

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

SÍNTESE SOLVOTERMAL DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA PARA IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS CELULASES

Fernando Barbosa de Freitas Silva^{1,*}; Caue Ribeiro Oliveira¹; Elaine Cristina Paris¹;
Geraldo Magela da Costa²

¹ Embrapa Instrumentação – Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

² Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Química

*fernandofreitas2@gmail.com

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA4

Resumo

Partículas de óxidos de ferro com diâmetro médio de 100nm foram sintetizadas por meio do método solvotérmico utilizando-se álcool benzílico como solvente e agente de controle de crescimento. A caracterização por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer (EM) evidenciaram a obtenção de uma mistura das fases magnetita e hematita, que foram quantificadas pelo método Rietveld e EM. As partículas sintetizadas foram visualizadas por meio de Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).

Palavras-chave: Nanopartículas; magnetita; método solvotérmico, método Rietveld

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. VI Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Fortaleza, 2012.

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.

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 em dispositivos de armazenamento de dados e em processos biomédicos como a separação celular, carregamento de fármacos e imobilização de enzimas e proteínas.

Tais nanopartículas recobertas com catalisadores promovem a fácil recuperação destes em reações em estado líquido sem que estes percam facilmente. 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 (SCHÜTH, SALABAS, & LU, 2007).

O método solvotérmico se destaca na obtenção de magnetita pela sua capacidade de produção em larga escala⁴, modificação da superfície com moléculas orgânicas e consequente dispersão das partículas em solventes orgânicos. 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 (NIEDERBERGER, 2009; PINNA, 2005).

Pinna et al (2005) 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.

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; e adicionando-se ureia para estabilizar as espécies intermediárias (PIMPHA, CHALEATWLERT-UMPON, 2012); com o intuito de viabilizar a aplicação desses materiais em processos industriais como a recuperação de enzimas celulases na produção de etanol celulósico.

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 e 1,0g de ureia (16,6 mmol), foram adicionados a 30mL de álcool benzílico contido em uma cápsula de borossilicato de 60mL em agitação magnética. A cápsula foi colocada em reator do tipo autoclave que foi cuidadosamente vedado, 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.

Os produtos obtidos foram identificados por meio de difração de raios X em um difratômetro de anodo selado a 30kV, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, e por espectroscopia Mössbauer realizada a temperatura ambiente com aceleração constante, referencial de sinal triangular, 1024 canais e faixa de velocidade de -11 a 11 mm/s.

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. 1, onde é possível observar que o maior rendimento de magnetita na mistura de fases (magnetita e hematita) foi obtido com 25% de ferro metálico, devido à maior intensidade do pico em 35,6°.

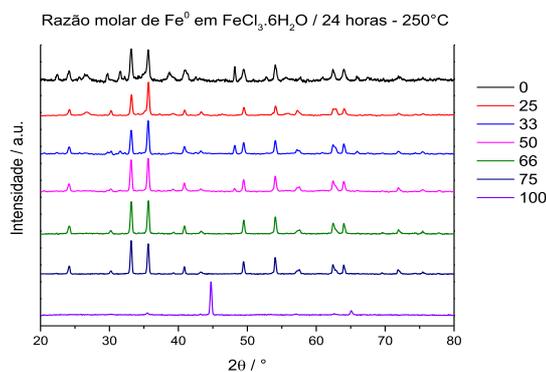


Fig 1. Difratogramas dos produtos obtidos variando-se a fração de ferro metálico.

O rendimento de magnetita aumentou significativamente com a adição de ureia e com o aumento do tempo de reação para 48 e 96 horas. O difratograma do produto obtido na síntese de 48 horas pode ser observado na Fig. 2, onde encontra-se também o difratograma calculado pelo método de refinamento de Rietveld.

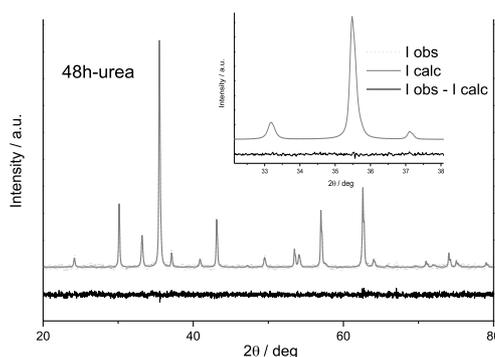


Fig 2. Difratogramas observado e calculado do produto obtido na síntese realizada em 48 horas.

As frações de magnetita calculadas pelo Método Rietveld e por espectroscopia Mössbauer estão apresentadas na Tab. 1 a seguir.

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

	Rietveld		Mössbauer		
	Fe ₃ O ₄ (%)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO(OH)
24	38,2	61,8	-----	-----	-----
Ur24	61,9	38,1	60,9	35,4	3,6
Ur48	76,0	24,0	76,5	19,5	4,0
Ur96	83,5	16,5	-----	-----	-----

O espectro Mössbauer do produto da síntese realizada com ureia em 48 horas está apresentado na fig 3, e confirma a presença de magnetita e hematita cristalinas em ambas as amostras, com os dois sextetos hiperfinos correspondentes à magnetita e um sexteto mais externo, característico da hematita. Observou-se também um pequeno dubleto característico de goethita. As frações de cada fase determinadas por EM estão apresentadas na tab 1.

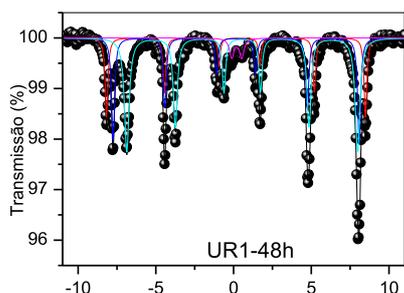


Fig 3. Espectros de Mössbauer da amostra sintetizada com ureia em 48 horas.

As partículas foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão (Fig 4.) e exibem uma boa regularidade de tamanhos, com diâmetro médio de 100nm nas sínteses realizadas em 24 e 48 horas.

A melhor condição foi obtida utilizando-se 25% de ferro metálico e ureia em tratamentos superiores a 48 horas de solvotermalização.

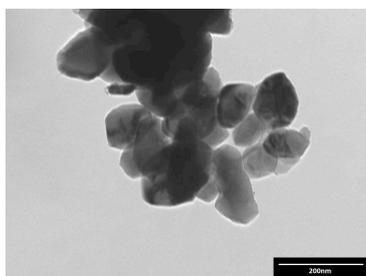


Fig 4. MET da amostra sintetizada com ureia em 24 horas.

Conclusões

Foi possível concluir que a síntese solvotermal com álcool benzílico é um método promissor para a obtenção de nanopartículas de magnetita, na presença de ureia, a partir de sais inorgânicos de ferro, 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

NIEDERBERGER, M., PINNA, N., Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application. London: Springer. 2009.

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

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.

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