

INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE NaOH E NH_4OH NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO POR COPRECIPITAÇÃO

P. C. Panta ^{(1)*}, R. Y. S. Zampiva ⁽¹⁾, H. G. Campos ⁽²⁾, C. P. Bergmann ⁽³⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

⁽²⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Graduação em Engenharia Química

⁽³⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia

* pr.priscila@gmail.com

RESUMO

Numerosos métodos químicos podem ser utilizados para sintetizar nanopartículas de óxido de ferro, dentre eles, microemulsão, sol-gel, poliol dentre outros. Neste trabalho foi utilizado a coprecipitação devido à vantagens como simplicidade e a produção em larga escala. O objetivo é controlar as características e a estabilidade das nanopartículas. Desta forma, faz-se uma reação em meio aquoso de sais de ferro com uma base (NaOH , NH_4OH , etc.), na qual parâmetros como qualidade e proporção molar da base utilizada foram variadas para que se controle a morfologia das partículas, e conseqüentemente variar o tamanho do grão. Fatores como tempo e temperatura de reação, pH, influenciam nas características morfológicas e magnéticas. Realizaram-se medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura para obtenção das fases e diâmetros médios. Os resultados mostram que conforme a escolha da base utilizada e suas concentrações molares ocorrem variação nos tamanhos das nanopartículas de óxido de ferro.

Palavras-chave: Nanopartículas, óxido de ferro, coprecipitação, magnetita e nanomateriais.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a síntese de nanopartículas (NPs) óxido de ferro tem sido intensamente desenvolvida, devido a muitas aplicações tecnológicas e biomédicas. Para tais aplicações, o principal desafio das metodologias desenvolvidas para a preparação de NPs é a obtenção de sistemas dispersos com controle do tamanho, da forma e das propriedades físico-químicas superficiais.

As nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) são magnéticas e por isso pode ser utilizadas em Imagem de Ressonância magnética (MRI), que tem aplicações bem conhecidas na área de diagnóstico. Também pode ser utilizadas na liberação de drogas e em hipertermia, utilizado para queimar longas células cancerosas. Óxidos de ferro existem em muitas formas na natureza como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), e hematita ($\alpha - Fe_2O_3$).

A magnetita (Fe_3O_4) apresenta uma estrutura octaédrica e tetraédrica com os íons de Fe^{+3} ligados as duas estruturas, apresentando assim uma forma cristalina de maior qualidade quando comparado a outros óxidos de ferro como, por exemplo, a maghemita que apresenta os íons de Fe^{+3} apenas na estrutura octaédrica.

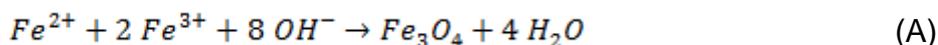
Para preparar as nanopartículas (NPs) de óxido de ferro (Fe_3O_4), vários métodos químicos têm sido desenvolvidos tais como a coprecipitação, sol-gel, micro-emulsão, etc. Entre estes, a coprecipitação pode ser o mais promissor devido à sua simplicidade e produtividade.

Assim, as nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 foram sintetizadas a partir da coprecipitação de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ e $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ com adição de hidróxido de amônio ou de hidróxido de sódio. As condições para a síntese de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 foram otimizadas e caracterizadas ⁽¹⁾. Verificou-se que a variação homogênea de valor de pH na solução através do controle sobre a taxa de queda de amônia aquosa desempenhado um papel crítico na distribuição de tamanho ⁽²⁾.

O objetivo deste trabalho é controlar as características e a estabilidade das nanopartículas, a partir de parâmetros como qualidade e proporção molar da base utilizada que foram variadas para que se controle a morfologia das partículas, e conseqüentemente a variação o tamanho do grão. Fatores como tempo e temperatura de reação, pH, influenciam nas características morfológicas e magnéticas ⁽³⁾.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

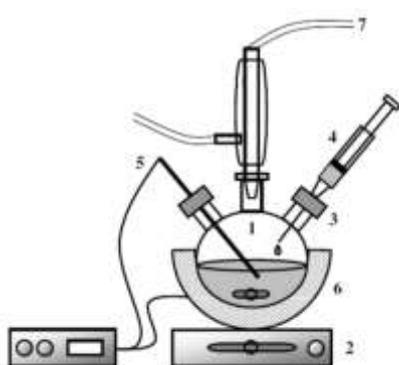
O princípio da reação é dada por:



de acordo com os resultados da modelagem termodinâmica deste sistema, uma precipitação completa de Fe_3O_4 é esperada mantendo uma razão molar de 1:2 para em um ambiente não-oxidante ⁽¹⁾.

Os sais cloreto férrico hexaidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, >99%) e o cloreto ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$, > 99%) obtidos na Aldrich foram dissolvidos em água deionizada (40 ml) previamente desaerada. Durante a reação devem ser controlados o pH inicial e final da reação. Além desses, a temperatura e a velocidade de agitação também devem ser controlados na reação ^(4,5).

A seguir, é realizada a passagem de gás inerte (argônio) no sistema, sob agitação e aquecimento $75^{\circ}C \pm 15^{\circ}C$. Inicia-se gotejamento de 100 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH , 25%), obtido pela Vetec ou 100 ml de solução de hidróxido de sódio ($NaOH$, 1 M), obtido pela Synth. Agitação permanece durante 1 h, conforme mostrado na Figura 1.



- 1 – Balão de fundo redondo com 3 saídas
- 2 – Agitador
- 3 – Rolhas de Vedação
- 4 – Seringa para Adição de Reagentes
- 5 – Termopar conectado ao controlador de temperatura
- 6 – Manta Aquecedora
- 7 – Linha de Vácuo/Argônio

Figura 1: Arranjo experimental utilizado nas sínteses de NPs.

Após o gotejamento, observa-se que a solução se tornou escura devido à formação das partículas de Fe_3O_4 . A seguir, num período mínimo de 30 min, necessário para a total decantação do precipitado, finalmente, as nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 são lavadas algumas vezes com etanol, e posteriormente é feita a secagem em uma estufa à $100^{\circ}C$, por em média 15 min. Um esquema da síntese é descrita a partir de um fluxograma como descrito pela Figura 2.

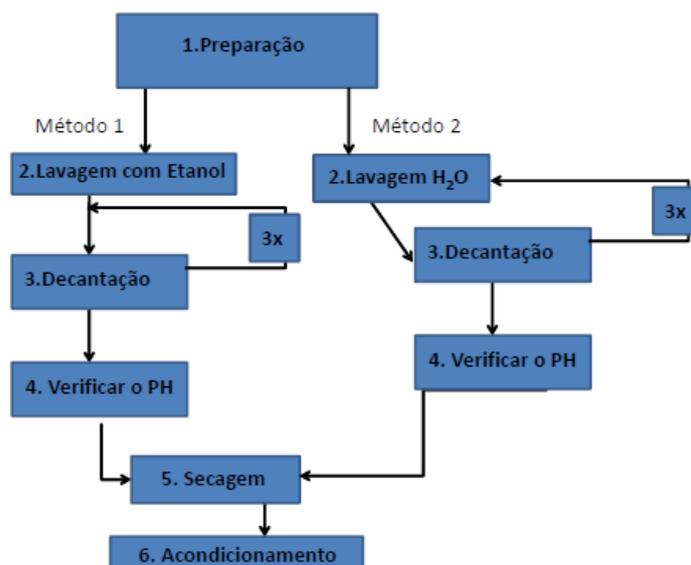


Figura 2: Fluxograma Do Procedimento Experimental adotado nesta Síntese.

Para a caracterização do material foram utilizado a técnica de Difração de Raios-X utilizando um equipamento Philips X`Pert MPD, 40 kV e 40 mA. O intervalo angular utilizado foi de 5 a 80° e com passo de 0,05° e tempo de contagem 3 segundos para cada passo. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas num microscópio da JEOL, modelo JSM 6060 com tensão máxima de operação de 30 kV e resolução nominal de 3,5 nm. A tensão utilizada foi de 20 kV (ver na barra de escala).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1, são descritos os parâmetros utilizados neste trabalho.

Tabela 1: Parâmetros para Síntese de Nanopartículas de Óxido de Ferro.

Temperatura de Síntese (°C)	75 ± 15
Volume de hidróxido de amônio (ml)	75 ± 25
Concentração de FeCl ₃ .6H ₂ O na solução (g)	6
Concentração de FeCl ₂ .4H ₂ O na solução (g)	3,68
Tempo de Síntese (h)	1 a 2
Lavagem	Água Deionizada e/ou Etanol

Os picos de DRX (Figura 3) indicam a formação de uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, característica da magnetita. Também se observa uma mistura de fases α e γ de Fe_2O_3 (hematita e maghemita), além da magnetita (Fe_3O_4).

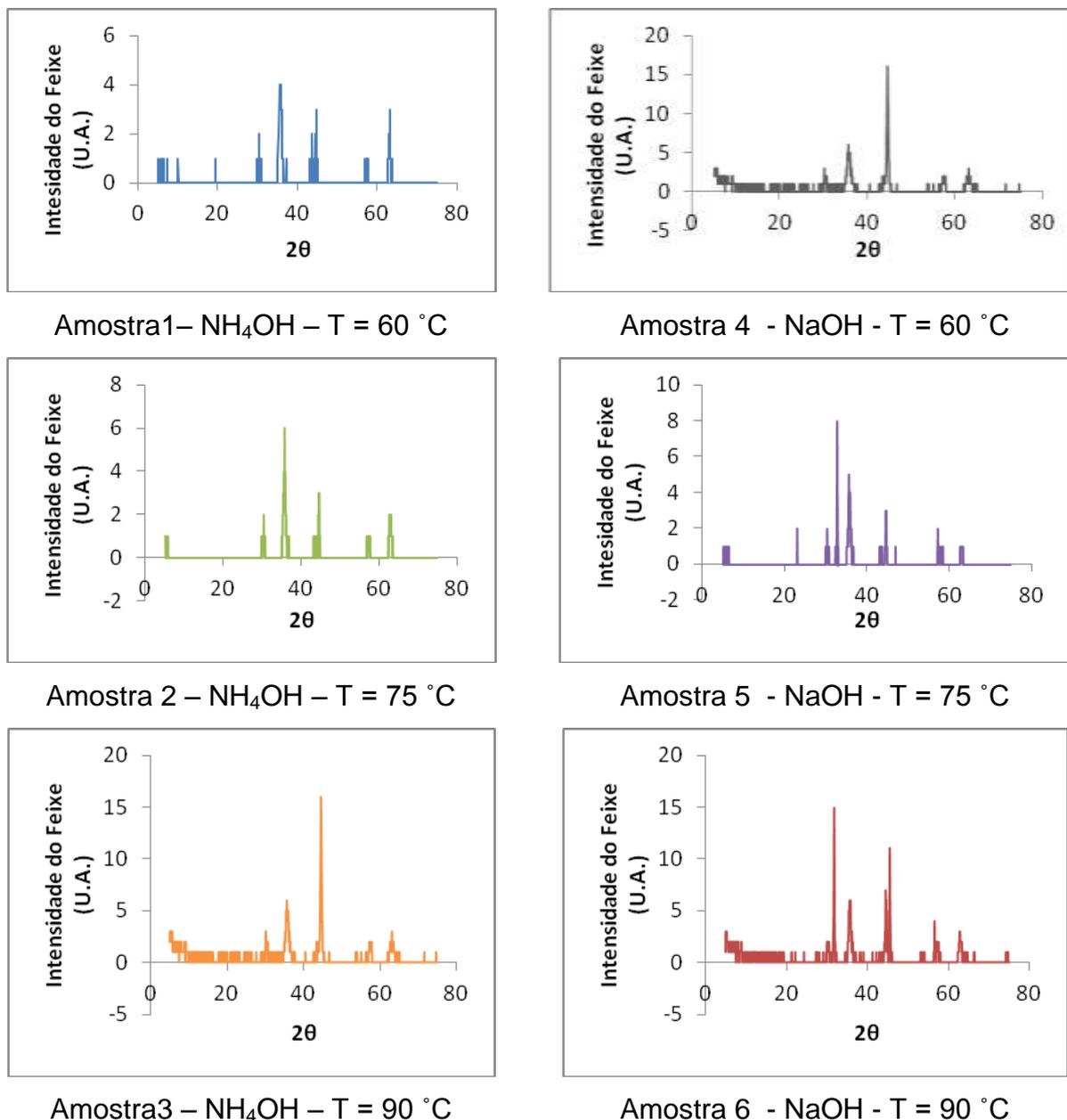
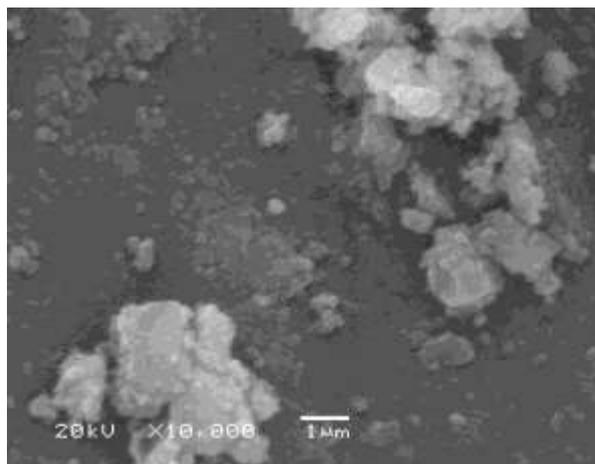
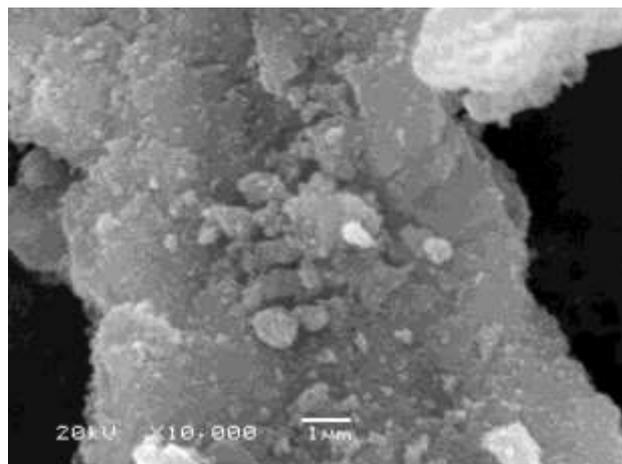


Figura 3: Análise de difração de Raios X.

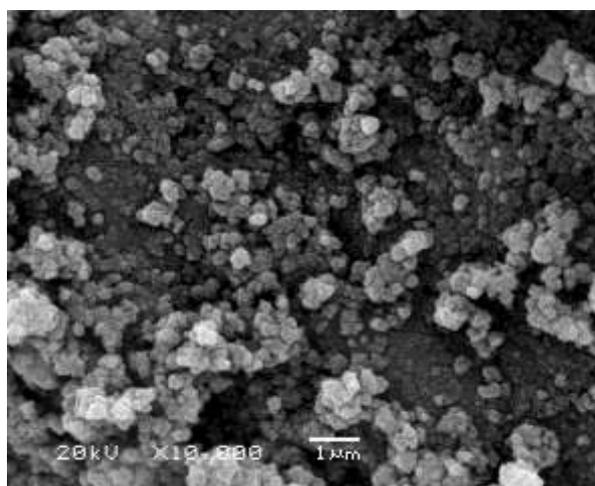
A Figura 4 exibe a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Verifica-se que as partículas para todas as composições avaliadas são muito pequenas, o que acarretou na formação de grandes aglomerados de partículas nanométricas.



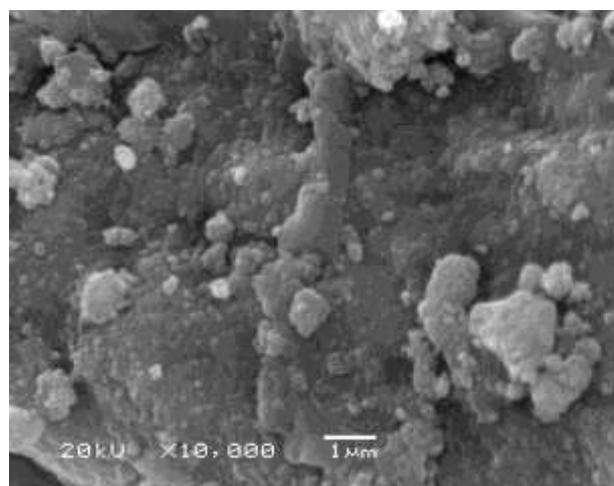
Amostra 1 - NH_4OH - $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$



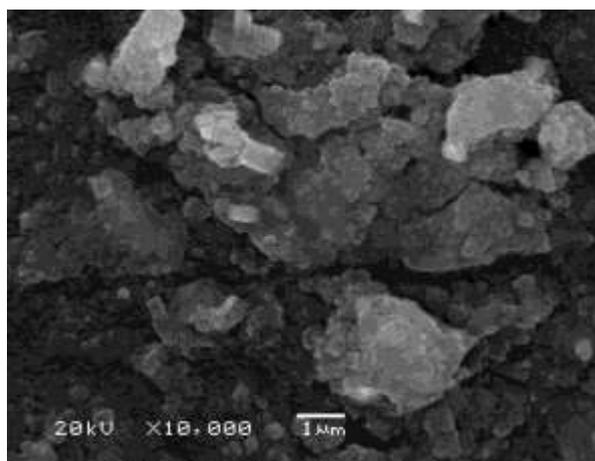
Amostra 4 - NaOH - $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$



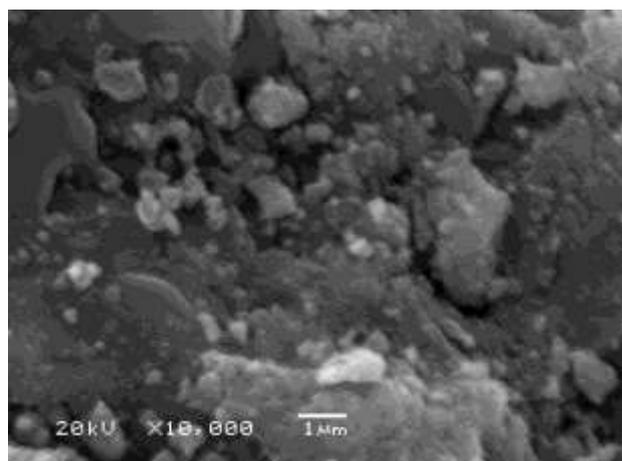
Amostra 2 - NH_4OH - $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$



Amostra 5 - NaOH - $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$



Amostra 3 - NH_4OH - $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$



Amostra 6 - NaOH - $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$

Figura 4: Micrografias obtidas por MEV mostrando a morfologia dos pós para diferentes temperaturas.

4 CONCLUSÕES

O MEV nos mostra a forma esférica e aglomerada da Fe_3O_4 , nos dando também um tamanho estimado de partícula, que ficou na faixa de 50 nm. Sabe-se que o tamanho das NPs estão relacionados com o pH. Assim, tem-se que como pH inicial está diretamente ligado ao tamanho final das nanopartículas, quanto maior o pH inicial, maior o tamanho das nanopartículas magnéticas. E quando adicionamos o hidróxido de amônia o pH final mostrou-se neutro. Altas temperaturas tendem a oxidar as amostras, sendo estas muito sensíveis a alta temperatura. Desta forma, percebe-se que a amostra 2 ($\text{NH}_4\text{OH} - T = 75^\circ\text{C}$) obteve o melhor resultado apesar de um mínimo de impurezas, como mostrado no DRX (Figura 3).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chem. Mater.* **15**, 1617 (2003).
- [2] LAURENT, S. de et al. Chemical Review: Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. n. 108. p.2064-2010.
- [3] 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.
- [4] 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.

INFLUENCE OF THE USE OF NaOH and NH₄OH THE SYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES BY COPRECIPITATION

ABSTRACT

Numerous chemical methods can be used to synthesize iron oxide nanoparticles, including, microemulsion, sol-gel, polyol among others. This work was used because of advantages such as coprecipitation simplicity and large scale production. The goal is to control the characteristics and stability of nanoparticles. Thus, it is a reaction in aqueous iron salts with a base (NaOH, NH₄OH, etc.) In which parameters such as quality and the molar ratio of base used were varied to control the morphology that the particles, and consequently varying the grain size. Factors such as reaction time and temperature, pH, influence on morphology, and magnetic. There were measures of X-ray diffraction and scanning electron microscopy to obtain the phases and average diameters. The results show that as the choice of base used and its molar concentration variation occurring in the sizes of the iron oxide nanoparticles.

Keywords: nanoparticles, iron oxide, coprecipitation, magnetite and nanomaterials.