

# ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PELO MÉTODO SOLVOTÉRMICO A PARTIR DE CLORETO DE FERRO E FERRO METÁLICO

\*Fernando Barbosa de Freitas Silva<sup>1</sup>, Caue Ribeiro Oliveira<sup>2</sup>, Elaine Cristina Paris<sup>2</sup>, Geraldo Magela da Costa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química. <sup>2</sup>Embrapa Instrumentação – Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. <sup>3</sup>Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Química.  
\*fernandofreitas2@gmail.com

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

## Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a otimização da síntese de nanopartículas magnéticas compostas de óxido de ferro por um método solvotérmico com álcool benzílico utilizando-se cloreto de ferro(III) hexahidratado como precursor metálico em substituição ao acetilacetato de ferro(III). Os parâmetros de síntese foram estudados e variados para se obter um alto rendimento de magnetita. Ferro metálico foi avaliado como um agente redutor e fonte de ferro. Além disso, a utilização de ureia como agente precipitante foi crucial para o aumento do rendimento de magnetita, reduzindo a acidez do meio e, ao mesmo tempo, induzindo a precipitação dos íons  $Fe^{2+}$ . Longos tempos de tratamento e ausência de agitação levaram a um aumento no rendimento de magnetita, cujo processo de formação seguiu a “Ostwald setp rule”. As partículas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, FTIR e MET, e um rendimento máximo de 97% de magnetita foi alcançado. A polimerização do álcool benzílico durante o tratamento solvotérmico demonstrou-se importante no recobrimento das nanopartículas.

**Palavras-chave:** Nanopartículas magnéticas; Magnetita; Método solvotérmico, Método Rietveld

## STUDY ON THE SYNTHESIS OF MAGNETITE THROUGH SOLVOTHERMAL METHOD BASED ON IRON CHLORIDE AND METALLIC IRON

### Abstract

This paper presents the development and optimization of the synthesis of magnetic nanoparticles composed of iron oxides by a solvothermal method with benzyl alcohol using iron(III) chloride hexahydrate as metallic precursor in substitution of iron(III) acetylacetonate. The synthesis parameters were studied and varied to obtain a high yield of magnetite. Metallic iron was evaluated as a reducing agent and iron source. Furthermore, the use of urea as a precipitation agent was crucial to increasing the yield of magnetite, at once reducing the acidity of the medium and inducing the precipitation of  $Fe^{2+}$  ions. Longer treatment times and no stirring led to an increase in the yield of magnetite, whose formation process followed the Ostwald step rule and a 97% maximum yield of magnetite was achieved. The polymerization of benzyl alcohol during the solvothermal treatment was shown to play an important role in the nanoparticle capping.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles; Magnetite; Solvothermal method, Rietveld method

**Publicações relacionadas:** indicar as publicações relacionadas com o trabalho.

Silva, F. B. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C.; Synthesis of magnetic nanoparticles through solvothermal method for enzyme immobilization. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, 2012.

## 1 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 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 (SCHÜTH et al., 2007) (JORDAN et al., 2011).

Tais nanopartículas recobertas com catalisadores promovem a fácil recuperação destes em reações em estado líquido sem que estes percam facilmente a sua atividade e enantioseletividade. 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.

Na síntese solvotérmica, 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. 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 et al (2005) utilizando-se como precursores metálicos os cloretos de ferro (III) hexahidratado e ferro metálico (PINNA et al., 2005)

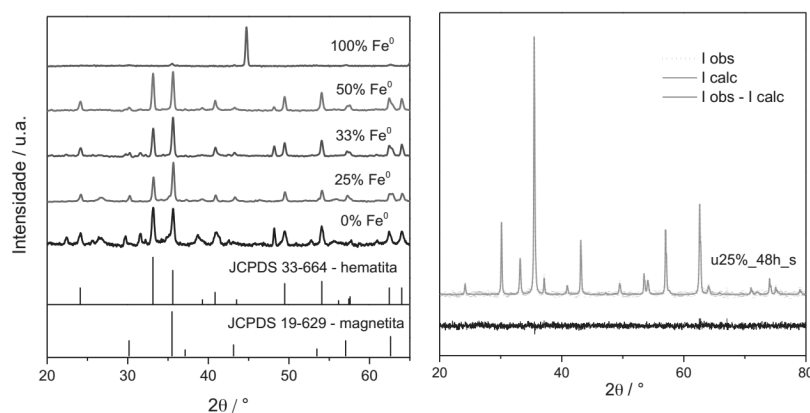
Os resultados obtidos indicam que o método proposto possibilitou a formação de óxidos de ferro em escala nanométrica com alto rendimento de fases magnéticas

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos de síntese foram realizados em atmosfera inerte de  $N_2$  em glovebox ( $[H_2O] < 0,1ppm$ ). Os precursores de ferro, totalizando sempre 4,5 mmol de Fe e 1,0g de ureia (16.6 mmol), foram adicionados a 30mL de álcool benzílico contido em uma cápsula de borosilicato de 60mL em agitação magnética. Após a homogeneização da suspensão, a cápsula foi colocada um reator do tipo autoclave que foi cuidadosamente vedado. O reator foi retirado da glovebox e aquecido a 250°C por diferentes tempos utilizando-se um controlador de temperatura. As suspensões resultantes foram centrifugadas a 7000 rpm, os precipitados lavados com acetona e etanol, e secados em estufa a 70°C. As partículas obtidas foram identificadas e caracterizadas por meio de difração de raios X com radiação  $Cu K\alpha$ , espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão, FTIR, e os subprodutos por FTIR e RMN- $H^1$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito do ferro metálico na formação da magnetita foi avaliado variando-se a sua fração na concentração total de ferro no sistema. Os difratogramas dos produtos obtidos nessa primeira avaliação estão apresentados na Fig. 1a, onde é possível observar que o maior rendimento de magnetita na mistura de fases (magnetita e hematita) foi obtido com 25% de ferro metálico. O rendimento de magnetita aumentou significativamente com a adição de ureia e com o aumento do tempo de reação para 48 e 96 horas (PIMPHA, CHALEATWLERT-UMPON, 2012). O difratograma do produto obtido na síntese de 48 horas pode ser observado na Fig. 1b, onde encontra-se também o difratograma calculado pelo método de refinamento de Rietveld. As frações de magnetita calculadas pelo Método Rietveld estão apresentadas na Tab. 1, onde encontram-se também as frações obtidas pelos dados de espectroscopia Mössbauer, que confirmaram a identificação da magnetita e também a presença de pequenas quantidades de goetita e de magnetita não estequiométrica e/ou maghemita.



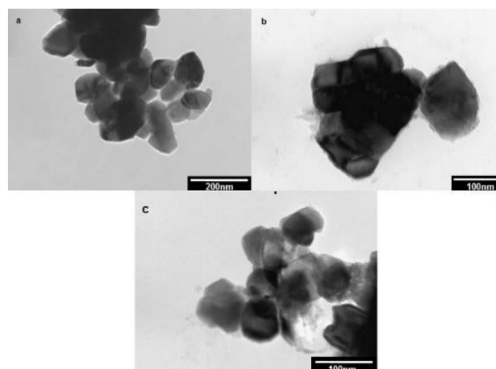
**Figura 1.** a) Difratogramas dos produtos obtidos variando-se a fração de ferro metálico; b) Difratogramas observado e calculado do produto obtido na síntese realizada em 48 horas..

**Tabela 1.** Quantificação das fases obtidas por Método Rietveld e Espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Rietveld			Mössbauer	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO(OH)
u25%_24h_s	61,9	38,1	60,9	35,4	3,6
u25%_48h_s	76,0	24,0	76,5	19,5	4,0
u25%_96h_s	83,5	16,5	-----	-----	-----
u25%_96h_ns	95,8	4,2	90,0	5,0	5,0
u12%_96h_ns	97,4	2,6	96,0	1,0	3,0

As siglas u25%\_24h\_s, u25%\_48h\_s e u25%\_96h\_s correspondem às amostras sintetizadas com 25% de ferro metálico, submetidas a tratamentos de 24, 48 e 96 com agitação magnética; u25%\_96h\_ns corresponde à síntese realizada com 25% de ferro metálico e 96 horas de tratamento sem agitação e a sigla u12%\_96h\_ns corresponde à síntese com 12% de ferro metálico e 96 horas de tratamento sem agitação.

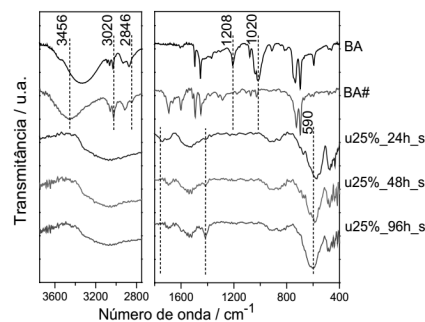
As partículas foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (Fig 2.) e exibem uma boa regularidade de tamanhos, com diâmetro médio de 70nm nas sínteses realizadas em 24, 48 horas e 96 horas.

**Figura 2.** Microscopia eletrônica de transmissão da amostra sintetizada com ureia e 25% de Fe<sup>0</sup> em: a) 24h, b) 48h e c) 96h

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para se investigar as espécies orgânicas na superfície das partículas (Fig. 3). Para isto foram obtidos espectros pelo modo de refletância difusa das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h; e estes foram comparados aos espectros do álcool benzílico puro e de uma amostra do solvente polimerizado obtido como subproduto de uma das sínteses.

Comparando-se os espectros do álcool benzílico e do subproduto polimerizado é possível inferir que os anéis aromáticos se mantêm inalterados com o processo de polimerização, visto que as bandas atribuídas às ligações do anel coincidem em ambos os espectros. A diminuição da intensidade das bandas relacionadas às ligações com o oxigênio está em concordância com a hipótese de polimerização do solvente e as ligações O-H remanescentes devem-se ao fato de a polimerização não ter sido completa. Os espectros das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h exibiram a banda característica da ligação Fe-O para a magnetita em torno de 580cm<sup>-1</sup>.

A polimerização do álcool benzílico ocorrida durante o tratamento solvotérmico levou à formação de um sobrenadante escuro e de alta viscosidade, com liberação de água, e ocorreu por meio de reações do tipo alquilação de Friedel-Crafts. A polimerização do álcool benzílico foi verificada também por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, utilizando-se o álcool benzílico puro (BA) e uma amostra do subproduto polimerizado.



**Figura 3.** Espectros na região do infravermelho (FTIR) do solvente (BA), do solvente polimerizado (BA#) e das amostras u25%\_24h\_s, u25%\_48h\_s e u25%\_96h\_s: a) de 3750 a 2750cm<sup>-1</sup> b) de 1800 a 400cm<sup>-1</sup>

#### 4 CONCLUSÃO

O estudo apresentado neste trabalho sugere que a síntese solvotérmica com álcool benzílico é um método promissor para a obtenção de nanopartículas de magnetita, na presença de ureia, a partir do cloreto ferro(III) hexahidratado, com alta estabilidade e a baixa dispersão de tamanhos.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fapesp, CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

#### REFERÊNCIAS

JORDAN, J.; KUMAR, C. S. S. R. & THEEGALA, C. "Preparation and Characterization of cellulase-bound magnetite nanoparticles". *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, v.68: p. 139-146, 2011.

PIMPHA, N.; CHALEATWLERT-UMPON, S.; Morphology-controlled magnetite nanoclusters via polyethyleneimine-mediated solvothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, v.135, p. 1-5, 2012.

SCHÜTH, F., SALABAS, E. L., LU, A., *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. *Angewandte Chemie* v.46, p. 1222-1244, 2007.

PINNA, N., GRANCHAROV, S., BEATO, P., BONVILLE, P., ANTONIETTI, M., NIEDERBERGER, M., *Magnetite Nanocrystals: Nonaqueous Synthesis, Characterization, and Solubility*. *Chemistry of Materials*, v.17, p. 3044-3049, 2005.

## OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ÓXIDO CÚPRICO: USO DE SURFACTANTE

\*Lílian Cruz Santos<sup>1,2</sup>, Flávia Stefanini Ribeiro<sup>1,2</sup>, Elaine C. Paris<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. <sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

\*lilian.cruz@gmail.com

**Classificação:** Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

#### Resumo

O óxido de cúprico, CuO, apresenta diversas propriedades interessantes em nanoescala, que o tornam um material promissor em distintas aplicações. Este trabalho teve por finalidade otimizar a síntese de nanoestruturas de CuO, pois é conhecido que as propriedades físico-químicas dos materiais são afetadas