

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMAGNETITA PELO PROCESSO DE COPRECIPITAÇÃO

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOMAGNETITE BY CHEMICAL COPRECIPITATION METHOD

L. C. M. SCAPIM<sup>1</sup>, S. B. BORGES<sup>1</sup>, J. N. de PAULA<sup>1</sup>, L. P. FERREIRA<sup>2</sup>, P. R. de ALMEIDA III<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia de Produção Civil, Brasil

<sup>2</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil, Brasil

E-mail: leo.more17@gmail.com

#### *article info*

Article history:

Received 2017-09-04

Accepted 2017-11-20

Available online 2017-12-20

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotecnologia; Nanomagnetita; Síntese; Coprecipitação.

**KEYWORDS:** Nanotechnology; Nanomagnetite; Synthesis; Coprecipitation.

**RESUMO:** A nanomagnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é conhecida por sua propriedade superparamagnética e pelo efeito de superfície característico de materiais nanométricos. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas em laboratório e caracterizadas por difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A síntese química foi realizada a partir da mistura do cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), iodeto de potássio (KI) e solução de amônia (25%), com temperatura e agitação controladas. Foram analisados os resultados do DRX e MEV e comprovado que o material sintetizado foi a nanomagnetita. O método de coprecipitação foi efetivo para a síntese da nanomagnetita.

**ABSTRACT:** Nanomagnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is known by its superparamagnetic property and the surface effect caused by its nanometrics dimensions. The nanoparticles of magnetite were synthesized in laboratory and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The chemical synthesis occurred with the mixture of ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ), potassium iodide (KI) and ammonia solution (25%), with controlled temperature and agitation. The results of XRD and SEM were analyzed and it was proved that the synthesized material was nanomagnetite. The coprecipitation method was effective to the nanomagnetite synthesis.

## 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a manipulação da matéria em dimensões de 1 a 100 nanômetros, que torna possível utilizar ou sintetizar compostos e, com isso, tirar proveito de propriedades singulares dos materiais nessa escala (SIEGEL, 1994). Ela foi recentemente desenvolvida e é tida como ferramenta promissora para superar diversos desafios encontrados em vários setores como o da ciência, tecnologia e engenharia (ROCO, 2007).

Em comparação à escala macro, os efeitos mecânicos obtidos na escala nanométrica vão desde alterações em propriedades elétricas, passando pelo aumento da área de superfície, e chegam até mudanças nas propriedades térmicas e catalisadoras (ROCO, 2007). Como exemplo desses efeitos, substâncias opacas podem se tornar transparentes (cobre), materiais estáveis podem se tornar combustíveis (alumínio) e materiais insolúveis podem se tornar solúveis (ouro). (CIOCOIU, 2015). Inúmeras propriedades e aplicações foram descobertas e, em virtude disso, a nanotecnologia não é tida apenas como campo tecnológico, mas também como campo de pesquisa com relação às propriedades da matéria (ROCO, 2007).

No ramo de embalagens e papéis, a nanotecnologia atua na melhoria da qualidade e o desenvolvimento de características desejáveis, como a impermeabilização e o bloqueio da passagem de oxigênio através de nanocompósitos e nanoargilas. No ramo esportivo, raquetes e bolas de tênis contam com a inserção de nanotubos de carbono e nanoargilas, fornecendo leveza às raquetes e durabilidade às bolas. No ramo cosmético, bloqueadores solares usam de nanopartículas de óxidos de zinco ou titânio a fim de reduzir a visibilidade do creme. No ramo vestuário, nanopartículas atuam repelindo bactérias que causam odor, melhorando a respiração do tecido, a sua flexibilidade e a impermeabilização com relação a líquidos. No ramo computacional e eletrônico, o aumento da capacidade de armazenamento em discos rígidos só se tornou possível por ter sido descoberta a influência de nanocamadas magnéticas na resistência elétrica dos materiais (DA SILVA, 2008). No médico, o transporte de substâncias no corpo humano vem sendo aprimorado, desde a insulina para o tratamento de diabetes até substâncias que têm células cerebrais como destino. Além disso, a nanociência é parte de grandes pesquisas com relação a tratamentos, diagnósticos, fármacos e recuperações. (BOISSEAU, 2011). As aplicações da nanotecnologia abrangem um vasto universo, visto que o seu intuito é encontrar formas de aumentar a produtividade com menos recursos, e, ainda, aprimorando a funcionalidade (DA SILVA, 2008).

A magnetita em escala nanométrica tem chamado a atenção de estudiosos devido às suas propriedades físicas, diferentes da magnetita comum. A mudança nas propriedades ocorre devido ao seu efeito mesoscópico, efeito de tamanho de partículas, efeito de tamanho quântico e efeito de superfície (YAN WEI, 2015). As propriedades mais importantes da nano-magnetita são, superparamagnetismo, alta coercividade e baixa temperatura de Curie (BLANEY, 2007).

Os nanomateriais magnéticos, como a nanomagnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tem um grande campo de aplicação na biomedicina, por conta de suas propriedades particulares. As possibilidades

de aplicação envolvem carregadores de drogas, agentes de contraste de imagem em ressonância magnética (ferrofluidos), entre outros. (CHIN *et al*, 2009; LIU *et al*, 2011; DANDAMUD e CAMPBELL, 2007; PAN *et al*, 2005)

O objetivo deste estudo é sintetizar e caracterizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pelo método de coprecipitação. Pretende-se produzir a nanomagnetita com alto nível de cristalização, homogeneização do tamanho e da dispersão.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

A síntese de nanopartículas magnéticas pode ocorrer a partir de diversos procedimentos físico-químicos distintos. Eles podem ser divididos em duas categorias: reações de coprecipitação e reações poliméricas/surfactantes (BLANEY, 2007).

O processo de micela reversa acontece quando partículas que possuem dupla polaridade (no caso da micela reversa, o núcleo é hidrofílico, enquanto as extremidades são hidrofóbicas) são capazes de separar outras partículas hidrofóbicas. Durante esse processo, o novo ambiente formado entre as substâncias permite que ocorra a precipitação das micelas e também reações químicas manipuladas. Para sintetizar a nanomagnetita dessa maneira mistura-se uma solução oleosa com uma solução surfactante e submete-se essa mistura ao ultrassom. Depois, uma solução com  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e etanol é agitada junto a mistura no ultrassom e mantida a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . Por fim, um agente redutor é adicionado à solução e a nanomagnetita é formada (BLANEY, 2007).

A síntese de nanomateriais pelo processo solvotérmico é um método que abrange todos os tipos de materiais, desde metais, passando por semicondutores e cerâmicos, chegando até os polímeros. Para o processo faz-se uso de um solvente sob alta pressão e temperatura. Essas condições facilitam a interação dos precursores durante a síntese. A morfologia dos cristais em propriedades nanométricas é manipulada através da supersaturação, concentração e controle cinético do solvente. (TANG, 2003).

A síntese através de modelos copoliméricos contempla em sua maioria resinas de íons de deslocamento. A imersão dessa resina em fortes eletrólitos positivos resulta em uma divisão dos eletrólitos em grupos menores. No caso da magnetita, a resina e seus poros são preenchidos com nanoreatores de espécies de íons de ferro capazes de sintetizar a magnetita (BLANEY, 2007).

O processo de decomposição térmica para sintetizar nanopartículas reduz através de uma reação química íons metálicos inseridos, ou não, em uma mistura de surfactantes, em um solvente com alto ponto de ebulição. A substância decompõe-se em menores moléculas de seus átomos constituintes, visto que as condições críticas diminuem as forças de ligações químicas. (VIAU, 1996)

O método de coprecipitação é baseado em misturar cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade (COSTA, 2013, apud ZANETTI, 2007), dessa forma ocorre uma mudança no pH da solução, aquosa ou não, quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado. Nesse momento, ocorre a precipitação. Durante esse processo, a fase da nucleação ocorre e predomina, um grande número de pequenas partículas é produzido. (COSTA, 2013, apud PESSOA, 2005)

A coprecipitação é um método de síntese que corresponde ao processo pelas quais substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação. Esse processo pode ocorrer de três maneiras distintas (KOLTHOFF, 1932).

a) Coprecipitação por adsorção superficial: a adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Dessa forma, o precipitado tende a arrastar consigo substâncias estranhas. (KOLTHOFF, 1932). Na precipitação de íons  $Fe^{3+}$  com excesso de hidróxido de amônio em presença de íons  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  as partículas de  $Fe(OH)_3$  adsorvem primeiro íons  $OH^-$  e depois íons  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ . Para resolver este problema faz-se a precipitação em meio de excesso de sais de amônio. (BLANEY, 2007)

b) Coprecipitação por oclusão: a oclusão é a obstrução momentânea de uma abertura. Portanto, uma substância adsorvida fica fisicamente presa dentro do cristal a medida que cresce. Dessa forma, a coprecipitação pode ocorrer por íons da rede cristalina ou pela água nas fendas de imperfeição do cristal formado (KOLTHOFF, 1932).

c) Coprecipitação por inclusão: ocorre quando a substância ocupa um local de rede na estrutura de cristal do transportador, resultando em um defeito cristalográfico, mas não estrutural. Isto pode acontecer quando o raio iônico e a carga da impureza são semelhantes aos do transportador. (KOLTHOFF, 1932).

Cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade das partículas (LAURENT *et al.* 2008).

A química dos íons ferro em solução aquosa é, geralmente, acompanhada de reações paralelas, devido à facilidade de oxidação do  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$ , podendo gerar:

- Maghemita:  $2Fe^{3+} + 6OH^- \rightarrow \gamma - Fe_2O_3 + 3H_2O$
- Hematita:  $2Fe(H_2O)_6^{3+} \rightarrow \alpha - Fe_2O_3 + 6H^+ + 9H_2O$
- Goethita:  $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow \alpha - FeOOH + H_2O$

A Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta a estrutura cristalina do tipo espinélio invertido, sendo composto de sítios Octaédricos e Tetraédricos. A composição da Magnetita é representada por  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ , com a relação de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0,5$ . No sítio tetraédrico se encontra o  $\text{Fe}^{3+}$  e no sítio octaédrico se encontra  $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ . O comportamento magnético natural da magnetita é o ferrimagnetismo, pois os spins dos elétrons dos íons Fe são antiparalelos com magnitudes diferentes, gerando o momento magnético. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A Figura 1 apresenta uma célula unitária de magnetita.

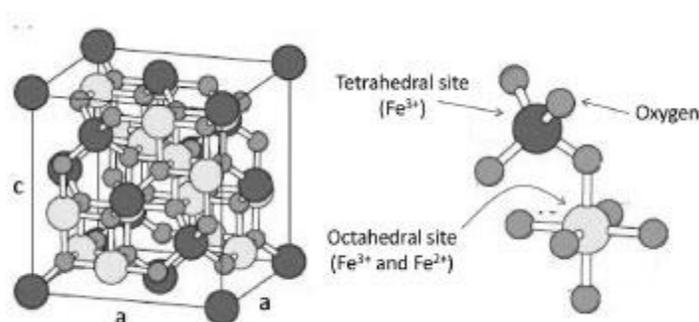


Figura 1: Célula unitária da magnetita (FRIÁK *et al.* 2007)

O método de coprecipitação da nanomagnetita é muito difundido, entretanto, seguindo a metodologia de (MUTASIM, 2012), é possível realizá-lo através de uma simples reação e com a adição de poucos reagentes. Isso reduz a complexidade e aumenta a viabilidade de sintetização da nanomagnetita.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

A Tabela 1 apresenta os materiais utilizados para síntese da nanomagnetita pelo processo de coprecipitação em laboratório.

Tabela 1: Materiais utilizados para síntese na nanomagnetita

<b>Materiais</b>	<b>Procedência</b>
FeCl <sub>3</sub> (Cloreto férrico)	Laboratório de Química do CEFET-MG
KI (iodeto de potássio)	Laboratório de Química do CEFET-MG
Hidróxido de Amônia (25%)	Newquimica
Água	Copasa

## 3.2 Método

### 3.2.1 Síntese das nanopartículas superparamagnéticas

A síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por coprecipitação foi realizada por meio da mistura do cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com a solução de iodeto de potássio (KI) em uma relação de 3:1 mol (Figura 2). No início dos ensaios a solução com os reagentes fica amarela devido à presença de íons  $\text{Fe}^{+2}$  3  $\text{Fe}^{+3}$ .



Figura 2: Solução A ( $\text{FeCl}_3$  + água destilada) e solução B (KI + água destilada).

Após a mistura, a solução é colocada sob rotação constante em temperatura ambiente até o ponto de equilíbrio, ou seja, após a precipitação total do iodo.

A solução foi filtrada tendo ficado o iodo retido no filtro (Figura 3).



Figura 3: Iodo retido no filtro.

Na solução resultante foi adicionada ao hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). O hidróxido de amônia foi adicionado gota a gota até a precipitação total de nanomagnetita (Figura 4).

A magnetita precipitada foi filtrada e seca a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  em estufa por 16 horas.

Após a secagem é realizada a cominuição do material seco e aglomerado produzido.

O presente método foi baseado na metodologia utilizada por Mutasim (2015).

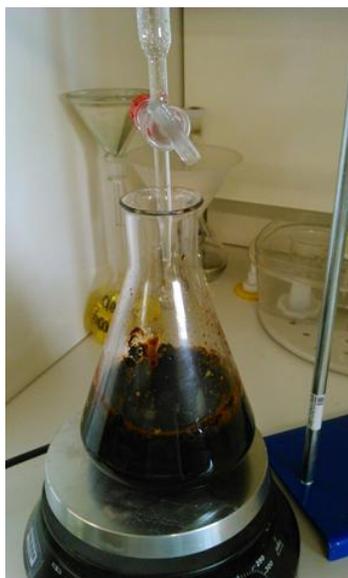


Figura 4: Adição do hidróxido de amônio na solução.

### 3.2.2 Caracterização das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas

Para caracterização química das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi realizada uma difração de raio X (DRX).

A difração de Raio X (DRX) é uma técnica utilizada para adquirir os dados de cristalização da amostra, identificar e quantificar as fases presentes, identificar presença de material amorfo, mensurar o tamanho do menor cristal presente na estrutura e definir elementos da fase cristalina (CULLITY, 1978).

A microestrutura do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) é uma técnica usada para a análise visual microestrutural de materiais, a qual possui uma faixa de resolução nanométrica. (DEDAVID *et al.* 2007). Como a síntese da nanomagnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por coprecipitação gera partículas tanto nanométricas como micrométricas, a técnica se mostra bastante relevante para esse estudo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 5 apresenta o DRX das nanopartículas sintetizadas e o DRX padrão da nanomagnetita.

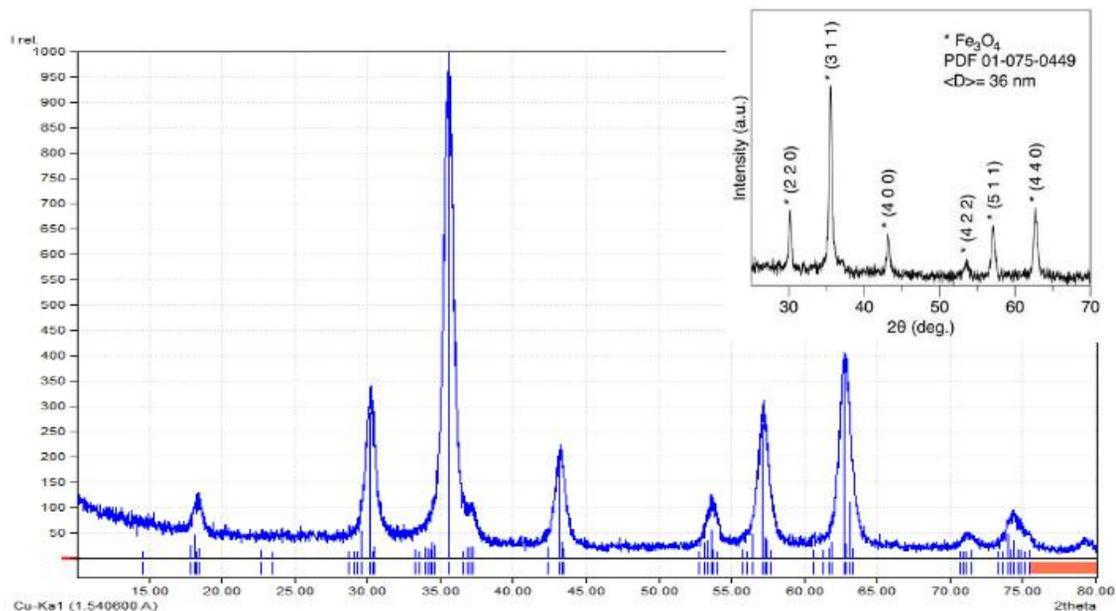


Figura 5: DRX da nanopartícula sintetizada e do padrão da nanomagnetita.

Conforme o resultado apresentado percebe-se a formação de uma única fase. O pico de difração de raio X característico das distâncias interplanares da fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram indexados de acordo com o banco de estruturas cristalinas do JCPDS-2003. A análise do tamanho do cristalito foi realizada pela equação de Scherrer em relação ao pico principal da fase magnetita forneceu tamanho do cristalino da ordem de 18.056nm.

A Figura 6 apresenta o MEV da nanomagnetita sintetizada pelo método de coprecipitação.

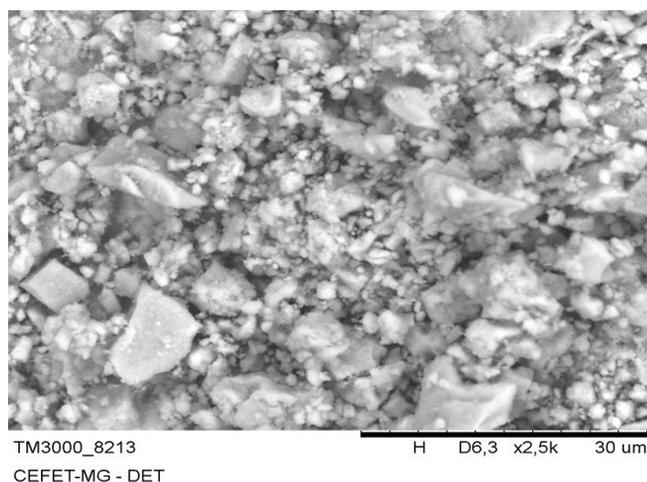


Figura 6: Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas.

Pode-se notar nas micrografias grão com formas de hexágonos e octaedros, com heterogeneidade de forma e tamanho, característica da formação das fases magnetita/maghemita, de acordo com os resultados de difração de raio X. O tamanho das partículas variou entre micrômetros e nanômetros. As partículas em tamanho nanométricos apresentam-se aglomeradas, o que impossibilitou a visualização abaixo de 100 nanômetros.

## 5. CONCLUSÕES

A síntese pelo processo da coprecipitação apresentou resultados compatíveis com aqueles encontrados na bibliografia, apresentando partículas em tamanhos micrométricos e nanométricos com propriedades superparamagnéticas. As nanopartículas sintetizadas apresentaram heterogeneidade de forma e de tamanho.

Os resultados sugerem a necessidade de aperfeiçoamento do processo para que seja possível a produção das nanopartículas superparamagnéticas com uma maior homogeneidade e menor custo.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao CEFET-MG pelo apoio concedido.

## REFERÊNCIAS

- BLANEY, Lee. Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, synthesis, and applications. **Paper 5**, Bethlehem, v.15, p. 33-81, 2007.
- BOISSEAU, Patrick; LOUBATON, Bertrand. Nanomedicine, nanotechnology in medicine. **Comptes Rendus Physique**, v. 12, n. 7, p. 620-636, 2011.
- CHIN, Suk Fun et al. Encapsulation and sustained release of curcumin using superparamagnetic silica reservoirs. **Chemistry-a European Journal**, Weinheim, v. 15, n. 23, p. 5661-5665, 2009.
- CIOCOIU, Mihai; MAAMIR, Seghir. **Nanostructured Polymer Blends and Composites in Textiles**, 1. ed., Oakville, Apple Academic Press, 2015.
- CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. The iron oxides. 2. ed. Weinheim, John Wiley & Sons, 2003.
- COSTA, Tharsia Cristiany de Carvalho. Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de

- Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed., Michigan University: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- DA SILVA, Edison Z. Nanociência: a próxima grande idéia? **Revista USP**, São Paulo, n. 76, p. 78-87, Fev. 2008.
- DANDAMUDI, Suman; CAMPBELL, Robert B. The drug loading, cytotoxicity and tumor vascular targeting characteristics of magnetite in magnetic drug targeting. **Biomaterials**, Boston, v. 28, n. 31, p. 4673-4683, 2007.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre. EdIPUCRS, 2007.
- FRIÁK, Martin; SCHINDLMAYR, Arno; SCHEFFLER, Matthias. Ab initio, study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. **New journal of physics**, v. 9, n. 1, p. 5, Jan. 2007.
- GODDARD III, William A. et al. **Handbook of nanoscience, engineering, and technology**. 2. ed. Boca Raton, CRC press, 2007.
- KOLTHOFF, I. M. Theory of coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 860-881, Jan. 1932.
- LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chem. Rev.**, Bethesda, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, Jun. 2008.
- LIU, Gang et al. Low molecular weight alkyl-polycation wrapped magnetite nanoparticle clusters as MRI probes for stem cell labeling and in vivo imaging. **Biomaterials**, Chengdu, v. 32, n. 2, p. 528-537, 2011.
- MUTASIM I. K. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, v.8, n.2, p. 279-284, Fev. 2015.
- PAN, Bi-feng; GAO, Feng; GU, Hong-chen. Dendrimer modified magnetite nanoparticles for protein immobilization. **Journal of colloid and interface science**, Shanghai, v. 284, n. 1, p. 1-6, 2005.
- PESSOA, R. C. Obtenção da zircônia estabilizada em matriz de sílica amorfa. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- SIEGEL, R. W. Nanostructured materials-mind over matter. **Nanostructured Materials**, Argonne, v. 4, n. 1, p. 121-138, 1994.
- TANG, K.-B. et al. Solvothermal route to semiconductor nanowires. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 5, p. 448-450, 2003.
- VIAU, G.; FIEVET-VINCENT, F.; FIEVET, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**, Paris, v. 84, n. 3-4, p. 259-270, 1996.
- WEI, Yan et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties. **Procedia Engineering**, Beijing, v. 27, p. 632-637, Fev. 2012.