



# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ COM ÁCIDO OLÉICO, A TEMPERATURA AMBIENTE<sup>1</sup>

Marcio Nele de Souza<sup>2</sup>  
Paulo Emilio Feuser<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho estudamos um método mais adequado para a preparação de Nanopartículas Magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estabilizadas com ácido Oléico, com uma proporção molar de 1:1 de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , a temperatura ambiente. O método de preparação foi por co-precipitação em meio aquoso com adição de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , água destilada e solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30%). O tamanho final das nanopartículas foi de 10nm com um pH inicial entre 0-1 e um pH final neutro, sem adição de um Ácido e/ou Hidróxido para regular o pH do material. Para caracterização das Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com ácido Oléico, utilizamos as técnicas de Difração de Raio-X (DRX), análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM). É importante padronizar os métodos de preparação de Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  estabilizados com Ácido Oléico, para que obtemos um material desejado para uma determinada aplicação, sendo ela na área tecnológica ou biomédica.

**Palavras-chave:** Ácido oléico; Magnetita; Nanomateriais; Nanopartículas magnéticas.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) COATED WITH OLEIC ACID AT ROOM TEMPERATURE

### Abstract

This work studied a method for preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles stabilized with acid oleic precipitating  $\text{Fe}^{+2}$  and  $\text{Fe}^{+3}$  (1:1) salts at room temperature. The method involved the coprecipitation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in aqueous solution from  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  solutions using as  $\text{NH}_4\text{OH}$  (30%) precipitation agent. The final size of nanoparticles was 10nm with an initial pH of 0-1 and a final neutral pH, without addition of an acid and/ or hydroxide to adjust the pH of the material. The oleic acid coated nanoparticles were characterized by Ray-X of Diffraction (DRX), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy in field emission and dynamic light scattering (FEG-SEM). It is important to standardize the methods of preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles stabilized with oleic acid, to obtain a desired material for a given application it is in technology or Biomedical.

**Key words:** Oleic acid; Magnetite; Nanomaterials; Magnetic nanoparticles.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Dr. DEQ - UFRJ

<sup>3</sup> PQ. UFRJ

## 1 INTRODUÇÃO

Na última década, a síntese de nanopartículas magnéticas tem sido intensamente desenvolvida, não só para seu interesse científico fundamental, mas também para muitas aplicações tecnológica<sup>(1)</sup> e Biomédicas.<sup>(2)</sup> Para tais aplicações, o principal desafio das metodologias desenvolvidas para a preparação de Nanopartículas magnéticas, é a obtenção de sistemas dispersos com controle do tamanho, da forma e das propriedades físico-químicas superficiais.<sup>(3)</sup> Óxidos de ferro existem em muitas formas na natureza como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), sendo esta provavelmente a mais comum.<sup>(4)</sup>

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta uma estrutura octaédrica e tetraédrica com os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  ligados as duas estruturas. Desta forma a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresenta uma forma cristalina de maior qualidade, quando comparado a outros óxidos de ferro, como por exemplo, a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que apresenta os íons de  $\text{Fe}^{+3}$  apenas na estrutura octaédrica.<sup>(5)</sup>

Estudar uma nova rota para a síntese de Nanopartículas Magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revestidas com Ácido Oléico utilizando o método de co-precipitação em meio aquoso com controle o pH, controle da temperatura e da velocidade de agitação as Nanopartículas Magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revestidas ou não com ácido oléico são muito úteis hoje em dia para diversas aplicações.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a preparação das Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  utilizamos Água destilada, Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Cloreto Férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Hidróxido de Amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e Ácido Oléico, todos provenientes da Vetec química. As Nanopartículas magnéticas foram preparadas pelo método de co-precipitação em meio aquoso (Tabela 1). Na primeira etapa adicionou-se  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na proporção molar 1:1, e logo em seguida adiciona-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  sob uma agitação vigorosa. Na segunda etapa adicionamos Ácido Oléico para estabilizar as Nanopartículas Magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Depois de estabilizadas lavamos o material para retirar o excesso de Acido Oléico e logo em seguida a amostra é centrifugada.

**Tabela 1.** Preparação das Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Amostra	H <sub>2</sub> O	FeSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OH	pH Inicial	pH Final	Agitação	Ácido Oléico	Centrifugação/ tempo
A1	300g	24g	24g	32g	0-1	7	600rpm	x	10.000rpm/15min
AO1	150g	12g	12g	20g	0-1	8	800rpm	30ml	10.000rpm/40min

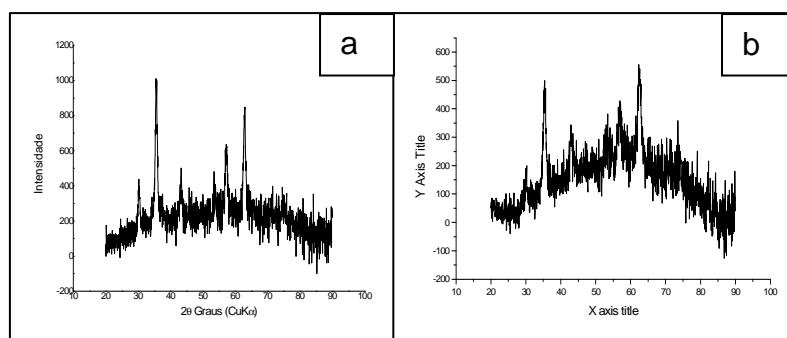
Para a caracterização do material utilizamos a técnica de difração de raios-X utilizando um equipamento *Rigaku* modelo Miniflex TG, empregando radiação  $\text{CuK}\alpha$  gerada a 30kV e 15mA, a uma faixa de  $2\theta$  de 5 a 80° e com passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo. As análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) foram realizadas num microscópio da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1.2 nm. A tensão utilizada foi de 20kV (VER BARRA DE ESCALA) e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de elétrons secundários, em alto vácuo.

## 3 RESULTADOS

Os picos de DRX mostrado na Figura 1 indicam a formação de uma estrutura cristalina do tipo epinélio inverso, característica da magnetita. As características dos picos de  $Fe_3O_4$  são (220), (311), (400), (422), (511) e (440). O diâmetro médio estimado das partículas foi de 13 nm, calculado a partir da largura a meia altura do pico de difração (311), através da equação de Scherrer:

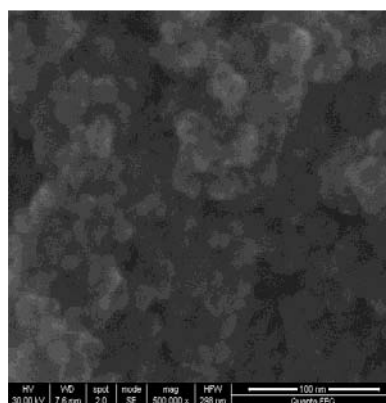
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

A identificação exata da estrutura das nanopartículas é possível a partir de espectroscopia Mossbauer, no entanto, em misturas de  $Fe_3O_4$  e  $Fe_2O_3$ , o espectroscopia Mossbauer ainda é apenas semi-quantitativa. Quando se trata de aplicações tecnológicas de nanopartículas de óxidos de ferro tanto a  $Fe_3O_4$  quanto a  $Fe_2O_3$  são adequadas. Entretanto, quando comparadas em relação à saturação de magnetização, a  $Fe_3O_4$  é ligeiramente superior a outros óxidos de Ferro.

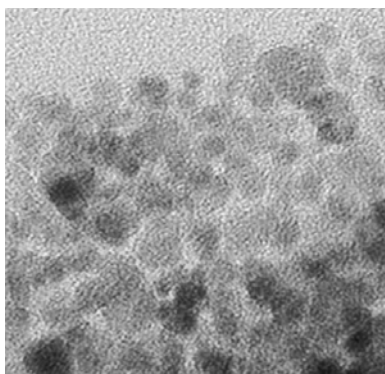


**Figura 1.** a) DRX da Nanopartículas Magnéticas de  $Fe_3O_4$  sem Ácido Oléico (A1) b) recobertas com Ácido Oléico (AO1).

A Figura 2 nos mostra a forma esférica e aglomerada da  $Fe_3O_4$ , nos dando também um tamanho estimado de partícula na faixa de 10nm. No entanto na Figura 3 podemos ver as Nanopartículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  revestidas com Ácido Oléico sem a presença de aglomerações.



**Figura 2.** FEG-SEM das Nanopartículas Magnéticas de  $Fe_3O_4$  sintetizadas por Coprecipitação em meio aquoso na proporção molar 1:1 sem a adição de ácido Oléico (A1)



**Figura 3.** Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revestidas com ácido Oléico (AO1).

## 2 DISCUSSÃO

Quando adicionamos o FeSO<sub>4</sub> e o FeCl<sub>3</sub> o pH inicial da reação é de aproximadamente 1, sendo que o pH inicial esta diretamente ligado ao tamanho final das nanopartículas magnéticas, quanto maior o pH inicial, maior o tamanho das Nanopartículas.<sup>(6)</sup> Quando adicionamos NH<sub>4</sub>OH ocorre a neutralização do pH. Quando regulamos o pH podemos obter uma material altamente cristalino e com o mínimo de impurezas e permitindo ainda que estas Nanopartículas magnéticas podem ser facilmente preparadas, com um custo inferior a outras métodos de preparação, podendo assim ter aplicações variadas, seja ela na área biomédica ou tecnológica.

Na Figura 2 podemos ver as Nanopartículas Magnéticas toda aglomerada e com um tamanho médio de 10 nm. Na Figura 3 as Nanopartículas Magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revestidas com Ácido Oléico sendo este muito utilizado para estabilizar as nanopartículas magnéticas sintetizadas pelo tradicional método de coprecipitação em meio aquoso, prevenindo assim possíveis aglomerações.<sup>(7,8)</sup>

## 3 CONCLUSÃO

Neste estudo podemos observar que quando sintetizamos Nanopartículas Magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método de coprecipitação em meio aquoso a uma temperatura Ambiente, regulando o pH e a velocidade de agitação, podemos obter um material com o mínimo de impurezas e com tamanho de partículas bem definidas. A adição do ácido Oléico é essencial para manter a qualidade do material, ou seja, com o mínimo de impurezas e com um alto grau de magnetização sendo esta de grande valia.

### Agradecimentos

Ao CNPq; LMSCP e NUCAT (COPPE-UFRJ).

### REFERÊNCIAS

- 1 LAURENT, S. de et al. Chemical Review: Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. n. 108. p.2064-2010.
- 2 LANDFEST, K; RAMIRES, L.P. Journal of Physics: Encapsulated magnetite particles for biomedical application. n. 15, 2003.

- 3 BERRY, C.C.; CURTIS, A.S.G. Journal of Physics: Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. vol. 36, no. 13, 2003.
- 4 TEJA, A.S; KOH, P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles: School of Chemical & Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta. v.55, p. 45 - 55, 2009.
- 6 ZHANG, Y.; KOHLER, N.; ZHANG, M. Biomaterials: Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. v. 23, p. 1553-1561, 2002.
- 7 GNANAPRAKASH, G. et al. Metallurgy and Materials Group, Indira Gandhi Centre for Atomic Research: Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles, p. 168-175, 2006.
- 8 DURÁN, N; MATTOSO, L.H.C; MORAIS, P.C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações. São Paulo, Artiber, 2006; p.175-183.
- 9 ZANGH, L; HE, H.; GU, H. C. Science Direct: Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. V. 253, p.2611 – 2617, 2006