

# NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS A BASE DE MAGNETITA PROCESSADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO<sup>1</sup>

*Camila Mateus de Sousa<sup>2</sup>*

*Vitor José Pinto Gouveia<sup>3</sup>*

*Luiz Carlos Barbosa de Miranda Pinto<sup>4</sup>*

*Fernando Gabriel da Silva Araújo<sup>5</sup>*

*José Domingos Ardisson<sup>6</sup>*

*Antonio Alves Mendes Filho<sup>7</sup>*

## **Resumo**

Material nanoestruturado constituído por partículas magnéticas possui potencial de oferecer vantagens no desenvolvimento na biotecnologia tais como; tratamento do câncer por magneto-hipertermia, liberação controlada de fármacos e agentes de contraste para ressonância magnética, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de magnetita pelo processo hidrotérmico com variação de temperatura e tempo fixo. A caracterização por DRX mostrou pós de magnetita monofásicos com tamanho médio de cristaltos de 29nm. E a espectroscopia Mössbauer demonstrou dois sextetos com campo hiperfino de 46T e 49T característicos da magnetita.

**Palavras-chave:** Magnetita; Processo hidrotérmico; Nanotecnologia.

## **MAGNETITE-BASED MAGNETIC NANOPARTICLES PROCESSED BY HYDROTHERMAL METHOD**

### **Abstract**

Magnetic nanoparticles offer many possibilities in biotechnology: cancer treatment with magnetic hypothermia, drug controlled liberation and contrast material for magnetic resonance. This work presents the synthesis of magnetite nanoparticles by hydrothermal process varying the synthesis temperature and fixed time of synthesis. Characterization by XRD showed monophasic magnetite powder with mean particle size of 29nm. The Mössbauer spectroscopy showed two sextets with hyperfine field of 46T and 49T characteristics of magnetite.

**Key words:** Magnetite; Hydrothermal process; Nanotechnology.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Centro Universitário de Belo Horizonte – UNI-BH, Bolsista de Iniciação Científica da FAPEMIG/CETEC, Graduando.*

<sup>3</sup> *Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Mestre/Doutorando.*

<sup>4</sup> *Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Mestre/Doutorando REDEMAT.*

<sup>5</sup> *Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP/REDEMAT, Doutor.*

<sup>6</sup> *Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN, Doutor.*

<sup>7</sup> *Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Doutor.*

# 1 INTRODUÇÃO

O uso de cerâmicas magnéticas em aplicações biomédicas, físicas e químicas tem crescido muito na atualidade.<sup>(1)</sup> As partículas de óxido de ferro magnético, tipicamente magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ou maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), são extremamente interessantes para várias aplicações biomédicas, entre estas são terapêuticas aplicações, tais como: tratamento contra câncer através da magnetohipertemia, liberação controlada de fármacos e contraste para ressonância magnética.

De uma maneira geral, as bases fundamentais para os avanços tecnológicos dos materiais em geral e dos nanomateriais convergem em duas grandes áreas: domínio do processamento e domínio das técnicas de caracterização das propriedades.

Os métodos para preparação de pós são classificados como convencional ou calcinação, sol-gel, oxalato, coprecipitação e o método hidrotérmico.

O processo hidrotérmico envolve a obtenção de soluções aquosas, contendo os precursores de interesse, e o tratamento destas, sob temperaturas e pressões moderadas, em autoclaves, de forma a dissolver e a recristalizar, produzindo assim pós cerâmicos com partículas cristalinas, nanométricas e com alta pureza química.<sup>(2)</sup> Pela pequena geração de efluentes, o método é considerado tecnologia limpa.

A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é um composto de ferro e oxigênio com propriedades ferrimagnética e em escala nanométrica tem importância devido às várias aplicações tais como em pigmentos, materiais de gravação, fotocatalise, tecnologia de ferrofluidos, medicas, biológicas, liberação de drogas, separação de materiais biológicos, entre outras.<sup>(3,4)</sup>

A magnetita é um óxido de ferro comum e cristaliza-se em uma estrutura tipo espinélio inverso ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), onde os íons  $\text{O}^{2-}$  formam um arranjo cúbico denso de face centrada (CFC) e cátions ferro ocupando sítios tetraédricos intersticiais e sítios octaédricos. A célula unitária é composta por 56 átomos: 32 ânions  $\text{O}^{2-}$ , 16 cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e 8 cátions  $\text{Fe}^{2+}$ . Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são localizados em 8 sítios tetraédricos, ao passo que íons  $\text{Fe}^{2+}$  e íons  $\text{Fe}^{3+}$  são distribuídos em 16 sítios octaédricos por célula unitária.<sup>(5,6)</sup>

A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é muito similar à magnetita nas propriedades físicas e na estrutura cristalina. Ambas exibem o ferrimagnetismo, mas a maghemita tem a saturação de magnetização menor. A diferença em suas respostas magnéticas é devido às interações nas sub-redes.<sup>(5)</sup>

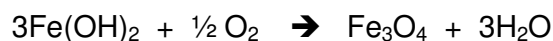
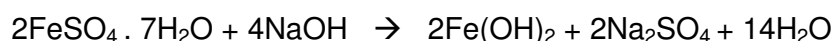
Visando aplicações clínicas, este trabalho tem como objetivo principal a preparação e caracterização de partículas magnéticas de óxido de ferro, com propósito de futuramente produzir fluídos magnéticos para diagnósticos e aplicações terapêuticas, tais como magnetohipertemia, liberação controlada de fármacos e imagem por ressonância magnética.

## 2 MATERIAIS E METODOS

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo processo hidrotermal. O processo hidrotermal é subdividido por Hirasos<sup>(7)</sup> em três categorias. A primeira chamada de reação síntese hidrotermal, que se da na obtenção de um composto através da reação de precursores, na presença de uma solução hidrotérmica. O controle da estrutura cristalina é feito por esse processo, através do controle da temperatura, do tempo e da pressão do processamento. A segunda subdivisão é denominada de crescimento hidrotermal de cristais, que é o crescimento do cristal

de um composto, o qual é dificilmente solúvel em uma solução abaixo da temperatura de ebulição, porem, quando colocado em solução hidrotermal, tem sua solubilidade aumentada. E a terceira subdivisão é o tratamento hidrotermal, que é a purificação e o melhoramento das características de materiais preparados por outros métodos, na presença de uma solução hidrotermal.

Para obtenção das nanopartículas de magnetita foram dissolvidos os precursores sulfato de ferro heptahidratado,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) e hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  (QM), p.a, em água deionizada, em um recipiente de Teflon<sup>®</sup>, sob agitação manual em temperatura ambiente. Ao término da homogeneização, a solução foi colocada em uma autoclave de aço inoxidável Berghof com capacidade útil de  $54 \text{ cm}^3$  e aquecida hidrotermicamente nas temperaturas de  $170^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ , por 6 horas sob pressão de vapor. Nestas condições espera-se como produto final a magnetita, conforme, a seguir, as reações básicas.



Após o aquecimento, as soluções resultantes foram filtradas e os pós foram secos na temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . As amostras foram denominadas conforme descrição na Tabela 1.

**Tabela 1.** Denominação e descrição dos de óxidos de ferro processados, pelo processo hidrotérmico.

Denominação	Descrição
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 170°C	Magnetita sintetizada a $170^\circ\text{C}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 170°C	Magnetita sintetizada a $170^\circ\text{C}$

Ao término de todo o procedimento, os pós de óxido de ferro foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X e por espectroscopia Mössbauer. A partir da técnica de caracterização de raios-X, foi estimado o tamanho médio dos cristalinos, por meio da Lei de Scherrer, que é representada pela equação 1.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

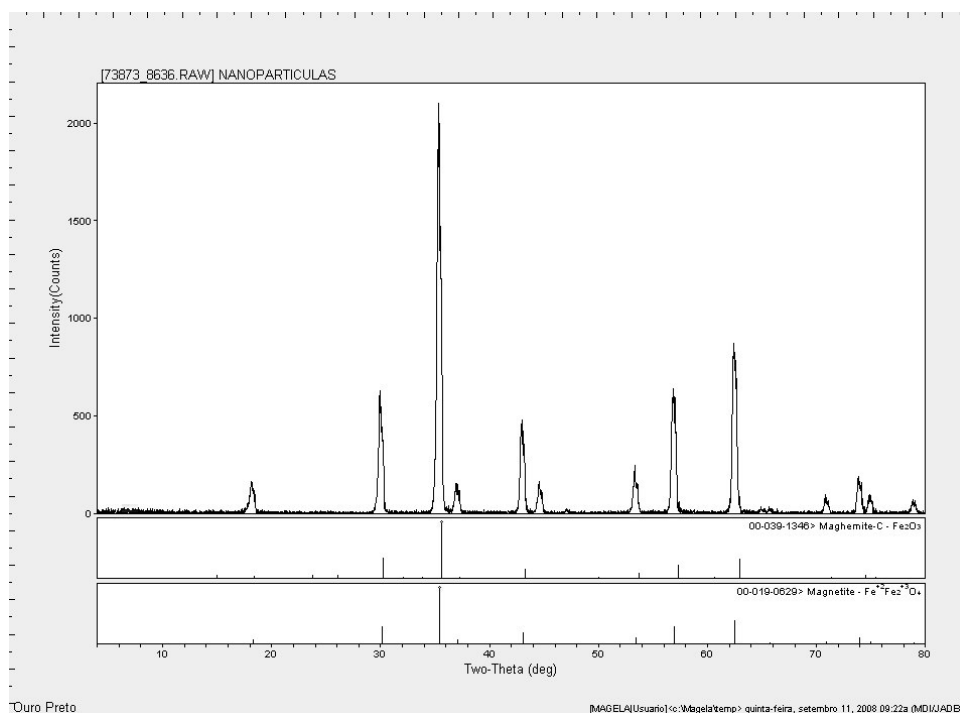
Sendo que  $D$  diâmetro da partícula,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente ( $1,54\text{Å}$ ),  $\beta$  a largura a meia altura em radiano,  $k$  constante (0,89 para partículas esféricas) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

### 3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das Partículas Magnéticas de Óxido de Ferro por Difração de Raios-X

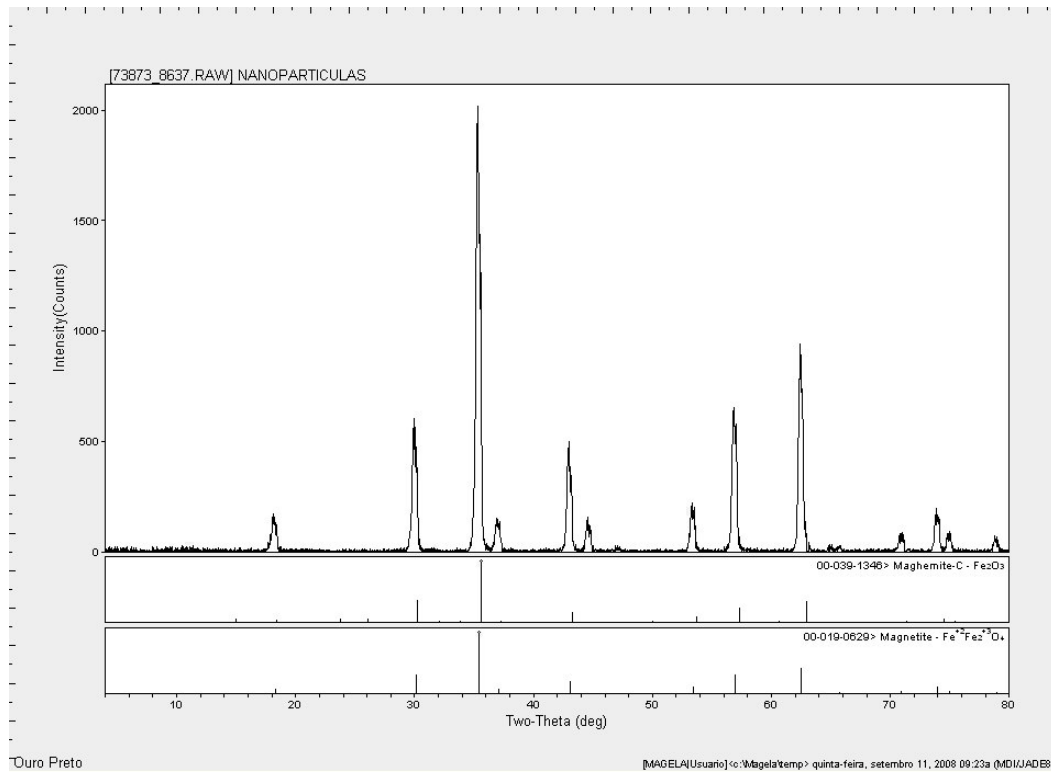
Na Figura 1 é mostrado o difratograma de pós de partículas magnética de óxido de ferro, sintetizados por síntese hidrotérmica na temperatura de  $170^\circ\text{C}$  por 6 horas. Eles possuem cristalinidade, monofásicos e os mesmos podem apresentar fases de magnetita (JCPDS 19-0629) ou fase de maghemita (JCPDS 39-1346), visto que a

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  são muito similares em relação à sua estrutura cristalina, cúbica do tipo espinélio e nas propriedades físicas.



**Figura 1.** Difratoograma de partículas magnéticas de óxido de ferro, com temperatura de síntese de 170°C por 6hs.

Na Figura 2 é mostrado o difratograma de pós de partículas magnética de óxido de ferro, sintetizados por síntese hidrotérmica na temperatura de 190°C por 6 horas. Eles possuem cristalinidade, e os mesmos podem apresentar fases de magnetita (JCPDS 19-0629) ou fase de maghemita (JCPDS 39-1346), visto que a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  são muito similares em relação à sua estrutura cristalina, cúbica do tipo espinélio e nas propriedades físicas.



**Figura 2.** Difratoograma de partículas magnéticas de óxido de ferro, com temperatura de síntese de 190 °C por 6hs.

Utilizando a Lei de Scherrer, foi estimado o diâmetro médio dos cristaltos dos pós de magnética e ou maghemita, conforme mostra a tabela 2 e as DRX a seguir.

Tabela 2. Diâmetro médio dos cristaltos das amostras à 170 °C e 190 °C por 6hs.

Amostra	Diâmetro da possível fase (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Diâmetro da possível fase (γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 170	29 nm	29 nm
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 190	28 nm	28 nm

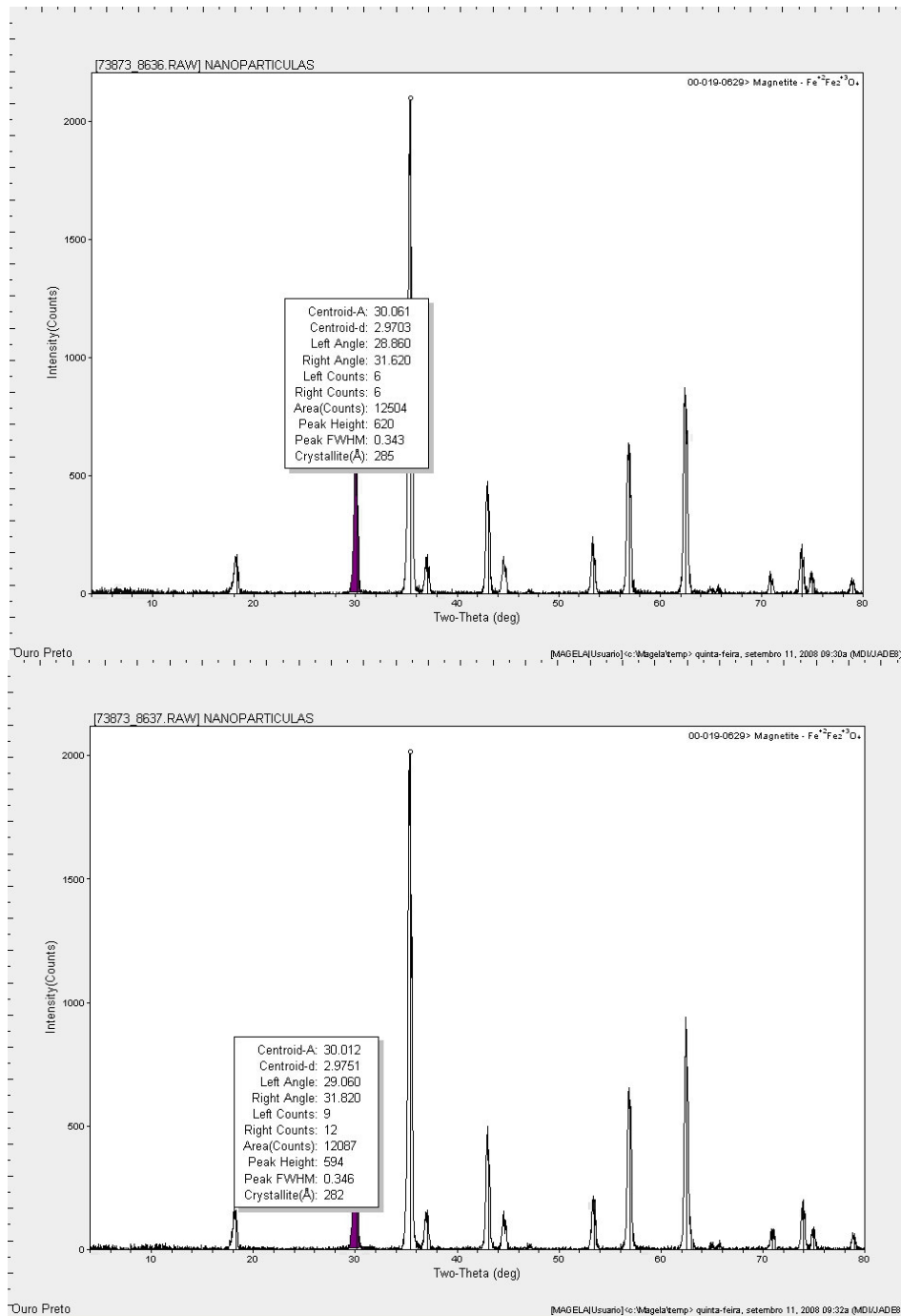
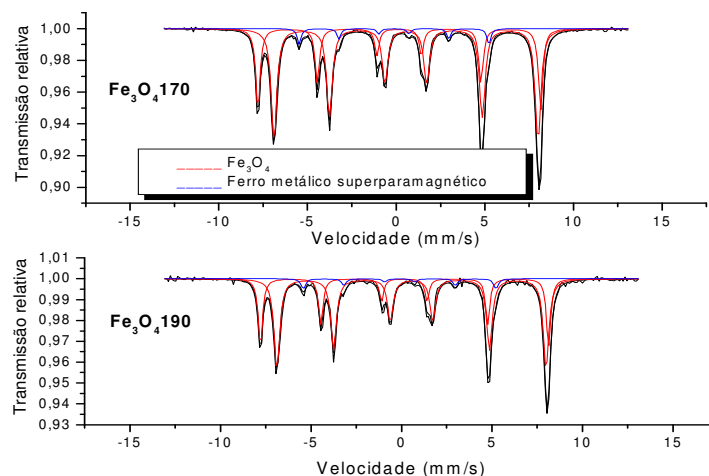


Figura 3. Difratoformas de raios-X de partículas magnéticas de óxido de ferro sintetizadas nas temperaturas de síntese de 170°C e 190°C por 6hs, respectivamente.

Os resultados acima mostram que o método adotado neste trabalho obtém pós de magnetita e ou maghemita com tamanho médio dos cristallitos nanométricos.

### 3.2 Caracterização das Partículas Magnéticas de Óxido de Ferro por Espectroscopia Mössbauer

Os dados de difração de raios-X, no caso da magnetita e da maghemita não são conclusivos, por apresentarem padrões de difração similares. Para afirmar quais as fases presentes nas amostras, utilizou-se a espectroscopia Mössbauer. Neste caso, a espectroscopia Mössbauer permitiu confirmar as fases observadas pela difração de raios-X e um completo entendimento do comportamento magnético das amostras (supermagnetismo, ferro ou ferrimagnetismo, antiferromagnetismo).<sup>(8)</sup>



**Figura 2.** Espectros Mössbauer de transmissão obtidos a temperatura ambiente das amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 170 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 190 obtidas via processo hidrotérmico nas condições de temperatura de 170 °C e 190 °C e tempo de 6hs.

Na Tabela 3 a seguir, mostra os parâmetros hiperfinos obtidos à temperatura ambiente, nota-se que a presença de ferro metálico (Fe) vem sugerir que a quantidade de hidróxido de sódio na síntese dos pós foi elevada, reduzindo uma pequena quantidade de ferro do sulfato de ferro II.

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 3) obtidos para as duas amostras são similares, com pequenas dos sub-espectros (sítios octaédricos e tetraédricos) indicando tratar-se do mesmo material. Os valores dos parâmetros hiperfinos de ambas as amostras estão de acordo com a literatura para a magnetita.<sup>(9)</sup>

**Tabela 3.** Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 170 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 190.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 170	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0.05$ )	QS (mm/s) ( $\pm 0.05$ )	$H_{hf}$ (T) ( $\pm 0.1$ )	Area(%) ( $\pm 1$ )	fase	Site
1	0.65	0.01	46.1	63	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Octaédrico
2	0.27	0.01	49.4	32	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Tetraédrico
3	0.0	0.00	33.00	5	Fe	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 190	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0.05$ )	QS (mm/s) ( $\pm 0.05$ )	$H_{hf}$ (T) ( $\pm 0.1$ )	Area(%) ( $\pm 1$ )	fase	Site
1	0.65	0.01	46.0	63	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Octaédrico
2	0.27	0.01	49.2	32	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Tetraédrico
3	0.0	0.00	33.00	5	Fe	

## 4 CONCLUSÃO

O processamento hidrotérmico, neste trabalho, foi eficiente na obtenção de pós de magnetita monofásicos com tamanho médio de cristalitos de 28,5nm, com campo hiperfino de 33T. Os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer foram característicos da magnetita. Os autores deste trabalho estão avaliando a interferência da quantidade de hidróxido de sódio na obtenção de pós de magnetita.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa/FAPEMIG pelo apoio financeiro, ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CDTN-CENEN, a REDEMAT, a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC pelo apoio técnico e o professor Geraldo Magela da Costa pelas sugestões da ICEX/UFOP.

## REFERÊNCIAS

- 1 DAWSON, W.J. Am. Cer. Soc. Bull. 67 (10), 1673-78,1988.
- 2 HOU, Y., KONDOH, H., OHTA, T., GAO, S. Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles, Applied Surface Science, 241, p. 218-222, 2005.
- 3 LIAN, S., et al. Synthesis of Magnetite Nanorods and Porous Hematite Nanorods. Solid State Communications, v. 129, n.7, p. 485–490, 2004.
- 4 MATSUOKA, F., et al. Hyperthermia Using Magnetite Cationic Liposomes for Hamster Osteosarcoma. BioMagnetic Research and Technology, v.2, n.3, p. 1-6, 2004.
- 5 HARRIS, L.A. Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene – Dimethacrylate Networks.2002. Dissertation (Doctor of Philosophy I Chemistry), Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- 6 HUANG, Z., TANG, F., ZHANG, L. Morphology Control and Texture of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticle-Coated Polystyrene Microspheres by Ethylene Glycol in Forced Hydrolysis Reaction. Thin Solid Films, v.471, n. 1-2, 3, p.105-112, 2005.
- 7 HIRANOS, S. Am.Cer.Soc.Bull., 66(9), 1342-4, 1987.
- 8 BALASUBRAMANIAM, C., KHOLLAMB, Y. B., BANERJEE, I., BAKAREB. P. P., DATEA, S. K., DASC, A. K., BHORASKARA, S. V. DC thermal arc-plasma preparation of nanometric and stoichiometric spherical magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) powders. Materials Letters, v. 58, p. 3958-3962, 2004
- 9 FABRIS, J.D.; COEY, J.M.S. Espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. 2002