

# **NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO: NOVA ROTA SINTÉTICA BASEADA EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS.**

Watson Beck Junior, Miguel Jafelicci Júnior, Laudemir Carlos Varanda. – Química – Licenciatura em Química – Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – Campos de Araraquara.

Atualmente, devido à necessidade do mercado consumidor em miniaturizar dispositivos ópticos, eletrônicos, magnéticos, além de sistemas catalíticos, a produção e estudo de partículas em escala nanométrica têm tido grande ênfase. O crescente interesse em nanopartículas advém de suas propriedades físicas e químicas extremamente interessantes que, geralmente, diferem de sólidos estendidos devido ao seu tamanho reduzido, levando a grande área de superfície, a qual encontra-se altamente insaturada para coordenação, conduzindo a enorme potencialidade de reações de modificação de superfície e aplicações em diversas áreas. Neste contexto, a síntese de nanopartículas de óxidos de ferro tem ressurgido como um importante material devido à possibilidade de aplicação em diversas áreas tecnológicas como, por exemplo, biomedicina, catálise, armazenamento de informações, entre outras. Dentre as mais diversas rotas de síntese de partículas em escala nanométrica, destacam-se métodos envolvendo sistemas microemulsionados que, além de não requererem condições extremas de temperatura e de pressão, fornecem um ambiente único para realização de reações de precipitação, agindo não somente como microreator para a ocorrência da reação, mas também como um estabilizador estérico inibindo a agregação das partículas e seu crescimento descontrolado [1]. A maioria dos trabalhos de síntese de nanopartículas a partir de sistemas microemulsionados consiste tradicionalmente da mistura de duas microemulsões contendo, em uma, o cátion de interesse e, em outra, uma solução que promova o início da reação. Entretanto, um dos problemas gerados com a utilização desta metodologia é que, ao se misturar dois sistemas microemulsionados, o tamanho e a homogeneidade do microreator, inicialmente obtidos para cada sistema isolado, podem ser alterados, influenciando diretamente nas características do produto final. Recentemente, alguns trabalhos relatados na literatura mostram a possibilidade de modificar o surfactante através da substituição do cátion presente, normalmente sais de sódio, pelo cátion de interesse, inferindo a utilização de apenas um sistema microemulsionado [2]. Geralmente, tais substituições são realizadas utilizando resinas de troca iônica específicas, tornando o custo muito elevado frente à pequena quantidade de material normalmente obtido, residindo aqui a principal motivação desse trabalho.

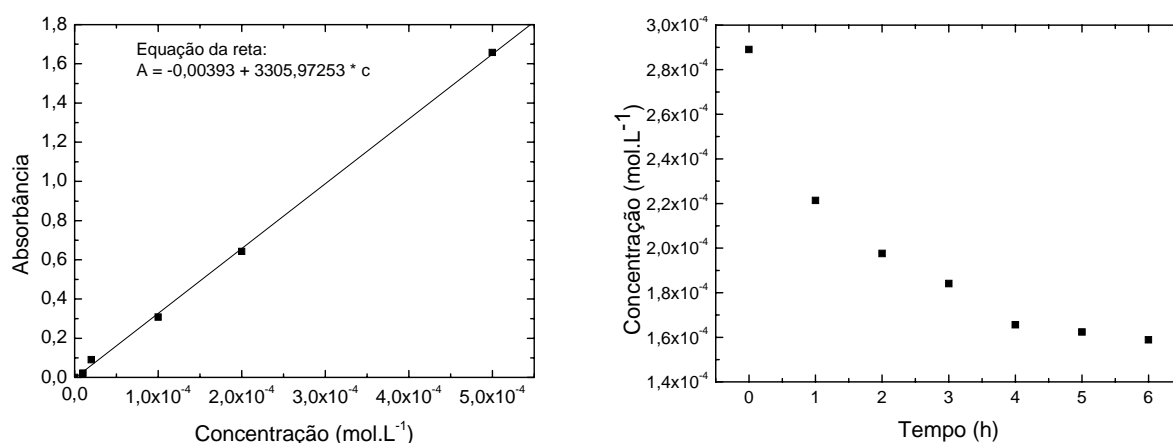
Objetivando um menor custo na produção destes surfactantes cátion-substituídos, dois novos surfactantes foram produzidos diretamente em meio aquoso: o dodecil sulfato ferroso e o dodecil sulfato férrico, dos quais somente o segundo foi objeto de estudos desta etapa de trabalho devido a sua maior estabilidade frente à oxidação e também por não haver relatos na literatura quanto à produção de surfactantes substituídos com cátions trivalentes.

**1. Síntese do Dodecil Sulfato Ferroso** - O surfactante dodecil sulfato ferroso foi preparado misturando-se duas soluções aquosas, uma  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de dodecil sulfato de sódio e a outra  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato ferroso ( $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$ ). Ambas as soluções foram preparadas utilizando água previamente deairada com nitrogênio e a atmosfera inerte mantida durante a reação. O frasco reacional foi fechado, a mistura agitada durante alguns minutos em agitador magnético e envelhecida a  $3^\circ\text{C}$  em banho de água por 20 horas. Durante o período de envelhecimento observou-se a formação de um precipitado branco-perolado, o qual foi filtrado e lavado diversas vezes com água previamente deairada e resfriada a  $3^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio. Após a lavagem o produto foi seco em dessecador sob pré-vácuo e atmosfera de nitrogênio na presença de secante. Devido ao fato do precipitado ter surgido somente após o resfriamento da solução final, é possível inferir que trata-se de um surfactante bastante solúvel em água à temperatura ambiente, o que teoricamente facilita a obtenção de sistemas microemulsionados. Após a secagem, parte do material exposto ao ar atmosférico, apresentou uma coloração amarelada evidenciando a baixa estabilidade frente à oxidação deste composto.

**2. Síntese do Dodecil Sulfato Férrico (IDS)** - Para a preparação do dodecil sulfato férrico em meio aquoso, foram misturadas duas soluções aquosas de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de dodecil sulfato de sódio e nitrato

férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) por meio de sonificação, formando imediatamente um precipitado amarelo claro de aparência pastosa. O precipitado foi envelhecido em banho de água à temperatura de 4° C durante aproximadamente 6 horas, onde foi observada a formação de cristais de coloração amarelo-ouro. Após o envelhecimento, o produto foi filtrado e purificado inicialmente através de lavagens com uma solução  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto férrico e posteriormente com sucessivas lavagens com água. O produto final foi seco em dessecador sob vácuo durante 48 horas na presença de secante. Ao contrário do que foi observado durante o preparo do surfactante ferroso, o dodecil sulfato férrico apresentou uma baixa solubilidade em água, o que dificulta a obtenção de sistemas microemulsionados a partir deste surfactante. Após a síntese do surfactante férrico, visando obter sistemas microemulsionados a partir deste composto, decidiu-se analisar a solubilidade do tensoativo em água através de técnicas espectrofotométricas. A metodologia empregada encontra-se abaixo descrita.

**2.1 Análise da solubilidade do IDS** - Para obtenção do valor da solubilidade do dodecil sulfato férrico, uma massa de 0,1689 g do tensoativo foi pesada e transferida para um balão volumétrico de 250 mL. O volume do balão foi completado com água deionizada e a suspensão resultante mantida à temperatura ambiente sob constante agitação. Em intervalos de 1 hora, 30 mL da suspensão foram filtrados e 20 mL do filtrado transferidos para um balão volumétrico de 25 mL contendo 1,5 mL de uma solução  $4 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico e 2,5 mL de solução  $2 \text{ mol L}^{-1}$  de tiocianato de sódio. As amostras foram medidas em um espectrofotômetro ( $\lambda = 480 \text{ nm}$ ) e os valores obtidos comparados com uma curva analítica de calibração (figura 1a) previamente obtida a partir de uma solução padrão de sulfato férrico. As absorbâncias medidas foram relacionadas com a concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  através da equação de Beer-Lambert e os resultados obtidos encontram-se na a figura 1b.

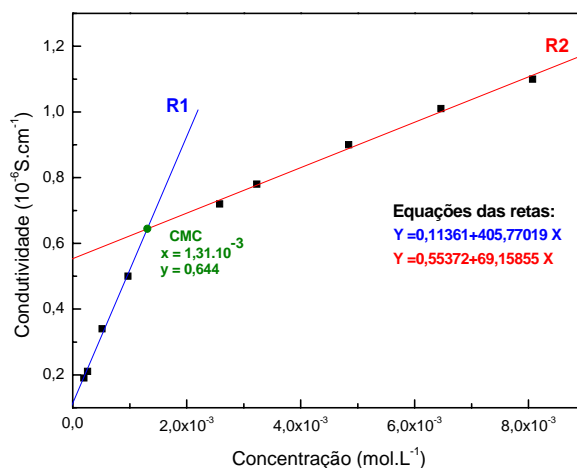


**Figura 1.** (a) curva de calibração utilizada para determinação da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  nas amostras de IDS e (b) concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em função do tempo.

Devido às condições do meio reacional, ocorreu o deslocamento do equilíbrio de dissociação favorecendo a formação do complexo dodecil sulfato férrico, indicando assim uma diminuição na solubilidade do surfactante. Tal observação pode ser explicada pela forte associação entre o íon  $\text{Fe}^{3+}$  e o grupo dodecílico (DS<sup>-</sup>), havendo uma competição entre os monômeros DS<sup>-</sup> e os íons tiocianato para se complexar ao  $\text{Fe}^{3+}$ . Apesar da metodologia empregada não ter tido a eficiência esperada para o levantamento da solubilidade do IDS, pôde-se notar que este tensoativo é muito pouco solúvel em água. Decidiu-se então analisar a solubilidade do IDS em solventes orgânicos como hexano, n-heptano, clorofórmio, etanol, butanol e 1-octanol. Dentre tais solventes, observou-se uma considerável solubilidade do composto nos álcoois etanol, butanol e 1-octanol. De posse de tais resultados e com base em trabalhos realizados por Pileni e colaboradores [2], decidiu-se modificar a metodologia para obtenção de nanopartículas de óxido de ferro a partir do surfactante sintetizado. Ao invés de um sistema microemulsionado, passou-se a utilizar um sistema bifásico composto por uma fase alcoólica (n-octanol) na qual o tensoativo é solubilizado, e outra fase aquosa na qual solubiliza-se o agente redutor, ocorrendo a reação de redução e conseqüente formação das partículas na interface água-álcool. Neste procedimento, a fase aquosa foi utilizada para promover a reação do redutor e a liberação

de hidrogênio, a qual foi observada ser extremamente lenta no meio alcoólico. O controle do tamanho e da forma das partículas é obtido controlando-se a concentração do tensoativo na fase alcoólica e mantendo essa pouco acima da concentração micelar crítica (c.m.c.), o que garante que tanto a nucleação quanto o crescimento da partícula ocorram no interior da micela. Para obtenção do valor da c.m.c. do IDS em 1-octanol, medidas condutimétricas foram realizadas, sendo a metodologia empregada e os resultados obtidos abaixo descritos.

**2.2. Determinação condutimétrica da concentração micelar crítica do IDS em octanol** – Pesou-se uma massa de 0,5454 g do surfactante em um balão volumétrico de 100 mL, a qual foi solubilizada com 1-octanol, levada ao banho de ultra-som por aproximadamente 1 minuto. A partir desta solução, através de repetidas diluições, outras oito amostras foram preparadas. Para cada amostra, as medidas condutimétricas foram realizadas em triplicata, e os valores médios obtidos encontram-se representados contra a concentração do sal, conforme a figura 2.



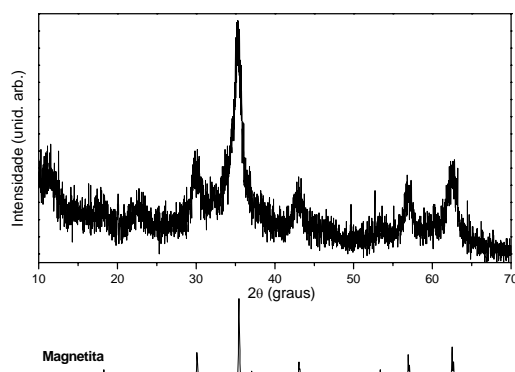
**Figura 2.** Dados de condutividade *versus* concentração para a determinação da c.m.c. do composto IDS em 1-octanol.

Conforme observado na figura 2, até uma determinada concentração (ponto de intersecção das retas R1 e R2), a condutividade aumenta com uma taxa de variação muito grande. Após esta concentração, a condutividade continua aumentando, mas agora com uma taxa de variação bem menor. Este ponto de intersecção, obtido pela extrapolação das retas ajustadas aos dados experimentais, corresponde a uma estreita faixa de concentração, e representa a concentração micelar crítica do IDS em 1-octanol, cujo valor encontrado foi de  $1,31 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

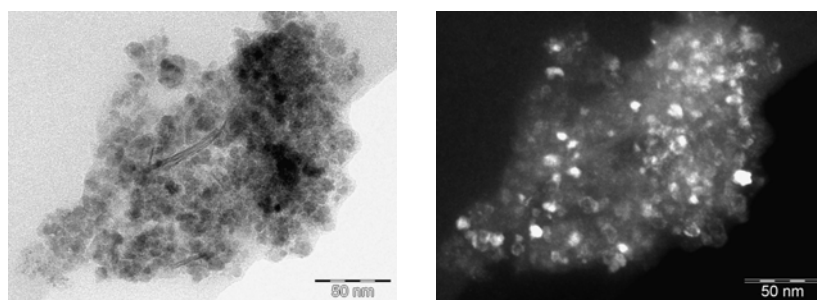
**3. Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro** – Para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro, 100 mL de uma solução de IDS em 1-octanol foi preparada com a concentração de  $1,47 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , valor 12% acima da c.m.c. determinada anteriormente. A solução foi transferida para um erlenmeyer e 40 mL de água previamente deairada com gás nitrogênio foram adicionados ao sistema. Em atmosfera inerte de nitrogênio e sob fraca agitação magnética, adicionou-se ao sistema uma massa de 2,000 g de borohidreto de sódio para promover a reação de redução dos íons  $\text{Fe}^{+3}$  no interior das micelas. Após aproximadamente 10 minutos, a agitação foi interrompida, o sistema fechado e deixado em repouso até que a reação de redução se completasse. Durante a reação pôde-se notar a formação de pequenas partículas de coloração marrom escura que logo foram atraídas para a superfície da barra magnética de agitação, indicando a formação de uma fase magnética. Terminada a reação, a fase álcool foi descartada, e a fase água filtrada sob atmosfera inerte de nitrogênio e, após seis lavagens com água deairada, o material foi levado a um dessecador sob vácuo e na presença de secante por 1 dia. Terminado o processo de secagem, a amostra resultante foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados encontram-se, respectivamente, apresentados nas figuras 3 e 4.

Conforme pode ser observado na figura 3, o difratograma indica a presença de uma fase magnética de óxido de ferro. Infelizmente a caracterização por DRX não foi suficiente para definir

com precisão qual a fase formada, haja vista que as fases magnetita e maghemita são isoestruturais, com pequenas diferenças somente na segunda casa decimal do valor dos parâmetros de rede. A caracterização definitiva será realizada por espectroscopia Mössbauer, que fornece informações a respeito dos estados de oxidação da fase formada. Além disso, o perfil da DRX da figura 3 sugere a formação de partículas com dimensões muito pequenas, evidenciada através do alargamento das reflexões apresentadas. Tal afirmação pode ser comprovada pela análise por MET (figura 4a e 4b).



**Figura 3.** DRX da amostra de nanopartículas de óxido de ferro e respectivo padrão de difração para a fase magnetita (PDF nº. 19-629)



**Figura 4.** MET das nanopartículas de óxido de ferro obtidas em (a) campo claro e (b) campo escuro.

Como pode ser observado nas micrografias apresentadas na figura 4, as partículas obtidas apresentaram morfologia esférica bastante regular, com tamanho médio entre 8-10 nm. O forte caráter magnético apresentado pelo material acabou dificultando a dispersão adequada das nanopartículas para a realização da análise por MET. Esta dificuldade é refletida na agregação das partículas. Tais observações indicam que a metodologia empregada mostrou-se bastante eficiente quanto ao controle do tamanho e da forma das nanopartículas, sendo necessário somente a busca por condições para a melhor dispersão do material e, conseqüentemente, possibilitando a obtenção de dispersões estáveis para posterior caracterização e tratamentos de superfície à serem realizados nas próximas etapas de trabalho.

### Referências Bibliográficas

- [1] – SAGER, W.F.C. Controlled formation of nanoparticles from microemulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 3, nº 3, p. 276 - 283, June 1996.
- [2] – PILENI, M.P.; DUXIN, N.; BRUN, N.; COLLIEX, C. Synthesis and Magnetic Properties of Elongated Fe-Cu Alloys. **Langmuir**, Washington, v. 14, p. 1984-1989, Jan 1998.

**Bolsa:** CNPq/PIBIC