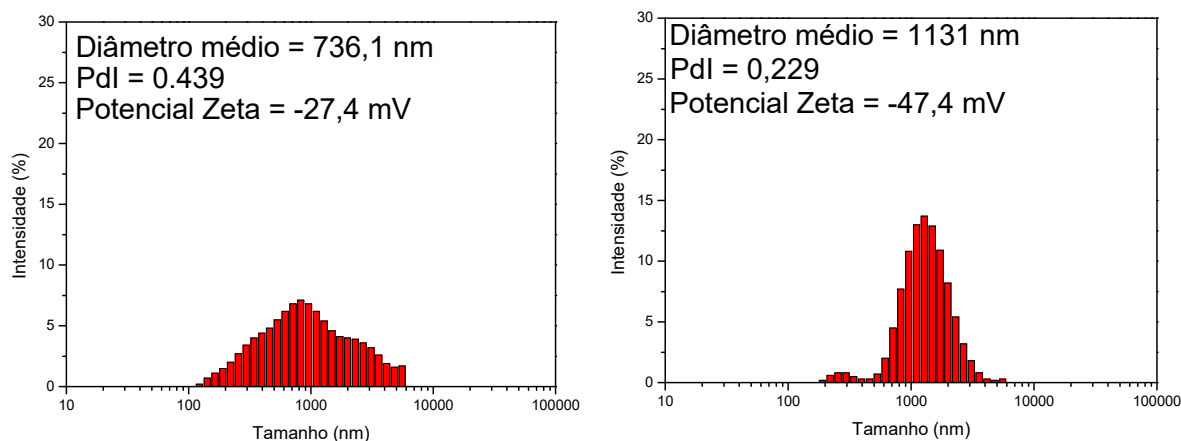


Figura 2: Histograma - Tamanho das partículas sintetizadas em aquecimento.

A Figura 3 apresenta os histogramas para a análise de tamanho (DLS) das partículas produzidas em duplicata, por decomposição sonoquímica.

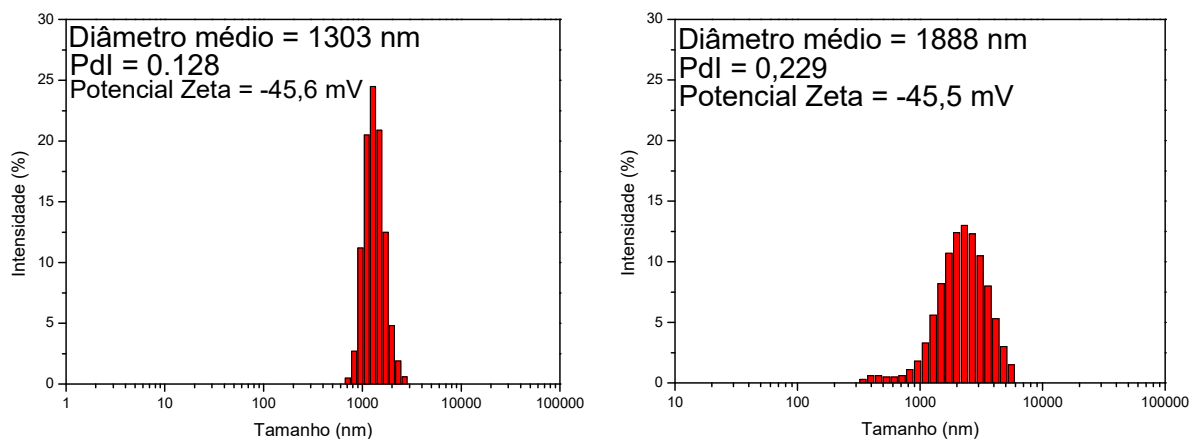


Figura 3: Histograma - Tamanho das partículas sintetizadas por decomposição sonoquímica.

A Tabela 1 mostra os resultados das composições das amostras em porcentagem atômica.

Tabela 1: Análise de EDX - Composição das amostras de partículas magnéticas.

Elemento	% Atômica (Síntese em aquecimento)	% Atômica (Síntese em ultrassom)
O	58.58	63.59
Na	3.05	1.69
S	0.26	0.10
Cl	0.57	0.19
Fe	37.53	34.42

A Figura 4 mostra as micrografias por MEV das amostras sintetizadas em aquecimento, em diferentes resoluções.

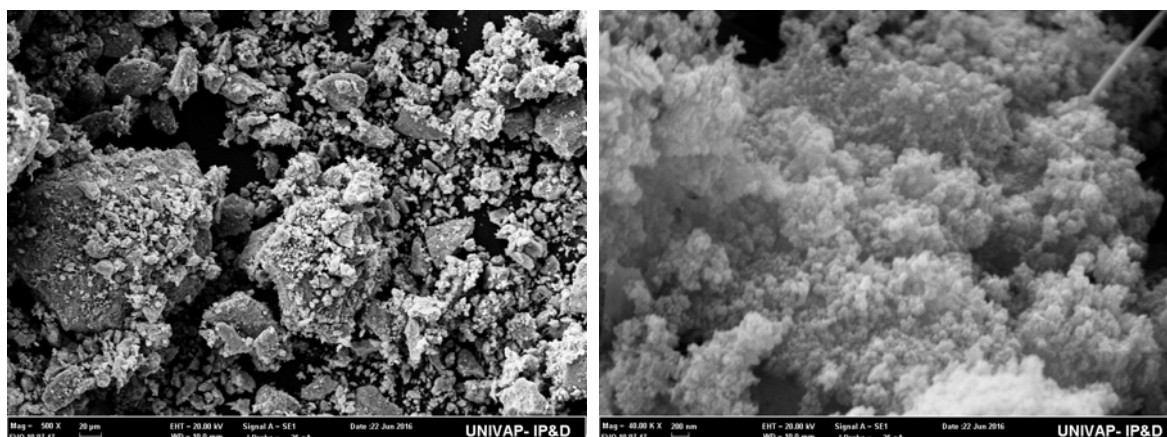


Figura 4: Imagens de MEV das partículas sintetizadas em aquecimento, com um aumento de 20 µm (esquerda) e 200 nm (direita).

A Figura 5 apresenta as micrografias por MEV das amostras sintetizadas em cavitação acústica, em diferentes resoluções.

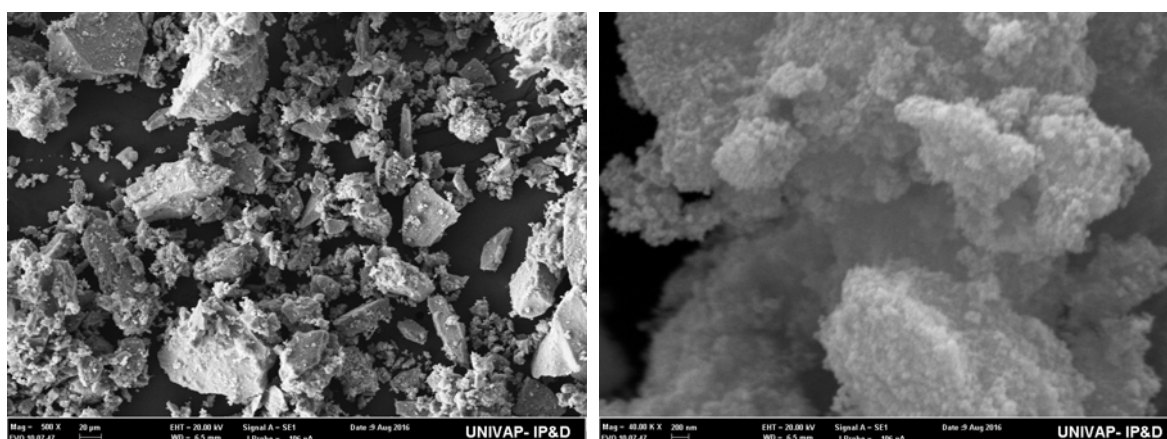


Figura 5: Imagens de MEV das partículas sintetizadas em decomposição sonoquímica, com um aumento de 20 µm (esquerda) e 200 nm (direita).

Discussão

Conforme apresentado na Figura 1, todas as amostras apresentaram interação com campo magnético externo. Entretanto, como o trabalho ainda está em desenvolvimento, não foram realizadas análises das curvas de magnetização.

Pela observação das Figuras 2 e 3, nota-se que as partículas formadas têm diâmetro hidrodinâmico médio na escala micrométrica. As partículas foram obtidas em tamanhos maiores do que o esperado (escala nanométrica), pois o agente alcalino utilizado para precipitação foi o hidróxido de sódio (NaOH), que é uma base forte. Portanto, a natureza da base teve influência no tamanho dos coloides, devido à desprotonação dos cátions de ferro e a junção destes no processo de nucleação. Os valores de diâmetro médio observados para cada metodologia de síntese variaram entre si. Esta variação pode surgir pelo fato de que a agitação, nos procedimentos experimentais, foi feita manualmente, mesmo que realizada pelo mesmo experimentador em todas as sínteses. Contudo, os

valores de Pdl são baixos, uma vez que o índice de polidispersividade pode variar de 0 a 1 e quanto mais próximo ao zero, melhor a qualidade da amostra em termos de uniformidade de tamanho. Todas as amostras apresentaram polidispersão baixa, ou seja, não há grande variação no tamanho das mesmas. Quanto à estabilidade, apenas uma amostra apresentou um valor de potencial zeta fora da faixa desejada. As outras três amostras estão na faixa de estabilidade.

De acordo com a Tabela 1, analisando-se as composições metálicas das amostras, percebe-se que existe menores quantidades de subprodutos de síntese nas partículas produzidas em cavitação acústica, sendo estes relacionados à presença de sódio (Na), enxofre (S) e cloro (Cl). Estas composições podem estar ligadas ao aumento da reatividade dos sais precursores (cloreto e sulfato de ferro), ou seja, podendo indicar que os íons de interesse, Fe^{2+} e Fe^{3+} , foram mais consumidos na formação de partículas magnéticas comparada a síntese por aquecimento. A superfície dos nanomateriais magnéticos contém hidroxilas (OH^-), portanto a maior porcentagem de oxigênio pode estar relacionada à maior produção destes compostos.

Nas Figuras 4 e 5 mostrando a morfologia se observa partículas micrométricas, que corroboram com os resultados de DLS.

Conclusão

Ambas as técnicas empregadas na síntese das partículas são eficientes para se produzir materiais magnéticos, com uma distribuição de tamanho uniforme, baixo índice de polidispersão e boa estabilidade. Entretanto, o controle do diâmetro médio das micropartículas foi difícil, mostrando a necessidade de controlar todos os parâmetros de síntese para a obtenção de um material nanométrico.

Agradecimentos

Ao IP&D/UNIVAP pela infraestrutura e à FAPESP pela bolsa de Iniciação Científica (Processo 2015/26237-2).

Referências

LAURENT, S; FORGE, D; PORT, M; ROCH, A; ROBIC, C; ELST, L. V; MULLER, R. N. "Magnetic Iron Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications." Chem. Rev. 2008, 108, 2064-2110.

LIU, Y; CHEN, M; HAO, Y. "Study on the adsorption of Cu (II) by EDTA functionalized Fe_3O_4 magnetic nano-particles." Chemical Engineering Journal 218 (2013)46-54.

MARTINEZ, G. A .L. "Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química." Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química. São Carlos, 2013.

OLIVEIRA, H. A. L. "Síntese, Caracterização e Aplicação de Nano adsorventes Magnéticos Visando à Remoção de Cr(IV) de Águas Residuais." Dissertação apresentada à Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais. Brasília, 2016.

HAMMOUDA, S. B; ADHOUM, N; MONSER, L. "Synthesis of magnetic alginate beads based on Fe_3O_4 nanoparticles for the removal of 3-methylindole from aqueous solution using Fenton process." Journal of Hazardous Materials 294 (2015) 128-136.