

ESTUDO DO COMPORTAMENTO MORFOLÓGICO E MAGNÉTICO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO REVESTIDAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PVA

P. C. Panta ⁽¹⁾, S. K. Forte ⁽²⁾, C. P. Bergmann ⁽³⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Graduação em Licenciatura em Física

⁽²⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Graduação em Engenharia de Materiais

⁽³⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola de Engenharia
Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C – Porto Alegre/RS CEP 90035-190

E-mail para contato: pr.priscila@gmail.com

Resumo

Materiais nanoestruturados são de grande importância tecnológica na concepção de novos dispositivos funcionais. Alguns materiais magnéticos são compostos por nanopartículas (NPs) de óxido de ferro como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4) com elevada biocompatibilidade para suas aplicações biomédicas que cresce continuamente, podendo ser utilizados como agentes de ressonância magnética melhoramento do contraste de imagem, em ensaios clínicos para a entrega da droga, no tratamento de tumor sob hipertermia de campos de radiofrequência. As nanopartículas magnéticas foram obtidas por coprecipitação de sais de ferro na presença de álcool polivinílico (PVA) em diferentes concentrações para controlar as características como estabilidade das NPs. Foram realizadas medidas de DRX e espectroscopia Raman para caracterização estrutural, MEV para caracterização morfológica e magnetometria de gradiente de força alternada para caracterização magnética. Os resultados mostram diferenças significativas nas características morfológicas e magnéticas das NPs com a utilização de PVA.

Palavras-chave: magnetita, PVA, coprecipitação, óxido de ferro.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 10 anos, a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro têm sido um foco de intensa investigação uma vez que desempenham um papel importante em eletrônica, catálise, biologia e medicina⁽¹⁾.

As nanopartículas que podem ser bioquimicamente funcionalizadas e com isso são potenciais sistemas de dispositivos médicos que podem ser utilizados em muitos campos de aplicações biológicas e médicas. Além das propriedades físicas únicas induzidas pelos efeitos de superfície ou quânticos, o tamanho das partículas é em torno de 2-30 nm comparável ao tamanho de blocos de construção biológica e permite a investigação do funcionamento celular ou interação direta com alvos biológicos⁽¹⁻³⁾.

Superparamagnéticas as partículas com um diâmetro de cerca de 10 nm, são utilizadas como agentes de contraste de ressonância magnética, ou para aplicações típicas de separação. Tem sido demonstrado que as partículas magnéticas são fisiologicamente bem toleradas, e que a superfície das partículas é responsável pela biocompatibilidade e estabilidade para o sistema retículo-endotelial⁽⁴⁻⁷⁾.

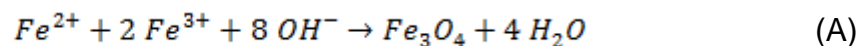
O objetivo deste trabalho é demonstrar a influência do revestimento (PVA) em diferentes concentrações no comportamento morfológico e magnético das nanopartículas de óxido de ferro.

MATERIAIS E MÉTODOS

SÍNTESE DAS NPs DE MAGNETITA E REVESTIMENTO DE PVA

Primeiramente faz-se a dissolução do PVA nas concentrações de 10% e 15% em água à temperatura de 70 °C durante 24 horas até a obtenção de uma solução homogênea.

A seguir, pelo princípio da reação que 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^(1,2,3). A seguir, serão descritos na Tabela 1 os materiais utilizados no procedimento experimental.

Tabela 1 Material utilizado no procedimento experimental, sua pureza e fornecedor.

MATERIAL	PUREZA	FABRICANTE	FUNÇÃO
CLORETO DE FERRO TETRAHIDRATADO	≥ 99%	SIGMA-ALDRICH	PRECURSOR
CLORETO DE FERRO HEXAHIDRATADO	≥ 99%	SIGMA-ALDRICH	PRECURSOR
HIDRÓXIDO DE AMÔNIO P.A.	27%	VETEC	AJUSTAR PH
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	98%	SYNTH	AJUSTAR PH
ÁGUA DEIONIZADA	-	LACER	DILUENTE
ÁLCOOL ISOPROPÍLICO	99,5%	ALPHA QUÍMICA	DILUENTE
ÁLCOOL POLINIVINÍLICO (PEG)	-	SIGMA-ALDRICH	RECOBRIR

Os sais cloreto férrico hexaidratado ($FeCl_3 \cdot 6 H_2O$, > 99%) e o cloreto ferroso tetrahidratado ($FeCl_2 \cdot 4 H_2O$, > 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 80 °C. Inicia-se gotejamento de 100 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH , 25%), obtido pela Vetec. Após a mistura das soluções, a cor da solução mudou de castanho para o preto, indicando a formação de nanopartículas de Fe_3O_4 , o qual foi deixado a cristalizar completamente durante 60 min sob uma agitação intensa⁽⁸⁾.

A seguir as nanopartículas de Fe_3O_4 produzidas foram revestidas. Nesse processo, as nanopartículas de óxido de ferro já produzidas são colocadas em suspensão (em peso de 2%) no ultra-som por 10 min, com a adição de 50 ml de surfactante a mistura permanece em banho de ultra-sons por mais 40 min, a fim de assegurar a dispersão das nanopartículas. Após este período de tempo, as NPs são revestidas e lavadas três vezes com uma mistura de metanol e água, para remover o excesso de surfactante.

Com a ajuda de um magneto (Fig.1), separa-se as nanopartículas da solução para uma posterior secagem. Nesta etapa, percebe-se um comportamento magnético das nanopartículas que será caracterizado posteriormente.

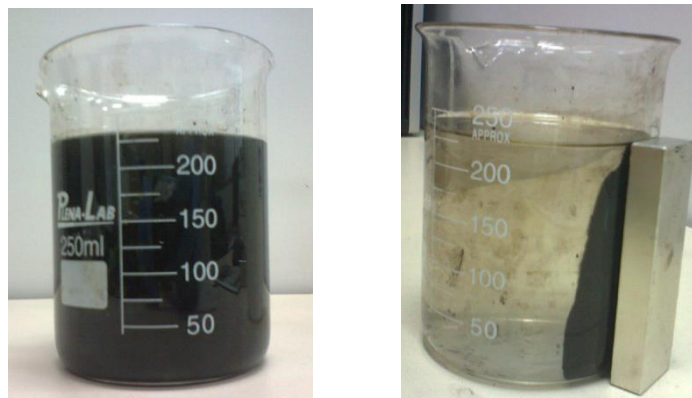


Figura 1. Demonstração das propriedades magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro preparadas e dispersas em água.

Posteriormente a mistura é seca em estufa à 100 °C por 24h e após são nomeadas as amostras de nanopartículas de magnetita revestidas com polímeros como NP - PVA – 10% (nanopartículas revestidas com álcool polivinílico) e NP- PVA - 15 % (nanopartículas revestidas com álcool polivinílico).

CARACTERIZAÇÃO DAS NPs DE MAGNETITA E REVESTIMENTO DE PVA

A caracterização estrutural do material foi obtida por Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman. Para a caracterização do material foram utilizados 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 75° 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). Os espectros de Raman foram registados à temperatura ambiente por um espectrômetro Raman (marca Renishaw - InVia Raman), com uma excitação linear do laser de 632,8 nm (He-Ne). Cada amostra foi exposta 10 s, onde foram medidos três pontos distintos, e o deslocamento ocorreu entre 100 e 1200 cm⁻¹.

Para a caracterização morfológica foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) 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).

A caracterização magnética foi realizada usando-se um magnetômetro de força por gradiente de alternado de campo (AGFM), equipamento não comercial, produzido pelo Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física (UFRGS). Esse equipamento é um dispositivo capaz de medir variações no momento magnético com alta sensibilidade ($\approx 10^{-9}$ A.m²), via técnica que envolve rotações irreversíveis de momentos magnéticos dos sistemas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os picos de DRX (Figura 2) indicam a formação de uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, característica da magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita $\gamma - Fe_2O_3$. Também foi calculado com a equação de Scherrer um tamanho de cristalito em torno de 8,4 nm.

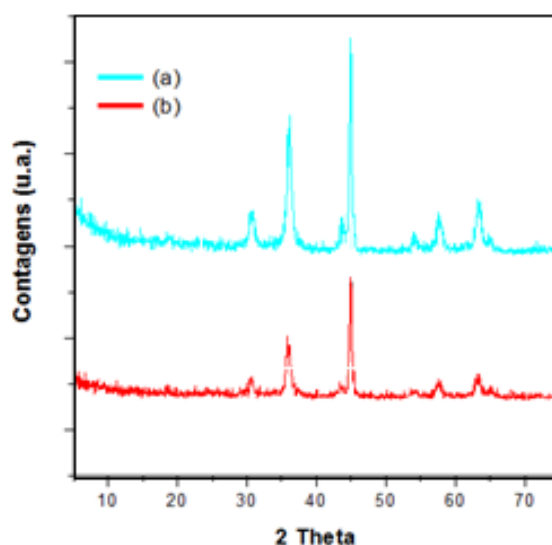


Figura 2 Padrões de difração de Raios X das amostras de nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas por coprecipitação a 80 °C, revestida com PVA a concentração 10% (a) do que a concentração de 15% (b).

Conforme apresentado na Figura 2, o difratograma das amostras de magnetita (Fe_3O_4) apresentaram os picos característicos da magnetita (Fe_3O_4) ou

maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), que será definido pela espectroscopia Raman. A síntese realizada a 80 °C das NPs revestidas com PVA a concentração 10% do que a concentração de 15% apresentam estruturas semelhantes em relação a cristalinidade.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros de nanopartículas revestidas de PVA mostram uma pequena mudança nas posições dos picos principais (Figura 4 a e 4 b). Os espectros obtidos da magnetita revestida são praticamente idênticos, no entanto, o espectro da magnetita revestida com PVA (10%) tem um pico mais evidente em 1280 cm^{-1} , que é um pico característico da magnetita.

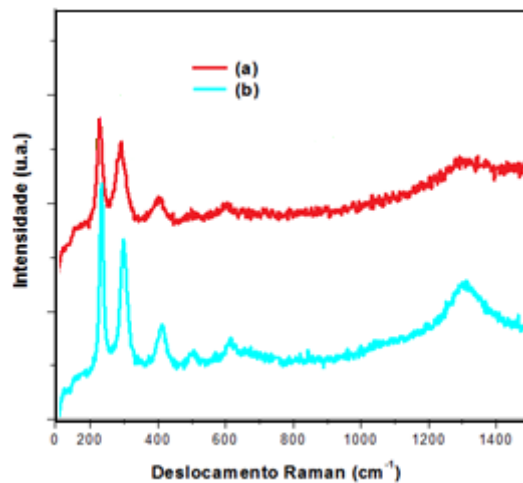


Figura 4 Os espectros de Raman de nanopartículas (NP) de magnetita obtidas por coprecipitação a 80 °C, revestida com PVA a concentração 10% (a) do que a concentração de 15% (b).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 5 exibe a morfologia dos pós sintetizados e revestidos com PVA (Figura 5 a e 5 b) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

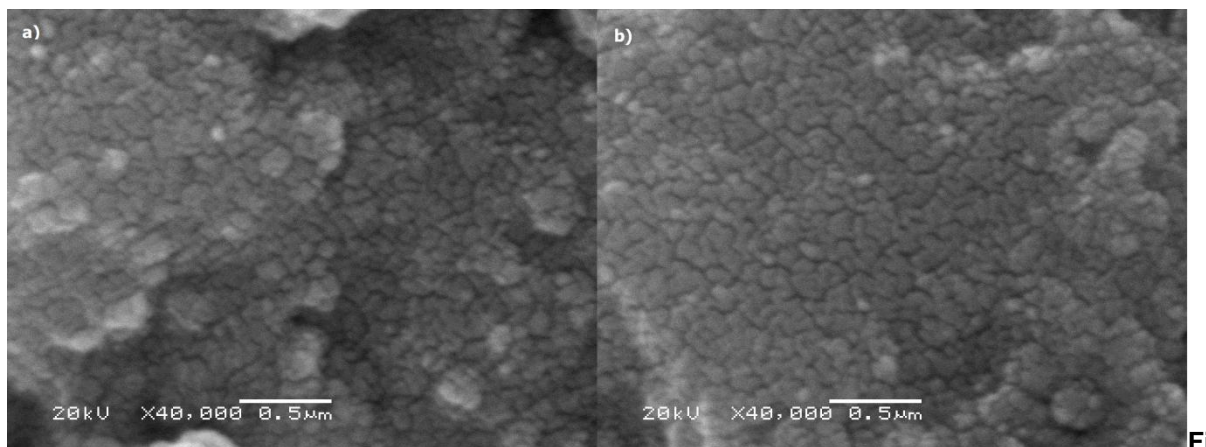


Figura 5 Micrografias obtidas por MEV mostram a morfologia dos pós de Fe_3O_4 sintetizadas por coprecipitação a 80 °C, revestida com PVA a concentração 10% (a) e a concentração de 15% (b).

As micrografias das amostras obtidas por coprecipitação apresentaram uma morfologia semelhantes, conforme ilustram as Figuras 5 a e 5 b. Observando-se a a figura verifica-se que as partículas para todas as composições avaliadas são muito pequenas, o que acarretou na formação de grandes aglomerados de partículas nanométricas, que pode ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, resultando em partículas que tendem a se agregar, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio.

MAGNETOMETRIA DE FORÇA POR GRADIENTE DE ALTERNADO DE CAMPO (AGFM)

A Figura 6 apresenta curvas de magnetização, onde se percebe que para uma mesma variação de campo magnético (B) tem-se uma maior magnetização (saturação magnética – M) da magnetita (Fe_3O_4) revestida com PVA a concentração 10% do que a concentração de 15%.

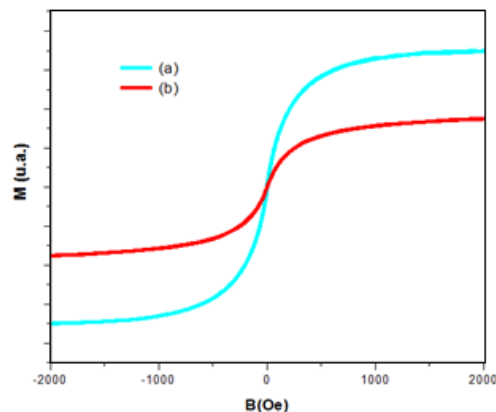


Figura 6 Curvas de histerese da magnetita sintetizada a 80 °C e revestidas com PVA, a) concentração de 10% e (b) concentração de 15%, e medidas a temperatura ambiente. A figura mostra os valores do campo coercivo das amostras (M, magnetização de saturação; Oe, Oersted).

Conforme a figura 6, pode-se dizer que as amostras apresentam um caráter superparamagnético devido a ausência de histerese à temperatura ambiente. O superparamagnetismo ocorre em partículas da ordem de alguns nanômetros. Isso significa que estas possuem uma alta susceptibilidade magnética positiva, mas na ausência de um campo magnético não exibem remanência magnética (não apresentam magnetização espontânea). Isto porque, nestas condições, as flutuações Brownianas são suficientemente intensas para orientar aleatoriamente os momentos magnéticos individuais de cada partícula, levando a uma magnetização global nula ⁽³⁾.

CONCLUSÕES

As nanopartículas magnéticas de magnetita foram sintetizadas a 80 °C e revestidas com PVA com concentrações de 10% e 15%. A seguir, foram caracterizadas por DRX, Raman, FTIR, MEV e AGFM. O MEV nos mostra a forma esférica e a tendência de formar aglomerados de Fe_3O_4 . Com o espectro de DRX, foi calculado o tamanho de cristalito inferior a 9,6 nm. Já a presença da magnetita foi confirmada pela espectroscopia Raman e a presença do revestimento (PVA) comprovou-se com o FTIR. E pelo AGFM, verifica-se que ocorre uma maior magnetização para as nanopartículas de magnetita revestida com PVA a concentração 10% do que a concentração de 15%.

REFERÊNCIAS

- [1] LAURENT, S.; FORGE D.; PORT M.; ROCH A.; ROBIC C.; ELST L.V.; MULLER R.N. Chemical Review: Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization. Physicochemical Characterizations and Biological Applications, v.108, n.06, p.2064-2110, 2008, doi: [10.1021/cr068445e](https://doi.org/10.1021/cr068445e)
- [2] TEJA, A.S.; KOH, P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, v.55, n.13, p.5554-5570, 2009, doi: [10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003](https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003)
- [3] KIM D.K.; MIKHAYLOVA M.; ZHANG Y.; MUHAMMED M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. Chemistry of Materials, v.15, n.8, p.1617–1627, 2003, doi: [10.1021/cm021349j](https://doi.org/10.1021/cm021349j)
- [4] C.C. Berry, A.S.G. Curtis, Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, J. Phys. D Appl. Phys. 36 (2003) R198–R206.
- [5] P. Hoet, I. Bruske-Hohlfeld, O. Salata, Nanoparticles – known and unknown health risks, J. Nanobiotechnol. 2 (2004) 12.
- [6] H. Lee, E. Lee, D.K. Kim, N.K. Jang, Y.Y. Jeong, S. Jon, Antibiofouling polymer-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for in vivo cancer imaging, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 7383–7389.
- [7] M. Auffan, L. Decome, J. Rose, T. Orsiere, M. De Meo, V. Briois, C. Chaneac, L. Olivi, J.L. Berge-Lefranc, A. Botta, M.R. Wiesner, J.Y. Bottero, In vitro interactions between DMSA-coated maghemite nanoparticles and human fibroblasts: a physicochemical and cytogenotoxicological study, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 4367–4373.
- [8] D.F. Evans, The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet, D. Fennell Evans, Hakan Wennerstrom, Wiley-VCH, New York, 1999.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF THE MORPHOLOGICAL AND MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES COATED WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF PVA

ABSTRACT

Nanostructured materials are of great technological importance in designing new functional devices. Some magnetic materials are composed of nanoparticles (NPs) as the iron oxide maghemite (γ - Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4) with its high biocompatibility for continuously growing biomedical applications and can be used as agents for magnetic resonance imaging contrast enhancement in clinical trials for drug delivery in the treatment of tumors in hyperthermia radio frequency fields . The magnetic nanoparticles were obtained by coprecipitation of iron salts in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) at different concentrations to control the characteristics such as stability of the NPs. XRD measurements and Raman spectroscopy for structural characterization, SEM for morphological characterization and alternating gradient magnetometry force for magnetic characterization were performed. The results show significant differences in the morphology and magnetic properties of NPs with the use of PVA.

Keywords: magnetite, PVA, coprecipitation, iron oxide.