

Desenvolvimento de nano materiais ferromagnéticos como magnetita e ferrita de cálcio pelo método solvo termal assistido por micro-ondas

FELIPE ABREU DA SILVA¹; KELI CRISTIANE GRACIOLA¹; THAÍS DE OLIVEIRA BARÃO¹; MÁRIO LÚCIO MOREIRA²; SERGIO DA SILVA CAVA³; GRACÉLIE APARECIDA SERPA SCHULZ¹

¹Universidade Federal de Pelotas– lipe8137@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas – kgraciola@yahoo.com.br

¹Universidade Federal de Pelotas – tha.baraoliveira@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

¹Universidade Federal de Pelotas– gracelie.serpa@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a nanotecnologia é uma ciência que vem sendo deslumbrada como uma ferramenta para diversos horizontes de aplicações. Em função das propriedades típicas que um nano material pode apresentar térmicas, ópticas, elétricas e mecânicas (RAUCH, 2013). Contudo, a capacidade ferromagnética de um metal paramagnético ou algum composto contendo algum destes, associado com o caráter nano métrico, capacita aplicações distintas, tais como: catálise, biomarcação, tratamento hipertérmico (LU, SALABAS e SCHÜTH, 2007), entrega de fármaco (WU, HE e JIANG, 2008) e biosseparação (CHEN et al, 2010) pelo alinhamento do momento magnético que o metais como o Fe, Ni, Co e Mn tem e a área superficial ampla que nano materiais possuem (HUGO, 2012).

Neste contexto, metodologias tem sido descritas na literatura para o desenvolvimento de materiais ferromagnéticos nano métricos, tais como: co-precipitação (LU, SALABAS e SCHÜTH, 2007), decomposição termal (SUN et al, 2004), microemulsão (CARPENTER, SEIP e O'CONNOR, 1999) e síntese hidrotermal (LI et al, 2005). Descrita na **tabela 1** a eficiência e limitação de cada método.

TABELA 1. Comparação resumida dos métodos.

Método de síntese	Síntese	Temperatura reacional (°C)	Tempo reacional	Solvente	Distribuição de tamanho	Controle de forma	rendimento
Co-precipitação	Muito simples, condição ambiental	20-90	Minutos	H ₂ O	Relativamente estreito	Não tão bom	Alto
Decomposição Termal	Difícil, atmosfera inerte	100-320	Horas ou dias	Comp. Orgânicos	Muito estreito	Muito bom	Alto
Microemulsão	Difícil, condição ambiental	20-50	Horas	Comp. Orgânicos	Relativamente estreito	Bom	Baixo
Síntese Hidrotermal	Simples, pressão alta	220	Horas ou dias	H ₂ O	Muito estreito	Muito bom	Médio

No intuito de se obter metodologias mais voltadas à química verde e complementar estas técnicas convencionais descritas para elaboração de nano materiais ou mais especificamente nano partículas surge a tecnologia da fonte de

energia do micro-ondas. Essa ferramenta associada com a metodologia solvo ou hidrotermal promove uma energia segura e amigável em termos ambientais, pois as reações químicas são desenvolvidas em um sistema fechado e isolado (KHARISOV et al.2012). Além disso, há um acréscimo benéfico como a diminuição do tempo reacional, uniformidade de aquecimento e produtos de caráter com mais estabilidade termodinâmica (DEMAZEAU, 2008).

Por outro lado, existem limitações citotóxicas ocasionadas pela alta presença de íons magnéticos como descrito por JASSO-TERÁN et al. (2014), segundo a reportagem fornecida pelo mesmo nano ferritas com estrutura cristalina cúbica com spin inverso que apresentam mais sítios octaédricos do que tetraédricos aumentam o seu momento magnético pelo alinhamento oposto formado. Em adição, a inclusão do metal alcalino de transição, como o cálcio, evita essa saturação excessiva de íons magnéticos (ZAKI e AL-HENITE, 2012) e diminui a toxicidade do material (KHANNA e VHERMA, 2013). Assim o objetivo deste trabalho trata-se de desenvolver um óxido férrico com maior empregabilidade para aplicações na área de biomedicina pelo método solvo termal assistido por micro-ondas.

2. METODOLOGIA

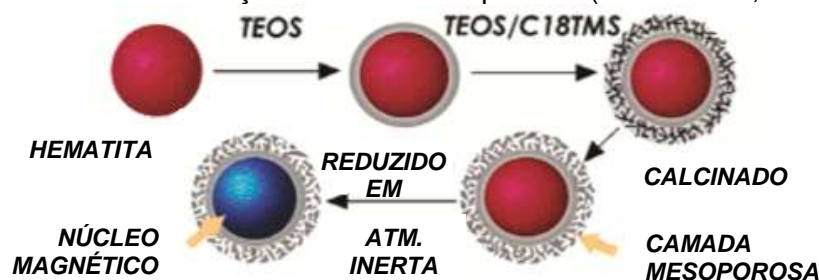
Preparação das nano partículas de Fe_3O_4 e de CaFe_2O_4 : As esferas de magnetita e ferrita de cálcio foram preparadas pelo método solvo termal assistido por micro-ondas. Para obtenção de magnetita foram utilizadas 1,08 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,64 g de NaOAc foram dissolvidos em 40 mL de etileno glicol, seguido pela adição de 40 mL de poli etileno glicol (400) sob agitação. Todavia, para obtenção de ferrita de cálcio foram utilizadas 1,0765 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,3078 g de NaOAc e 0,5902 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram dissolvidos em 40 mL de etileno glicol, seguido pela adição de 40 mL de poli etileno glicol (400) sob agitação. As soluções homogêneas vermelha e laranja escuras, respectivamente, para Fe_3O_4 e de CaFe_2O_4 foram incluídas cada uma numa célula reacional de Teflon, aquecida de 22 °C à 180 °C por 10 minutos e mantida a 180 °C por 40 minutos. As esferas obtidas em cada preparação foram lavadas 5 vezes com etanol 70% pela ação antimicrobiana do mesmo, e logo mantida em suspensão em etanol anidro.

Caracterização das nano partículas de Fe_3O_4 e de CaFe_2O_4 : O tamanho e a morfologia foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura - MEV(Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV). A distribuição do tamanho da partícula foi medida por Size Meter. As fases dos produtos estão sendo analisadas por difração de raio- X- DRX (Difratômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese das nano partículas dos derivados de ferro XFe_2O_4 (X=Fe ou Ca) foram otimizadas pela metodologia solvo térmica com auxílio da fonte de micro-ondas com âmbito de reduzir o caminho convencional, descrito pelo **esquema 1**, de obtenção conhecida que materiais ferromagnéticos possuem (ZHAO et al.,2005). Desta forma, a redução de etapas bem como otimização das mesmas tratam-se de ambições persistentes neste trabalho.

ESQUEMA 1. Ilustração do sistema inspirador. (ZHAO et al., 2005)



As partículas iniciais que dispõem de caráter super paramagnético em exposição a um campo externo e provavelmente tratam-se de magnetita e ferrita de cálcio apresentam um raio médio de 153,6 nm e 95,9 nm, respectivamente dispostos pelas imagens de MEV. Nas figuras compreendidas entre **1.a)-d)** é possível aferir que a morfologia e o tamanho do material sintetizado possui características típicas de nano cerâmicos.

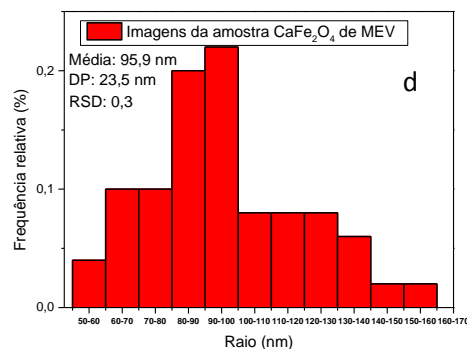
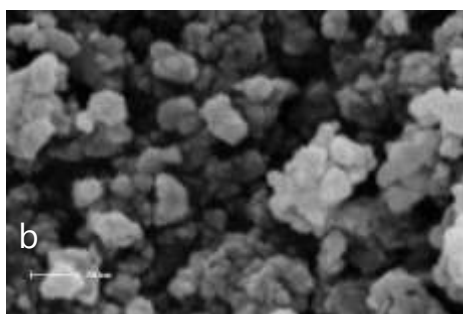
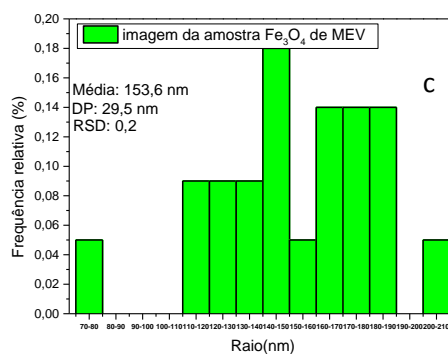
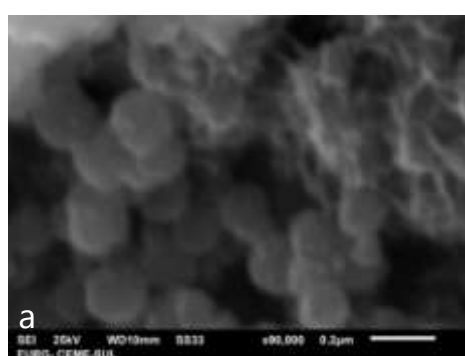


Figura 1. Imagens de MEV (a) nano partículas de Fe_3O_4 (b) nano partículas de $CaFe_2O_4$; Distribuição de tamanhos (c) nano partículas de Fe_3O_4 (d) nano partículas de $CaFe_2O_4$.

Por outro lado, a classificação da fase dos materiais obtidos não podem ser estipulados de forma precisa pela falta dos difrato gramas de raio-X e pela ausência de técnicas complementares. Entretanto, devido a resposta experimental a um campo magnético externo que ambos, Fe_3O_4 e $CaFe_2O_4$, possuem juntamente com descrições literárias apontadas por KHANNA e VHERMA (2013) e KIM et al. (2009) os materiais tendem a ter difrato gramas descritos pela figura **2. a) e b).**

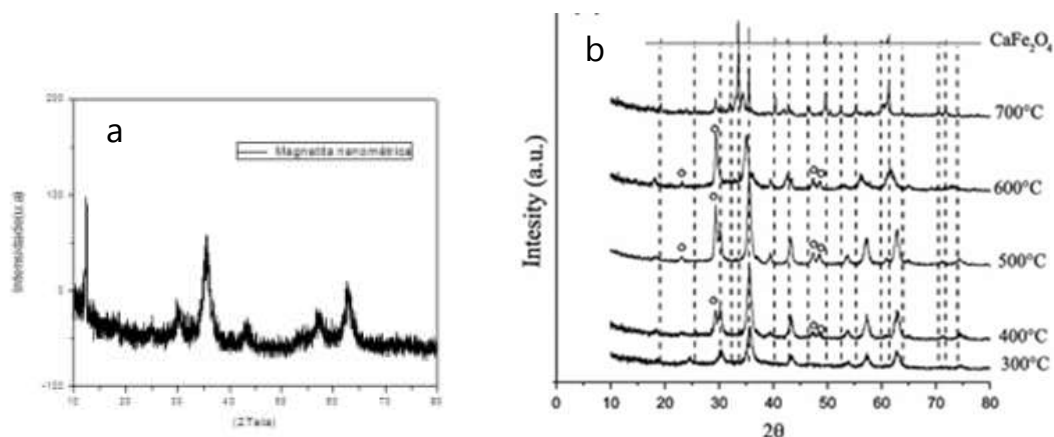


Figura 2. Difrato gramas de DRX (a) de nano partículas de Fe_3O_4 . (b) de nano partículas de CaFe_2O_4 . (JASSO-TERÁN et al.2014).

Por fim, ambas as nano partículas de Fe_3O_4 e CaFe_2O_4 atuarão como núcleo magnético de um sistema para uma finalidade de biosseparação de proteína serão recobertas com tetraetoxisilano (TEOS) de função clara de recobrir o núcleo e promover impregnação de metais ligantes a proteína desejada.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que efetivamente ferritas de cálcio dispõem de partículas menores do que magnetitas e de picos característicos nas regiões entre 30-40 e 60-70 do eixo das abscissas 2 teta. Em virtude destas mensurações, óxidos férricos modificados expõem um novo horizonte promissor para aplicações biomédicas e biotecnológicas.

Nas conclusões o autor deve apresentar objetivamente qual a inovação obtida com o trabalho, evitando apresentar resultados neste espaço.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARPENTER, E. E.; SEIP, C. T.; O'CONNOR, C. *Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phase*. **Journal of Applied Physics**, EUA, V.85, p.5184-5186, 1999.
- Chen, Y.; Chen, H.; Zeng, D.; Tian, Y.; Chen, F.; Feng, J.; Shi, J. *Superparamagnetic core-shell polymer particles for efficient purification of his-tagged proteins*. **ACS Nano**, China, V.4, 2, p.6001 – 6013, 2010.
- DEMAZEAU, G. *Solvothermal Reactions: an original route for the synthesis of novel materials*. **Journal of Materials Science**, França, V.1., p. 2104-2114, 2008.
- HUGO, V.; WILBOURN, C. E. *Magnetism*. In: PRADEP, T. **Textbook of Nanoscience and Nanotechnology**, Índia: McGraw Hill Education, 2012. Cap.21. p. 763-764.
- KHANNA, L.; VERMA, N. K.; *Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Índia, V.336, p. 1-7, 2013.
- KHARISOV, I. B.; DIAS, H. V. R.; KHARISOVA, O. V.; JIMENÉZ-PÉREZ, V. M.; PEREZ, B. O.; FLOREZ, B. M. *Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications*, México, V.2, p.9325-9358, 2012.
- KIM, J.; PIAO, Y.; LEE, N.; PARK, Y.; LEE, I.; LEE, J.; PAIK, S. R.; HYCON T. *Magnetic Nanocomposite Spheres Decorated with NiO Nanoparticles for a Magnetically Recyclable protein Separation System*. **Journal of Advanced Materials**, Coréia do Sul, V. 21, p. 1 – 4, 2009.
- JASON-TERÁN, B. A.; CORTÉS-HERNÁNDEZ, D. A.; MÚZQUIZ-RAMOS, E. M.; SÁNCHEZ-FUENTES, H. J. *Synthesis and Characterization of zinc e calcium nanoferrites*. **Journal of Material Science: Mater Med**, México, V. 25, p.2221-2228, 2014.
- LI, Z.; WEI, L.; GAO, M. Y.; LEI, H. *One-Pot Reaction to Synthesize Biocompatible Magnetite Nanoparticles*. **Journal of Advanced Materials**, China, V.17, p.1001-1005, 2005.
- LU, A.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. **Angewandte Chemie**, Alemanha, V.46, p.1222-1224, 2007.
- RAUCH, J.; KOLCH, W.; LAURENT, S.; MAHMOUDI, M. *Big Signals from small particles: regulation of cell signaling pathways by nanoparticles*. **Chemical Reviews**, V.113, p.3391-3406, Irlanda, 2013.
- SUN, S.; ZHENG, H.; ROBINSON, D.B.; RAOUX, S.; RICE, P. M.; WANG, S. X.; LI, G. *Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles*. **Journal of the American Chemical Society**, EUA, V.126, p. 273, 2004.
- ZAKI, H. M.; AL-HENITI, S. *Influence of calcium ions on the structural and magnetic properties of Cd-Mg ferrites nanoparticles*. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Arábia Saudita, V.12, p. 7126-7131, 2012.
- ZHAO, W.; GU, J.; ZHANG, L.; SHEN, H.; SHI, J. *Fabrication of Uniform Magnetic Nanocomposite Spheres with a Magnetic Core/Mesoporous Silica Shell Structure*. **Journal of the American Chemical Society**, China, V.127, p.8916-8917, 2005.