

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA FERRITA NiZn COM SUPERFÍCIE MODIFICADA POR ADIÇÃO DE UM AGENTE SILANO

I. L. T. de Albuquerque¹, D. R. Cornejo², M. R. F. dos Santos³, A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Campina Grande, Paraíba

²Universidade de São Paulo, Departamento de Física, São Carlos, São Paulo

³Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Recife, Pernambuco

email: izabelleliz@hotmail.com

Neste trabalho propomos avaliar a influência do agente silano sobre as características estruturais e magnéticas das nanopartículas de ferrita NiZn visando sua aplicação na biomedicina. A ferrita NiZn foi obtida por meio do método de Pechini e a modificação da superfície foi segundo o método de refluxo com o agente silano 3-aminopropiltrimetoxisilano. As amostras foram caracterizadas por DRX, TGA, BET e curva de histerese magnética. Os resultados mostraram a formação de nanopartículas monofásica de $Ni_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$, com área superficial de $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e característica ferrimagnética com valor de magnetização de saturação de 45 emu g^{-1} . A modificação da superfície foi obtida com sucesso indicado pela redução da área superficial para $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e aumento da perda de massa ocasionada pela adição do agente silano. A presença do silano não causou alterações na estrutura e nas propriedades magnéticas das nanopartículas.

Palavras chaves: Ferrita NiZn, agente silano, propriedades magnéticas.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas ternárias do tipo espinélio, exemplo a ferrita mista NiZn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) é um dos materiais com características magnéticas mais versáteis e tecnologicamente importantes tais como alta resistividade elétrica (10^5 - 10^{10} $\Omega\cdot\text{cm}$), permeabilidade magnética relativa, 10-1000 [1], baixa coercitividade magnética, 30e [2], baixas perdas por histerese e corrente parasita (38×10^{-4}) na frequência de 10kHz [3], dureza mecânica, estabilidade química, alta resistência à corrosão [4] e custo baixo de produção [5]. Estes materiais quando em escala nanométrica desempenham um papel importante hoje na sociedade moderna, sendo utilizadas em muitas aplicações biomédicas como: biosensores [6], ressonância magnética de imagem [7], imunoenaios [8], hipertemia [9] e carreadores de fármacos [10-11].

As propriedades das ferritas são conhecidas por serem influenciadas pela composição e estrutura, que por sua vez são influenciadas pela técnica de processamento da síntese [5]. Atualmente, métodos que possibilitem a formação de produtos com partículas em escala nanométrica tornaram-se alvo de pesquisas. O método Pechini destaca-se como uma possibilidade de conseguir materiais com tais características, pois se trata de um processo simples, necessita de baixa temperatura de calcinação, levando a obtenção de produtos com partículas nanométricas, com alta homogeneidade química e alta área de superfície. Como a maioria dos métodos que produzem nanopartículas, tem como inconveniente o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados [12].

Para aplicações biomédicas, a aglomeração das nanopartículas não é desejável e para evitar esta aglomeração, um dos métodos que tem sido proposto é envolver estas nanopartículas com um polímero ou um material organometálico com características amorfa. Entre a categoria dos organometálicos, os agentes silanos do tipo 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriethoxissilano 3-cloropropiltrimetoxissilano e o metacriloxipropiltrimethoxissilano [13-14-15] vem sendo os mais utilizados.

Os agentes silanos tem mostrado ser eficazes em proporcionar uma uniformidade no tamanho das partículas, controlar a dispersão homogênea, não alterar as propriedades magnéticas e estabilidade química a essas partículas [16-17]. Outro fator importante é que para aplicações biomédicas as nanopartículas precisam ter afinidade pela biomolécula [18], esta afinidade é a principal

característica fornecida pelos agentes silanos, que é promover a adesão entre substâncias híbridas orgânico-inorgânicas mediante seus grupos NH_2 e Si-O .

Os silanos são utilizados como: modificadores de superfície, adesivo em resinas dentárias, cimentos ósseos, entre outras. A combinação da ferrita e um óxido não-magnético como sílica com características amorfa, ajuda na redução interações entre partículas, podendo favorecer o aumento da força coerciva [18].

Deste modo, propomos neste trabalho sintetizar um híbrido de ferrita NiZn e um agente silano (3- aminotrimetoxisilano) (NiZn/SiO_2) por método de Pechini e avaliar a influência deste silano nas propriedades magnéticas da ferrita.

METODOLOGIA

A ferrita $\text{Ni}^{2+}_{0.35}\text{Zn}^{2+}_{0.65}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$ (NiZn) foi preparada via método Pechini na proporção ácido/metal de 3:1 em mol [19]. Inicialmente, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em 200 mL de água deionizada e em seguida adicionado os nitratos de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) sob agitação constante e temperatura de 80°C . Ao ocorrer dissolução completa, foi adicionado o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (na proporção ácido/etilenoglicol, em massa/volume de 0.6) e aumentado a temperatura para 150°C , até a formação da resina, a qual foi pirolisada num forno mufla (Furnace, modelo 3P-S - EDG Equipments) a 400°C por 1 hora e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, a resina foi desaglomerada num almofariz de ágata e peneirada em malha 325 ABNT (abertura $45\mu\text{m}$), para depois ser calcinada por 1 hora à 500°C e mesma taxa de aquecimento. A modificação da superfície da NiZn ocorreu de acordo com a metodologia do refluxo [20], em que 5 g das nanopartículas foram colocadas em um balão volumétrico onde adicionou-se 50 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) a 98% e 5 mL do agente silano 3-aminopropiltriétoxissilano ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$). O balão foi acoplado a um condensador e colocado em uma manta de aquecimento à temperatura de aproximadamente 99°C por 72 horas. Após o término desse tempo, as nanopartículas suspensas foram separadas em uma centrífuga (FANEM modelo baby) por 5 minutos, sendo repetido esse procedimento por 5 vezes até a completa separação destas nanopartículas da parte líquida, sendo em seguida, colocado em estufa (FANEM Modelo 315) a 150°C por 24 horas.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X usando um difratômetro (modelo XRD 6000, Shimadzu) e o tamanho médio de cristalito foi

calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) utilizando-se a equação de Scherrer [21], a análise termogravimétrica foi realizada usando uma balança STA 6000 (marca Perkin Elmer), na faixa de temperatura de 30 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, sob fluxo de N₂ de 20 mL.min. A análise textural das amostras foram realizadas em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Neste caso, as amostras foram secas em estufa (FANEM Modelo 315) sem circulação de ar a 150°C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300°C por 2 horas. A caracterização magnética foi realizada usando um magnetômetro de gradiente alternado. Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e área da curva de histerese, a qual dá um indicativo da energia dissipada pelo material ou simplesmente perdas por histerese) foram determinados a partir do gráfico das histereses (M x H).

RESULTADOS

Os espectros de DRX foram usados para identificar as fases e determinar a cristalinidade e o tamanho do cristalito correspondente ao pico principal d_{311} . A Figura 1 mostra o DRX das amostras de ferrita NiZn (NZ) e a NiZn com a modificação da superfície por APTS (NZN). Observa-se 8 picos ($2\theta = 18,37 - 30,16 - 35,51 - 37,22 - 43,27 - 53,36 - 57,22$ e $62,88$) correspondentes aos planos: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), exibindo características do espinélio inverso e consistentes com a ficha catalográfica JCPDS 52 – 0277.

A cristalinidade medida foi 57% para NZ e para NZS 46%, verificando-se uma pequena redução na amostra silanizada, indicativo da presença do agente silano que tem característica amorfa [22] e contribui para o alargamento dos picos e redução da cristalinidade do material. O tamanho do cristalito calculado foi de 14 nm e 12 nm para NZ e NZS, respectivamente. Este resultado associado ao espectro de difração da amostra NZS, constata-se a presença dos mesmos picos e por consequência a mesma fase, indica que o processo de modificação de superfície com o agente silano APTS não alterou a estrutura da ferrita em estudo. O mesmo comportamento do agente silano foi observado quando foi sintetizado o híbrido Fe₃O₄/SiO₂ para utilizá-lo na imobilização da lipase [23]. Logo pode-se dizer que a modificação da superfície ocorreu com sucesso.

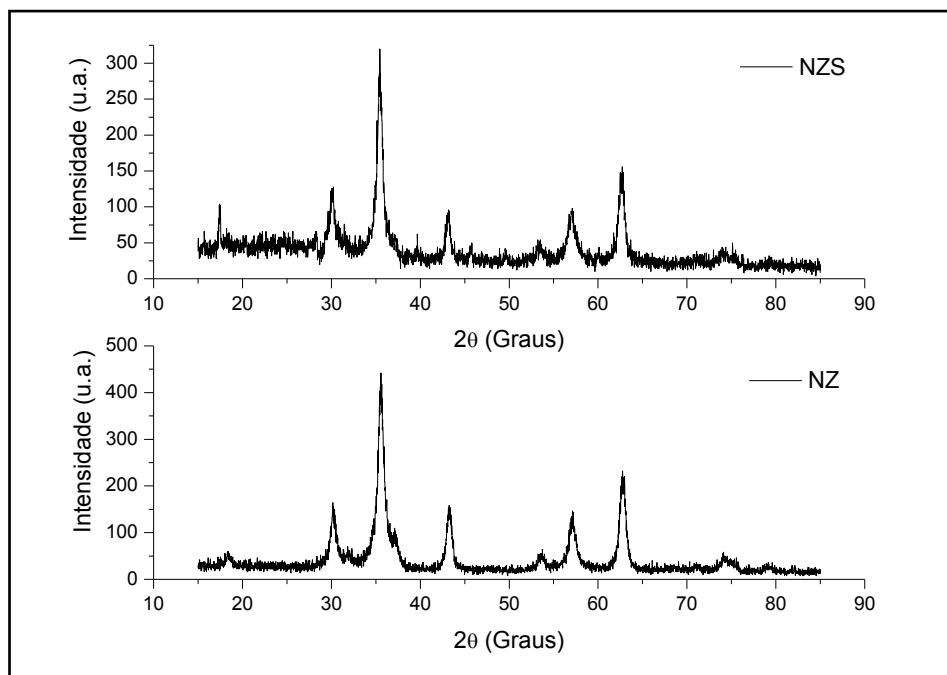


Figura 1 – Difratoograma obtido para as amostras estudadas NZ e NZS.

A análise termogravimétrica das amostras NZ e NZS se encontram na Figura 2. Analisando a Figura 2a, tomando-se como base a curva da DTG, observa-se que a amostra NZ apresentou um único evento entre 30 e 85°C e é correspondente à perda de água livre adsorvida na superfície das nanopartículas. Com base na curva da TG, verifica-se perda de massa total de 2,70%, mostrando-se como um material altamente estável termicamente na faixa de temperatura estudada. Analisando a influência do APTS, Figura 2b, na curva da DTG, observa-se que a amostra NZS apresentou três eventos principais. O primeiro entre 30 e 190°C, correspondente à perda de água livre adsorvida na superfície das nanopartículas. Entre 200 e 400°C, atribuído à perda dos grupos funcionais C-H, C=O, CH₂ e CH₃ da cadeia carbônica do agente silano (APTS). E por fim, o terceiro entre 430 e 567°C atribuído à decomposição residual dos demais componentes do recobrimento orgânico (Si-O e N-O). Tais eventos são reportados pela literatura [24]. Com base na curva da TG, Figura 2b, verifica-se que a amostra NZS perdeu cerca de 21% de sua massa total, evidenciando o efeito de que o processo de silanização aumentou a perda de massa, o que já era esperado uma vez que as NPMs foram recobertas por um material organometálico (APTS). Verifica-se que a amostra NZS também comporta-se como um material estável termicamente na faixa de temperatura estudada,

indicativo que as interações do silano com as nanopartículas são ligações fortes o que mantem a estabilidade do material mesmo em temperaturas elevadas.

O estudo da síntese de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 -diisopropilaminoacetamida silanizadas com APTS, apresentaram uma perda de massa total de aproximadamente 8 e 18% antes e após a modificação [25], resultados estes que corroboram com os dados deste trabalho.

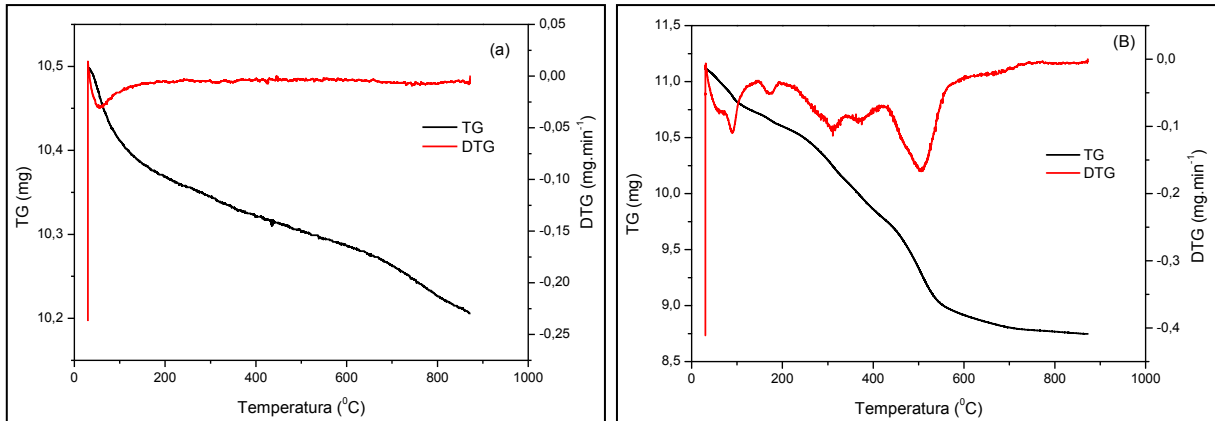


Figura 2 – Análise termogravimétrica das amostras estudadas: (a) NZ e (b) NZS.

A Figura 3 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras NZ (Figura 3a) e NZS (Figura 3b). Segundo classificação da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* - (IUPAC, 1976), tanto a amostra NZ e NZS apresentam perfis de isoterma do tipo IV, de acordo com este tipo de classificação sugere-se material com característica mesoporosa com raio de poros variando entre 10 e 250 Å.

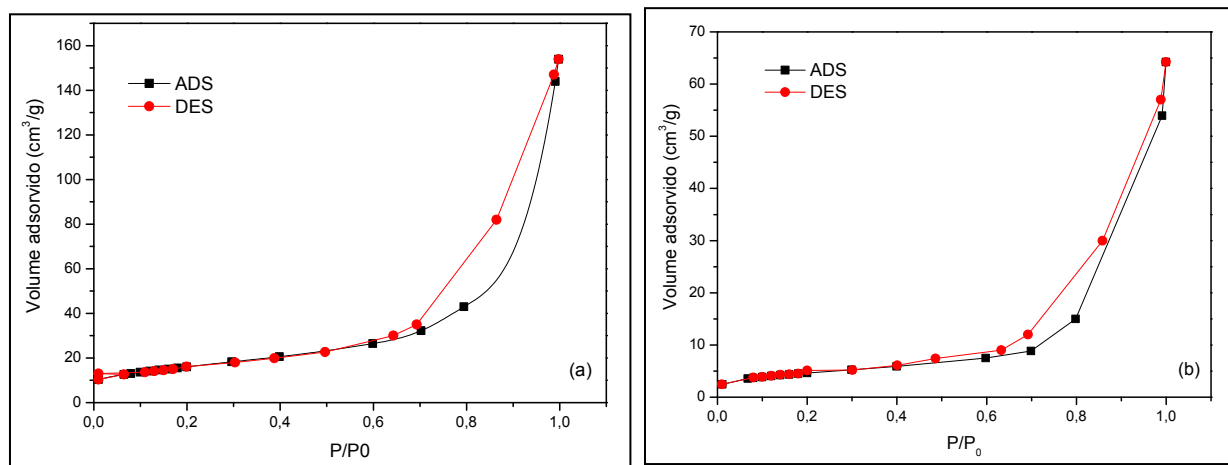


Figura 3 - Isotermas de adsorção e dessorção: (a) NZ e (b) NZS.

A Tabela 1 apresentam os dados de área superficial obtidos a partir do método BET. A partir dos resultados de área superficial observa-se que a adição do APTS reduziu a área superficial em torno de 30%, fato já esperado pois como o APTS é amorfo, de certa forma, preenche os espaços vazios existentes entre as partículas da ferrita, reduzindo assim, a porosidade interpartícula, o que contribui para a redução da área de superfície. Logo, por consequência, o tamanho de partícula aumenta. Observa-se também que a presença do silano aumenta significativamente a relação D_{BET}/D_{DRX} , indicando que as partículas se encontram mais aglomeradas.

Tabela 1 - Área superficial (S_A), tamanho de partícula (D_{BET}), tamanho de cristalito (D_{DRX}) e razão tamanho de cristalito BET e DRX

Amostras	S_A (m ² /g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
NZ	57,61	19	12	1,63
NZS	16,99	66	14	4,83

A ferrita NiZn sintetizada por reação de combustão usando dihidrazina oxálica apresentou elevada área superficial 46 m².g⁻¹ e partículas com 24nm [26]. Podemos observar neste caso, a eficácia do método Pechini que ao utilizar temperaturas mais baixas que o processo de combustão obteve a mesma ferrita com área superficial maior e partícula um pouco menor.

Na Figura 4 pode-se observar que o material produzido apresentou a formação completa do ciclo de histerese estreito, característico de materiais ferrimagnéticos moles.

Os parâmetros magnéticos, magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercivo (H_c) e perdas por histerese (Área) calculados a partir da curva de histerese encontram-se na Tabela 2.

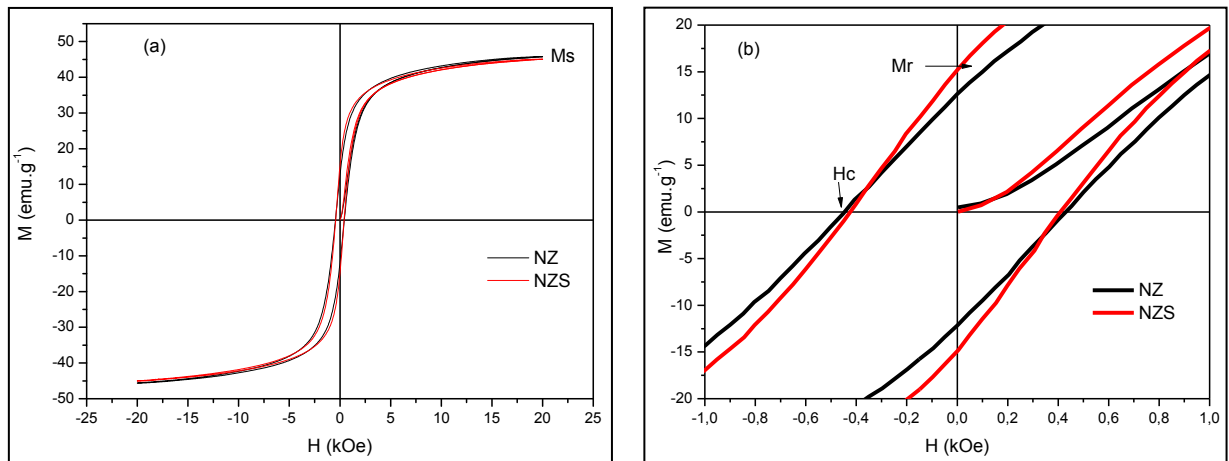


Figura 3 – (a) Curva de histerese das amostras NZ e NZS e ampliação da parte central da curva de histerese em x e $y = 0$.

Tabela 2 – Parâmetros magnéticos obtidos da curva de histerese para as amostras NZ e NZS.

Amostra	M_s [emu.g ⁻¹]	M_r [emu.g ⁻¹]	H_c [kOe]	M_r/M_s	Area [emu.g ⁻¹ .kOe]
NZ	46	13	0.45	0,28	700
NZS	45	15	0.42	0,33	697

Avaliando a Tabela 1 em relação à magnetização de saturação, percebe-se que os valores foram elevados e que estão em concordância com o encontrado na literatura para pós de ferrita. A modificação da superfície da ferrita NiZn com polianilina apresentou redução da magnetização de saturação de 63 emu.g⁻¹ para 43,7 emu.g⁻¹ [27]. Segundo esses autores, essa diminuição foi ocasionada pela presença da polianilina na estrutura da ferrita, que não possui características magnéticas.

Neste trabalho pode-se considerar que a M_s para a amostra NZ e NZS tiveram o mesmo valor, isto pode ser devido ao fato de que o APTS adicionado a NZ foi relativamente baixa, o que não teve influência nas características magnéticas. Essa redução é ocasionada pela presença do agente silano não magnético [23]. Em relação ao M_r observa-se que NZS apresenta uma magnetização remanente maior que a obtida NZ, porém com H_c menor, indicando que para desmagnetizar o material após a presença do silano foi necessária uma maior força coercitiva. Isto é coerente, visto que o silano pode atuar como barreira para a reorientação dos

domínios magnéticos no material exigindo assim maior força coercitiva para desmagnetização [13].

CONCLUSÃO

A síntese da ferrita NiZn pelo método de Pechini foi eficiente, obtendo-se produto com partículas nanométricas e com única fase, com magnetização de saturação ($M_s = 45 \text{ emu.g}^{-1}$) adequado para aplicações biomédicas. A adição do APTS comprovada pela redução da área superficial, em torno de 25%, e perda de massa significativa de 21% em relação a ferrita NZ (sem silano). A presença do silano não alterou a estrutura da ferrita e manteve a característica ferrimagnética da ferrita, o que indica que foi possível obter o híbrido (NiZn/SiO₂) com características promissora para aplicações biomédicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, RENAMI-CNPq, INAMI-CNPq, ao PROCAD/NF-CAPEs, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] GOLDMAN, A. Magnetic ceramics (Ferrites). In: Engineered material handbook. Metal Park: ASM International, 1991.
- [2] SEDLÁI, M.; MATEJEC, V.; GRYGAR, T.; KADLECOVÁ, J. Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films. *Ceram. Int.*, v.26, p. 507-512, 2000.
- [3] ZAHI, S.; HASHIM, M.; DAUD, R. A. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique. *J. Magn. Magn. Mater.*, v.308, p.177–182, 2007.
- [4] TSAY, C. Y.; LIU, K. S.; LIN, T. F.; LIN, I. N. Microwave sintering of NiCuZi ferrites and multilayer chip inductors. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 209, p.189-192, 2000.
- [5] COSTA, A.C.F.M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, v.256, p.174 -182, 2003.
- [6] CHIRIAC, H.; HEREA, D.D.; CORODEANU, S. Microwire array for giant magneto-impedance detection of magnetic particles for biosensor.

J. Magn. Magn. Mater., v.311, p.425–428, 2007.

[7] HAMOUDEH, M.; FESSI, H. Preparation, characterization and surface study of poly-epsilon caprolactone magnetic microparticles.

J. Colloid Interf. Sci., v.300, p.584–590, 2006.

[8] CHOI, J.W.; AHN, C.H.; BHANSALI, S.; HENDERSON, H.T. A New magnetic bead-based, filterless bio-separator with planar electromagnet surfaces for integrated bio-detection systems.

Sens. Actuat. B: Chem., v.68, p.34–39, 2000.

[9] BRANQUINHO, L.C.; CARRIÃO, M.S.; COSTA, A.S.; ZUFELATO, N., SOUSA, M.H.; MIOTTO, R.; IVKOV, R.; BAKUZIS, A.F. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticles heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia.

Sci. Report. v.3:2887, p. 1-10, 2013.

[10] YU, S.; WU, G.; GU, X.; WANG, J.; WANG, Y.; GAO, H. MA, J. Magnetic and pH-sensitive nanoparticles for antitumor drug delivery.

Colloids Surf. B. v.103, p. 15–22, 2013.

[11] PANKHURST, Q.A.; CONNOLLY, J.; JONES, S.K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.

J. Phys. D: Appl. Phys. v.36, p. R167–R181, 2003.

[12] EL FAROU, M.H.; MIYAHARA, R.Y. Método Pechini para preparação de nanopartículas. In: IX Semana de estudos de física do Unicentro, Guarapuava, Pr, 2011. Acesso em: 26 de março de 2014.

[13] SCHOLZ, S.; KASKEL, S. Surface functionalization of ZrO₂ nanocrystallites for the integration into acrylate nanocomposite films.

J. Colloid Interface Sci, v.323, p. 84–91, 2008.

[14] YANG, W.; ZHANG, C. G.; QU, H. Y.; YANG, H. H.; XU, J. G. Novel Fluorescence silica nanoparticle probe for ultrasensitive immunoassays.

Analytica Chimica Acta, v.503, p.163–169, 2004.

[15] POZO LÓPEZA, G.; CONDÓC, A.M.; URRETAA, S.E.; SILVETTIA, S.P.; AGUIRRE, M.C. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles dispersed in a SiO₂ matrix synthesized by sol–gel processing.

Mater. Charact. v.7 4, p.17 – 27, 2012.

[16] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials.

New York: John Wiley & Sons, 2005.

[17] HUANG, X.; CHEN, Z. A study of nanocrystalline NiFe₂O₄ in a silica matrix.

Mater Res Bull, v.40, p.105-113, 2005.

[18] MESSING, R. A.; Immobilized enzymes for industrial reactors, Academic Press: New York, 1975.

[19] M. P. Pechini, U.S. Patent 3.330.697, 1967.

[20] SANTOS, P. T. A.; SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; COSTA, A. C. F. M. Nanoferritas Ni-Zn silanized with 3- aminopropyltrimethoxysilane using the reflux method. In: COLAOB Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials, Natal, RN, 2012.

[21] CULLITY, B.D. Elements of X-ray Diffraction.

Addison-Wesley: Reading, 1978

[22] LIU, X.; XING, J.; GUAN, Y.; GUOBIN, S.; LIU, H. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. Colloids Surf. A., v.238, n.1–3, p.127–131, 2004.

[23] KANIMOZHI, S.; PERINBAM, K. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and its application in immobilization of lipase from Pseudomonas fluorescens Lp1.

Mater. Res. Bull., v.48, p.1830–1836, 2013.

[24] YAO, Y.; MIAO, S.; YU, S.; MA, L. P.; SUN, H.; WANG, S. Fabrication of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent.

J. Colloid Interf.Sci., v. 379, p. 20–26, 2012.

[25] PATTARAWARAPAN, M.; RATTANABURI, P.; KHUMRAKSA, B. Synthesis and applications of Fe₃O₄-diisopropylaminoacetamide as a versatile and reusable magnetic nanoparticle supported N,N-diisopropylethylamine equivalent.

Tetrahedron Let., v. 53, p.2689-2693, 2012.

[26] Viana, M. M.; Materiais Porosos. Monografia, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2004.

[27] WANG, C.; SHEN, Y.; WANG, X.; ZHANG, H.; XIE, A. Synthesis of novel NiZn-ferrite/Polyaniline nanocomposites and their microwave absorption properties.

Mater. Sci. Semicond. Proc.. v.16, p.77–82, 2013.

EVALUATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF NiZn FERRITE WITH MODIFIED SUFACE BY ADDING SILANE AGENT

ABSTRACT

In this work we evaluate the influence of silane agent on the structural and magnetic properties of NiZn ferrite NPMs for their application as a biosensor for the detection of glucose oxidase. The NiZn ferrite was obtained by the method of the Pechini with 3:1 molar ratio and surface modification was performed using the reflux method with silane agent 3-aminopropyltrimethoxysilane in a ratio of 1:1 in relation to nanoparticles (NPs). The samples were characterized by XRD, TGA, BET and magnetic hysteresis curve. The results showed the formation of NPs with surface area of $57 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, and ferrimagnetic characteristic with value of saturation magnetization of $45 \text{ emu}.\text{g}^{-1}$. The surface modification was obtained with successfully indicated by the reduction of surface area to $16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and increased mass loss caused by the addition of the silane agent. The presence of the silane did not cause changes in the structure and magnetic properties of the nanoparticles.

Key Word: NiZn ferrite, silane agent, magnetic properties