

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemos Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Embrapa
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner
Imagens da capa:

- Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior
- Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação na publicação.
Embrapa Instrumentação**

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.

© Embrapa 2012



AVALIAÇÃO DE REAGENTES PRECURSORES DE FERRO NA SÍNTESE SOLVOTERMAL DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE FERRO.

Fernando Barbosa de Freitas Silva; Elaine Cristina Paris; Caue Ribeiro Oliveira.

Embrapa Instrumentação – fernandofreitas2@gmail.com

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA4

Resumo

Diferentes precursores de ferro e condições de síntese foram avaliadas na produção de nanopartículas de óxido de ferro por meio do método solvotérmico utilizando-se o álcool benzílico como solvente e agente de controle no crescimento das partículas. Os procedimentos renderam partículas de óxidos de ferro em escala nanométrica que foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). As análises evidenciaram a produção de fase(s) magnética(s), magnetita e/ou maghemita, e hematita.

Palavras-chave: Óxido de ferro; nanopartículas, método solvotérmico, síntese não-aquosa.

Publicações relacionadas

Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C.; Avaliação de reagentes precursores de ferro na síntese solvotermal de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. III Jornada Científica Embrapa São Carlos.

Introdução

Nanopartículas magnéticas estáveis, em especial as de óxido de ferro (magnetita e maghemita) despertam grande interesse em pesquisadores de vários campos do conhecimento. São consideradas materiais superparamagnéticos biocompatíveis, que apresentam fortes propriedades magnéticas e baixa toxicidade. Tais propriedades possibilitam sua utilização na produção de fluidos magnéticos, em dispositivos de armazenamento de dados e em processos biomédicos como a separação celular, carregamento de fármacos, tratamentos de hipertermia, contrastes para a obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear e imobilização de enzimas e proteínas [1]. Tais nanopartículas recobertas com catalisadores promovem a fácil recuperação destes em reações em estado líquido

sem que estes percam facilmente a sua atividade e enantioselectividade. Catalisadores tão pequenos e magneticamente separáveis podem combinar as vantagens de alta dispersão e reatividade com fácil separação, e a redução de custos pela reciclagem desses catalisadores [2].

O método solvotérmico é um dos que mais se destaca na obtenção de magnetita e/ou maghemita pela sua capacidade de produção em larga escala⁴, modificação da superfície com moléculas orgânicas e consequente dispersão das partículas em solventes orgânicos, tais como álcoois e óleos. Na síntese solvotermal, o solvente orgânico atua não somente como o solvente da solução, pode atuar também como ligante orgânico e surfactante, e pode ser fonte de oxigênio para a formação de óxidos [3;4].

Pinna et al [5] obtiveram nanopartículas de magnetita a partir da dissolução de acetilacetato

de ferro (III) em álcool benzílico, seguida de solvotermalização em temperaturas que variaram de 175 a 200°C, sem a adição de surfactantes. Estes autores obtiveram nanopartículas de Fe_3O_4 monofásicas e com tamanho médio na ordem de 12 a 25 nm, as quais apresentaram dispersão eficiente, tanto em solventes polares como apolares, após o recobrimento da superfície com ácido undecanóico ou dopamina.

Este trabalho teve por objetivo a obtenção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro por meio do método solvotérmico com álcool benzílico segundo o método descrito por Pinna e Niederberber [5] utilizando-se como precursores metálicos os cloretos de ferro (II) e (III) e ferro metálico com o intuito de viabilizar a produção desses materiais em larga escala, o que possibilitaria a aplicação desses materiais em processos industriais como a recuperação de enzimas celulases na produção de etanol celulósico [6]. Os resultados obtidos indicam que o método proposto possibilitou a formação de óxidos de ferro em escala nanométrica com alto rendimento de fases magnéticas.

Materiais e métodos

Todos os procedimentos de síntese foram realizados em atmosfera inerte de N_2 em *glovebox* ($[\text{H}_2\text{O}] < 0,1\text{ppm}$). Os precursores de ferro, totalizando sempre 4,5 mmol de Fe, foram adicionados a 30mL de álcool benzílico contido em uma cápsula de Teflon de 50mL em agitação magnética. Após a homogeneização da suspensão, a cápsula foi colocada em um reator do tipo autoclave que foi cuidadosamente vedado. O reator foi retirado da *glovebox* e aquecido a 200 ou 250°C por diferentes tempos utilizando-se um controlador de temperatura. As suspensões resultantes foram centrifugadas a 10000 rpm, os precipitados lavados com acetona e tetrahidrofurano e secados em estufa a 70°C.

Os precursores de ferro, as proporções entre eles e a temperatura final de cada síntese e os produtos obtidos estão descritos na Tabela 1.

A cela de solvotermalização utilizada consiste em um reator do tipo autoclave em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE). A cela de solvotermalização utilizada pode ser visualizada na Fig. 1.

Tabela 1. Precursores, condições de síntese e produtos obtidos

Precursor(es) de Ferro	Razão (%)	Temp. (°C)	Tempo (h)	Produtos(s)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	200	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
FeCl_3	100	200	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + fase não identificada
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	200	2	$\beta\text{-FeOOH}$ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{FeCl}_3 / \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25/75 50/50 75/25	200	2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\beta\text{-FeOOH}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50/50	200	2 8 24	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70/30	200	8 24	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70/30	250	24	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) + \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}^0$	70/20/10	250	24	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}^0$	70/30	250	24	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$

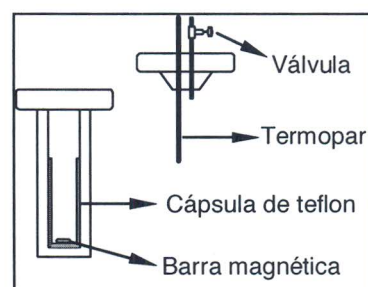


Figura 1. Cela de Solvotermalização: Representação esquemática

Os produtos obtidos foram identificados por meio de difração de raios X em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6100, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, e foram observados por microscopia eletrônica de varredura com o em um microscópio utilizado foi o Zeiss VP Supra 35 contendo um canhão de emissão de elétrons.

Resultados e discussão

Os produtos obtidos em cada síntese, os precursores e as condições aplicadas podem ser observados na Tabela 1. Foi possível observar que a hematita é facilmente obtida nas condições aplicadas e esteve presente no produto de todas as sínteses. A fase magnética formada, magnetita e/ou maghemita, foi obtida, preferencialmente, a temperaturas mais altas, com maiores tempos de reação e na presença de ferro metálico. Os

difratogramas (Fig. 2) mostram que tais condições levam à obtenção de magnetita e/ou maghemita como produto majoritário.

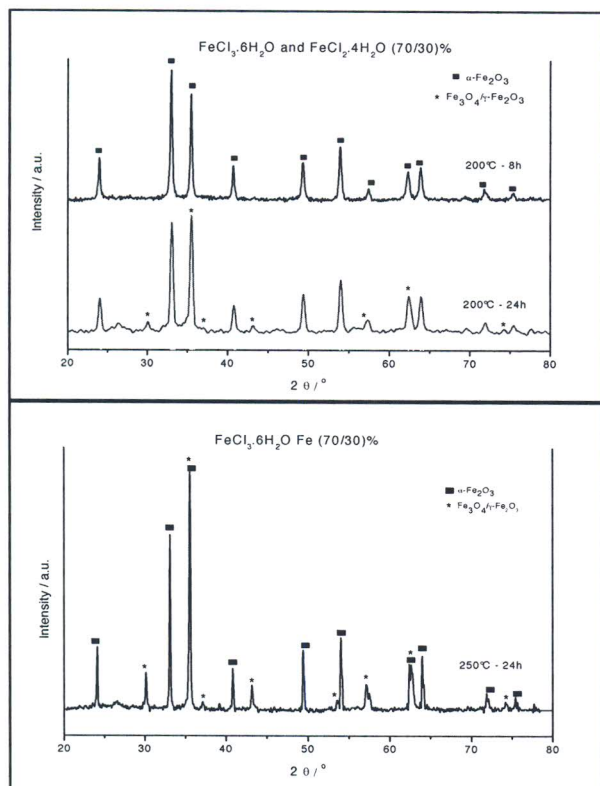


Figura 2. Difratogramas das sínteses com maior rendimento de fase magnética.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a polimerização [7] do álcool benzílico, observada anteriormente devido ao aumento da viscosidade do solvente após o processo de solvotermalização. As partículas, com tamanho entre 30 e 50 nm, permaneceram aglomeradas no polímero formado como pode ser observado na figura a seguir (Fig. 3).



Figura 3. MEV da amostra sintetizada a partir de Cloreto de Ferro (III) hexahidratado e Ferro Metálico (70/30)% em 24 horas a 250°C.

Conclusões

Foi possível concluir que a síntese solvotermal com álcool benzílico é um método promissor para a obtenção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro a partir de sais inorgânicos de ferro. A evolução dos resultados indica que os parâmetros de síntese podem ser ajustados para a obtenção da fase magnética com alto rendimento.

Agradecimentos

CNPQ, Capes, FINEP, EMBRAPA.

Referências

1. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1222.
2. Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12486
3. Niederberger, M.; Pinna, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*. London: Springer, 2009. 216
4. Niederberger, M.; Bartl, M. H.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13642.
5. Pinna, N. et al. *Chem. Mat.*, 2005, 17, 3044.
6. Jordan, J.; Kumar, C. S. S. R.; Theegala, C., *J. Mol. Catal. B-Enzym*, 2011, 68, 139.
7. Iovel, I. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 3913.