

## 16. Ciência e Engenharia de Materiais

**Caracterización morfológica e estructural de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e estruturas do tipo casca-núcleo ( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de morfologia octaédrica com tamanho médio de  $235 \pm 33$  nm que foram revestidas com sílica dando lugar a estruturas esféricas com tamanho médio de  $693 \pm 107$  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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que se destacam pelo seu potencial como carregadores de fármacos, no armazenamento de dados, catálise,

adsorção, entre outros<sup>1</sup>. 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o de estruturas *core-shell* esféricas e monodispersas<sup>2-4</sup>.

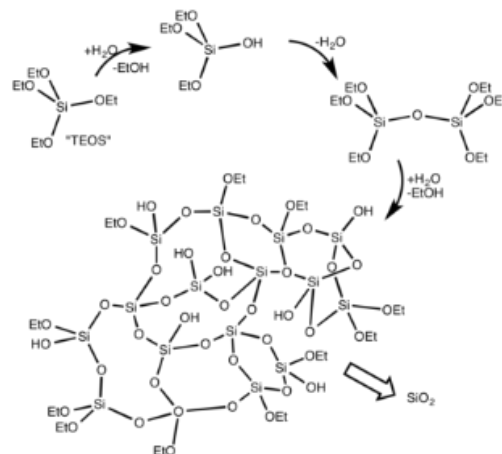
## Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste na síntese e caracterizao de nanopartículas de magnetita pela precipitao e oxidao parcial de uma soluço de sulfato ferroso, e posterior revestimento para obteno de estruturas do tipo *core-shell* SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método de Stber.

## Materiais e Métodos

Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) e nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>) 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o de hidróxido ferroso, pela adio de uma soluço 0,25M de NaOH e 0,2M de KNO<sub>3</sub> a uma soluço 0,025M de sulfato ferroso. Posteriormente o hidróxido ferroso em suspensão foi parcialmente oxidado a magnetita sob aquecimento<sup>5</sup>. 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 SiO<sub>2</sub> a partir do método de Stber modificado<sup>6</sup>, através de reaoes de hidrólise e condensaco do tetraetoxisilano (TEOS), como representado na Figura 1, na presença de amnio como catalisador.

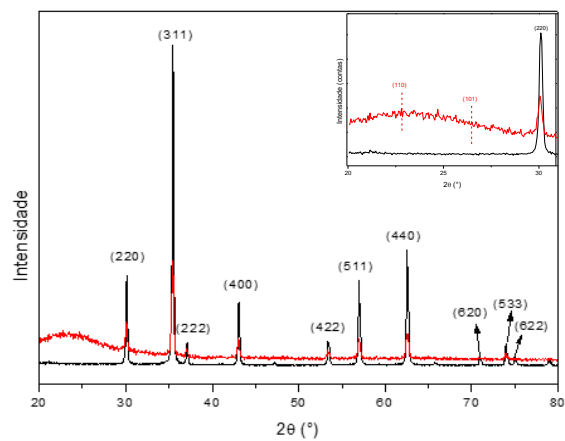


**Figura 1.** Representao das reaoes de hidrólise e condensaco do TEOS.

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  $20^\circ$  a  $80^\circ$  como passo de  $0,05^\circ$  em  $2\theta$  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-Scherrer<sup>7</sup>. 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  $400 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de KBr. Cada espectro foi medido com 64 varreduras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As propriedades magnéticas das amostras foram medidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicroSense EZ9 com um campo magnético externo variando de  $-25 \text{ kOe}$  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.

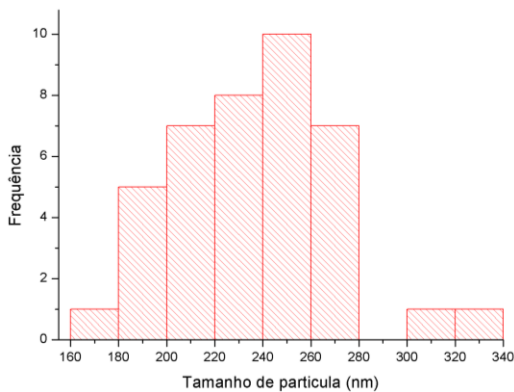
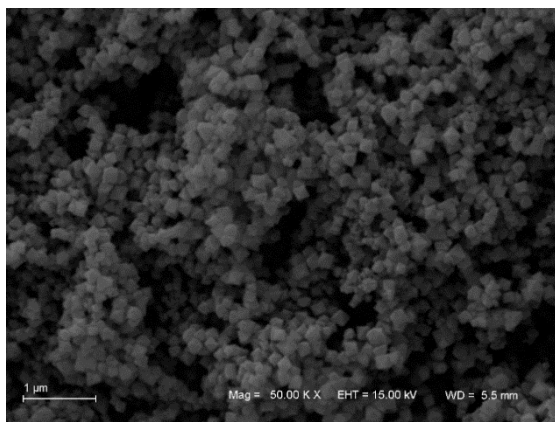


**Figura 2.** Difratogramas de raios X das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (preto) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (vermelho). Inserção: amplificação no intervalo  $2\theta$  de  $20 - 31^\circ$ .

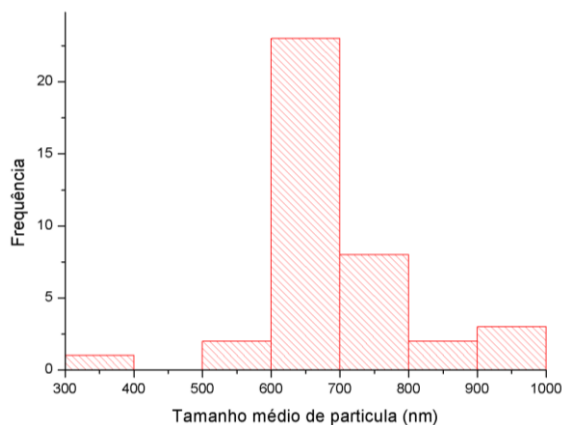
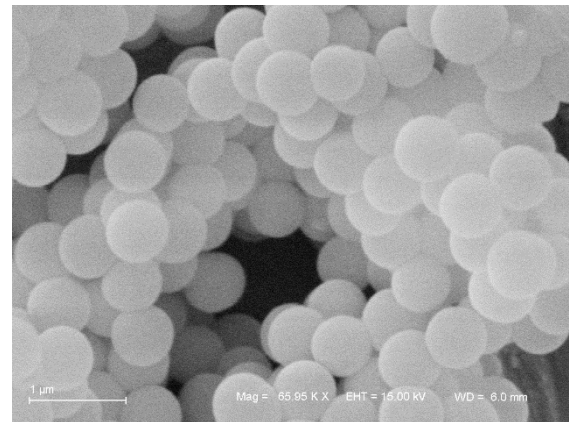
O padrão cristalográfico da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  é muito similar ao observado para as nanopartículas de magnetita, indicando a estabilidade da fase cristalina da magnetita após o encapsulamento com sílica. É observada, ainda, uma banda larga correspondente à sílica amorfa no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

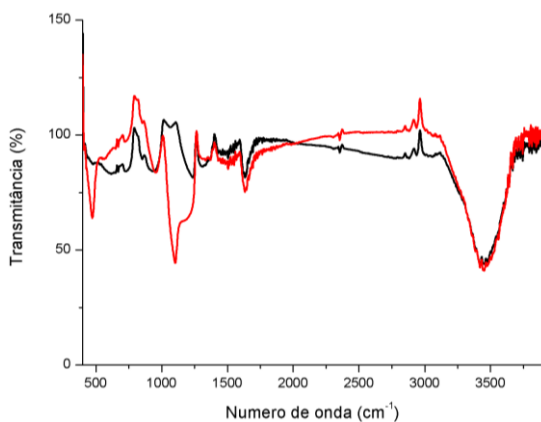


**Figura 3.** Imagem de MEV e histograma de distribuição de tamanho das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



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

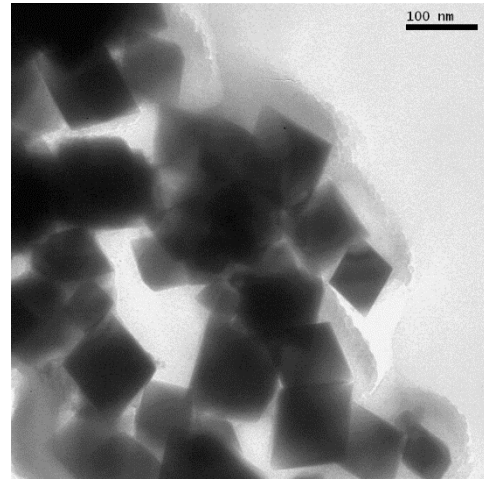
Na Figura 5 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  para fins comparativos. No intervalo de número de onda de  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  se observam poucas diferenças entre os dois espectros. A intensa banda em  $1100 \text{ cm}^{-1}$  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);  $\text{TO}_4$ , e  $\text{TO}_6$ , assim como os modos longitudinais ópticos (LO);  $\text{LO}_6$ ,  $\text{LO}_4$ , os quais estão relacionados ao arranjo estrutural da sílica nas nanopartículas<sup>8</sup>.



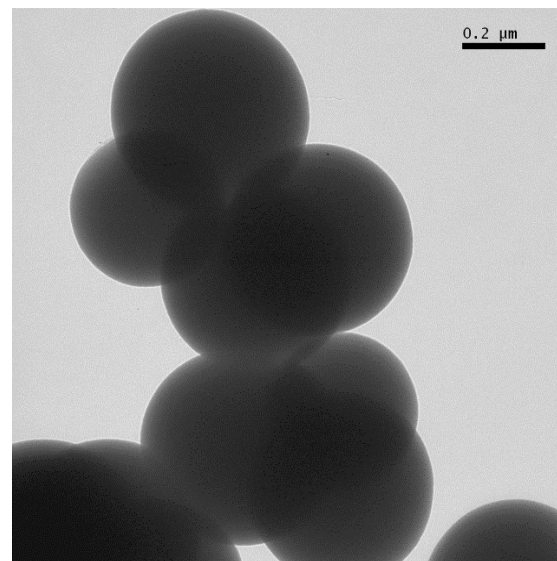
**Figura 5.** Espectros de infravermelho de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (preto) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (vermelho).

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.

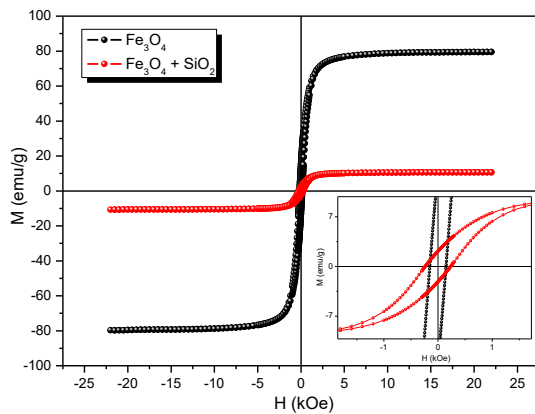


**Figura 6.** Imagem de MET das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (preto) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (vermelho). Inserção: curva ampliada.

Foram calculados valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) de 81,0 e 12,5 emu/g para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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,  $1100\text{ cm}^{-1}$  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).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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.