

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGHEMITA PELO PROCESSO HIDROTÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO¹

Camila Mateus de Sousa²

Vitor José Pinto Gouveia³

Luiz Carlos Barbosa de Miranda Pinto⁴

Fernando Gabriel da Silva Araújo⁵

José Domingos Ardisson⁶

Antonio Alves Mendes Filho⁷

Resumo

Pós nanocrystalinos de maghemita têm potencial para serem utilizados tratamento do câncer por magneto-hipertermia, liberação controlada de fármacos e agentes de contraste para ressonância magnética. O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de maghemita pelo processo hidrotérmico com variação de tempo e temperatura empregando diferentes rotas de processamento. O tamanho médio dos cristalitos da fase maghemita/magnetita determinados por DRX ficou entre 18 e 20 nm, com 32% de maghemita, observado por espectroscopia Mössbauer.

Palavras-Chave: Maghemita; Espectroscopia Mössbauer; Síntese hidrotérmica.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF MAGHEMITE NANOPARTICLES AND CHARACTERIZATION

Abstract

Nanocrystalline maghemite powders have potential use cancer treatment by hyperthermia magnet, controlled release of drugs and contrast agents for magnetic resonance imaging. The aim was to synthesize maghemite nanoparticles for the hydrothermal process with variation of time and temperature using different broken of processing. The average size of crystallites of phase maghemite/magnetite determined by XRD was between 18 and 20 nm, with 32% of maghemite, observed by Mössbauer spectroscopy.

Key words: Maghemite; Mössbauer spectroscopy; Hydrothermal synthesis.

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

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

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

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

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

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

⁷ *Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Doutor.*

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, nanomateriais, como os óxidos de ferro superparamagnéticos, têm recebido atenção crescente em diferentes áreas como a física, a química, a ciência dos materiais, a engenharia, a biologia e a medicina. Interesse este, motivado por suas propriedades de superfície e magnéticas não usuais^(1,2) e potenciais aplicações.⁽³⁾ O comportamento superparamagnético desses monodomínios magnéticos é similar ao dos materiais paramagnéticos, no sentido que eles perdem sua magnetização quando o campo magnético é removido, mas diferem no valor do momento magnético que é muito maior.

Esse grande interesse tem resultado no desenvolvimento de novas rotas de síntese, assistidas por uma variedade de técnicas de caracterização, e sofisticados processos de coberturas de superfície, obtendo-se nanomateriais magnéticos com propriedades melhores e adequados para as novas aplicações tecnológicas. Os métodos para a síntese de pós nanométricos são classificados como convencionais ou calcinação, sol-gel, oxalato, coprecipitação, e o método hidrotérmico.

O processo hidrotérmico é subdividido por Hiras⁽⁴⁾ em três categorias. A primeira chamada de reação síntese hidrotérmica, que se dá 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 hidrotérmico de cristais, que é o crescimento do cristal de um composto, o qual é dificilmente solúvel em uma solução abaixo da temperatura de ebulição, porém, quando colocado em solução hidrotérmica, tem sua solubilidade aumentada. E a terceira subdivisão é o tratamento hidrotérmico, que é a purificação e o melhoramento das características de materiais preparados por outros métodos, na presença de uma solução hidrotérmica.

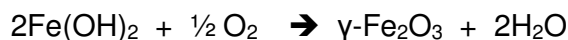
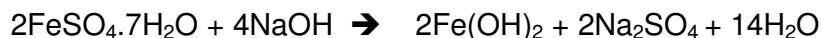
A maioria das aplicações utiliza as nanopartículas magnéticas dispersas em uma fase líquida, formando dispersões coloidais estáveis. Os fluídos magnéticos, que têm sido mais utilizados, são baseados nas partículas dos óxidos de ferro puros como a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), originando suspensões coloidais estáveis e não tóxicas.⁽⁵⁾

Nanopartículas magnéticas a base de magnetita vem sendo aplicadas na área biomédica, como tratamento de câncer por magnetohipertermia, liberação controlada de fármacos e agentes de contraste para ressonância magnética. O presente trabalho tem como objetivo principal, a síntese pelo processo hidrotérmico de pós nanométricos de cerâmicas magnéticas a base de maghemita.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese de obtenção das nanopartículas de maghemita foram dissolvidos os precursores sulfato de ferro heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e hidróxido de sódio NaOH (QM), p.a, em água deionizada, em um recipiente de Teflon[®], 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 54cm^3 e aquecida hidrotérmicamente nas temperaturas de 155°C , por 20hs e 15hs, e 150°C e 160°C por 6hs sob pressão de vapor. As amostras sintetizadas a 150°C e a 160°C passaram pela injeção de O_2 após a síntese, enquanto as outras, a introdução do O_2 foi durante a síntese. Nestas

condições espera-se como produto final a maghemita, conforme, a seguir, as reações básicas.



Após o aquecimento, as soluções resultantes foram filtradas e os pós foram secos na temperatura de 60°C. As amostras foram denominadas conforme descrição na Tabela 1.

Tabela 1. Denominação e descrição dos pós de óxido de ferro processados.

Denominação	Descrição
T155a	Amostra sintetizada a 155°C por 20 h.
T155b	Amostra sintetizada a 155°C por 15 h.
T150	Amostra sintetizada a 160°C por 6 h.
T160	Amostra sintetizada a 160°C por 6 h.

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 caracterização de raios-X, estimou o tamanho médio dos cristalitos, para isto emprego a Lei de Scherrer, que é representada pela equação 1, a seguir.

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

Sendo que D diâmetro da partícula, λ o comprimento de onda da radiação incidente (1,54Å), β a largura a meia altura em radiano, k constante (0,89 para partículas esféricas) e θ é o ângulo de Bragg.

Neste trabalho os espectros foram obtidos através de um espectrômetro Mössbauer convencional (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh mantido a temperatura ambiente) em geometria de transmissão. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo, a temperatura ambiente e em alguns caso a 77 K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como "NORMOS".

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

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

As Figuras 1 e 2 mostram as difrações de raios-X das amostras T160, T155a e T155b.

Na Figura 1, o difratograma de raios-X dos pós de óxido de ferro, sintetizados a 150°C e 160°C com a introdução de oxigênio após a síntese hidrotérmica, mostra mistura de fases da goethita (αFeOOH) e da magnetita/maghemita.

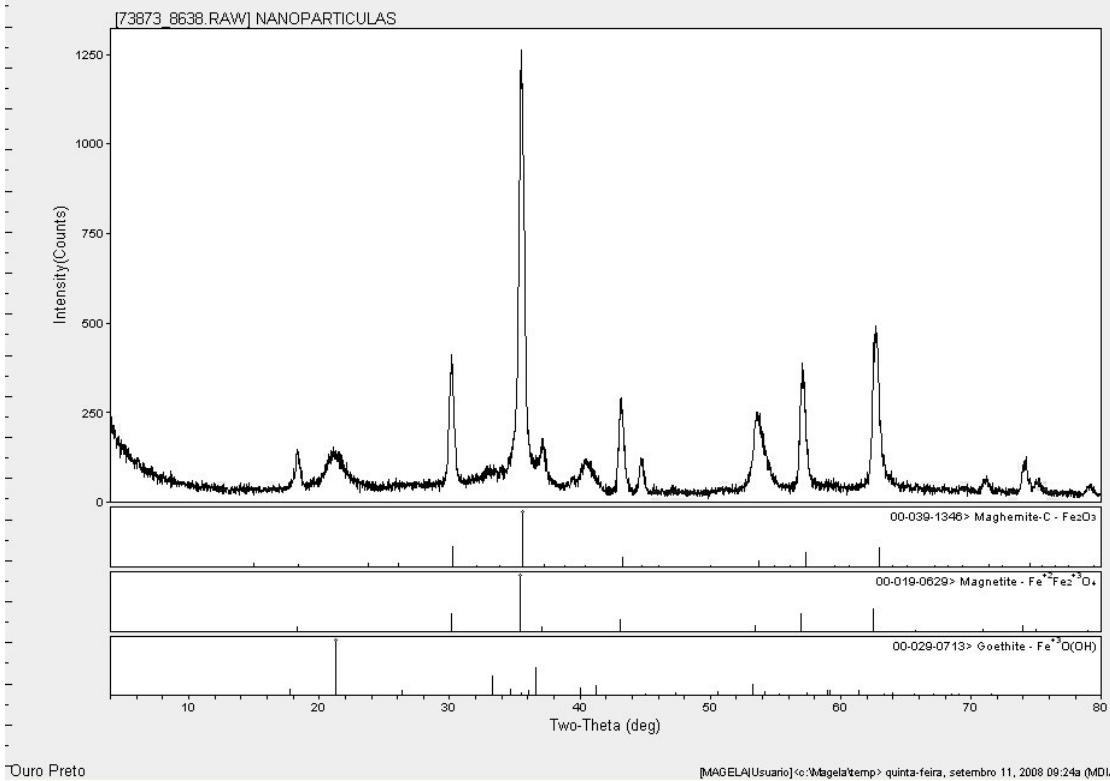
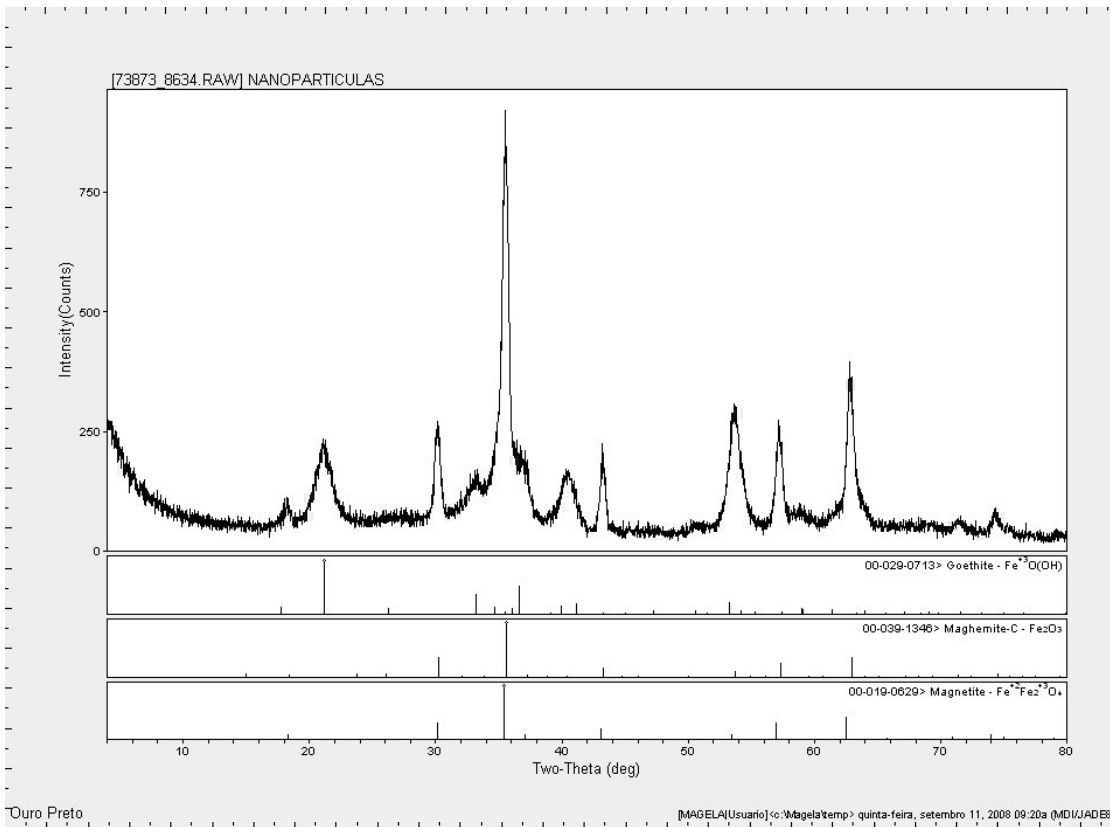
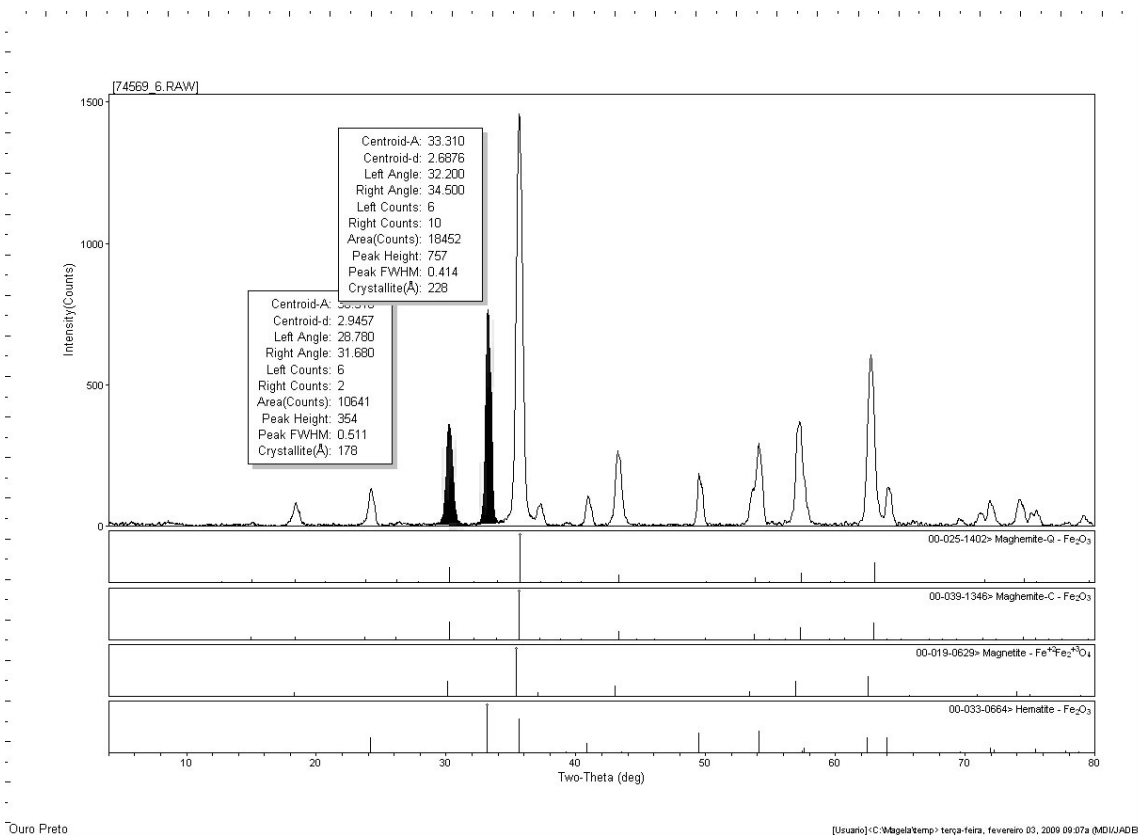


Figura 1. Difratoograma de raios-X das partículas magnéticas de óxido de ferro, com temperatura de síntese de 150°C e 160°C por 6 h.

Os tamanhos médios dos cristalitos obtidos pela DRX, equação de Scherrer, das fases goethita e magnetita foram 6nm e 12nm para a amostra T150 e para amostra T160, 10 nm e 27 nm respectivamente.

Os difratogramas de raios-X (Figura 2), das amostras sintetizadas a 155°C por 20 h e por 15 h, mostram picos característicos das fases de maghemita (JCPDS 39-1346) e (JCPDS 25-1402) e ou da magnetita (JCPDS 19-0629). Mas, devido à similaridade do parâmetro de rede e das distâncias interplanares d da magnetita e da maghemita, utilizou a espectroscopia Mössbauer para confirmar a presença da fase maghemita nas amostras. Também a DRX destas amostras mostrou a fase intermediária da hematita (JCPDS 33-0664), que se pode inferir que foi devida à alta quantidade de O_2 empregada durante a síntese ou ainda pode-se citar também as condições hidrotérmicas dos experimentos, principalmente de pressão de vapor.



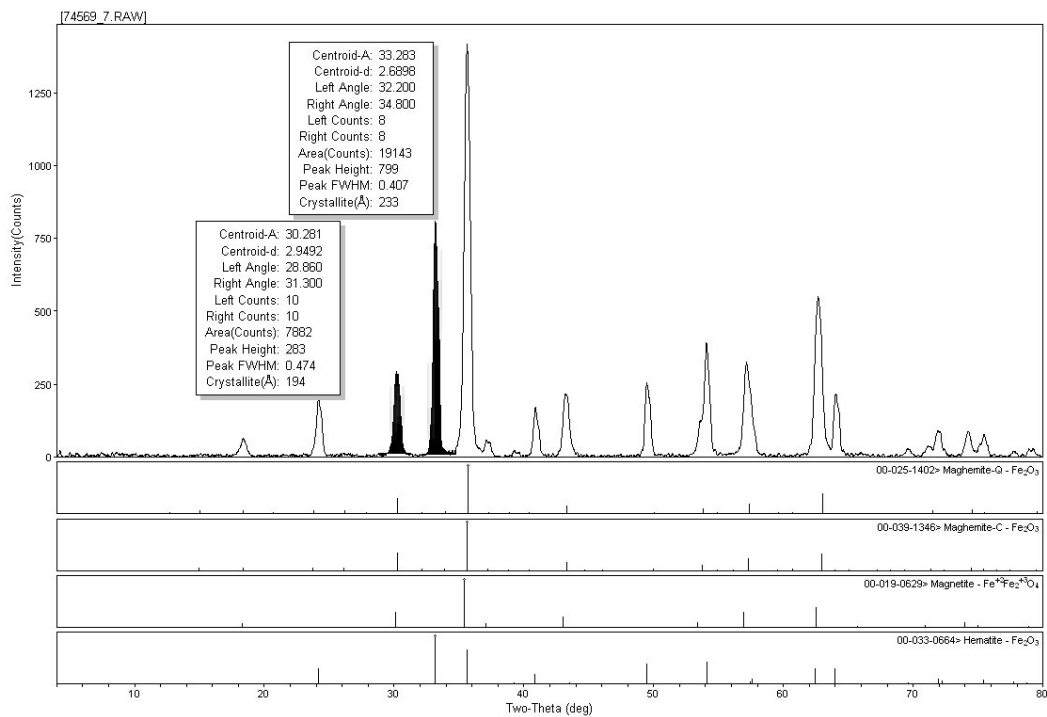
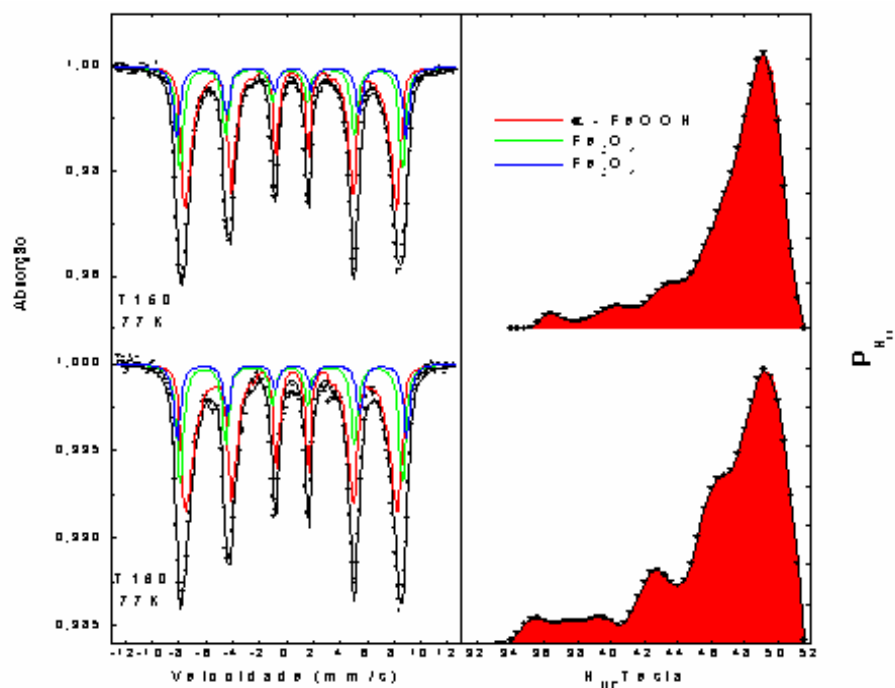


Figura 2. Difratogramas de raios-X das partículas magnéticas de óxido de ferro, com temperatura de síntese de 155°C por 20 h e 15 h.

Os valores dos tamanhos médios dos nanocristalitos, obtidos por difração de raios-X, Lei de Scherrer, foram de 18 nm para maghemita/magnetita e 23 nm hematita para amostra T155 por 20 h, T155 por 15 h 20 nm maghemita/magnetita e para hematita foi de 23 nm, conforme mostra a Figura 2.

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

Os espectros Mössbauer da Figura 3 foram, obtidos a 77K ajustados com um conjunto de 2 sextetos (linhas azul e verde), associados à magnetita, e um bloco de distribuição de campo hiperfino (linha vermelha) associado à goethita. A análise dos resultados (Figura 3) mostrou que o material é formado por 56% de goethita e 44% de magnetita. Estes resultados confirmaram que os pós das amostras não possuem fase de maghemita.

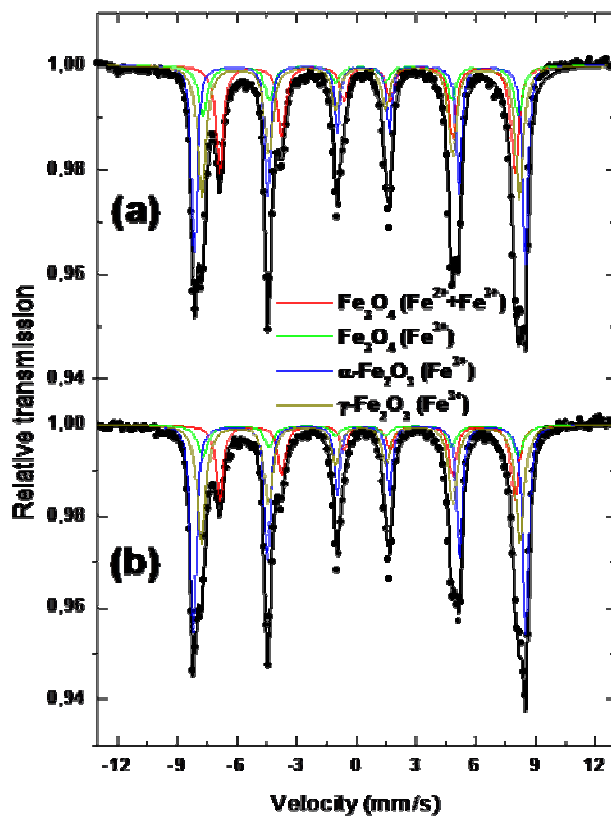


T150	δ (mm/s) (± 0.05)	QS (mm/s) (± 0.05)	$H_{hf}(T)$ (± 0.1)	Area(% (± 1))	Fase	Site
1	0.37	0.01	51.30	27	Fe ₃ O ₄	Octaédrico
2	0.50	0.01	52.90	19	Fe ₃ O ₄	Tetraédro
3	0.37	0.00	49.20	53	α FeOOH	Distribuição de campos, valores ref. aos picos da distribuição
T160	δ (mm/s) (± 0.05)	QS (mm/s) (± 0.05)	$H_{hf}(T)$ (± 0.1)	Area(% (± 1))	Fase	Site
1	0.32	0.01	51.30	17	Fe ₃ O ₄	Octaédrico
2	0.51	0.01	52.30	27	Fe ₃ O ₄	Tetraedro
3	0.40	0.00	49.20	56	α FeOOH	Distribuição de campos, valores ref. aos picos da distribuição

Figura 3. Espectros Mössbauer obtidos a 77 K das amostras T150e T160 sintetizados por 6hs com a injeção de O₂ após a síntese hidrotérmica dos pós.

A Figura 4 refere-se aos pós nanocristalinos de cerâmicas magnéticas a base de ferro processados pela síntese hidrotérmica nas condições de O₂ dentro da autoclave. E os espectros Mössbauer foram ajustados com quatro conjuntos de sextetos, associados a magnetita (dois sítios, sendo o de maior campo hiperfino associado ao sítio tetraédrico (Fe³⁺), e de menor campo ao sítio octaédrico (Fe²⁺ e Fe³⁺)). O terceiro conjunto de sexteto refere-se ao sítio Fe³⁺ da hematita. O quarto

conjunto de sexteto, com desvio isomérico (IS) = 0,33 mm/s, Deq = 0,01 mm/s e campo hiperfino de 49,40 T, com 32% da área que correspondem à maghemita.



(a)	IS (mm/s) (0.05)	Deq (mm/s) (0.05)	Bhf(Tesla) (0,05)	Area (%) (1)
Fe ₃ O ₄ (octaédrico site)	0.66	0.02	46.0	24
Fe ₃ O ₄ (tetraédrico site)	0.26	-0.01	49.0	13
α -Fe ₂ O ₃	0.36	-0.18	51.50	31
γ -Fe ₂ O ₃	0.33	-0.01	49.40	32
(b)	IS (mm/s) (0.05)	Deq (mm/s) (0.05)	Bhf(Tesla) (0,05)	Area (%) (1)
Fe ₃ O ₄ (octaédrico site)	0.65	0.02	45.8	19
Fe ₃ O ₄ (tetraédrico site)	0.26	-0.02	49.1	10
α -Fe ₂ O ₃	0.36	-0.18	51.70	38
γ -Fe ₂ O ₃	0.33	-0.01	49.50	33

Figura 4 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras: **(a)** pós nanométricos de cerâmicas magnéticas sintetizados a 155°C por 20 h e **(b)** pós nanométricos de cerâmicas magnéticas sintetizados a 155°C por 15 h.

4 CONCLUSÃO

Pode-se considerar que o processamento hidrotérmico é eficiente para obtenção de pós nanométricos de maghemita; como mostrado através da evolução da área espectral (32%) referente do conjunto de sexteto, com desvio isomérico (IS) = 0,33 mm/s, Deq = 0,01 mm/s e campo hiperfino de 49,40 T característicos da maghemita, Estes resultados confirmam a presença da magnetita, porem a rota de preparação e necessita de um melhor ajuste.

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, ao professor Geraldo Magela da Costa pelas sugestões, ICEB/ e a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- 1 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. J. Phys.D;Appl.phys., v.35, n.6, p.R15-R42, mar.2002.
- 2 KODAMA, R.H. Magnetita nanoparticles. J. Magn. Mater., v.200, p.359, out.1999.
- 3 CHAPLINE, M.G.; WANG, S.X. Spin filter based tunnel junctions. J Appl. Phys. V.100, p.123909, dez.2006.
- 4 HIRANOS, S. Am.Cer.Soc.Bull., 66(9), 1342-4, 1987.
- 5 THÜNEMANN, A.F.; SCHÜTT, D.; KAUFFNER, L.; PISON, U.; MÖHWALD, H. Maghemita nanoparticles protectively coated with poly(ethylene imine) and poly (ethylene oxide)-block-poly(glutamic acid). Langmiur, v.22, n.5, p.2351-2357, fev.2006.
- 6 OKASSA, L.N. Development and Characterization of Sub-Micron Poly(D,L-lactide-co-glicolide) Particles Loaded with Magnetite/Maghemite Nanopartocles. International Journal of Pharmaceutics, v.302, n.1-2, p.187-196, 2005.