

16. Ciência e Engenharia de Materiais

Caracterización morfológica e estrutural de nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Ribas, Vanessa; Kern, Daniela; Arguello, Jacqueline; Lavayen, Vladimir

vanessa.ribas@ufrgs.br; jacqueline.arguello@ufrgs.com;

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo

Neste trabalho serão apresentadas a síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e estruturas do tipo casca-núcleo ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$). As nanopartículas de Fe_3O_4 foram sintetizadas pela oxidação parcial de hidróxido ferroso e posteriormente encapsuladas pelo método de Stöber. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X em pó (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Magnetometria de amostra vibrante (VSM) foram utilizadas na caracterização morfológica e estrutural dos materiais sintetizados. Foram obtidas nanopartículas de Fe_3O_4 de morfologia octaédrica com tamanho médio de 235 ± 33 nm que foram revestidas com sílica dando lugar a estruturas esféricas com tamanho médio de 693 ± 107 nm. Houve uma diminuição na magnetização de saturação (M_s) para as nanopartículas revestidas devido a espessura da “casca” de sílica.

Palavras chave: Nanopartículas magnéticas, Magnetita, Método de Stöber.

Introdução

Nanopartículas magnéticas têm despertado grande interesse devido a sua ampla gama de aplicações. Entre os mais estudados encontram-se as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), que se destacam pelo seu potencial como carregadores de fármacos, no armazenamento de dados, catálise,

adsorção, entre outros¹. Entretanto, a reatividade das partículas desse óxido aumenta com a redução de tamanho, sendo suscetível a lenta oxidação pelo oxigênio presente no ar. Uma alternativa para suprimir essa desvantagem consiste no seu recobrimento. Diferentes tipos de materiais poliméricos são utilizados para esse fim, entre eles a sílica, cuja estrutura além de evitar a oxidação, aumenta a

dispersibilidad, e possibilita a incorporaco de grupamentos funcionais aumentando seu leque de possíveis aplicaoes. Para o recobrimento com a sílica foi escolhido o método de Stber, o qual tem sido amplamente empregado na obtenao de estruturas *core-shell* esféricas e monodispersas²⁻⁴.

Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterizaao de nanopartículas de magnetita pela precipitaao e oxidaao parcial de uma soluao de sulfato ferroso, e posterior revestimento para obtenao de estruturas do tipo *core-shell* SiO₂/Fe₃O₄ pelo método de Stber.

Materiais e Métodos

Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) e nitrato de potássio (KNO₃) foram adquiridos de Vetec Química Fina. Hidróxidos de sódio e amnio foram obtidos da empresa Merck. Tetraetilortosilicato (TEOS), lcool isopropílico e álcool etílico foram adquiridos de Sigma-Aldrich, Dinâmica Química Contemporânea e Quimex, respectivamente.

A síntese de nanopartículas de magnetita consistiu, primeiramente, na precipitaao de hidróxido ferroso, pela adiao de uma soluao 0,25M de NaOH e 0,2M de KNO₃ a uma soluao 0,025M de sulfato ferroso. Posteriormente o hidróxido ferroso em suspensão foi parcialmente oxidado a magnetita sob aquecimento⁵. O precipitado preto obtido foi lavado com água ultrapura e álcool etílico, e deixado para secar a temperatura ambiente. O material sintetizado foi encapsulado com SiO₂ a partir do método de Stber modificado⁶, através de reaoes de hidrólise e condensacao do tetraetoxisilano (TEOS), como representado na Figura 1, na presença de amnio como catalisador.

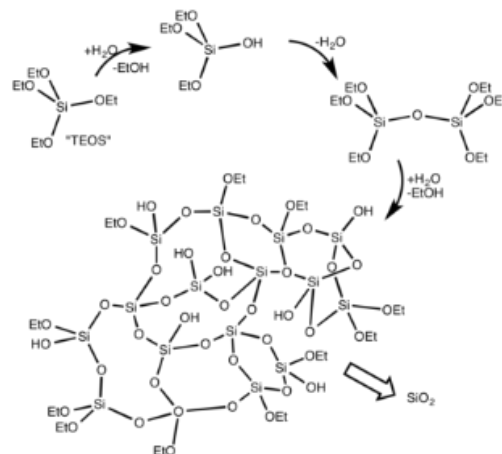


Figura 1. Representaao das reaoes de hidrólise e condensacao do TEOS.

A caracterización estructural foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X em pó marca Rigaku Denki D-Max 2000 operado em 35 KV e 17 mA, foi usado radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) no intervalo de varredura de 20° a 80° como passo de $0,05^\circ$ em 2θ com tempo de aquisição por passo de 2 s. O tamanho do cristalito foi calculado a partir da média dos planos cristalográficos (220), (311) e (440) utilizando a equação de Debye-Scherrer⁷. Um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss – EVO MA10 foi empregado na determinação da morfologia das nanopartículas de magnetita, bem como sua incorporação na matriz de sílica. A morfologia foi investigada, ainda, por micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200 ExII. O espectro de infravermelho foi registrado utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 em um intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr. Cada espectro foi medido com 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As propriedades magnéticas das amostras foram medidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicroSense EZ9 com um campo magnético externo variando de -25 kOe a $+25 \text{ kOe}$.

Resultados e Discussão

Os padrões de difração das nanopartículas de magnetita e estruturas core-shell são mostrados na Figura 2. Os picos observados foram indexados aos planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533) e (622) relativos à estrutura cúbica do tipo espinélio inverso da magnetita (JCPDS 85-1436). O tamanho médio do cristalito calculado foi de 77 nm.

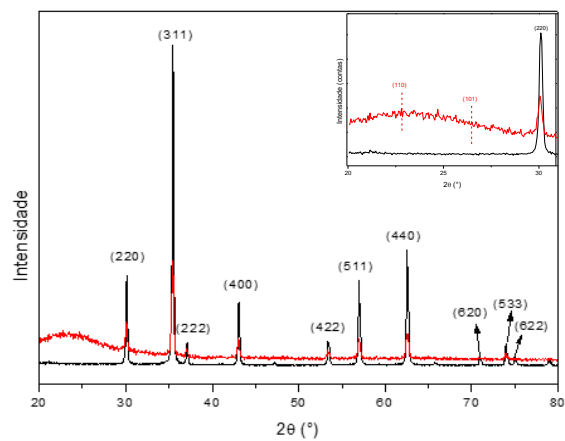


Figura 2. Difratogramas de raios X das nanopartículas de Fe_3O_4 (preto) e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (vermelho). Inserção: amplificação no intervalo 2θ de $20 - 31^\circ$.

O padrão cristalográfico da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ é muito similar ao observado para as nanopartículas de magnetita, indicando a estabilidade da fase cristalina da magnetita após o encapsulamento com sílica. É observada, ainda, uma banda larga correspondente à sílica amorfa no intervalo de $20 - 27^\circ$.

O método de síntese adotado resultou na formação de aglomerados de nanopartículas de magnetita com morfologia octaédrica como observado na micrografia eletrônica (Figura 3). O tamanho médio das partículas de magnetita foi de 235 nm com desvio padrão de 33 nm.

A Figura 4 mostra a micrografia eletrônica das estruturas core-shell, resultantes do método de Stöber, em que se verifica sua morfologia esférica, bem como o histograma de distribuição de tamanho das mesmas. O tamanho médio das estruturas core-shell calculado é 693 nm com desvio padrão de 107 nm.

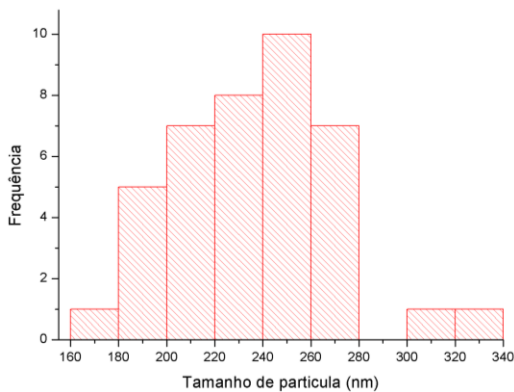
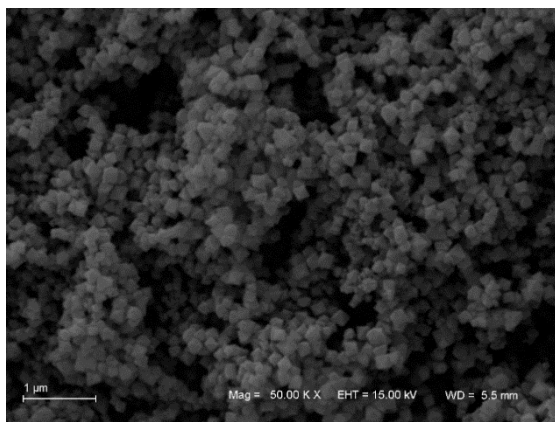


Figura 3. Imagem de MEV e histograma de distribuição de tamanho das partículas de Fe_3O_4 .

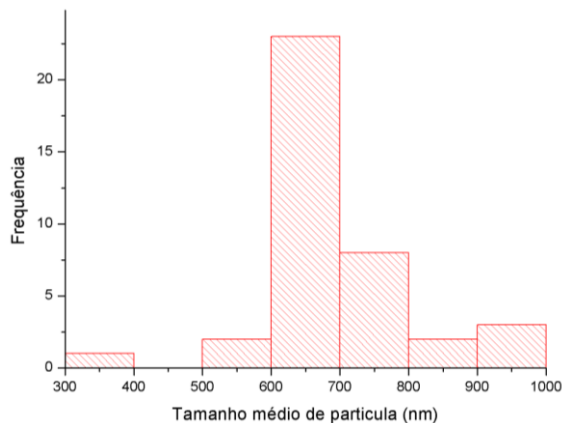
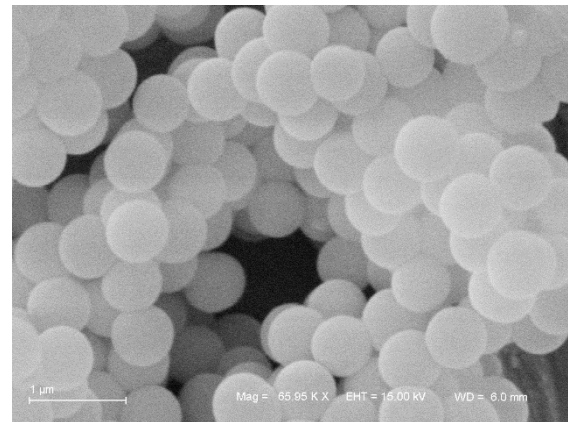


Figura 4. Imagem de MEV e histograma de distribuição de tamanho das estruturas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

Na Figura 5 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho das nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ para fins comparativos. No intervalo de número de onda de $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ se observam poucas diferenças entre os dois espectros. A intensa banda em 1100 cm^{-1} presente no $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ corresponde ao estiramento assimétrico ($\nu\text{Si-O(-Si)}$). No intervalo entre $1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ estão presentes as bandas associadas aos modos transversais ópticos (TO); TO_4 , e TO_6 , assim como os modos longitudinais ópticos (LO); LO_6 , LO_4 , os quais estão relacionados ao arranjo estrutural da sílica nas nanopartículas⁸.

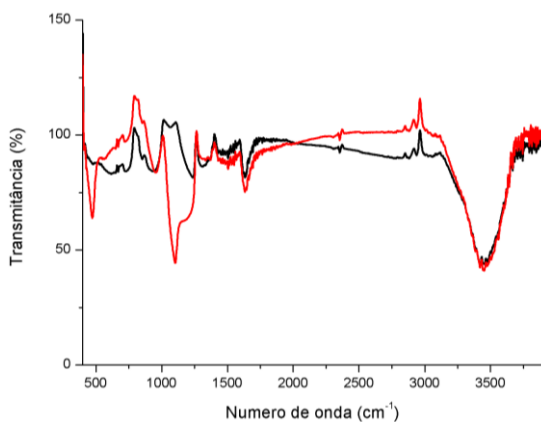


Figura 5. Espectros de infravermelho de nanopartículas de Fe_3O_4 (preto) e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (vermelho).

As imagens de MET, Figuras 6 e 7, evidenciam a morfologia octaédrica das nanopartículas de magnetita (Figura 6) e esférica das estruturas core-shell (Figura

7). Não possível estimar a espessura da matriz de sílica.

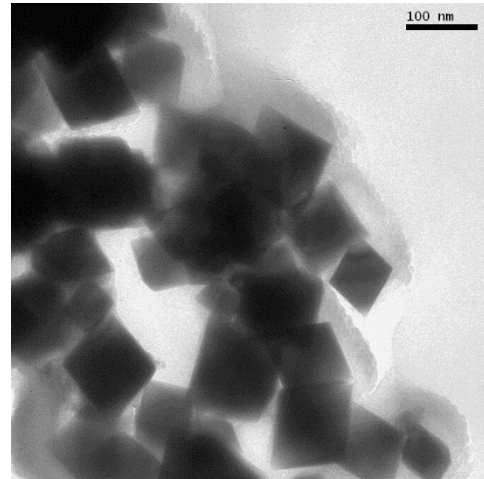


Figura 6. Imagem de MET das nanopartículas de Fe_3O_4 .

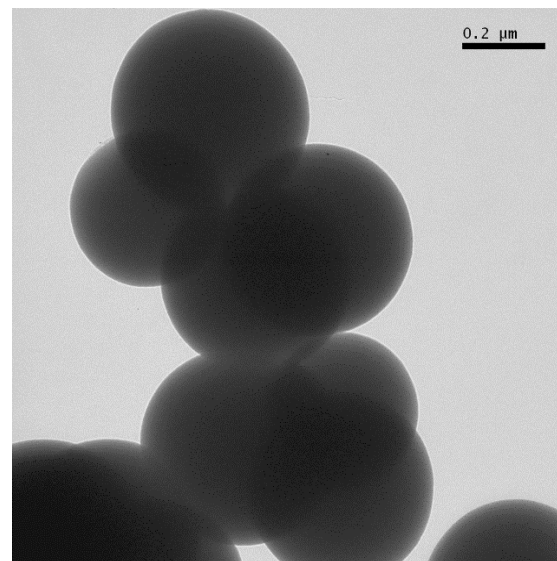


Figura 7. Imagem de MET de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$.

As propriedades magnéticas de ambos os materiais foram avaliadas por magnetometria de amostra vibrante e a histereses magnéticas dos mesmos foram relacionadas, como mostra a Figura 8.

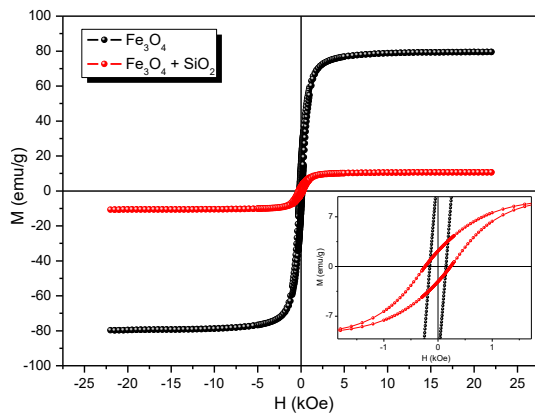


Figura 8. Curvas de magnetización de nanopartículas de Fe_3O_4 (preto) e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (vermelho). Inserção: curva amplificada.

Foram calculados valores de magnetização de saturação (M_s) de 81,0 e 12,5 emu/g para as nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, respectivamente. O valor mais baixo observado para as nanopartículas encapsuladas se deve ao revestimento de sílica. As nanopartículas de magnetita e estruturas core-shell exibiram valores de magnetização remanescente (M_r) de 35,5 e 5,3 emu/g, respectivamente, assim como coercitividade de 0,298 e 0,473 Oe, respectivamente. A relação de proporção de quadratura (M_r/M_s) inferior a 0,5 indica que não há partículas isoladas orientadas nas amostras analisadas.

Conclusões

A síntese através oxidação parcial de uma suspensão de hidróxido ferroso permitiu a formação de nanopartículas de magnetita de morfologia octaédrica que, após encapsulamento resultaram em estruturas esféricas com tamanho médio de 693 nm. A verificação da incorporação das nanopartículas magnéticas na matriz de sílica foi, ainda, verificada pela presença de bandas de absorção no infravermelho a, aproximadamente, 1100 cm^{-1} relativo à presença de grupos funcionais Si-O-Si. O encapsulamento provocou uma diminuição da cristalinidade e da magnetização de saturação da magnetita devido ao revestimento de sílica.

Bibliografía

- Hou, Y., Wu, J., Yang, C. (2011). Fe_3O_4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communications*. 47. 5130-5141. 10.1039/C0CC05862A.
- Bohn, E., Fink, A., Stöber, W. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*. 26. 62-69.
- Floger, H.S., Chang, C.L. (1997). Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic

Water-in-Oil Microemulsions. *Langmuir*.
13. 3295-3307. 10.1021/la961062z

4. Ogawa, M., Shimura N. (2007). Preparation of surfactant template nanoporous silica spherical particles by the Stöber method. Effects of solvent composition on the particle size. *Journal of Materials Science*. 42. 5299-5306. 10.1007/s10853-007-1771-y.

5. Matijević, E., Sugimoto, T. (1979). Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 74. 10.1016/0021-9797(80)90187-3.

6. Herricks, T., Im, S.H., Lee, Y.T., Xia, Y. (2004). Synthesis and Characterization of monodisperse silica colloids loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 401, 19-23. 10.1016/j.cplett.2004.11.028.

7. Alexander, L.E., Klug, H.P. (1974). *X-Ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons.

8. Fidalgo, A., Ciriminna, R., Ilharco, L.M. , Pagliaro, M. (2005) Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. *Chem. Mater.*, 17, 6686-6694. 10.1021/cm051954x.

Agradecimientos

Os autores agradecem ao programa de bolsas BIC UFRGS, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bioanálítica, Instituto de Química - UFRGS e ao CNANO/UFRGS.