

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR COPRECIPITAÇÃO*

Athos Fernandes Araujo¹
Gustavo Henrique Sousa²
Guilherme Vitor de Araujo³
Igor Cuzzuol dos Santos⁴
Loyslene Rabelo Fernandes⁵

Resumo

O desenvolvimento de nanopartículas magnéticas vem recebendo bastante atenção de pesquisadores devido a sua potencial aplicação em diferentes campos tecnológicos, principalmente em microeletrônica e medicina. A magnetita nanoparticulada é particularmente atraente para estas finalidades, pois apresenta comportamento superparamagnético, biocompatibilidade e resistência à oxidação. Neste estudo foi avaliado a síntese das nanopartículas pela coprecipitação. Para isso foi observado a influência da razão molar de Fe^{+2}/Fe^{+3} e da variação de concentração de NaOH na nucleação e precipitação das partículas. Sendo possível, determinar os melhores parâmetros para obtenção das mesmas e garantindo as suas propriedades. Para a constatação estrutural, a caracterização das amostras foi realizada por difração de raios X (DRX). A razão molar de Fe^{+2}/Fe^{+3} se mostrou uma variável importante, em razões muito pequenas o resultado obtido foi goetita, enquanto a síntese a partir da razão 0,5 observou-se apenas a magnetita. E a variação da concentração de OH^- teve influência no tamanho das partículas nucleadas, no qual menores partículas foram obtidas em meios mais básicos.

Palavras-chave: Nanopartículas; Magnetita; Síntese.

SYNTHESIS OF MAGNETITA NANOPARTICLES BY COPRECIPITATION

Abstract

The development of magnetic nanoparticles has received considerable attention from researchers due to their potential application in different technological fields, especially in microelectronics and medicine. Nanoparticulate magnetite is particularly attractive for these purposes because it exhibits superparamagnetic behavior, biocompatibility and oxidation resistance. In this study the synthesis of nanoparticles was evaluated by coprecipitation. For this, the influence of Fe^{+2}/Fe^{+3} molar ratio and NaOH concentration variation on particle nucleation and precipitation was observed. If possible, determine the best parameters to obtain them and guarantee their properties. For the structural verification, the characterization of the samples was performed by X-ray diffraction (XRD). The molar ratio of Fe^{+2}/Fe^{+3} was shown to be an important variable, in very small ratios the result obtained was goethite, while the synthesis from the 0.5 ratio was observed only the magnetite. And the variation of the OH^- concentration had influence in the size of the nucleated particles, in which smaller particles were obtained in more basic means.

Keywords: Nanoparticles; Magnetite; Synthesis.

¹ Engenharia Metalúrgica, Mestrando, DEMET-UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Mestrando, DEMET-UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil

³ Engenharia Metalúrgica, Graduado, DEMET-UFGM, João Monlevade, MG, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Doutorando, DEMET-UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁵ Engenharia Metalúrgica, Mestranda, DEMET-UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais a nanotecnologia se apresenta de grande importância para o desenvolvimento científico e tecnológico, pois através da manipulação da matéria em uma escala nanométrica os materiais demonstram propriedades diferentes das apresentadas na micro e na macro escala [1].

Dentre estes materiais nanoestruturados destaca-se as nanopartículas magnéticas graças as suas diversas aplicações e propriedades. As nanopartículas magnéticas estão vastamente difundidas em nosso cotidiano, os seres humanos possuem nanopartículas magnéticas como a ferritina, uma proteína com propriedades magnéticas, assim como, em nossos cérebros há cerca de 10^8 nanopartículas magnéticas por grama de tecido. Além, elas também são responsáveis pela navegação geomagnética utilizada por aves e outros animais de hábitos migratórios que possuem essas partículas dispersas no corpo [2].

As partículas de óxidos de ferro dependendo de seu tamanho apresentam diferentes comportamentos quando lhes é aplicado um campo magnético externo. Devido aos efeitos de tamanho e a grande área de superfície há mudança abrupta nas propriedades magnéticas. Pois na escala nanométrica, fenômenos de tamanho finito e efeitos de superfície passam a dominar o comportamento magnético de nanopartículas individuais, o que torna as propriedades dos nanomateriais diferentes tanto de moléculas e átomos isolados quanto de sólidos estendidos [3].

Entre os nanomateriais magnéticos temos o óxido de ferro, e em especial a magnetita (Fe_3O_4) que são utilizados em diversas áreas, destacando-se a utilização nas indústrias aeronáutica, automobilística, eletrônica e agricultura, (no encapsulamento de pesticidas ou fertilizantes para aplicações específicas com menor degradação ambiental) [2]. Quando devidamente funcionalizados podem ser aplicados de maneira terapêutica e de diagnóstico possibilitando separação de proteínas e de células, visualizar e simultaneamente, tratar diversas enfermidades na medicina tais como carreadores para entrega controlada de drogas, detecção de bactérias e sondas de processamento de imagens multimodais e como agentes de contraste em imagem por ressonância magnética [1, 3].

A síntese por coprecipitação para a obtenção das partículas consiste essencialmente da mistura de soluções aquosas de sais de ferro em diferentes estados de oxidação (Fe^{+2} e Fe^{+3}) e posterior precipitação com hidróxido. É um método eficiente e simples e se obtém partículas de tamanho de entre 5 e 180 nm. A coprecipitação proporciona diversas vantagens como baixas temperaturas de reação, tempo de reação pequeno, baixo custo, homogeneidade química, obtenção de partículas finas, produtos com boa reatividade e uniformidade, pouca aglomeração, possibilidade de processamento em grande escala, além da possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de partículas [4].

Entre os parâmetros que influem na natureza e características das partículas (homogeneidade, tamanho, comportamento magnético) podemos incluir o pH final da solução de precipitação, força iônica do meio, concentração e razão molar dos íons, temperaturas de precipitação e velocidade de agitação [4].

O desenvolvimento desse estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade da síntese de nanopartículas de magnetita através da coprecipitação com NaOH, observar a influência da razão molar de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ na formação das partículas e identificar as alterações causadas pela variação da concentração de NaOH durante a síntese e precipitação das partículas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

A coprecipitação pode ser separada em duas principais etapas: nucleação, na qual há a formação dos cristais induzido pela saturação de monômeros na solução e o posterior crescimento das partículas. Foi realizado também realizamos um estudo sobre a influência das principais variáveis na síntese das nanopartículas influenciada pela razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), pH e agitação da solução.

Foram preparadas 25 mL de solução de FeSO_4 0,01M e 5mL de solução de FeCl_3 nas seguintes concentrações 0,1M, 0,05M, 0,02M, 0,016M e 0,014M. Após, misturou-se 5mL da solução de FeSO_4 a cada uma das soluções de FeCl_3 para que fosse possível observar a influência da razão molar na formação das nanopartículas. Preparou-se também 5 mL de solução de NaOH 3,00M. Adicionou-se rapidamente a solução alcalina à solução que continha a mistura de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Ocorreu mudança da coloração de laranja para preto e observou-se a ocorrência de precipitação ou não das partículas. Após a precipitação, o material foi separado do restante da solução e realizou-se a difratografia de raios-X, para a identificação do material produzido.

Com a melhor razão molar repetiu-se a precipitação, porém, variando a concentração da solução de NaOH, foram utilizadas as concentrações de 0,5M, 1,0M, 2,5M, 3,5M e 4,0M e comparou-se os resultados.

2.2 Resultados

Os difratogramas obtidos por DRX para a razão molar ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) 0,1 e 0,5 são apresentados na figura 1 e 2, respectivamente. Através dos difratogramas foi possível identificar dois tipos de partículas produzidas, a goetita para a menor razão molar e magnetita para a maior razão molar. As razões 0,2; 0,6 e 0,7 também foram estudadas neste trabalho e os resultados são apresentados na tabela 1. Para a constatação estrutural, os resultados de DRX das amostras estudadas (em preto) foram comparados com os padrões de DRX (em vermelho) RRUFF ID: R050142 [5] da Goetitha e RRUFF ID: R080025 [6] da Magnetita.

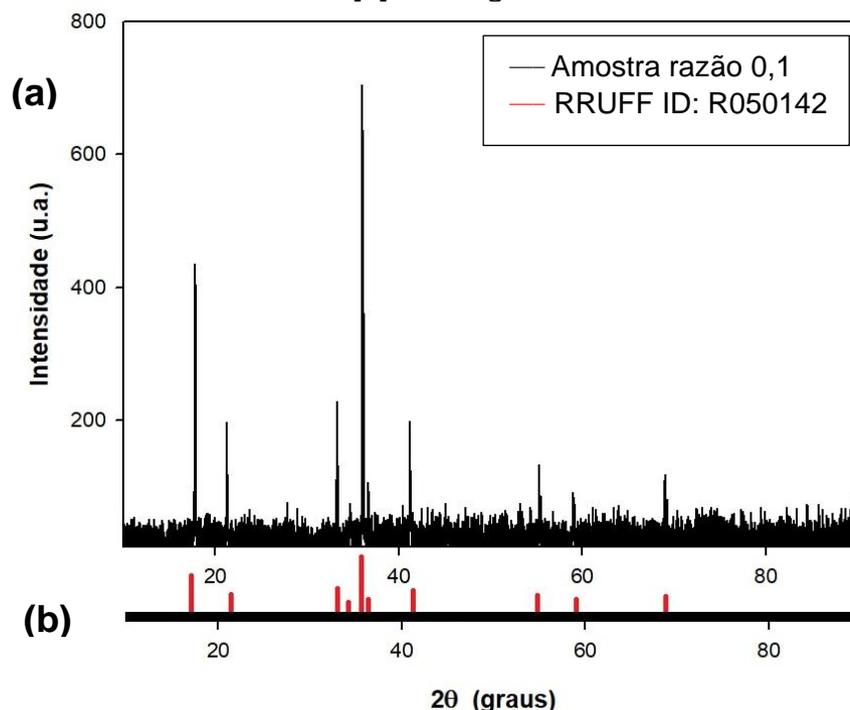


Figura 1. (a) Difratograma da amostra com razão molar 0,1 e em (b) padrão da Goetitha.

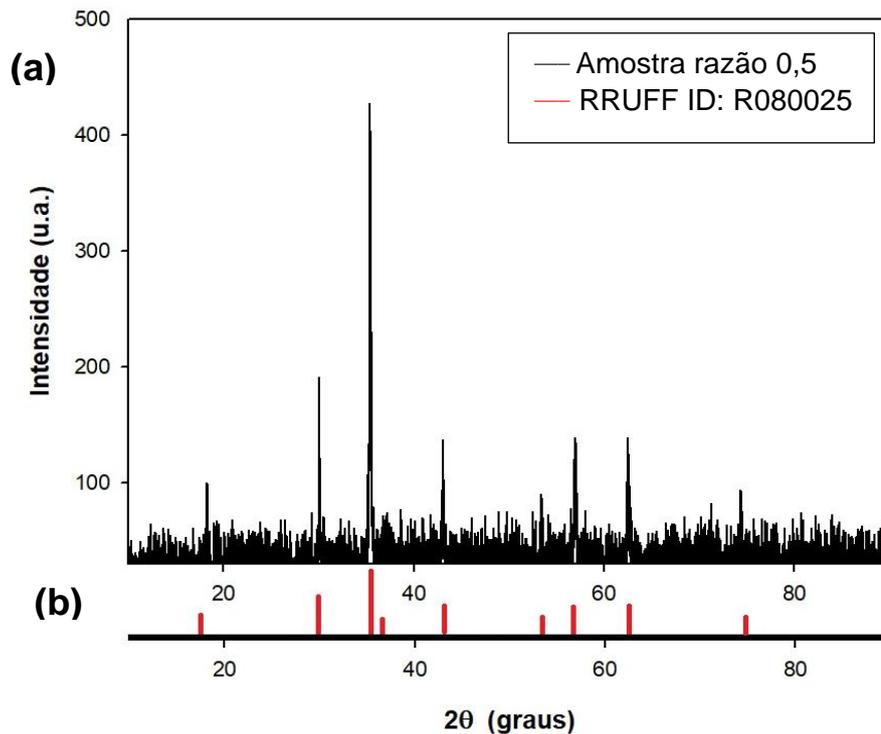


Figura 2. (a) Difratoograma da amostra com razão molar 0,5 e em (b) padrão da Magnetita.

Tabela 1. Resultado variação da razão molar

Razão molar $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$	Precipitado
0,1	Goetita
0,2	Goetita
0,5	Magnetita
0,6	Magnetita
0,7	Magnetita



Figura 3. Formação de goetita pela razão 0,1

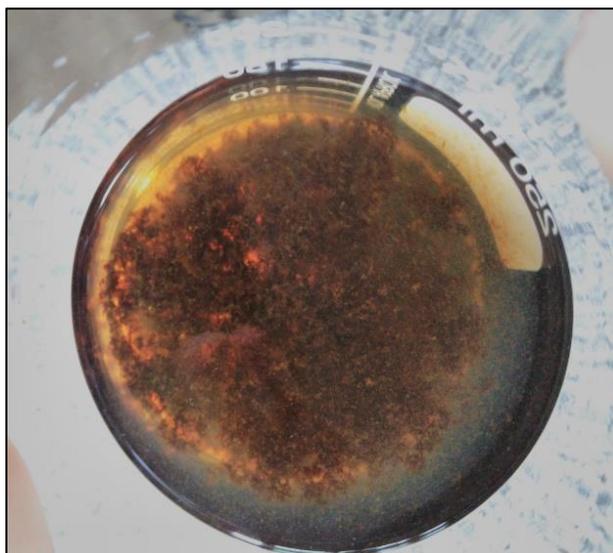


Figura 4. Formação de goetita pela razão 0,2



Figura 5. Formação de nanopartículas de magnetita pela razão 0,6

A partir desses resultados, a segunda etapa deste estudo investigou a influência das diferentes concentrações de NaOH nas amostras com razão molar de 0,5. Esta razão foi escolhida pois neste processo ocorreu apenas a formação da magnetita, não sofrendo processo oxidativo. Após a adição das diferentes concentrações de NaOH foram obtidos diferentes aspectos granulométricos, cujo as granulometrias finas mais satisfatória foi utilizando 3,5 M e 4,0 M de NaOH. Os resultados resumidos estão apresentados na tabela 2 e o aspecto das nanopartículas finas apresentados nas figuras 6 a 8.

Tabela 2. Efeito da variação de [NaOH]

[NaOH]	Aspecto granulométrico
0,5	Grãos grosseiros
1,0	Grãos grosseiros
2,5	Grãos médios
3,5	Grãos finos
4,0	Grãos finos



Figura 6. Nanopartículas dispersas em solução.



Figura 7. Nanopartículas magnéticas após decantação.



Figura 6. Aglomerado de nanopartículas utilizando 3,5M NaOH.

2.3 Discussão

Foi possível observar que as razões inferiores a 0,5 favorecem a produção de goetita ao invés de magnetita [4]. Na literatura, foi relatado por [1,7] que a partir da razão ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) 0,3 até 0,5 o resultado obtido é uma mistura de fases de Magnetita e Goethita, enquanto que a partir de 0,5 observa-se a formação de apenas uma fase, a magnetita. Neste estudo, para as razões igual ou superior a 0,5 foi possível produzir as nanopartículas de magnetita com propriedades magnéticas de interesse, corroborando com [1,7]. Posteriormente, através dos experimentos onde houve a variação da concentração de NaOH após a determinação da razão molar adequada, pode-se visualizar seu efeito na alteração da granulometria das nanopartículas. As duas maiores concentrações (3,5M e 4,0M) produziram grãos finos, enquanto as menores concentrações (0,5M e 1,0) produziram grãos grosseiros. Dessa forma, aparentemente, há grande influência da disponibilidade de OH^- no tamanho das partículas, assim como na cinética de nucleação e precipitação das mesmas.

3 CONCLUSÃO

Dessa forma pode se concluir que:

- A síntese de nanopartículas de magnetita através de coprecipitação é um processo de baixa complexidade podendo ser facilmente reproduzido e com resultados satisfatórios.
- Existe uma importante relação entre as razões molares e a formação das nanopartículas, somente em razões a partir de 0,5 que é observado a formação de apenas magnetita. Em razões menores que 0,5 há presença de goethita.
- O aumento da concentração de OH^- (aumento do pH) tem influencia no tamanho das partículas nucleadas, quanto mais básico o meio, menores serão as partículas.

REFERÊNCIAS

- 1 Branco RM, Freiras JC, Lisboa IGO, Campos MGN, Marques RFC. Nanopartículas magnéticas obtidas por coprecipitação homogênea sonoquimicamente assistida. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá. 2014.
- 2 Lousada FFV. Síntese de nanopartículas magnéticas utilizando métodos solvotérmicos e visando elaboração de fluidos magnéticos aquosos. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais). Universidade de Brasília. Brasília. 2017.
- 3 Martinez GAL. Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo. São Carlos. 2013.
- 4 Ferreira RV. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química. Belo Horizonte. 2009.
- 5 American Mineralogist Crystal Structure Database Record: RRUFF ID: R050142
- 6 American Mineralogist Crystal Structure Database Record: RRUFF ID: R080025
- 7 Jolivet JP, Bellevile P, Livage J. Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. Clays Clay Minerals, v. 40, 531- 539, 1992.