

EFEITO DO PROCESSO DE SECAGEM NA MORFOLOGIA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Stella Rodrigues Ferreira Lima Ribeiro¹

Camila Silveira Lamanes dos Santos²

Vicelma Luiz Cardoso³

MiriaHespanhol Miranda Reis⁴

Química Ambiental

RESUMO

Este trabalho aborda a influência do processo de secagem na aglomeração de partículas nanométricas magnéticas de óxido de ferro preparadas pelo método de co-precipitação. Assim produzidas, as nanopartículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e observou-se uma tendência à aglomeração das partículas quando as mesmas foram secas termicamente. O efeito de aglomeração foi evidenciado quando a temperatura de secagem foi de 100°C. Contudo, as nanopartículas apresentaram menores diâmetros quando submetidas ao método de secagem por liofilização. Assim, sugere-se a aplicação de liofilização a fim de preservar as características nanométricas das partículas produzidas.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Co-precipitação; Microscopia Eletrônica de Varredura.

INTRODUÇÃO

As nanopartículas magnéticas (NPMs) são sistemas formados por elementos na ordem de nanômetros [10^{-9} m] e, devido ao seu estado molecular e atômico, possuem propriedades físicas e químicas diferentes das observadas em materiais macroscópicos, Moradi (2015). Os nanomateriais apresentam características adequadas para uma infinidade de aplicações. No que diz respeito às aplicações tecnológicas, as NPMs podem ser utilizadas nas indústrias automobilística, aeronáutica, na eletrônica e agricultura, no encapsulamento de materiais pesticidas ou fertilizantes.

As nanopartículas magnéticas de magnetita destacam-se por facilitar o processo de recuperação do meio reacional através da aplicação de um campo magnético, o que

¹ Aluno do Curso de doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, stellarodrigues7@gmail.com.

² Aluno do Curso de doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, camilalamanes@gmail.com.

³ Prof. Dr. Vicelma Luiz Cardoso, da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica, Faculdade de Engenharia Química, vicelma@ufu.br.

⁴ Prof. Dr. MiriaHespanhol Miranda Reis, da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica, Faculdade de Engenharia Química, miria@ufu.br.

podem minimizar o custo operacional do processo e também aumentar a pureza do produto, Liu et al. (2011). As NPMs associadas aos efeitos de tamanho finito e de superfície comportam-se como um monodomínio magnético. Neste tamanho crítico, o campo coercivo tende a zero diminuindo o tempo de resposta da partícula a um campo externo aplicado. Esse fenômeno é conhecido como superparamagnetismo. Contudo, devido à atração dipolar anisotrópica, as NPMs se aglomeraram rapidamente, prejudicando a aplicação do nanomaterial. Por isso, é necessário conservar as partículas de modo que facilite a repulsão suficiente entre as partículas, prevenindo, assim, uma agregação. Neste trabalho avaliou-se a influência de diferentes processos de secagem (sob temperatura e liofilização) na morfologia de nanopartículas magnéticas sintetizadas pelo método coprecipitação dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

METODOLOGIA

Para a síntese das nanopartículas de magnetita foram utilizados oxalato de amônio monohidratado (REAGEN), sulfato de ferro (III) monohidratado (DINAMICA), sulfato de ferro (II) heptaidratado (DINAMICA), hidróxido de amônio 32 % (v/v) (Freechem).

As NPM de magnetita foram sintetizadas a partir da metodologia descrita por Lee et al. (2009), através da coprecipitação dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Brevemente, 11 g de sulfato de ferro II e 5,65 g de oxalato de amônio foram adicionados em 100 mL de água destilada sob agitação até a total dissolução dos sais, formando o complexo FeC_2O_5 . Posteriormente, 16 g de sulfato de ferro III foram adicionados a esta suspensão e a mistura foi final aquecida até $75^{\circ}C$, realizando a desoxigenação do meio reacional com N_2 . Com a temperatura estabilizada, o pH foi ajustado com hidróxido de amônio 32% (v/v) até atingir um pH 9,0, necessário para a total precipitação das partículas de magnetita. A suspensão final foi agitada durante 1 h a 1200 rpm e ao término deste tempo as nanopartículas foram separadas do meio reacional com o auxílio de uma barra magnética e lavadas abundantemente com água destilada.

Após a síntese, as NPM de magnetita foram submetidas à diferentes métodos de secagem: a temperatura ambiente (aproximadamente $25^{\circ}C$) durante 24 h, em estufa na temperatura de $100^{\circ}C$ durante 3 h e por liofilização ou secagem a frio, esta técnica de secagem constitui na remoção da água através da sublimação. Estas amostras foram então analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss Modelo EVO MA 10), sendo que as amostras foram previamente recobertas com ouro utilizando o equipamento de pulverização catódica (Metalizador LEICA modelo EM SCD050) em vácuo durante 120 segundos a 50 mA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a morfologia das nanopartículas produzidas após secagem a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 24 h.

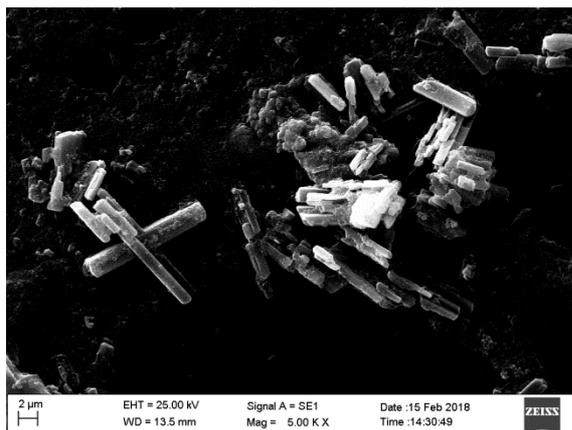
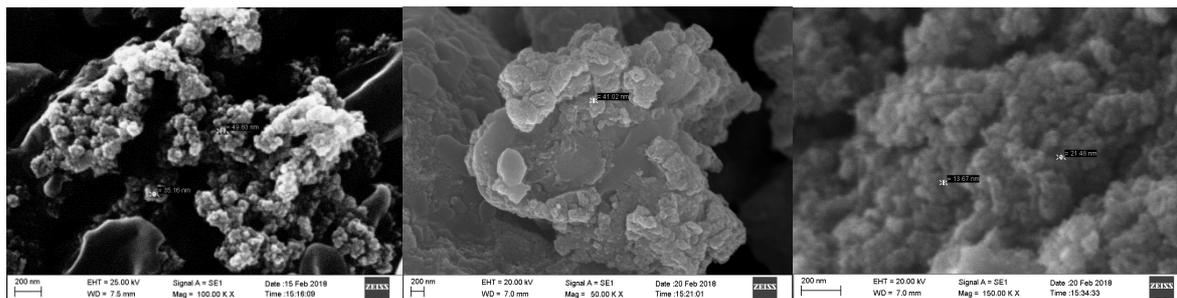


Figura 1 –Nanopartículas magnéticas de óxido de secas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Sabe-se que as nanopartículas produzidas sofreram oxidação no meio aquoso, visto que houve uma modificação de coloração de castanho escuro para castanho avermelhado após contato das nanopartículas com o meio aquoso durante aproximadamente 60 dias. Assim, após o processo de oxidação ocorreu a formação de cristais de maguemita, conforme também relatado por Lee et al. (2009) . Na Figura 1 observa-se que em uma escala microscópica há a formação de cristais alongados e laminados.

A Figura 2(a) apresenta um aumento da imagem apresentada na Figura 1, bem como as morfologias das nanopartículas submetidas a secagem a 100°C (Figura 2(b)) e por liofilização (Figura 2(c)).



(a) (b) (c)

Figura 2 –Nanopartículas magnéticas de ferro submetidas a diferentes métodos de secagem: (a) à temperatura ambiente, (b) à temperatura de 100°C e (c) e por liofilização

A Figura 2(a) mostra que as esferas de nanopartículas formaram aglomerados, mesmo quando as nanopartículas foram secas a temperatura ambiente. Na Figura 2(b) observa-se que esta aglomeração foi mais evidente devido ao tratamento térmico a 100°C. A NPM possuem uma grande área superficial em relação ao seu volume e os efeitos de superfície nessas partículas afetam a estrutura e simetria do cristal. Ao serem submetidas a eventos térmicos com temperatura superior à 100°C as nanopartículas tiveram uma tendência a aglomeração (Figura 2(b)), uma vez que a temperatura gera instabilidades no monodomínio magnético provocando uma atração entre as partículas acelerando o processo de aglomeração .

Já na Figura 2(c) tem-se uma dispersão homogênea de partículas esféricas. Assim, a secagem por liofilização foi mais eficiente para manter a propriedades nanométricas das partículas. O processo de aglomeração pode ser também verificado e comprovado pelas medidas de diâmetro das esferas nanométricas identificadas. As nanopartículas secas a temperatura ambiente, a 100°C e por liofilização apresentaram diâmetros de $35,16 \pm CC$ nm, $41,02 \pm CC$ nm e $13,67 \pm CC$ nm, respectivamente.

A aglomeração natural das partículas formando grandes blocos laminados também é um fator que dificulta suas aplicações, Lu et al. (2007). Sendo necessário estabilizar as suspensões coloidais magnéticas, as quais vão depender do equilíbrio entre as forças de repulsão e atração, sendo possível impedir a aglomeração e estabilizar sua superfície.

CONCLUSÕES

A superfície das NPM de magnetita possui sensibilidade tanto à oxidação quanto as variações de temperatura, limitando-se nas opções de metodologias de secagem. Notou-se que

o processo de liofilização pode preservar as propriedades estruturais das nanopartículas, ao passo que tratamentos térmicos provocam aglomeração do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES, CNPq e Fapemig pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Lee, D.-G., K. M. Ponvel, M. Kim, S. Hwang, I.-S. Ahn and C.-H. Lee, "Immobilization of lipase on hydrophobic nano-sized magnetite particles." *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 57, p. 62-66, 2009.
- Liu, X., L. Lei, Y. Li, H. Zhu, Y. Cui and H. Hu . "Preparation of carriers based on magnetic nanoparticles grafted polymer and immobilization for lipase." *Biochemical Engineering Journal* ,v. 56, p. 142-149, 2011
- Lu, A. H., E. L. Salabas and F. Schüth. "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application." *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, p. 1222-1244, 2007.
- Moradi, A. . "Plasmon modes of spherical nanoparticles: The effects of quantum nonlocality." *Surface Science*, v. 637-638, p. 53-57, 2015.