

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DA ROTA SOLVOTÉRMICA PARA A OBTENÇÃO DE SOLUÇÕES COLOIDAIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA



ISSN: 2447-5580

EVALUATION OF SOLVOTHERMAL REACTION ROUTE TO OBTAIN COLLOIDAL SOLUTION OF MAGNETITE NANOPARTICLES

Eupídio Scopel¹; Patrick Pires Conti²; Cleocir José Dalmaschio³

- 1 Graduando em Química. UFES – Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES). São Mateus, ES. eupidioscopel@hotmail.com
- 2 Graduando em Química. UFES – Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES). São Mateus, Es. patrick_conti@hotmail.com
- 3 Doutor em Ciências. UFSCar, 2012. Professor adjunto – CEUNES/UFES. São Mateus, ES. cleocir@ymail.com

Recebido em: 30/06/2016 - Aprovado em: 16/08/2016 - Disponibilizado em: 30/09/2016

RESUMO: Com o avanço das pesquisas que envolvessem nanotecnologia, rotas foram desenvolvidas para a obtenção de materiais com dimensões nanométricas, como a rota solvotérmica, que utiliza um solvente orgânico e um precursor metálico solúvel nesse meio. O solvente orgânico atua como ligante, sendo responsável pelo controle de tamanho dos nanopartículas obtidos, além de permitir a formação de soluções coloidais. Para a síntese de magnetita, a maioria dos inconvenientes estão relacionados com a utilização de meio aquoso para a síntese, sendo a rota solvotérmica uma alternativa à resolução de problemas como agregação ou restrição da utilização das nanopartículas na forma de pó, o que não favorece suas propriedades físico-químicas. Assim, o objetivo deste trabalho foi a síntese de nanopartículas de magnetita, utilizando a rota solvotérmica, para a preparação de solução coloidal do óxido, sendo o solvente/ligante para a síntese ácido oléico e o precursor metálico o composto acetilacetato de ferro (III), obtendo-se partículas com uniformidade de tamanho e morfologia, além de solúveis em meio orgânico, devido à solubilidade proporcionada pela presença de ligantes orgânicos na superfície das nanoestruturas, obtendo-se soluções coloidais estáveis, chamada de ferrofluido.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotecnologia, Síntese, Química de Materiais

ABSTRACT: Advances in nanotechnology research lead to a development of routes to obtain materials in scale between 1 – 100 nm, such as solvothermal route. This process uses an organic solvent and a soluble metal source. In fact, the organic solvent acts as a ligand, responsible to control the nanoparticles size and growth. In addition, the ligand transfers the solubility allowing the formation of colloidal solutions. For magnetite synthesis, the majority of undesirable are associated with the use of an aqueous medium for synthesis. Solvothermal route is an alternative process to solve problems, such as, aggregation that restrict the use of nanoparticles in powder, which does not shows their physicochemical properties in all potential. The objective of this study was the synthesis of magnetite nanoparticles, using solvothermal route for the preparation of colloidal solution. In the synthesis was used oleic acid (as solvent / ligand) and as the metal precursor iron acetylacetonate (III). Using this route was possible to obtain nanoparticles with uniform size and morphology; in addition, they were soluble in organic medium, due to the solubility provided by the presence of organic ligands on the surface of the nanostructures, resulting in stable sols, called ferrofluid.

KEYWORDS: Nanotechnology, Synthesis, Materials Chemistry

1. INTRODUÇÃO

A faixa de estudo da nanotecnologia envolve processos que ocorrem na escala de 1 a 100 nm, dimensões pouco superiores a átomos ou moléculas. Esses materiais possuem propriedades químicas e físicas diferenciadas de materiais em outras escalas (EFFENBERGER, 2012). Isso ocorre devido à alta área superficial que apresentam. Nas últimas décadas, houve um grande avanço nas pesquisas nessa área de estudo, fazendo com que a nanotecnologia fosse considerada por muitos como uma nova revolução, comparada até mesmo com a Revolução Industrial (MARTINS; TRINDADE, 2012).

Os materiais magnéticos despertam curiosidade e interesse desde o século VI a.C. na Grécia Antiga, quando se iniciou o processo de mineração da magnetita (PAPAEFTHYMIU, 2009). A magnetita é um óxido de ferro de fórmula molecular Fe_3O_4 , sendo um óxido duplo, constituído pelos óxidos de ferro II e III ($FeO.Fe_2O_3$), possuindo estrutura cristalina de espinélio invertido (COSTA, 2013).

São vastas as aplicações da magnetita, devido ao seu caráter magnético. Em escala nanométrica, tem sido utilizada em processos biológicos, em catálise, além da ciência dos materiais, onde é incorporada a outros materiais para a produção de materiais híbridos (KODAMA, 1999).

Os métodos de síntese de nanopartículas podem ser divididos amplamente em dois grupos: os métodos físicos (*top down*) e os métodos químicos (*bottomup*). Os métodos físicos partem de materiais macroscópicos, particionando-se até a escala nanométrica, ao passo que as rotas químicas partem de átomos ou moléculas para dar origem às nanopartículas (NPs), por reações químicas (EFFENBERGER, 2012).

A rota de obtenção das NPs influencia fortemente nas suas propriedades após a síntese, sendo que os

métodos químicos apresentam melhores resultados no controle de tamanho e propiciam a dispersão em sólidos e líquidos (ZARBIN, 1997).

Dentre as rotas químicas, muitas foram desenvolvidas em rotas aquosas, apresentando bons resultados para alguns materiais (MURRAY; KAGAN; BAWENDI, 2000; PINNA; NIEDERBERGER, 2008). Entretanto, para outros, ocorria agregação e baixo controle de tamanho e morfologia, além de que algumas vezes o material só podia ser utilizado na forma de pó. O baixo controle de tamanho e morfologia não potencializa as propriedades físico-químicas das NPs.

Para a síntese de magnetita, a maior parte dos inconvenientes está relacionado com a utilização do meio aquoso (MORAIS et al., 2001). Algumas das dificuldades se referem à dificuldade no controle da relação entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , alto índice de aglomerados e dificuldade de estabilização em soluções.

Uma alternativa para a síntese de NPs é a rota solvotérmica, que apresenta maior controle na morfologia e tamanho dos nanocristais. Essa rota utiliza um solvente orgânico com ponto de ebulição maior do que a água, geralmente álcoois ou ácidos com cadeias com 8 a 18 carbonos, e um precursor metálico solúvel em meio orgânico. As NPs sintetizadas por esse método apresentam alto grau de cristalinidade e controle de tamanho e forma (EFFENBERGER, 2012).

Os precursores metálicos mais comumente utilizados são acetilacetato, carbonilas metálicas, acetatos e oleatos, por serem mais baratos, merecendo destaque os acetilacetato e acetatos, devido à menor toxicidade apresentada (COSTA, 2013).

O solvente atua como ligante, controlando o tamanho da estrutura, sendo uma forma prática de estabilizar as estruturas em soluções coloidais, além de transferir a solubilidade para as NPs (NIEDERBERGER; PINNA, 2009).

Nas reações em solução, o processo de formação dos cristais é dividido em duas etapas: a nucleação e o crescimento. Para a síntese de materiais de tamanho uniforme e controlado, um dos fatores críticos é a separação entre as fases de nucleação e crescimento (COSTA, 2013). Dalmaschio (DALMASCHIO, 2012) apresenta esse processo com uma divisão de estágios. No primeiro estágio, os reagentes para a síntese estão no meio reacional, evoluindo para um segundo estágio, onde o meio recebe condições necessárias para a reação, seja por variação do pH, mudança de temperatura ou outra variação, onde ocorre a formação de agregados atômicos, os *clusters*. No terceiro estágio, ocorre a agregação dos *clusters* para se obter estruturas termodinamicamente estáveis. O quarto estágio é o estágio do crescimento das NPs, onde podem se formar estruturas polidispersas, por meio da aglomeração de partículas, ou podem se formar estruturas com forma e tamanho uniformes, estabilizadas por ligantes, que controlam a interação partícula-partícula e partícula-solvente. Quando a etapa de nucleação e crescimento são separadas no tempo, pode-se formar partículas monodispersas, devido ao mesmo histórico de crescimento dos núcleos.

A estabilização, no caso da utilização de ligantes desse tipo, é estérica, onde as cadeias impedem a aproximação de outras nanopartículas, conforme representado na Figura 1.

Devido à presença de grupos apolares na superfície das NPs, é possível formar soluções coloidais estáveis em solventes pouco polares, como tolueno, hexano, cicloexano e clorofórmio.

Os ligantes promovem a formação de soluções coloidais devido à estabilização, que depende das forças atrativas e repulsivas de Van der Waals, forças eletrostáticas, da estabilidade da molécula, para que o Movimento Browniano seja suficientemente grande para se opor à tendência de precipitação ou aglomeração (MAMANI, 2009).

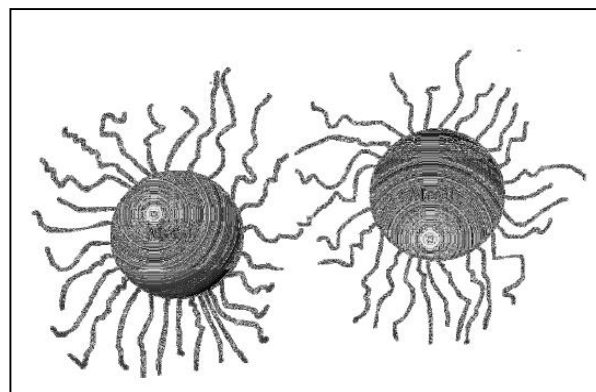


Figura 1 – Esquema da estabilização estérica, que impede a agregação de nanopartículas
Fonte - (EFFENBERGER, 2012).

Tendo em vista esse contexto, o objetivo do artigo é a preparação de soluções coloidais de NPs de magnetita utilizando a rota solvotérmica para tanto, tendo como solvente ácido oléico e como precursor metálico o composto acetilacetonato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), também sintetizado no trabalho.

2. METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DO $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$

A síntese baseia-se em uma reação de complexação entre íons Fe^{3+} e ligante acetilacetonato (acac^-). Foi preparada 5 mL de uma solução aquosa 0,5 mol/L de cloreto de ferro (III) (FeCl_3) e uma segunda solução alcoólica contendo 0,8 mL de acetilacetona (Hacac) e 5 mL de metanol (CH_3OH), gotejando-se a segunda solução sobre a primeira por 15 minutos, sob agitação magnética.

Preparou-se também 3 mL de uma solução 8,7 mol/L de acetato de sódio (CH_3COONa), que foi gotejada sobre a solução anterior por 5 minutos, observando-se a formação de um precipitado vermelho, levado a banho-maria por 15 minutos a 80°C . Após isso, foi resfriado até temperatura ambiente em banho de gelo, filtrado em funil de Büchner com papel de filtro e seco em bomba de vácuo e então mantido em dessecador.

2.2 SÍNTESE DAS NPs DE MAGNETITA

O composto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ obtido foi utilizado para a síntese da magnetita. Preparou-se 40 mL de uma solução 0,3 mol/L de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, tendo como solvente ácido oléico. Transferiu-se a solução para o vaso reacional e inseriu-se em reator fechado, sem pressão, sob aquecimento, mantendo-se o sistema na temperatura de 300°C por 24 horas. O aquecimento foi realizado por resistência elétrica controlada por um sistema PID, mantendo-se agitação magnética durante todo o tempo de tratamento.

Após o tempo de reação, esperou-se o sistema atingir a temperatura ambiente e centrifugou-se o material obtido por 30 minutos a 3500 rpm, utilizando-se acetona como agente floculante. As NPs obtidas foram dispersas em solvente clorofórmio, formando uma solução estável e magnética.

2.3 CARACTERIZAÇÕES

A análise do ponto de fusão foi realizada para determinar o a temperatura de fusão do composto sintetizado e comparar com o valor referenciado. A determinação foi realizada em equipamento SpLabor Q340S.

Análises de Difração de Raios-X (DRX) foram utilizadas para determinar a estrutura cristalina dos compostos $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e Fe_3O_4 , além de estimarem o tamanho de cristalito das NPs de magnetita. Para as análises foi utilizado um aparelho Rigaku modelo Miniflex 600 equipado com tubo de emissão de cobre operando com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA.

Para a avaliação da presença dos ligantes na superfície das NPs e para caracterização das ligações do composto $\text{Fe}(\text{acac})_3$, utilizou-se a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para as análises foi utilizado um aparelho FTIR *Agilent Technologies* Modelo *Cary 630 FTIR* com acessório de reflexão total atenuada (ATR).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{Fe}(\text{ACAC})_3$

A temperatura de fusão do composto sintetizado verificada foi 179°C, idêntico ao valor reportado para o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (LIDE; BAYSINGER; BERGER, 2007) indicando o sucesso da síntese e pureza do composto obtido. As análises por DRX indicaram a estrutura do composto sintetizado e sua forma cristalina idênticas ao composto comercial (Sigma Aldrich), conforme comprovado na Figura 2. Os picos indexados no difratograma seguem o arquivo de difração padrão PDF #11-864.

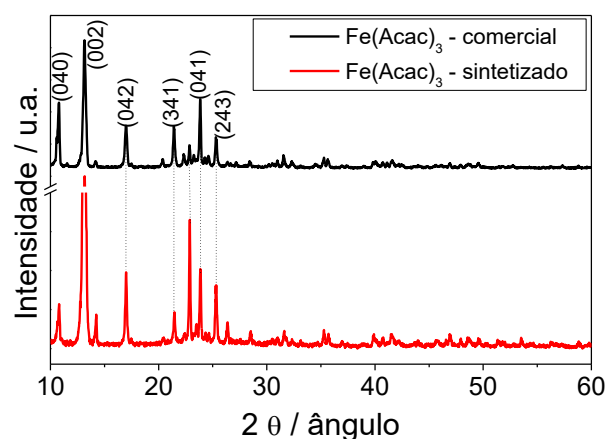


Figura 2 – Análise de DRX do composto $\text{Fe}(\text{acac})_3$ comparando o composto obtido com produto comercial.

A caracterização por FTIR, conforme apresentado na Figura 3, indicou as ligações e os grupos funcionais presentes no composto sintetizado, com ênfase na ligação Fe-O e nas ligações dos grupos do ligante acetilacetato: as vibrações da ligação C-O na região de 934 cm^{-1} e as vibrações da ligação C-H nas regiões de 1535 e 2920 cm^{-1} são características do ligante acac-.

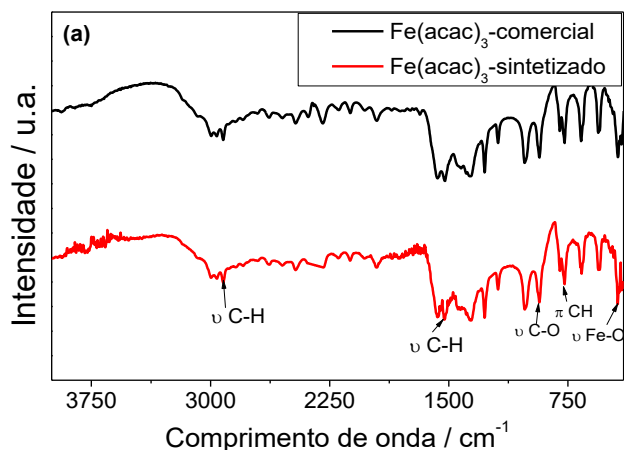


Figura 3 – Análise por FTIR do composto Fe(acac)₃.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MAGNETITA

A partir do composto Fe(acac)₃ sintetizado, o passo posterior foi a síntese da magnetita. A caracterização por DRX, apresentada na Figura 4, indica que a fase do composto obtido é magnetita, conforme os picos indexados no gráfico segundo o PDF #19-629.

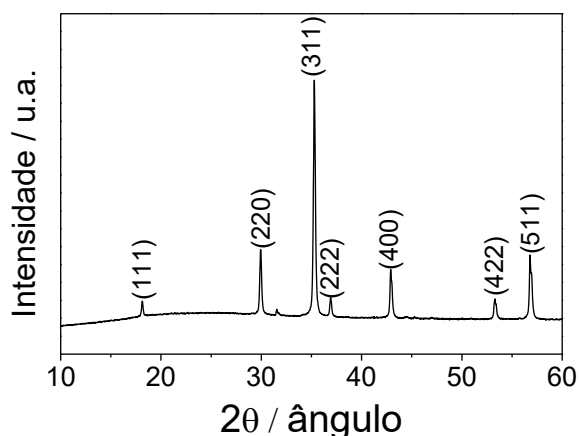


Figura 4 – Análise de DRX do óxido sintetizado, indicando a fase magnetita.

Por meio do gráfico da Figura 4, é possível estimar o tamanho médio das NPs, utilizando a Equação de Scherrer (Eq. 1):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [1]$$

Onde d é o diâmetro médio das NPs, k é uma constante, que depende do formato da partícula (utilizou-se o valor de 0,9, para partículas esféricas), λ é o comprimento da radiação utilizada (0,154 nm), θ é o ângulo central do pico de difração e β é a largura na metade do pico analisado

Por meio da Eq. 1 determinou-se o tamanho de cristalito como sendo de 17 nm.

A partir da utilização da rota solvotérmica, o ligante/solvente se coordena à superfície das NPs, transferindo a solubilidade orgânica, sendo possível a dispersão em meio orgânico, como foi realizado. A análise de FTIR da superfície das NPs, apresentada na Figura 5, indica a presença dos ligantes oleato, provenientes do ácido oléico, que são responsáveis pela formação da solução coloidal, especialmente do grupo carboxilato, que se encontra ligado à superfície das NPs (região de 1750 cm⁻¹) e as ligações Fe-O (região 750 cm⁻¹).

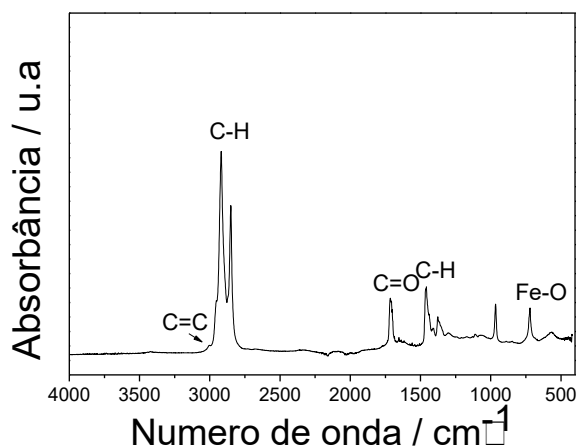


Figura 5 – Análise por FTIR da superfície das NPs de magnetita, indicando a presença do ligante oleato, responsável pela estabilização das nanopartículas no solvente orgânico formando a solução coloidal.

O ligante/solvente contribuiu para a estabilização do crescimento das NPs de magnetita, coordenando-se ao ligante no momento do processo de crescimento das NPs na síntese, impedindo a agregação e o crescimento desordenado das NPs, aliado processo de nucleação quase instantâneo, devido à alta temperatura (EFFENBERGER, 2012), o que, juntamente com a presença do ligante na superfície contribui para a síntese de nanocristais de tamanho uniforme, recobertas com ligante orgânico, que puderam contribuir na formação de soluções coloidais.

4. CONCLUSÕES

Utilizando uma reação de complexação, e como precursores FeCl_3 e acetilacetona, foi obtido o composto de coordenação $\text{Fe}(\text{acac})_3$. O acetilacetonato de ferro (III), solúvel em meio orgânico, foi utilizado em reação solvotérmica na presença de ácido oléico para formação de nanopartículas de magnetita revestidas com grupos oleato. O revestimento orgânico com oleato, além de controlar o processo de crescimento, foi responsável pela dispersão das NPs em clorofórmio e a formação de soluções coloidais.

Os inconvenientes geralmente relacionados com a síntese de magnetita, em meio aquoso, foram superados com a utilização da rota solvotérmica, sem a necessidade de um posterior tratamento para a funcionalização das NPs, obtendo soluções coloidais estáveis e magnéticas em solvente orgânico de baixa polaridade.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos pela realização deste trabalho ao CNPq e à Fapes pelo auxílio financeiro para a execução, e à UFES pela estrutura física.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

COSTA, T. C. de C. *Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não aquoso*. Tese de Doutorado (Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

DALMASCHIO, C. J. *Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais*. Tese de Doutorado (Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

EFFENBERGER, F. B. *Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem*. Tese de Doutorado (Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

KODAMA, R. . Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1-3, p. 359–372, 1999.

LIDE, D. R.; BAYSINGER, G.; BERGER, L. I. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed Editor-in-Chief: *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 3, p. 724–724, 2007.

MAMANI, J. B. *Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel*. Tese de Doutorado (Física) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MORAIS, P. C. et al. Raman spectroscopy in magnetic fluids. *Biomolecular engineering*, v. 17, n. 2, p. 41–49, 2001.

MURRAY, C. B.; KAGAN, C. R.; BAWENDI, M. G. S Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Controlled Nanocrystal Assembly. *Annual Review of Materials Research*, v. 30, n. 1, p. 545–610, 2000.

NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*. Editora Springer, 2009. 222 p. ISBN 978-1-84882-670-0

PAPAEFTHYMIU, G. C. Nanoparticle magnetism. *Nano Today*, v. 4, n. 5, p. 438–447, 2009.

PINNA, N.; NIEDERBERGER, M. Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 47, n. 29, p. 5292–5304, 2008.

ZARBIN, A. J. G. *Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos*. Tese de Doutorado (Química) - Universidade Federal de Campinas, Campinas, 1997.