

Gustavo Adolfo Lopez Martinez

Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

São Carlos

2013

*A meus país e minha irmã, por serem o motor que dá
força na minha vida. Devo a vocês todos os meus
triunfos e vitórias, porque não sinto
que fossem meus, se não deles.*

Agradecimentos

Ao professor Laudemir Carlos Varanda, por ter me permitido ser parte de seu grupo de pesquisa, por seu acompanhamento e orientação no desenvolvimento desta investigação, amizade e respaldo.

Aos meus colegas do grupo de materiais coloidais: Nayane, Herbert, João, Caio, Tiago, Daniel, Beck, Rafael, Monica, Danielly, Rebeca, por todo o apoio brindado desde o momento que eu cheguei ao grupo. Especialmente ao Beck, João e o Tiago pelas observações, sugestões e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

A meus Amigos na Colômbia que sempre deram uma força e apoio incondicional desde a distância: Orlando, Mafe, Monica, Yuliet, Pedro, Marlina, Ana Milena, Sebastian.

Aos meus amigos Colombianos em São Carlos: Ana Cristina, Martin, Lorena, Monica Soto, Cristhian Camilo, David; que sempre contei com sua companhia e ajuda em todos os momentos.

Também agradeço a meus amigos que fiz durante este tempo no Brasil: Andrés, Francisco, Leonardo, Anderson, Amanda, Lilian, Evandro, Tiago, Cristina, Barbara, thaize, pela amizade e todos bons momentos vividos.

Ao Instituto de Química de São Carlos–USP, por toda a infraestrutura disponibilizada, aos professores e funcionários do IQSC.

A todos aqueles que de uma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

A Minha família.

Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito, não
sou o que deveria ser, mas graças a Deus,
não sou o que era antes.

(Martin Luther king)

Resumo

Atualmente, o desenvolvimento de nanopartículas (NPs) magnéticas vem recebendo muito interesse da comunidade científica, devido à versatilidade de aplicações, principalmente em biomedicina como diagnóstico e terapia. Para tais aplicações é desejável que as NPs apresentem comportamento superparamagnético e alta magnetização de saturação (M_s). Neste contexto, existe preferência pela utilização de NPs de óxidos de ferro (maghemita e magnetita), devido à baixa toxicidade destes, quando comparadas com as NPs metálicas. No entanto, esses materiais apresentam baixo valor de M_s , o que pelo menos limita suas aplicações. Assim, no presente trabalho foi estudados diversos métodos de obtenção de NPs magnéticas com alto valores de M_s . Desta forma, neste trabalho foram obtidas nanopartículas de carbeto de ferro com alta magnetização de saturação ($M_s \approx 121 \text{ emu g}^{-1}$) via processo de decomposição térmica e com tamanho em torno de 9 nm. Ainda, na tentativa de se obter NPs de ferro metálico, foram modificados diferentes parâmetros de síntese (temperatura de reação, tempo de reação, surfactantes), ocorrendo na formação de NPs de óxido de ferro na fase magnetita com tamanho em torno de 7,5 nm e comportamento magnético das nanopartículas próximo ao superparamagnético com $M_s \approx 40 \text{ emu g}^{-1}$. Apesar de não ter sido possível verificar a formação de ferro metálico, os materiais obtidos, principalmente o carbeto de ferro, se mostraram promissores para a aplicação em biomedicina.

Palavras-chave: Nanopartículas de magnetita; Nanopartículas de carbeto de ferro; magnetização de saturação.

Abstract

Magnetic nanoparticles have received great attention, due to their several applications possibilities such as diagnostic and therapy in biomedicine. For these applications are required nanoparticles with superparamagnetic behavior and high saturation magnetization (M_s). In this context, iron oxides (magnetite and maghemite) have been used because of lower toxicity than metallic nanoparticles. However, these materials show lower M_s than metallic magnetic nanoparticles that affect these applications. In this way, we studied several synthetic routes in order to high M_s values. Thereby, we obtained iron carbide nanoparticles with high magnetization ($M_s = 121 \text{ emu.g}^{-1}$) and controlled size (around 9 nm) using thermal decomposition process. Furthermore, in order to obtain metallic iron nanoparticles, magnetite nanoparticles were obtained with controlled size around 7,5 nm and superparamagnetic behavior with $M_s = 40 \text{ emu.g}^{-1}$. Besides metallic iron nanoparticles have not been obtained, iron carbide nanoparticles showed high magnetization and show promising for biomedical applications.

Keywords: Magnetite nanoparticles, Iron carbide nanoparticles; saturation magnetization.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação para os momentos magnéticos atômicos associados com a) movimento orbital e b) movimento de spin.	14
Figura 2 - Representação de a) acoplamento dos momentos magnéticos atômicos na formação dos domínios magnéticos b) paredes de domínio.	15
Figura 3 - Representações da: a) curva de histerese evidenciando magnetização de saturação, remanência e coercividade em função de H; b) curva de magnetização inicial.	16
Figura 4 - Representações: a) variação da coercividade intrínseca em função do diâmetro do material magnético, b) curvas de magnetização associadas à variação da coercividade intrínseca.....	17
Figura 5 – Estrutura cristalina ortorrômbica da fase carbeto de ferro (Fe_3C).....	26
Figura 6 - Aparato experimental utilizado nas sínteses das nanopartículas magnéticas.....	29
Figura 7 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese via decomposição térmica sob fluxo de N_2 das amostras A01 (esquerda) e A02 (direita).	31
Figura 8 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese via decomposição térmica sob fluxo do gás inerte das amostras A03 (esquerda) e A04 (direita).	32
Figura 9 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese via decomposição térmica sob fluxo de N_2 das amostras A05 (esquerda) e A06 (direita).	33
Figura 10 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese de carbeto de ferro mediante oleilamina via decomposição térmica.	35
Figura 11 - Difratoograma obtido para a amostra A01 sintetizada em 1-octadeceno. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul) 38	
Figura 12 - Curva de magnetização para amostra A01 obtida à temperatura ambiente. Em destaque, ampliação da região central da curva.	39
Figura 13 - Difratoograma obtido para a amostra A02 sintetizada em octileter. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul)	40
Figura 14 - Difratoograma obtido para a amostra A03 sintetizada numa mistura de 1-octadeceno e oleilamina. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul).....	41
Figura 15 -a) micrografia da amostra A03 . b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra A03	42

Figura 16 - Difratoograma obtido para a amostra A04 sintetizada em oleilamina usando acido cítrico. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul).....	43
Figura 17 - Difratoograma obtido para a amostra A05 sintetizada em benziléter. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul).....	44
Figura 18 -a) micrografia da amostra A05 . b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra A05	45
Figura 19 - Curvas de magnetização para amostra A05 em função do campo magnético aplicado obtidas a 300 K. Em destaque, ampliação da região central da curva.	46
Figura 20 - Difratoograma obtido para a amostra A05 sintetizada em oleilamina com TBAB. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul).....	47
Figura 21 -a) micrografia da amostra A06 . b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra A06	47
Figura 22 - Curvas de magnetização para amostra A06 em função do campo magnético aplicado obtidas à 300 K. Em destaque, ampliação da região central da curva.	48
Figura 23 - Difratoograma obtido para as amostras A07 e A08 sintetizada em oleilamina. Abaixo, o padrão de difração (JCPDS) para Fe_3C (verde).....	50
Figura 24 -a) micrografia da amostra A07 . b) micrografia da amostra A08	51
Figura 25 - Curvas de magnetização para as amostras A07 (esquerda) e A08 (direita) em função do campo magnético aplicado obtidas à temperatura ambiente. Em destaque, ampliação das regiões central das curvas.....	52
Figura 26 - Difratoograma das amostras A09 ; A10 ; A11 ; A12 , obtidas por decomposição térmica na presença de oleilamina. Abaixo os padrões de difração (JCPDS): magnetita (azul) e Fe_3C (verde).	54
Figura 27 -a) micrografia da amostra A10 . b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra A10	55
Figura 28 -- Curvas de magnetização para as amostras A11 (esquerda) e A12 (direita) em função do campo magnético aplicado. Em destaque, ampliação das regiões central das curvas.	55

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores de magnetização de saturação para alguns sólidos estendidos (α -Fe, Co, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	21
Tabela 2 - Resumo comparativo dos diferentes métodos sintéticos.....	25
Tabela 3 - Tabela de reagentes utilizados nas sínteses com seus respectivos grau de pureza.	28
Tabela 4 - Tabela das solventes testados para solubilizar os agentes redutores borohidreto de sódio (NaBH_4) e complexo borato de tributilamina (TBAB).....	44
Tabela 5 - Tabela das variações de temperatura na síntese do carbetto de ferro.	53

Lista de Abreviaturas e Siglas

CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
HCP	Hexagonal compacta
DRX	Difratometria de raios X
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards.</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MD	Multidomínios magnéticos
NPs	Nanopartículas
RPM	Rotações por minuto
THF	Tetrahidrofurano
TBAB	Borato de tributilamina
VSM	<i>Vibrating sample magnetometer</i>

Lista de Símbolos

H	Campo externo aplicado
H _c	Coercividade
K _a	Constante anisotrópica
B	Densidade de fluxo magnético
D _p	Diâmetro crítico de monodomínio
D _s	Diâmetro crítico de superparamagnetismo
ΔE_{MS}	Energia magnetostática
M	Magnetização
M _s	Magnetização de saturação
V	Volume da partícula
°C	Grau Celsius

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1	Nanopartículas de Ferro	20
2	Objetivos	27
2.1	Objetivo Geral	27
2.2	Objetivos Específicos	27
3	Parte Experimental	28
3.1	Síntese de nanopartículas de óxido de ferro.....	29
3.2	Síntese de Carbeto de Ferro.....	34
3.3	Caracterização das amostras	35
4	Resultados e Discussão	37
4.1	Síntese de Óxidos de Ferro	37
4.2	Síntese das Nanopartículas de Carbeto de Ferro	49
5	Conclusões.....	57
6	Perspectivas.....	58

1 Introdução

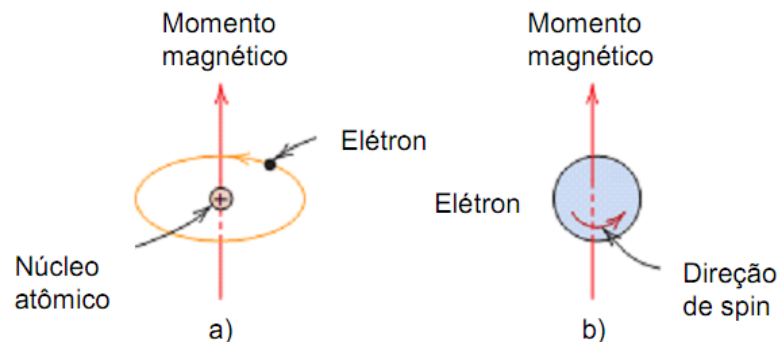
Atualmente a síntese de materiais em escala nanométrica vem sendo desenvolvida pelo interesse nas diferentes aplicações tecnológicas¹⁻⁵ e em biomedicina⁶⁻¹⁴. Esse progressivo interesse observado em nanotecnologia pode ser explicado pela relação existente entre as dimensões dos nanomateriais e as propriedades apresentadas pelos mesmos, as quais podem ser ajustadas pelo controle de tamanho e morfologia das nanopartículas^{5, 15}. Isto faz com que estes materiais apresentem elevado potencial para diferentes aplicações, tais como processos catalíticos,^{15, 16} fluidos magnéticos,^{5, 17} tintas magnéticas,¹⁸ descontaminação ambiental, recobrimento de discos rígidos e memórias magnéticas para armazenamento de informações,^{2, 19} entre outras.

Em geral, as nanopartículas possuem propriedades físicas e químicas interessantes que são diferentes tanto de moléculas e átomos isolados quanto de sólidos estendidos^{20, 21}. Um considerável destaque das diversas nanopartículas de distintos materiais tem sido dado às nanopartículas magnéticas (NPM) que, devido aos efeitos de tamanho e a grande área de superfície, têm algumas de suas propriedades magnéticas drasticamente alteradas. Embora a origem de magnetismo seja um fenômeno atômico, a disposição magnética dos materiais sólidos pode ser interpretada pelo comportamento dos momentos magnéticos atômicos na presença de um campo magnético externo, H , onde os momentos atômicos resultantes, são a soma vetorial dos momentos magnéticos de spin (μ_s) e dos momentos magnéticos orbital (μ_l) de todos os elétrons. Numa abordagem mais simples, considerando a mecânica clássica, o primeiro é proveniente da rotação do elétron sobre seu próprio eixo e o segundo está associado ao movimento do elétron em relação ao núcleo.

$$\vec{\mu}_{at.} = \sum(\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s) \quad (1)$$

Sabendo que toda carga em movimento gera um campo magnético, as forças magnéticas podem ser descritas em termos deste campo como resultado do movimento de partículas eletricamente carregadas.⁹ Nos átomos essas forças são originadas pelos dois diferentes movimentos dos elétrons mencionados anteriormente e apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Representação para os momentos magnéticos atômicos associados com a) movimento orbital e b) movimento de spin.



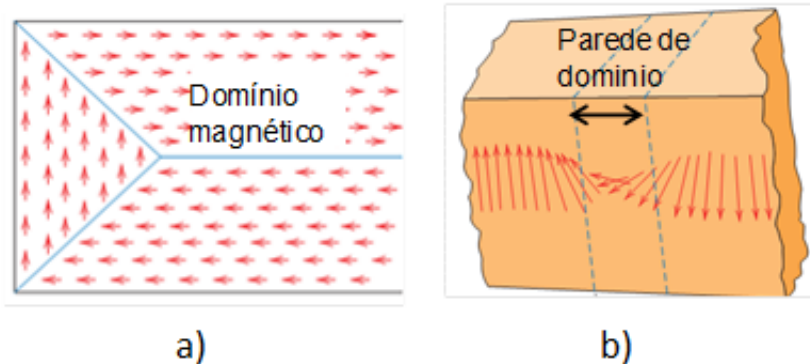
Fonte: CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. 544 p.

Quando em um átomo os campos criados pelos movimentos orbital e de spin dos elétrons se cancelam mutuamente o que se observa é o fenômeno de diamagnetismo atômico. Nos casos em que ocorre o cancelamento incompleto dos momentos magnéticos dos elétrons, os quais podem ser interpretados como um momento de dipolo magnético permanente, observa-se o fenômeno de paramagnetismo. Assim, há apenas átomos dia- ou paramagnéticos, porém em sistemas poliatômicos, devido aos efeitos cooperativos, as classificações dos sólidos quanto ao tipo de magnetismo exibido na presença de um campo magnético externo são categorizadas em: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnético e, ainda ferrimagnetismo e antiferromagnetismo, que são subclasses do ferromagnetismo.²² Os materiais constituídos por apenas átomos diamagnéticos, não apresentam magnetização na ausência de campo magnético e na presença de um campo externo ocorre indução de momentos na orientação contrário ao campo. Já os materiais constituídos por átomos paramagnéticos podem ser materiais paramagnéticos ou o ferromagnéticos.

Os materiais paramagnéticos não apresentam magnetização resultante na ausência de um campo externo e na presença de campo os dipolos se alinham no sentido deste. Alguns materiais, na ausência de um campo externo (H), possuem dipolos magnéticos permanentes e apresentam magnetização muito alta, como é característico de alguns metais (α -Fe, cobalto, níquel e algumas terras raras como o gadolínio). Estes materiais são denominados de ferromagnéticos. A magnetização elevada é devido ao acoplamento dos momentos magnéticos de átomos vizinhos

que se alinham uns com os outros, mesmo na ausência de um campo magnético externo. Estes acoplamentos ocorrem em regiões de volumes do material, denominadas de domínios magnéticos (Figura 2a), as quais são separadas por paredes de domínios, Figura 2b.⁹

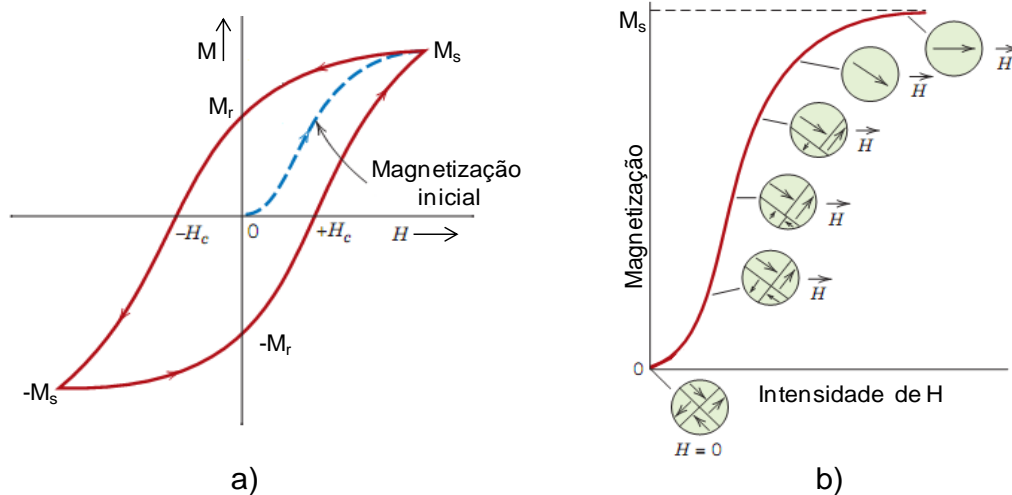
Figura 2 - Representação de a) acoplamento dos momentos magnéticos atômicos na formação dos domínios magnéticos b) paredes de domínio.



Fonte: CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. 544 p.

Mesmo, em um sólido macroscópico constituído por vários domínios magnéticos, com suas direções de magnetização aleatoriamente distribuídas, não se observa uma magnetização permanente na ausência de um campo externo H . Assim, na medida em que o campo externo é aplicado, as paredes de domínio se deslocam, permitindo um aumento no tamanho dos domínios que estão na direção do campo e um alinhamento destes domínios magnéticos. Isto ocorre até determinado ponto onde um máximo dos momentos atômicos estão alinhados no sentido do campo H aplicado e o material exibe uma magnetização máxima chamada magnetização de saturação, M_s . Ao se remover o campo aplicado, há novamente formação dos domínios magnéticos, entretanto, devido aos acoplamentos dos domínios magnéticos o material não exibe magnetização nula, mas sim apresenta uma magnetização residual denominada remanência, M_R . Agora aplicando o campo na direção oposta, a magnetização do material chega à zero, onde a magnitude deste campo magnético externo necessário para desestabilizar a magnetização remanescente do material é conhecida como coercividade (H_c). O ciclo completo, denominado de histerese magnética, é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Representações da: a) curva de histerese evidenciando magnetização de saturação, remanência e coercividade em função de H ; b) curva de magnetização inicial.



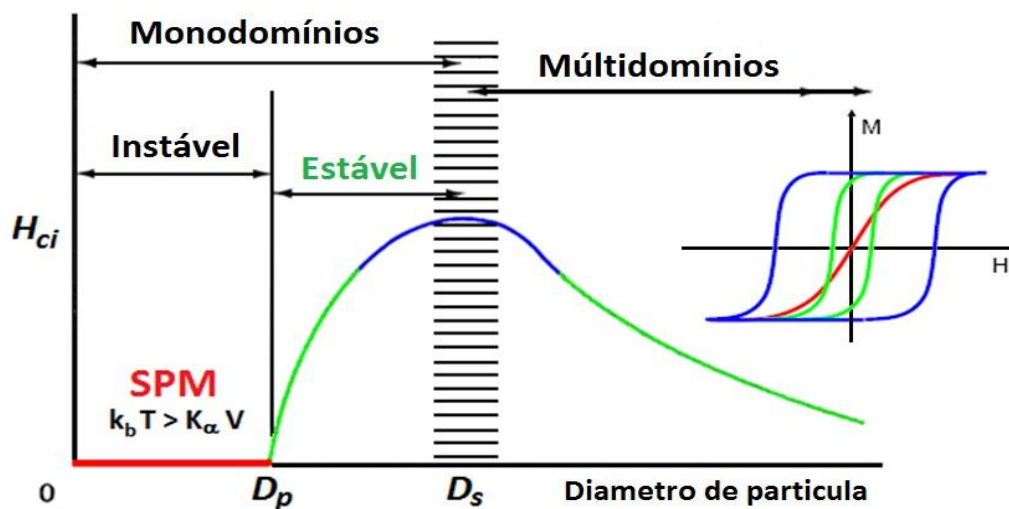
Fonte CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007. 832 p.

Nos materiais ferromagnéticos, onde a existência dos domínios magnéticos não leva ao cancelamento total dos momentos de domínio, se observa uma magnetização permanente mesmo na ausência de campo magnético externo e se diz, então, que são magnetos ou ímãs permanentes. De maneira bastante sucinta, uma vez que não constituem o foco deste trabalho, se pode definir os outros dois tipos de interações magnéticas observadas entre os átomos que constituem um sólido como: (i) ferrimagnetismo: os momentos magnéticos dos átomos paramagnéticos que constituem a estrutura do material possuem momentos com diferentes magnitudes e orientados na forma de duas subredes ordenadas em direções opostas. Desta forma, os valores resultante das duas subredes não se cancelam completamente apresentado comportamento e momento magnético resultado semelhantes ao material ferromagnético, mas com intensidade menor; (ii) antiferromagnetismo: o material também apresenta duas subredes com direção de magnetização opostas, mas de mesma intensidade levando ao momento magnético resultante nulo.

Portanto, pode-se dizer que os materiais sólidos apresentam propriedades magnéticas que dependem de seus átomos constituintes e de suas estruturas cristalina e eletrônica. Além disso, é possível interpretar o efeito na redução no tamanho destes materiais ao serem comparados aos materiais macroscópicos.

Como consequência do efeito da redução de tamanho, os nanomateriais magnéticos apresentam propriedades magnéticas diferenciadas devido aos acoplamentos magnéticos e à formação e estabilidade dos domínios. Assim, ao diminuir as dimensões destes materiais a variação da energia magnetostática (Δ_{EM}), responsável pela formação e manutenção das paredes de domínio, também diminui até um determinado diâmetro crítico (D_s), onde a partir desse ponto o custo energético da criação das paredes de domínio é maior do que sustentar a energia magnetostática de um estado de monodomínio. Abaixo de D_s , portanto, as partículas não mais apresentam multidomínios (MD) passando a existir como monodomínios (SD) magnéticos. Para a maioria dos materiais, o diâmetro crítico (D_s) encontra-se na escala nanométrica.

Figura 4 - Representações: a) variação da coercividade intrínseca em função do diâmetro do material magnético, b) curvas de magnetização associadas à variação da coercividade intrínseca.



Fonte: CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

O comportamento mostrado na Figura 4, apresenta a coercividade intrínseca, (H_{ci}) em função do diâmetro de uma partícula esférica, explicando o aumento na H_{ci} até um valor máximo com relação à diminuição do tamanho da partícula. A coercividade intrínseca pode ser compreendida como um valor de campo necessário para anular a magnetização existente num material na ausência de aplicação de campo magnético externo. À medida que o tamanho da partícula diminui num sistema multidomínios, o alinhamento dos momentos magnéticos passa a não ser

cancelado mutuamente em virtude da diminuição do número de domínios magnéticos. O máximo de H_{ci} é observado na transição entre os arranjos de multidomínio e monodomínio. Abaixo de D_s (diâmetro de monodomínio) a partícula passa a existir como um monodomínio magnético com todos os momentos alinhados em uma única orientação. Neste ponto, a coercividade é máxima, pois para rotacionar o momento magnético deve ser vencida a barreira de acoplamento interpartículas que podem estar orientadas em direções contrárias. À medida que se diminuiu ainda mais o tamanho da partícula ocorre uma diminuição de H_{ci} até que está fique nula em D_p (diâmetro paramagnético). Esta redução está diretamente associada com a diminuição do número de átomos que contribuem para a magnetização e, conseqüentemente, para H_{ci} do material. A partir deste ponto a magnetização e, portanto, o campo necessário para promover a reversão da coercividade intrínseca será de mesma magnitude de energia da térmica (E_T), a qual é dependente de temperatura (equação 2), onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura,

$$E_T = k_B T \quad (2)$$

A energia associada ao alinhamento dos momentos magnéticos quer em sistema multidomínios ou a própria estrutura atômica em sistemas monodomínios é denominada de energia anisotrópica (E_A) sendo dependente do volume magnético do material (equação 3), onde K_u é uma a constante anisotrópica uniaxial e V o volume da partícula..²²

$$E_A = K_u V \quad (3)$$

Este comportamento magnético, refletido pela ausência de histerese magnética na curva de magnetização sendo nulos os valores de remanência e coercividade, é denominado se superparamagnetismo, podendo as partículas serem comparadas à átomos gigantes que apresentam comportamento paramagnético.¹² O efeito por ser explicado pela relação entre as energias anisotrópica e térmica do material. Com a diminuição do tamanho da partícula, também há a diminuição de E_A , e as flutuações térmicas se tornam mais importantes. Do mesmo modo, para partículas muito pequenas, numa temperatura com valor fixo, a diminuição de E_A pode-se equilibrar a E_T resultando na relaxação superparamagnética, equação 4.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_U V}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Onde os valores de τ_0 se encontram no intervalo de 10^{-9} a 10^{-13} s. Aproximando-se a uma condição em que a energia térmica se torna similar ou maior que a energia anisotrópica, as flutuações térmicas permitem que o momento magnético da partícula varie de orientação, desta forma a coercividade torna-se nula e a partícula passa a ter um comportamento paramagnético permanecendo magnetizada apenas na presença de um campo magnético externo. Isto é, quando é aplicado um campo magnético externo ela possuirá uma alta magnetização comparada com um material paramagnético normal, e quando removido o campo, voltará a sua condição inicial com um tempo de relaxação extremamente pequeno.^{10-12, 14} O superparamagnetismo é caracterizado pela ausência de histerese magnética na curva de magnetização tornando-se assim os valores de coercividade e remanência nulos, um efeito muito importante para aplicações em biomedicina. Um dos motivos é que por não estarem sujeitas a fortes interações magnéticas as partículas tendem a não apresentar agregação por forças magnéticas favorecendo sua estabilidade coloidal em meio fisiológico.¹¹

Entre as diversas aplicações das nanopartículas magnéticas, estes nanomateriais, quando devidamente funcionalizados, poderiam servir como uma ferramenta terapêutica e de diagnóstico possibilitando visualizar e simultaneamente, tratar diversas enfermidades no campo da medicina. Nesta área se destacam pesquisas sobre possíveis aplicações de nanomateriais magnéticos como carregadores para entrega controlada de fármacos (do inglês, *drug delivery*), separação de proteínas e de células, detecção de bactérias e sondas de processamento de imagens multimodais, agentes de contraste para imagem por ressonância magnética nuclear e terapia por magnetohipertermia.²⁴

Assim, a escolha do material a ser utilizado no recobrimento das partículas deve ser feita em conformidade com a aplicação a qual se destinaria o produto final. Deve ser levando em conta três aspectos essenciais: (i) biocompatibilidade para evitar reconhecimento do sistema imune; biosseletividade para conferir reconhecimento molecular por determinados tecidos ou entidades biológicas; (iii) características de superfície que permitam estabilidade coloidal em meio fisiológico aumentando o tempo de circulação evitando a agregação. Finalmente, e não menos

importante, uma última característica importante e relacionada com o tema deste trabalho está relacionada às propriedades magnéticas do material as quais devem ser adequadas para evitar agregação por interações magnéticas (superparamagnéticas) e rápida resposta ao estímulo ou campo externo (elevada magnetização de saturação em baixos campos). Com relação as três primeiras características citadas, atualmente a literatura apresenta inúmeras estratégias de recobrimento com materiais inorgânicos, poliméricos e surfactantes, as quais não serão aqui abordados por não figurarem como objetivos deste trabalho.

Entretanto, devido à estabilidade química exigida para as nanopartículas magnéticas para possíveis aplicações no campo da biomedicina, os materiais mais estudados atualmente são óxidos de ferro, essencialmente magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), os quais possuem M_S abaixo de 100 emu g^{-1} . Estes valores reduzem rápida e drasticamente devido aos recobrimentos para obtenção de sistemas potenciais para as aplicações desejada²⁵ e, portanto, se faz necessário o desenvolvimento de rotas para obtenção de materiais com elevada, comparadas às observadas em nanopartículas metálicas, as quais apresentam baixa estabilidade química.

1.1 Nanopartículas de Ferro

Elevada emanação magnética ou magnetização de saturação são observadas principalmente para materiais metálicos ou ligas metálicas, Fe, Co, FeCo, etc (Tabela 1).. Em escala nanométrica, entretanto, os materiais metálicos apresentam desvantagens para aplicações em biomedicina relacionadas com a elevada toxicidade e a baixa estabilidade química sendo facilmente convertidos total ou parcialmente a óxidos. Para nanopartículas, devido à sua elevada área de superfície, mesmo a oxidação parcial corresponde a 60-70% de transformação da fase metálica. Essa oxidação leva à diminuição da emanação para valores comparáveis aos dos óxidos de ferro (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de magnetização de saturação para alguns sólidos estendidos (α - Fe, Co, Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3)

Sólido estendido	Magnetização de saturação (emu g^{-1})
α - Fe	218
Co (fcc e hcp)	≈ 166
Fe_3O_4	91
γ - Fe_2O_3	84

Fontes: CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.544 p. COEY, J.M.D. **Magnetism and magnetic materials**. New York: Cambridge University Press.

Assim, a necessidade atual aponta na busca de nanomateriais magnéticos que possuam magnetização de saturação elevada, preservando as características superparamagnéticas. Se mantida a estabilidade química das nanopartículas metálicas como Fe, Co ou FeCo, o problema da toxicidade poderia ser minimizado através de recobrimentos eficientes e estáveis. Por isto, diversos trabalhos na literatura apresentam diferentes metodologias na síntese de NPs de Fe metálico (sendo a grande maioria realizada em atmosfera inerte), como uma opção promissora de materiais com alta magnetização de saturação.

Ni e colaboradores²⁶ demonstraram a síntese de partículas sub-micrométricas (300-500 nm) de Fe com diferentes morfologias utilizando método baseado na redução de cátions Fe^{+3} em altas temperaturas na presença de surfactantes. Porém, as dimensões elevadas dessas partículas impedem sua possível aplicação *in vivo*. Em outra metodologia de sínteses, Carvell e colaboradores²⁷ indicam em seus trabalhos a possibilidade de sintetizar partículas de Fe metálico sobre substratos de silício utilizando técnicas de *sputtering* em altas pressões, no entanto, sem grande sucesso no controle morfológico e de tamanho.

Até o presente momento, os resultados mais relevantes quanto ao controle da forma esférica e com estreita distribuição de tamanho de NPs de Fe são baseados na decomposição de ferro pentacarbonil, $\text{Fe}(\text{CO})_5$.²⁸ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é um composto organometálico que vem sendo utilizado na síntese de partículas metálicas desde o final dos anos 70, quando reportaram a decomposição de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ catalisada por polímeros para formação de NPs de Fe com dimensões entre 6 e 20 nm.²⁹ Contudo, como se trata de um complexo metaestável bastante tóxico, sua compra tem sido

bastante dificultada, uma vez que condições especiais de transporte são necessárias para importação do mesmo. Do mesmo modo, a alta volatilidade do composto e às altas temperaturas necessárias durante as sínteses realizadas em sistemas de refluxo fazem com que grande parte do reagente seja perdida para a atmosfera, o que tende a reduzir bastante o rendimento e encarecer o custo do processo. Adicionalmente, as nanopartículas apresentam oxidação gradativa e progressiva da superfície formando camada cada vez mais espessa de óxido de ferro.³⁶ Frequentemente são utilizados o ácido oleico e hexadecilamina como surfactantes no controle de tamanho das nanopartículas durante a síntese. Fatores como relações molares dos reagentes, quantidade de solvente, tempo de reação e temperatura são parâmetros determinantes para o controle no tamanho e morfologia das nanopartículas magnéticas. Outro tensoativo que também pode ser utilizado como solvente e redutor no meio reacional é a oleilamina que apresenta elevado ponto de ebulição (≈ 350 °C). A utilização de oleilamina como surfactante tem sido reportada reagindo com ferro pentacarbonil para formar o complexo $\text{Fe}(\text{CO})_x\text{-OAm}_{1-x}$, onde este complexo metálico será usado como precursor das nanopartículas. A decomposição térmica deste complexo resulta na formação de nanopartículas de ferro com alta magnetização de saturação e intervalo de tamanho entre 3 e 10 nm. Farrell e colaboradores³⁶ descreveram a síntese de nanopartículas de óxido de ferro sobre ferro usando uma mistura de surfactantes de oleilamina/ácido oleico mediante o método de nucleação homogênea, resultando na formação de $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$. Sun e colaboradores¹⁹ usaram oleilamina como surfactante na preparação via oxidação controlada de nanopartículas de $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Entretanto, a magnetização de saturação desses sistemas apresentou valores relativamente próximos ao do óxido de ferro em função da camada de óxido recobrindo o núcleo metálico. Diferentes metodologias sintéticas têm sido reportadas na literatura para a obtenção de nanopartículas magnéticas, as quais resultam num amplo intervalo de tamanhos, policristalinidade e dispersividade de partículas em sistemas aquosos ou não aquosos. Dentre as metodologias mais empregadas, podem ser destacadas:

(i) Co-precipitação: geralmente utilizada para obtenção de óxidos, consiste na co-precipitação homogênea ou heterogênea de soluções aquosas de sais de dos metais de interesse pela adição de uma base na presença de atmosfera inerte. A composição, forma e tamanho das nanopartículas magnéticas são dependentes da

natureza dos reagentes, temperatura de reação e força iônica do médio. As partículas preparadas por co-precipitação desafortunadamente tendem a uma maior polidispersividade, a qual pode ser melhorada controlando as etapas de nucleação e crescimento das partículas.³⁰.

(ii) microemulsão: consiste na dispersão estável de dois líquidos imiscíveis, as quais são estabilizadas por um terceiro componente, um surfactante ou a mistura de um surfactante/co-surfactante^{31, 32}. No caso de uma microemulsão água/óleo (micela reversa), a fase aquosa é dispersa em óleo como nanogotas enquanto que em uma microemulsão óleo/água (fase normal), o óleo é disperso como nanogotas em água. Em ambos os casos, os microreatores formados (usualmente entre 10-100 nm de diâmetro) permanecem rodeado por uma camada de moléculas de agente tensoativo conduzindo a um grupo de agregados termodinamicamente estáveis dispersos no seio da fase³³. Pode ser utilizada para obtenção de óxidos ou partículas metálicas através da escolha do agente precipitante, respectivamente, ácidos ou bases e agente redutor. Embora leve a um bom controle de tamanho, apresenta dificuldades na purificação/lavagem das partículas e, no caso de metais, geralmente os processos de lavagem levam a oxidação. Outro aspecto desvantajoso, é a preparação de pequena quantidade de partículas por síntese.

(iii) síntese hidrotérmica ou solvotérmica: refere-se a reações heterogêneas no médio aquoso (hidrotérmica) ou não-aquoso (solvotérmica) em temperaturas e pressão elevadas. O meio reacional é aquecido num reator acima de seu ponto de ebulição, gerando assim, pressão superior à pressão atmosférica. O objetivo desta técnica consiste em alcançar uma melhor dissolução com elevada difusão das espécies reativas. Li e colaboradores têm reportado a sínteses de ferritas hidrofílicas monodispersas na forma de microesferas por redução hidrotérmica.³⁴ Uma mistura de FeCl₃, etilenoglicol, acetato de sódio e polietilenoglicol foi agitada para formar uma solução que foi colocada e selada num autoclave (reator) revestido de aço inoxidável com uma temperatura constante de 200 °C por 72 horas. Os tamanhos médios destas ferritas resultam no intervalo entre 200 e 800 nm. Embora leve a um bom controle de tamanho e polidispersividade, necessidade de reatores e fornos específicos que encarecem a metodologia.

(iv) decomposição sonoquímica: esta baseada na cavitação acústica que oferece um aquecimento localizado, na qual origina a decomposição de compostos organometálicos ou aumento na reatividade de sais inorgânicos. Geralmente, o controle de tamanho e da fase metálica em decomposição sonoquímica de nanopartículas do ferro, por exemplo, é considerada muito complicada.^{25, 35}

Uma metodologia que vem sendo muito empregada na literatura nos últimos anos com excelentes resultados é a decomposição térmica e metodologias modificadas empregando o mesmo procedimento base. A síntese por decomposição térmica é um método bastante promissor para sintetizar NPs monodispersas o que é altamente desejável para o controle das propriedades das nanopartículas. Este método utiliza vários tipos de íons precursores, como acetilacetonato de ferro(III), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, ferro pentacarbonil, $\text{Fe}(\text{Co})_5$, complexos de $\text{Fe}(\text{oleato})_3$, ou mesmo sais inorgânicos como cloretos, nitratos e sulfatos sob temperaturas elevadas. Para obter um adequado controle no tamanho das NPs formadas é necessário utilizar surfactantes no solvente orgânico de elevado ponto de ebulição. Geralmente, o método da decomposição térmica envolve a decomposição de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ num solvente com elevado ponto de ebulição, na presença de surfactantes como ácido oleico e oleilamina sob atmosfera inerte. O controle do tamanho e forma das nanopartículas produzidas pelo método da decomposição térmica dependem de parâmetros como concentração de sais de ferro, a duração de toda a reação e o surfactante escolhido. Diversas variações do método são encontradas na literatura como injeção de um dos reagentes na temperatura de ebulição do solvente (*hot-injection*), utilização de sementes como núcleos de crescimento (*seed-mediated growth*), entre outras. A decomposição térmica e suas vertentes, podem ser utilizadas para obtenção de nanopartículas metálicas ou na forma de óxidos, entretanto, dispendiosos processos de limpeza são necessários para limpeza das partículas as quais permanecem com superfície hidrofóbica em excelente dispersão em meio apolar. Nanocristais magnéticos foram sintetizados por decomposição térmica de compostos organometálicos tais como acetilacetonatos $[\text{M}(\text{acac})_n]$, (M= Fe, Mn, Co, Ni, Cr, n=2 ou 3, acac= acetilacetonato) ou carbonilos metálicos.³⁶

Uma metodologia que tem sido interessante para a síntese de nanopartículas de ferro consiste na decomposição de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ em presença de surfactantes que vai ser usadas como semente de Pt^0 crescer Fe provenientes da decomposição de

ferro pentacarbonil também em presença de surfactantes levando a nanopartículas num intervalo entre 7-9 nm. A presença de uma capa de oxido sobre a superfície foi atribuída possivelmente ao fato do ácido oleico oxidar o ferro ou talvez na formação de água ao reagir o ácido oleico e a amina.³⁶ Numa outra proposta para a síntese de ferro metálico, complexos metálicos, por exemplo, a molécula $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ foi decomposta termicamente na presença do ácido oleico e oleilamina para produzir ferro na forma de cubos com tamanho próximo de 7 nm de aresta.³⁷ Esta reação foi feita em atmosfera de hidrogênio e este tipo de atmosfera é atribuída ao fato que ela provavelmente evita risco de oxidação que pode ser causado pela formação de água proveniente do ácido e a amina.

As vantagens e desvantagens dos quatro principais métodos de síntese acima mencionados são resumidos na Tabela 2.

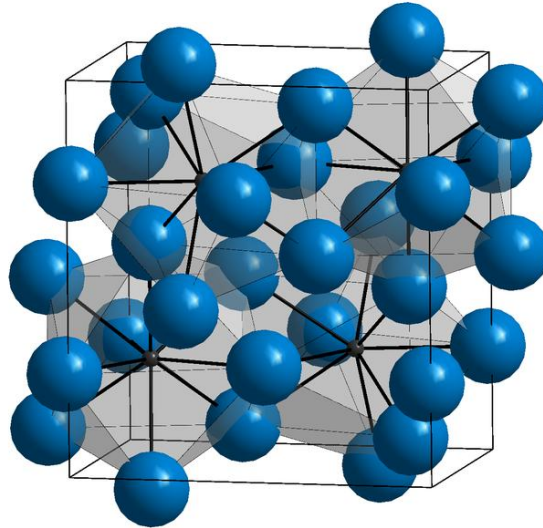
Tabela 2 - Resumo comparativo dos diferentes métodos sintéticos

Metodologia	Síntese	Temperatura de reação (°C)	Distribuição de tamanho	Controle de forma	Rendimento
Coprecipitação	Condições ambiente	20 – 90	Relativamente estreito	Regular	Alto
Decomposição térmica	Atmosfera inerte	100 – 320	Muito estreito	Muito bom	Médio
Microemulsão	Condições ambiente	20 – 50	Relativamente estreito	bom	Baixo
Hidrotérmica	Altas pressões	220	Muito estreito	Muito bom	Médio

Uma classe interessante de nanopartículas que vem ganhando espaço na literatura npos últimos anos são os carbetos metálicos. Entretanto, a obtenção de carbetos com forma e tamanho controlados, baixa polidispersividade em escala manométrica ainda é um desafio. No caso do carbeto do ferro, Fe_3C (conhecida comumente como cementita), esta apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica. Esta estrutura pode ser descrita como um arranjo de átomos metálicos que formam um hexágono regular com distorções localizadas para a acomodação dos átomos de carbono. Nesta estrutura o ambiente do carbono é um prisma triangular de átomos

de ferro, e os prismas estão ligados pelos vértices e arestas para formar folhas, as quais estão empilhadas perpendicularmente ao eixo-c da estrutura da cementita, como representado na Figura 5

Figura 5 – Estrutura cristalina ortorrômbica da fase carbeto de ferro (Fe_3C).



Os carbetos são materiais de muito interesse tecnológico, devido à sua grande dureza e elevada resistividade e, quando associados à átomos paramagnéticos, elevada magnetização. Alguns compostos toleram bem o estresse mecânico e altas temperaturas, o que os torna interessantes para aplicações catalíticas, sistemas eletroquímicos e, devido à estabilidade química, baixa toxicidade e elevada propriedade magnética, são candidatos promissores para aplicação em diagnóstico e terapia. Deste modo, as NPs de carbeto de ferro (Fe_3C) não são apenas magnética, mas também condutora de eletricidade, o que torna o material adequado para uma série de aplicações, incluindo a eletrólise da água para a produção de hidrogênio. Assim mesmo, não se tem reportado síntese de carbetos com muita frequência, o que é sinal de que não é um processo muito fácil ou simples. As características físico-químicas tem origem principalmente de sua estrutura cristalina cujo crescimento é muito difícil de controlar.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanopartículas magnéticas de carbeto de ferro e de α -Fe com controle de tamanho e morfológico, e que apresentem alta magnetização de saturação.

2.2 Objetivos Específicos

- i) Desenvolver e adequar rotas sintéticas para obtenção de nanopartículas monodispersas de ferro metálico com alta estabilidade frente oxidação, e com tamanho e forma controlados;
- ii) Promover a síntese de NPs de carbeto de ferro com tamanho e forma controlados, empregando rotas químicas de redução, priorizando o controle na formação da fase desejada;
- iii) Caracterizar os sistemas obtidos quanto às propriedades químicas, estruturais, morfológicas e magnéticas a fim de relacionar suas propriedades com a estrutura a nível atômico e molecular.

3 Parte Experimental

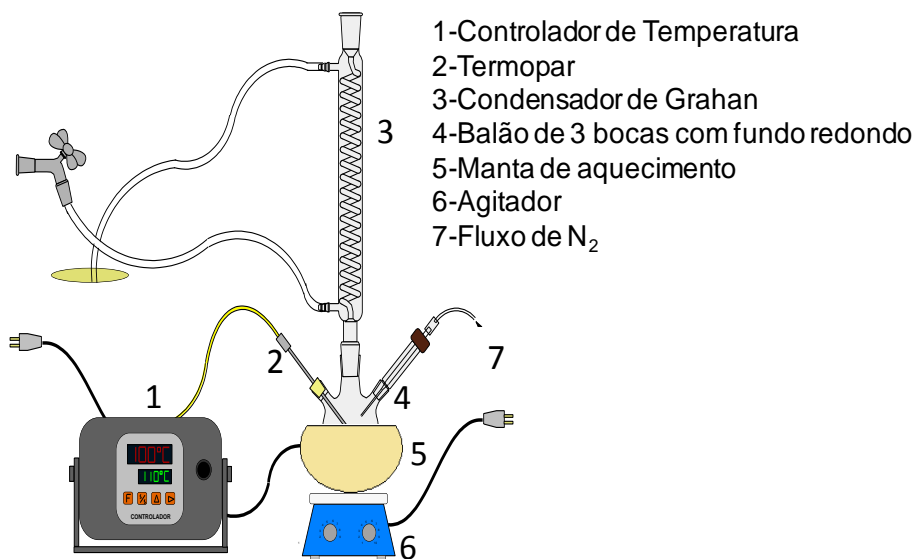
Nos experimentos realizados foram utilizados reagentes químicos com grau analítico e sem nenhum tratamento prévio. O procedimento experimental para obtenção dos nanomateriais foi dividido em síntese de NPs de ferro e síntese de NPs de carbeto de ferro. As amostras foram obtidas depois das lavagens por centrifugação ou por separação magnética e estocadas em ambiente apropriado. Os reagentes utilizados nas sínteses são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3 - Tabela de reagentes utilizados nas sínteses com seus respectivos grau de pureza.

Reagentes	Pureza (%)
1,2-hexadecanodiol, Aldrich	90
1- octadeceno, Aldrich	90
Acetilacetato de ferro(III) , Aldrich	99
Ácido cítrico, Aldrich	99
Ácido oleico, Aldrich	90
Benziléter, Aldrich	99
Borohidreto de sódio, Aldrich	96
Etanol, Synth	99
Hexano, Synth	98
Ferro nonacarbonil, Aldrich	98
Oleilamina, Aldrich	70
Borato de tributil amina, Aldrich	97

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de N₂ ou H₂ utilizando um sistema de refluxo compostos por um balão de três bocas e um condensador, assim como ilustrado na Figura 6. O aquecimento do sistema foi realizado mediante uma manta de aquecimento acoplada a um controlador de temperatura, sendo a temperatura controlada através de um termopar mergulhado no seio de reação. Para garantir a total homogeneização foi utilizada uma barra magnética e um agitador magnético sobre o qual a manta de aquecimento e o restante do sistema são apoiados.

Figura 6 - Aparato experimental utilizado nas sínteses das nanopartículas magnéticas.



Fonte: BECK JR, W. Nanopartículas metálicas recobertas com óxido de ferro: intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina. 2011. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

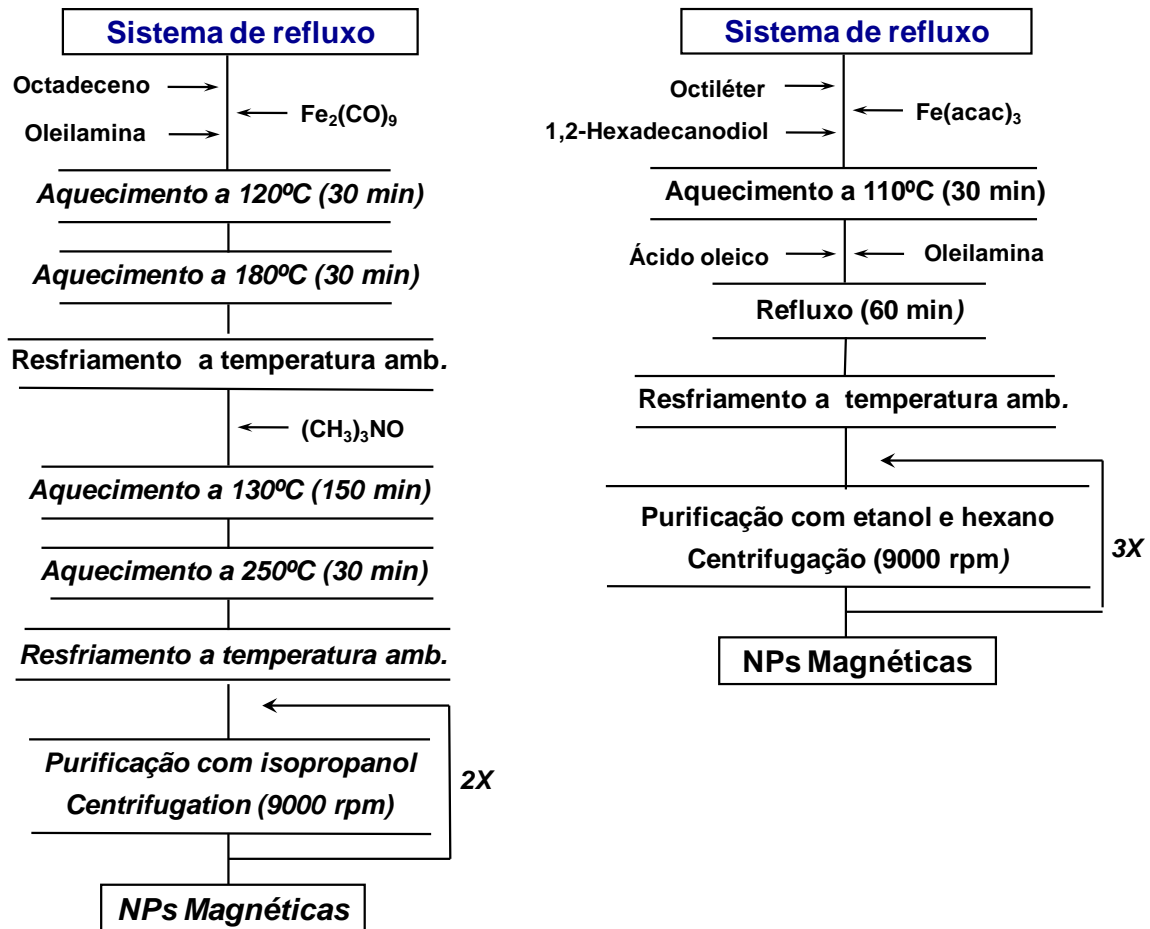
3.1 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro.

Na tentativa de obter NP de ferro metálico, foram desenvolvidas seis sínteses utilizando diferrononacarbonil $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e acetilacetonato de ferro(III). Na síntese utilizando o diferrononacarbonil, foram adicionados o diferrononacarbonil (0.24 g), como solvente octadeceno (20 mL), e como agente redutor oleilamina (0.11 mL) sob fluxo de N_2 e agitação constante. Posteriormente o sistema foi aquecido a uma temperatura de 120 °C durante 30 minutos para garantir a solubilização e completa homogeneização dos reagentes. Após da solubilização o sistema foi aquecido novamente até alcançar uma temperatura de 180 °C durante 30 minutos. Em seguida o sistema foi resfriado até alcançar a temperatura ambiente mantendo o fluxo de N_2 . O sistema foi aquecido novamente a uma temperatura de 130 °C, se adicionou N-óxido de trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (6 mg) e se manteve durante 150 minutos. Posteriormente o sistema foi aquecido até 250 °C por 30 minutos. Após de resfriamento da reação iniciou-se as etapas de purificação com adição de etanol (30 mL) e hexano (5 mL). Esta solução foi mantida num banho de ultrassom por alguns segundos e centrifugadas (9000 rpm durante 10 minutos) para separar as partículas.

Este procedimento foi repetido duas vezes e as nanopartículas foram dispersadas em hexano e estocadas como amostra **A01**.

As demais sínteses foram realizadas utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como precursor de ferro. A amostra obtida na segunda síntese foi rotulada como **A02**. Para isto, em um frasco de três bocas foram adicionados o precursor de ferro metálico $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0.17 g), o solvente octileter (20 mL), e o agente redutor 1,2-hexadecanodiol (0.43 g), sob fluxo de N_2 com agitação constante. O sistema foi aquecido a uma temperatura de 110 °C, onde permaneceu por 30 minutos. Após a completa solubilização dos reagentes, se adicionaram os agentes de superfície ácido oleico (0.36 mL) e oleilamina (0.47 mL) e o sistema foi aquecido até alcançar a temperatura de refluxo do octileter (287 °C). Após o resfriamento, foi adicionado etanol (60 mL) e hexano (\approx 5 mL) e centrifugadas a 9000 rpm por 10 min. O sobrenadante marrom-amarelado foi descartado e as partículas foram redispersadas em hexano e estocadas para posterior caracterização. Os fluxogramas dos procedimentos experimentais estão apresentados na Figura 7.

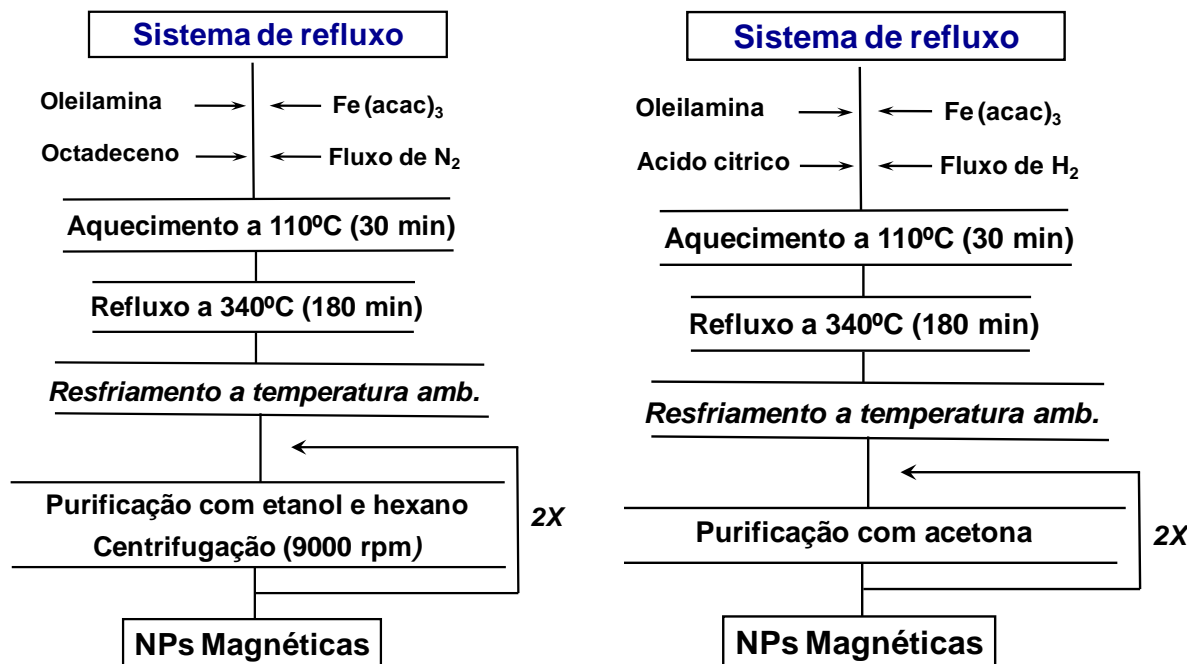
Figura 7 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese via decomposição térmica sob fluxo de N_2 das amostras **A01** (esquerda) e **A02** (direita).



Na terceira síntese, foram adicionados o precursor de ferro $Fe(acac)_3$ (0.17 g), uma mistura de octiléter (10 mL), e oleilamina (10 mL) como solvente e redutor, e ácido oleico (0.52 mL) como agente de superfície sob fluxo de N_2 com agitação constante. O sistema foi aquecido até uma temperatura de $110^\circ C$ durante 30 minutos e então até a temperatura de $340^\circ C$ por 3 horas. Depois do resfriamento, foram realizadas as lavagens das partículas com etanol e hexano e centrifugadas a 9000 rpm por 10 min. A amostra foi re-dispersa em hexano, estocada para posterior caracterização e rotulada como amostra **A03**. Na quarta síntese, se deu pela decomposição térmica do $Fe(acac)_3$ utilizando oleilamina como solvente e surfactante na presença de ácido cítrico que atuou como co-redutor. A mistura contendo $Fe(acac)_3$ (0,36 g), oleilamina (15 mL) e ácido cítrico (0.38 g) foi aquecida sob atmosfera redutora de H_2 para garantir a completa redução do precursor metálico e com agitação constante até alcançar uma temperatura de $110^\circ C$ durante 30 minutos. Após, o sistema foi aquecido até $340^\circ C$, por 180 minutos. Posterior ao

resfriamento, foi adicionado etanol à dispersão e, a mistura foi centrifugada (9000 rpm durante 10 min). As partículas foram re-dispersas em 15 mL de acetona e centrifugadas novamente. A amostra **A04** foi estocadas em acetona para sua caracterização. Os fluxogramas destes procedimentos experimentais são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese via decomposição térmica sob fluxo do gás inerte das amostras **A03** (esquerda) e **A04** (direita).

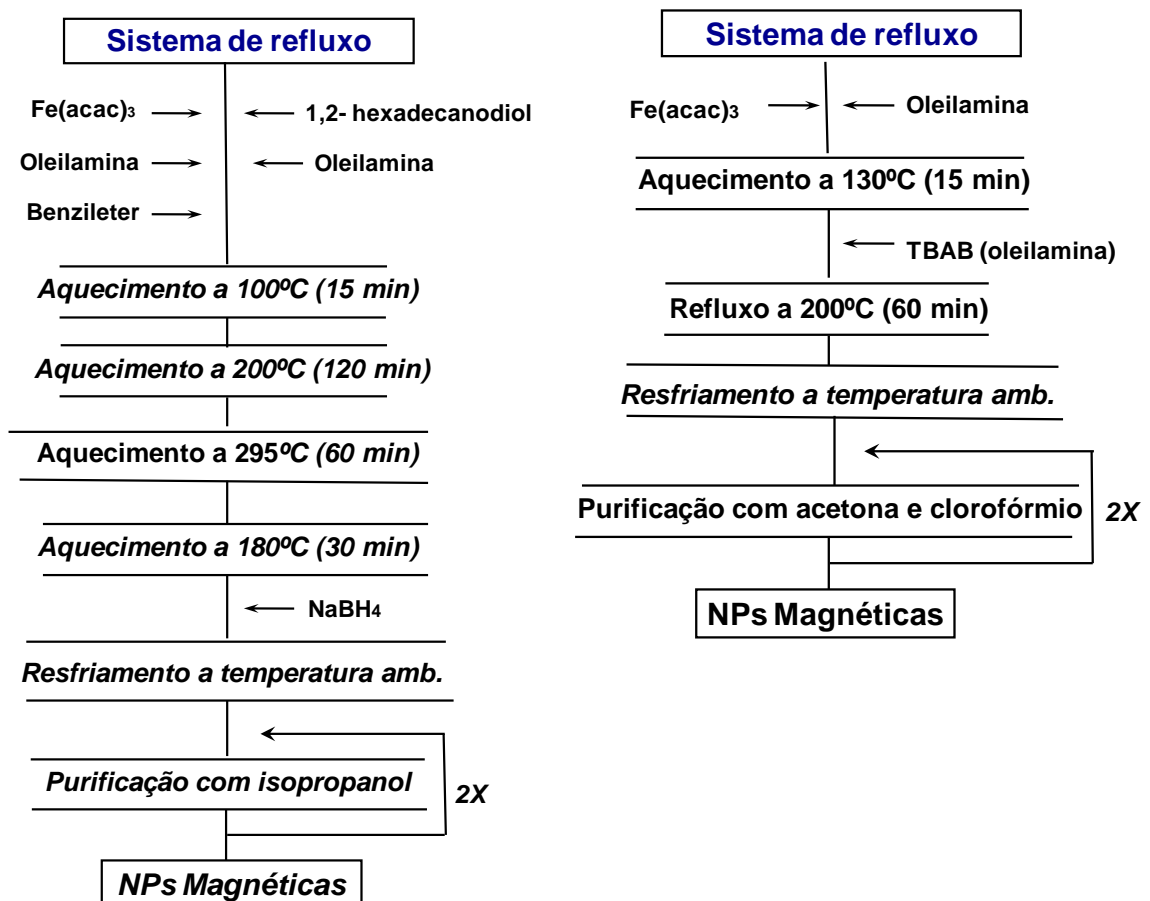


No quinto procedimento sintético, primeiramente foi obtido o óxido de ferro para posterior redução para ferro metálico. A obtenção das NPs de magnetita foi baseada no método do poli-ol modificado que vem sendo estudado pelo Grupo de Materiais Coloidais do IQSC. Inicialmente, foram adicionados num balão de 3 bocas, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0.36 g), 1,2-hexadecanediol (1.44 g), oleilamina (1.41 mL), ácido oleico (1.10 mL), e 20 mL de benziléter (solvente). Esta mistura foi colocada sobre agitação acoplada ao sistema de refluxo e sob fluxo de N_2 . A mistura foi aquecida até 100°C e mantida por 15 minutos para a completa dissolução dos reagentes. Posteriormente o sistema foi aquecido até 200°C permanecendo a esta temperatura por 120 min, em seguida foi aquecido até refluxo (298°C), mantido por 60 min nesta temperatura. Posteriormente, deixou-se o sistema baixar até uma temperatura de 180°C e foi adicionado o redutor borohidreto de sódio, NaBH_4 , e se manteve durante 30 min para garantir a possível redução das nanopartículas de magnetita. O processo de purificação consistiu na adição de isopropanol e foi separado mediante o uso de um

imã por magnetização. O processo de purificação foi repetido varias vezes, e em seguida o material foi re-disperso em hexano e rotulada como **A05**.

No sexto procedimento sintético, tentou-se reproduzir a síntese proposta por Mazumder e Sun,⁴⁰ onde obtiveram nanopartículas de paládio metálico só com o uso de oleilamina. Para a realização desta síntese foi adicionado num frasco de três bocas o precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0,10 g) e oleilamina (15 mL), o sistema foi aquecido sob atmosfera de nitrogênio com agitação constante até uma temperatura de 130 °C por 15 min resultando numa solução incolor. O redutor borato de tributilamina, TBAB (0.45 g), foi solubilizado em 3 mL de oleilamina e rapidamente injetada na solução de Fe-Oleilamina. A temperatura foi elevada a 200 °C e mantida nesta temperatura durante 60 min. A solução foi esfriada até à temperatura ambiente. Adicionou-se acetona e clorofórmio para realizar as lavagens e o produto foi separado por magnetização. O produto foi re-disperso em acetona e rotulada como amostra **A06**. Os fluxogramas destes procedimentos experimentais são apresentados na Figura 9.

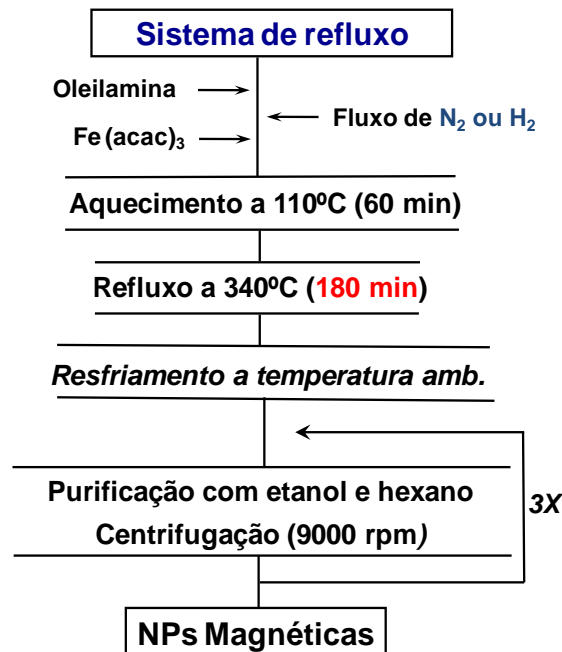
Figura 9 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese via decomposição térmica sob fluxo de N_2 das amostras **A05** (esquerda) e **A06** (direita).



3.2 Síntese de Carbeto de Ferro

No caso das NP de carbeto de ferro, foi utilizado um método baseado na decomposição térmica do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ com posterior redução através da oleilamina, que atua também como solvente e surfactante. Num frasco de três bocas, foram adicionados o precursor de ferro metálico $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0,36 g) e a oleilamina (15 mL). O sistema foi aquecido sob atmosfera redutora de hidrogênio ou atmosfera de nitrogênio e constante agitação até o sistema alcançar uma temperatura de 110 °C por 30 minutos, para completa solubilização do precursor. Posteriormente, o sistema foi aquecido até 340 °C, onde permaneceu aproximadamente 180 minutos. Cabe ressaltar, que foram realizadas variações na temperatura de refluxo e também no tempo de reação para avaliar os parâmetros de síntese na obtenção das nanopartículas. Após o resfriamento, foram realizadas as lavagens com etanol e hexano e posterior o sistema foi separado por magnetização mediante o uso de um ímã. O sobrenadante marrom-amarelado foi descartado e as partículas foram re-dispersas em hexano novamente. Este processo de purificação é repetido várias vezes até que o sobrenadante apresente uma coloração levemente amarela. As amostras foram re-dispersas em acetona e estocadas. Estas amostras são rotuladas de **A07** à **A12**, de acordo com a variação indicada na Tabela 5 na seção de Resultados e Discussão. O fluxograma do procedimento é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma de procedimento experimental da síntese de carbeto de ferro mediante oleilamina via decomposição térmica.



3.3 Caracterização das amostras

As caracterizações das fases cristalográficas das amostras foram obtida por Difratometria de raios X (DRX), utilizando o equipamento, difratômetro X-Ray Systems Siemens D-5005 (DEMA-UFSCar) no intervalo de 20 a 70 graus em 2θ , operando com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e velocidade $0,050^\circ$ com um passo de 2,0 segundos em 2θ . As amostras foram preparadas, na forma de pó sobre um substrato de vidro para realizar as análises.

As caracterizações de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas para análise do tamanho, da distribuição de tamanho, morfologia e homogeneidade das NPs sintetizadas. Para isto foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips CM120 operando a 120 kV (DEMA-UFSCar). Para a realização das análises as amostras foram preparadas como se segue: uma alíquota da amostra foi dispersada em um pequeno volume de hexano/octano, (em uma razão volumétrica de 1:1), sendo a dispersão final mantida em banho de ultra-som por 30 min. Posteriormente, uma gota dessa dispersão foi depositada sobre uma grade de cobre previamente preparada, com recobrimento de um fino filme do

polímero Formvar® seguido por deposição de carbono por sputtering. O solvente foi lentamente evaporado a temperatura ambiente e então a amostra foi mantida sob vácuo por 12 horas. O diâmetro médio (D) para partículas esféricas, e o desvio padrão (DP) foram determinados a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas, utilizando o software de domínio público ImageJ versão 1.42q, seguido de um ajuste estatístico das distribuições de tamanho das amostras, utilizando o software Origin 8.0, licenciado pela USP. Sendo escolhido o ajuste, gaussiano ou log-normal, considerando o melhor valor do ajuste R-quadrado obtido.

As curvas de histerese magnética foram realizadas pela técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) das quais foram determinados os parâmetros magnéticos das amostras (valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e de coercividade) fazendo uma varredura entre -20 e 20 kOe. As análises foram feitas em cooperação com o Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP de São Paulo. As amostras analisadas por VSM foram preparadas colocando-se uma pequena massa conhecida da amostra no interior de uma cápsula de medicamento vazia e esta cápsula presa por uma das extremidades no interior de um fino tubo de plástico fixado verticalmente entre duas bobinas semicondutoras.

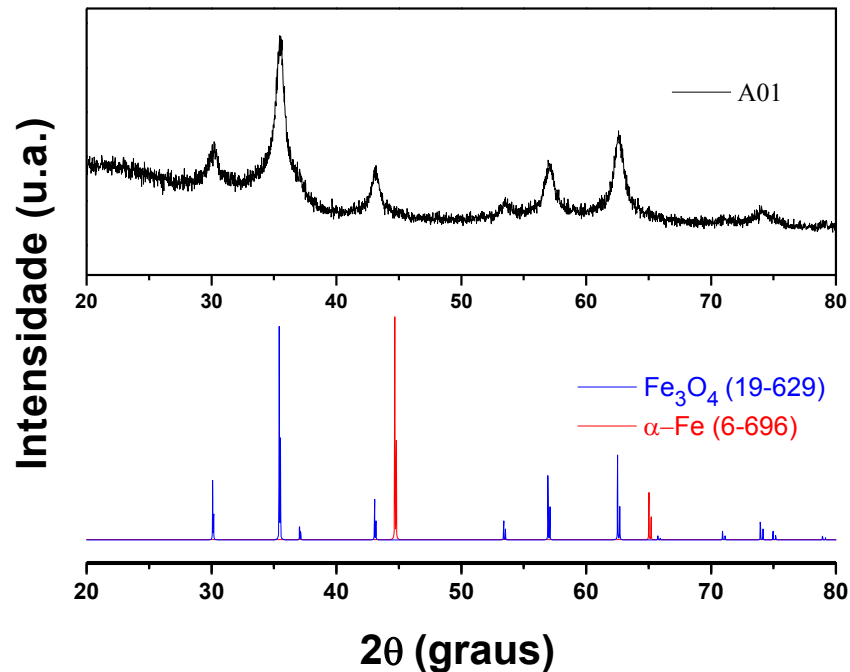
4 Resultados e Discussão

Os resultados e as discussões deste trabalho serão apresentados em função das sínteses e suas caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas. Nesta dissertação de mestrado procurou-se sintetizar e estabilizar NPs de ferro metálico com um pequeno recobrimento de Fe_3O_4 com tamanho controlado para promover proteção contra processos de oxidação. Os resultados atingidos nas diversas tentativas de se obter a fase ferro metálica estabilizada, embora insatisfatórios, levaram a uma mudança de estratégia e à síntese de nanopartículas de carbetto de ferro em uma via direta apresentando alta magnetização que é compatível com as futuras aplicações pretendidas neste projeto. A utilização de surfactantes nas sínteses teve como finalidade manter as partículas dispersas e estáveis em suspensão, além de proteger contra a oxidação e controlar o tamanho das NPs. Nesse sentido foram testados o ácido oleico e oleilamina como surfactantes. Variou-se também o tempo de reação e a temperatura com o intuito de analisar a sua influência na fase obtida.

4.1 Síntese de Óxidos de Ferro

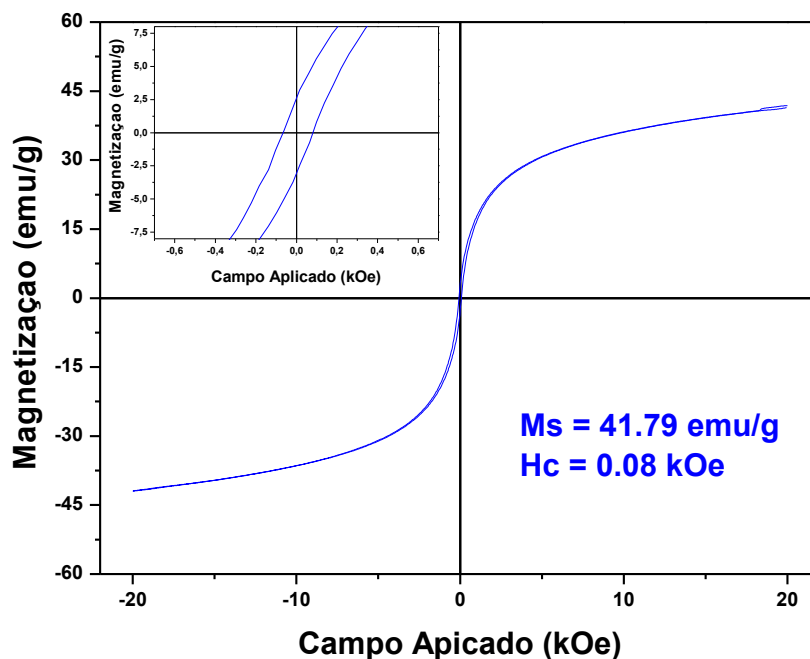
A primeira metodologia de síntese foi feita pela decomposição térmica do diferrononacarbonil, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, utilizando 1-octadeceno como solvente na presença de ácido oleico e oleilamina. Embora no início pretendia-se utilizar reagentes não carbonílicos, se optou pelo uso de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ como reagente de ponto de partida e possível precursor das partículas metálicas, pois o $\text{Fe}(\text{CO})_5$ é um reagente muito mais tóxico, volátil e de difícil aquisição enquanto que o nonacarbonil é sólido e se pode adquirir com certa facilidade. Embora as nanopartículas do ferro metálico podem ser funcionalizadas com ligantes de superfície por ligações covalentes, uma camada de óxido de ferro poderia promover a biocompatibilidade e inibir reações de oxidação da superfície das nanopartículas. A análise obtida por difratometria de raios X da amostra **A01** pode ser observada na Figura 11.

Figura 11 - Difratograma obtido para a amostra **A01** sintetizada em 1-octadeceno. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul)



No difratograma apresentam-se as correspondentes difrações características dos planos da fase cristalina da magnetita, onde os planos (220), (311), (400), (511) e (440) pertencem a estrutura espinélio inverso, e os valores de 2θ encontrados foram: $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,2^\circ$; $57,1^\circ$ e $62,8^\circ$, respectivamente. Estes valores estão reportados para a magnetita (JCPDS 19-696). Além da fase magnetita identificada no DRX, não se observou a presença da fase α -Fe, pois nenhum pico de difração desta fase foi encontrado. Durante esta síntese esperava-se a obtenção de NPs de Fe metálico recobertas com oxido de ferro (magnetita) a qual seria formada com ajuda da adição de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ na segunda etapa da síntese. O óxido de trimetilamina é conhecido por ser um agente oxidante fraco e foi adicionado em pequena quantidade no intuito de promover uma oxidação passiva sobre a superfície das NPs metálicas, mas foi constatada somente a fase magnetita. Na Figura 12 está apresentada a curva de magnetização em função do campo magnético externo aplicado, H, para esta amostra.

Figura 12 - Curva de magnetização para amostra A01 obtida à temperatura ambiente. Em destaque, ampliação da região central da curva.

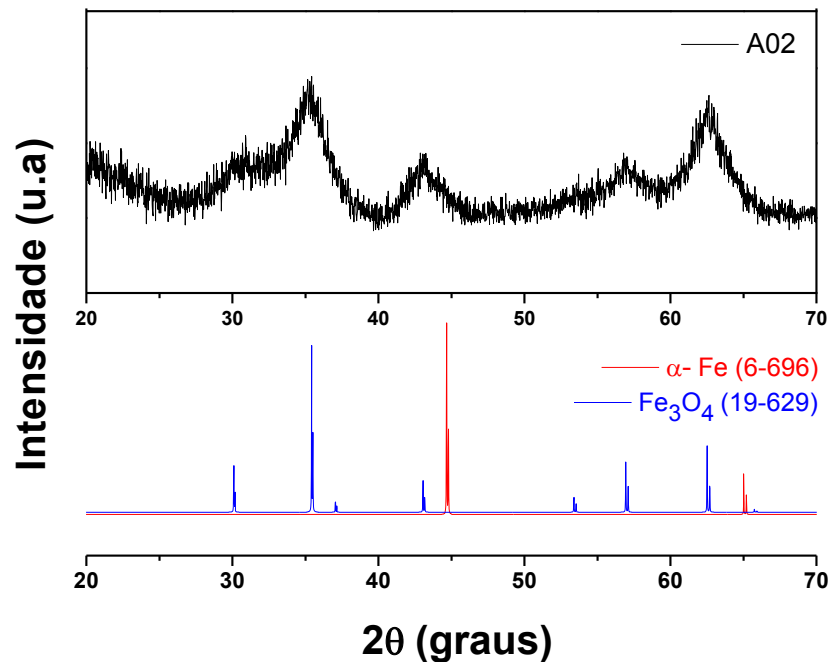


As curvas de magnetização apresentam valores de magnetização em unidades de emu (*electromagnetic units*) por unidade de massa das NP (emu g^{-1}) sem nenhuma correção da massa dos surfactantes ligados a superfície. A curva de magnetização foi feita em temperatura ambiente, e apresenta uma magnetização de saturação de $41,8 \text{ emu g}^{-1}$ a qual é um valor característico dos óxidos de ferro em escala nanométrica, sendo o valor da coercividade para esta amostra de 80 Oe , ampliação na Figura 12, mostrando ser um material praticamente superparamagnético. Assim, com a obtenção deste material com valor baixo de magnetização optou-se por investigar outras rotas de síntese.

Conforme descrito na parte experimental, esta pesquisa baseou-se no uso do acetilacetato de ferro(III), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, em vez do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ devido às características problemáticas deste segundo reagente e à volatilidade baixa do acetilacetato quando comparada aos compostos carbonílicos. Também sua escolha foi realizada levando-se em conta sua apreciável solubilidade em solventes orgânicos a altas temperaturas, e sua conhecida temperatura de decomposição do sal ($182 \text{ }^\circ\text{C}$), a qual leva à produção de dióxido e monóxido de carbono. Cabe ressaltar que este composto possui menor custo comparado a outros sais, além de baixa toxicidade. Neste sentido, para obtenção de nanopartículas metálicas utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ foi

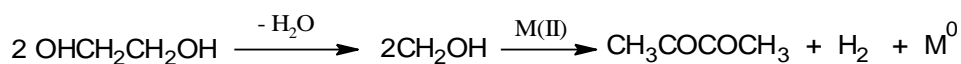
empregada uma metodologia que consistiu na utilização deste reagente, usando octiléter como solvente e 1,2-hexadecanodiol como agente redutor, método já estabelecido no Grupo de Materiais Coloidais - IQSC para sínteses de NPs de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , CoPt e FePt . A decorrência desta hipótese está fundamentada na possibilidade do grupo diol agir como agente redutor para reduzir os cátions Fe^{+3} a Fe^0 . A análise obtida por DRX para esta amostra pode ser observada na Figura 13.

Figura 13 - Difractograma obtido para a amostra **A02** sintetizada em octileter. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases $\alpha\text{-Fe}$ (vermelho) e Fe_3O_4 (azul)



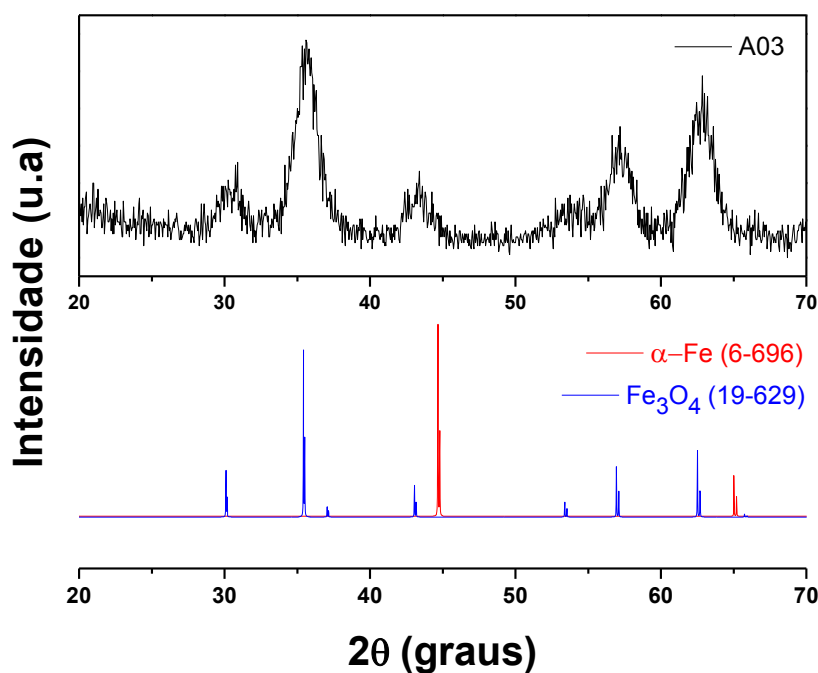
Nesta síntese é evidenciada a formação de magnetita e acredita-se que a força redutora do diol é muito menor comparada com o potencial de redução dos íons Fe^{3+} ($E_{\text{red}}^\circ = -0.44 \text{ V}$) e, então, esta síntese se mostrou inviável na obtenção de partículas de ferro metálico. Assim, na literatura podem-se encontrar muitos trabalhos relacionados a utilização do método poliol para diversas ligas, mas poucos relacionados para sínteses de nanopartículas metálicas.³ Deste modo, não se realizaram as análises de microscopia eletrônica de transmissão e nem de magnetização para esta amostra.

O método poliol foi inicialmente proposto por Fiévet, no qual os íons metálicos eram reduzidos utilizando etilenoglicol como solvente e agente redutor, conforme a reação a seguir.



Segundo esta reação, a oxidação do grupo diol precede a redução do metal formando outro forte agente redutor, hidrogênio molecular. Portanto, nos trabalhos realizados por Sun e colaboradores o uso do etilenoglicol foi alterado para o 1,2-hexadecanodiol. A utilização de um diol de cadeia longa parece favorecer a reação de óxido-redução, além, de prever bons resultados no controle de tamanho das partículas em escala nanométrica.³ Procurou-se também realizar modificações nestes métodos de síntese (método poliol modificado), na qual se usou $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como precursor metálico e uma mistura de 1-octadeceno e oleilamina em uma razão volumétrica de 1:1, onde esta mistura foi utilizada como solvente. A análise de DRX está apresentada na Figura 14.

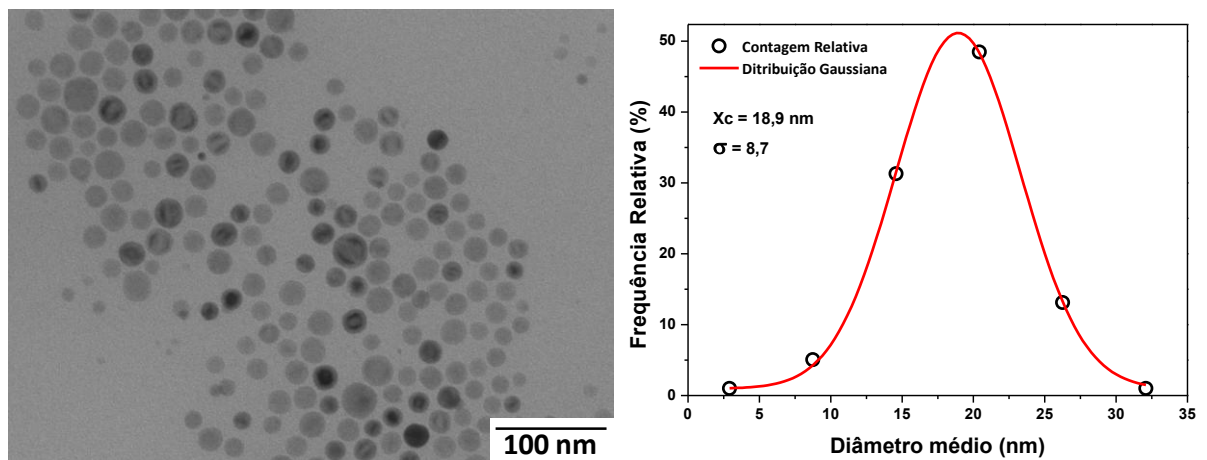
Figura 14 - Difratoograma obtido para a amostra **A03** sintetizada numa mistura de 1-octadeceno e oleilamina. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul).



Esperava-se que com a mistura de 1-octadeceno e oleilamina poderia-se obter NPs de ferro metálico, pois com a presença de uma alta quantidade de surfactante os núcleos formados após a etapa de nucleação poderiam ser “protegidos” contra reações de oxidação. Contudo, se pode associar a possível oxidação das NPs durante as respectivas lavagens, já que se observou que o processo de centrifugação contribuiu para a diminuição da resposta magnética das

partículas na presença de um ímã, gerando assim, uma oxidação parcial, ou total, destas NPs. Gangopadhyay e colaboradores³⁸ verificaram o mesmo comportamento na síntese de nanopartículas de ferro usando um método de deposição química na fase gasosa (do inglês, *chemical vapor deposition, CVD*), onde as partículas ficaram expostas ao ar produzindo uma leve oxidação sobre a superfície do núcleo metálico. Contudo, este método de síntese utilizado na amostra **A03** levou a formação de óxido de ferro, e esta amostra foi caracterizada por MET, Figura 15.

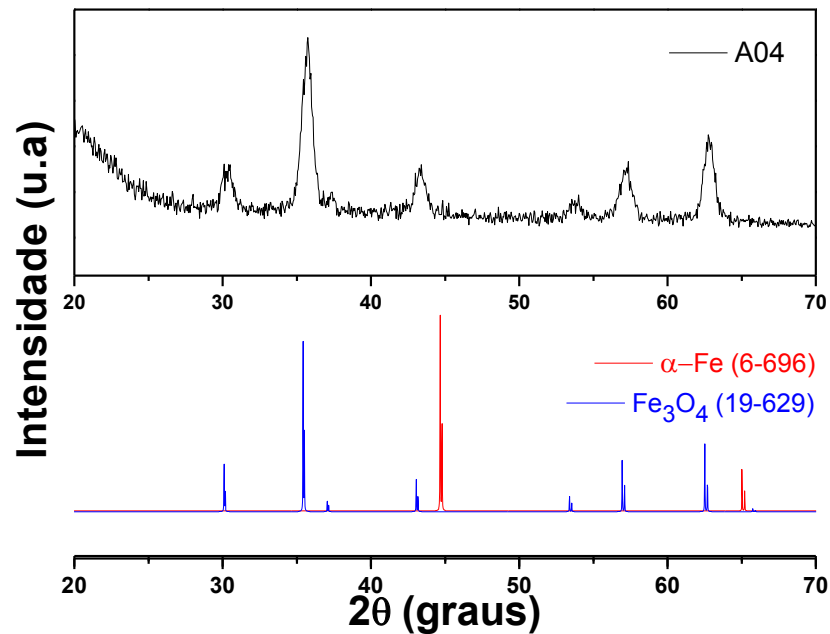
Figura 15 -a) micrografia da amostra **A03**. b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra **A03**.



Efetuada a contagem das NPs a partir da micrografia da amostra **A03**, observou-se que as partículas apresentaram morfologia esférica. O ajuste gaussiano foi adequado e pode ser observado um diâmetro médio de 18,9 nm e um desvio padrão de 8,7, o qual infere uma larga distribuição de tamanho.

Foi avaliado também o efeito do ácido cítrico, que é um ácido tricarboxílico, durante a síntese para agir como provável co-redutor na presença de oleilamina como solvente e agente redutor para obtenção de NPs metálicas. O DRX para esta amostra está apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Difratoograma obtido para a amostra **A04** sintetizada em oleilamina usando ácido cítrico. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul)



Assim como nos casos anteriores, o DRX indica a presença de magnetita e não se observou a presença dos picos de difração associados à fase α -Fe. Este resultado foi atribuído ao fato que a síntese foi realizada na temperatura de refluxo, 340 °C, e sendo a temperatura de decomposição do ácido cítrico de 175 °C, a formação de dióxido de carbono e moléculas de água pode ter levado a uma possível oxidação das NPs como pode ser apreciado na análise de DRX. Sendo assim, não se realizaram as análises de MET e nem de magnetização para esta amostra.

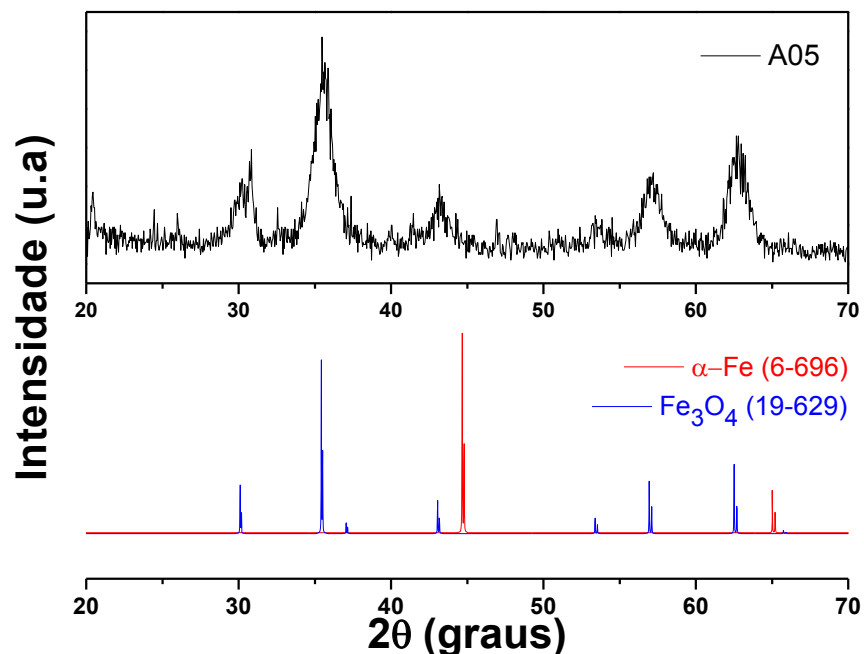
Durante as diferentes sínteses realizadas foram obtidas apenas NPs de magnetita ao invés de Fe metálico, e deste modo, foi proposto uma tentativa de sintetizar estas NPs metálicas através da possível redução da magnetita já sintetizada com a adição de um agente redutor. Antes disso, foram avaliados a solubilização de dois agentes redutores, borohidreto de sódio (NaBH_4) e um complexo de borato de tributilamina (TBAB), em diferentes solventes, Tabela 4. O objetivo deste teste foi avaliar a possível redução dos cátions Fe^{3+} e Fe^{2+} a Fe metálico e, conseqüentemente, levar a formação das esperadas NPs metálicas no meio reacional composto essencialmente por solvente orgânico.

Tabela 4 - Tabela das solventes testados para solubilizar os agentes redutores borohidreto de sódio (NaBH_4) e complexo borato de tributilamina (TBAB).

Solvente	NaBH_4	TBAB
Diclorometano	Formou agregado	Totalmente
Dicloroetano	Formou agregado	Totalmente
Tolueno	Formou agregado	Totalmente
Cloroformo	Formou agregado	Totalmente
Benziléter	Muito pouco	Totalmente
Dimetilformamida	Totalmente	Totalmente
Tetrahidrofurano	Parcialmente	Totalmente

Após a realização dos testes de solubilidade dos agentes redutores, escolheu-se primeiramente o NaBH_4 solubilizado em tetrahidrofurano em diferentes relações molares entre o precursor metálico e o agente redutor: 1:1, 1:3 e 1:5, respectivamente. Na continuação está apresentada a análise de DRX para a amostra **A05** preparada com a relação molar de 1:5 metal:agente redutor.

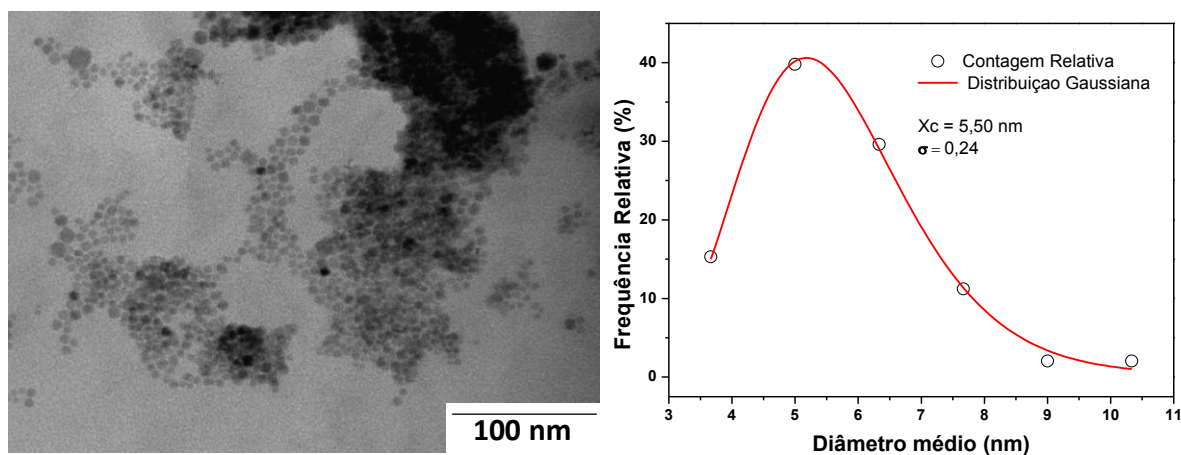
Figura 17 - Difratoograma obtido para a amostra A05 sintetizada em benziléter. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases $\alpha\text{-Fe}$ (vermelho) e Fe_3O_4 (azul)



O resultado de DRX mostrou que o NaBH_4 não levou a formação das partículas de ferro metálico, como pode ser evidenciado no difratograma para a amostra **A05**, sintetizada em maior concentração de NaBH_4 . As demais relações de

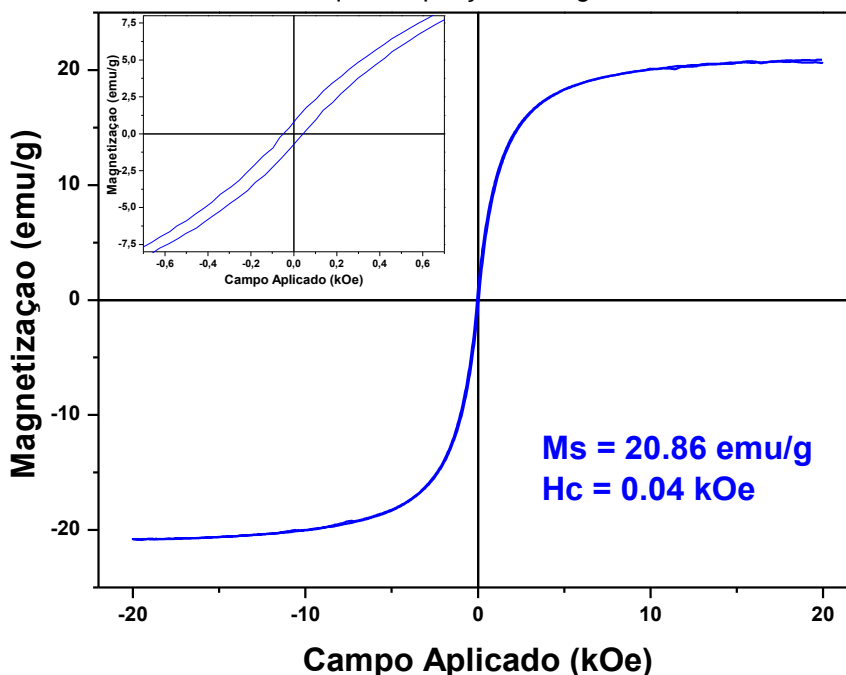
NaBH₄ para precursor, 1:1 e 1:3, não foram caracterizadas, pois não foi possível realizar a purificação destas amostras. Mesmo assim, em outras sínteses da literatura foi reportado que a redução de cloreto ferroso produz nanopartículas de Fe₃O₄ com possível incorporação de boro intersticial. Também foi constatado que a reação do NaBH₄ durante a síntese das NPs foi muito dependente da concentração dos reagentes, como reportado também foi Glavee e colaboradores.³⁹ Foi observado no DRX um alargamento dos picos de difração devido ao tamanho nanométrico das partículas, ou também devido à presença de uma camada na superfície de Fe amorfo como a possível presença de boro incorporado. A análise de MET para a amostra **A05** encontra-se a seguir.

Figura 18 -a) micrografia da amostra **A05**. b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra **A05**.



Na microscopia pode-se identificar aglomerações na parte superior da imagem, e também que se teve um significativo controle na síntese obtendo-se NPs com morfologia esférica e de tamanho homogêneo. Com o ajuste gaussiano determinou-se um diâmetro médio de 5,50 nm e um desvio padrão de 0,24 para a amostra **A05**. Ainda é possível afirmar pelo comportamento aglomerado das NPs que a quantidade dos agentes de superfície não foi completamente retirada após as etapas de purificação. Da mesma forma, foi feita o análise de magnetização correspondente a esta amostra, Figura 19.

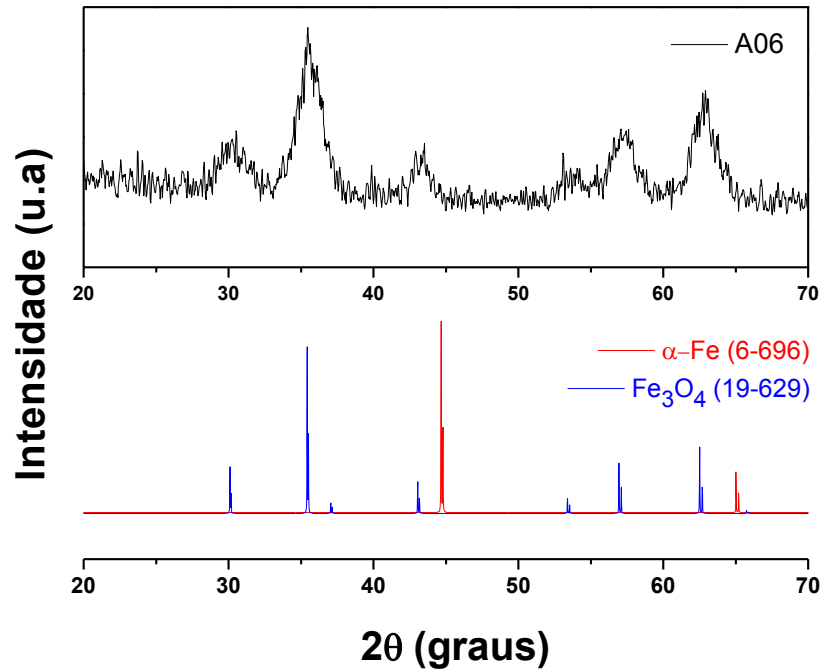
Figura 19 - Curvas de magnetização para amostra **A05** em função do campo magnético aplicado obtidas a 300 K. Em destaque, ampliação da região central da curva.



A amostra **A05** exibe uma magnetização de saturação de aproximadamente $20,9 \text{ emu g}^{-1}$ e uma coercividade de 40 Oe , constatando assim, os valores de magnetização de saturação comumente presentes nos óxidos de ferro em escala manométrica. Comparativamente a amostra **A01**, o valor de magnetização foi mais baixo corroborando a presença de maior quantidade de tensoativo ou mesmo a formação de uma fase contendo borato como já observado em outros sistemas de síntese envolvendo NaBH_4 em nosso grupo.

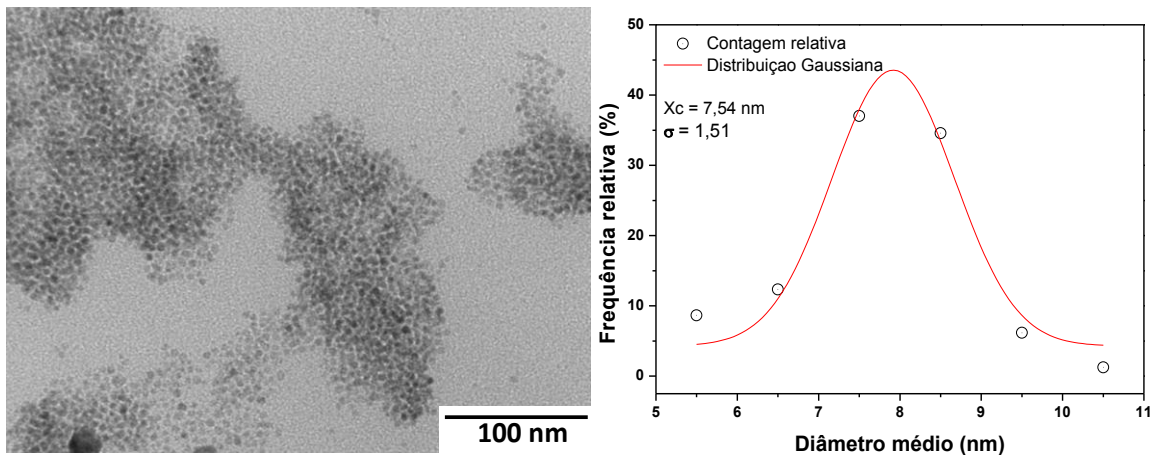
Se considerou também reproduzir a síntese proposta por Muzumder e Sun⁴⁰ para a obtenção de nanopartículas de paládio, mediante o uso de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ao invés de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ como precursor metálico, oleilamina como solvente e agente redutor, e TBAB (complexo borato de tributilamina) como segundo agente redutor. Mazumder sintetizou nanopartículas de Pd com diâmetro de cerca de 5 nm , mas nesta síntese para obtenção de ferro metálico conduziu a formação de partículas de óxido de ferro (magnetita), utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e temperatura de $210 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise de DRX para a amostra **A06** é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Difratoograma obtido para a amostra A05 sintetizada em oleilamina com TBAB. Abaixo, os padrões de difração (JCPDS) das fases α -Fe (vermelho) e Fe_3O_4 (azul).



No difratograma foi possível identificar a fase da magnetita através da comparação com a ficha cristalográfica da estrutura espinélio inverso (JCPDS 19-629). Esse resultado poderia ser atribuído ao potencial de redução negativo do $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0$ ao ser comparado com o potencial de redução positivo de $\text{Pd}^{+2}/\text{Pd}^0$, o qual dificulta a obtenção e a estabilização das partículas de ferro. Na Figura 21 está apresentada a imagem de MET da amostra **A06**.

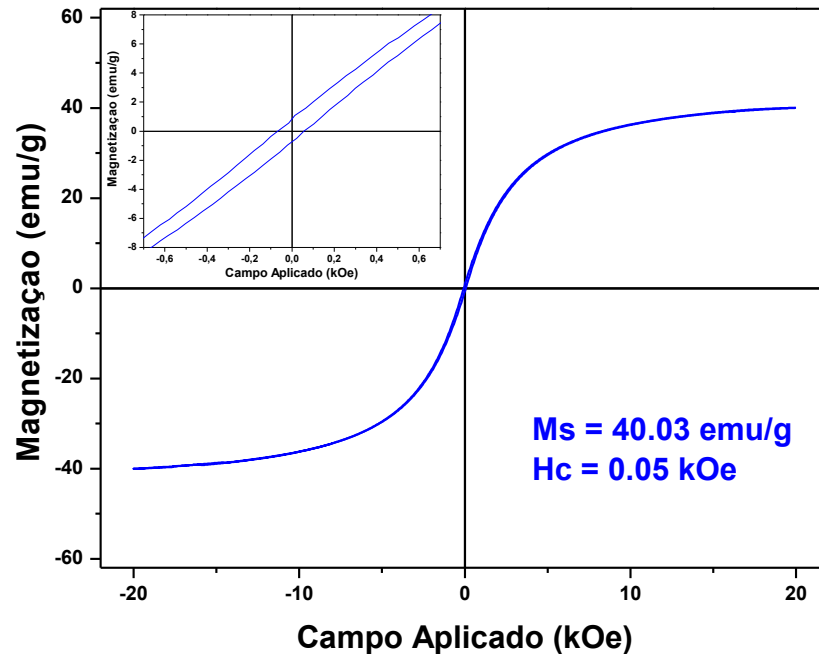
Figura 21 -a) micrografia da amostra A06. b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra **A06**.



Se realizou a contagem das nanopartículas e posteriormente se efetuou o ajuste gaussiano obtendo assim um diâmetro médio de 7,5 nm com desvio padrão

de 1,5; o qual estabelece um bom controle na distribuição de tamanho da síntese. A curva de VSM é apresentada na Figura 22.

Figura 22 - Curvas de magnetização para amostra A06 em função do campo magnético aplicado obtidas à 300 K. Em destaque, ampliação da região central da curva.



A curva de magnetização para a amostra **A06** a temperatura ambiente exibiu uma magnetização de saturação de 40 emu g^{-1} e uma coercividade de 50 Oe devido à formação da fase de óxido de ferro. Processos de oxidação durante a síntese de NPs metálicas são característicos para a obtenção destes materiais metálicos e os valores de magnetização encontrados neste trabalho foram pequenos devido à formação de fases de óxidos de ferro, que embora também sejam materiais magnéticos, possuem magnetizações muito abaixo das encontradas para partículas metálicas. Cabe ressaltar que por diversas vezes nos procedimentos de síntese realizados, antes de realizar os procedimentos de lavagem das nanopartículas, a resposta das mesmas a presença de um ímã era, perceptivelmente, mais forte do que após as lavagens. A facilidade com que esses sistemas podem sofrer oxidação não nos permite descartar a hipótese de que foi possível obter nanopartículas de ferro metálico durante a síntese, mas a fase foi oxidada nos processos de lavagem. Na metodologia utilizada o meio reacional apresenta um excesso de tensoativo, subprodutos da decomposição térmica e o solvente. Com essas características, não foi possível até o momento realizar alguma caracterização que permitisse

observar a hipótese de formação das nanopartículas metálicas antes da lavagem. Diferentes reagentes foram testados durante as lavagens incluindo etanol, isopropanol e acetona recém destilados. Apenas esses três reagentes, recém destilados ou não, se mostraram efetivos no processo de separação das nanopartículas por centrifugação. Entretanto, o manuseio das amostras durante as repetidas e necessárias lavagens acaba por expor as nanopartículas ao ar. Outros procedimentos de lavagem estão sendo testados no grupo na tentativa de evitar esse tipo de ocorrência. Desta forma será possível conhecer mais detalhadamente o mecanismo de formação das nanopartículas e elucidar se, de fato, os procedimentos não levam a formação da fase metálica.

4.2 Síntese das Nanopartículas de Carbeto de Ferro

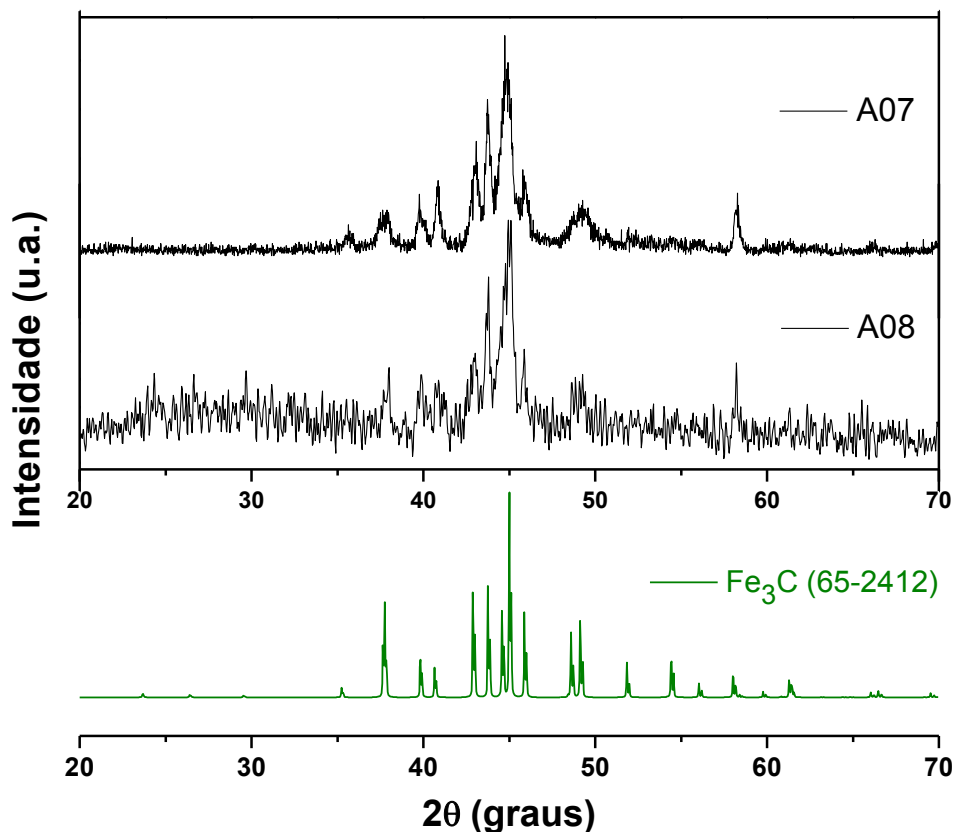
Nanopartículas de carbeto metálico têm sido consideradas como tendo um grande potencial em sistemas de conversão e armazenamento de energia ou energia renovável e no uso de nanomagnetos em biomedicina. No entanto, as condições sintéticas relativamente severas e que requerem processos muito complexos na obtenção de carbeto de ferro têm dificultado sua obtenção em tamanho nanométrico para futuras aplicações. Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados para a obtenção das NPs de carbeto de ferro.

Como já mencionado, os óxidos metálicos além de apresentar uma menor toxicidade em comparação com as partículas metálicas, exibem uma baixa magnetização de saturação para suas possíveis aplicações após os procedimentos de recobrimento. Deste modo, na busca pela obtenção de nanopartículas que possuam alta magnetização de saturação para uma provável aplicação em sistemas de diagnóstico e terapia, foi sintetizado de maneira direta um nanomaterial pouco reportado na literatura, onde cabe ressaltar que a obtenção deste geralmente inclui vários passos, que origina assim, fenômenos de sinterização e que conduzem a um baixo controle nas propriedades morfológicas dos materiais. Este nanomaterial apresentou uma alta magnetização de saturação ($\approx 64\%$ de α -Fe) e foi sintetizado só na presença da oleilamina, sendo que este solvente orgânico tem sido citado como

um reagente versátil na síntese de diferentes sistemas nanoparticulados agindo também como agente redutor

Num ensaio para sintetizar nanopartículas de ferro metálico decidiu-se realizar a síntese utilizando apenas oleilamina, atuando como solvente, agente de superfície e agente redutor. A amostra **A07** se realizou a uma temperatura de 340 °C e um tempo de 180 minutos. Em comparação, se realizou também outro experimento, amostra **A08**, sob as mesmas condições de temperatura, mas com um tempo de reação de 60 minutos a fim de avaliar a influência deste parâmetro nas características estruturais e magnéticas do material sintetizado. A Figura 23 apresenta o análise de difratometria de raios X destas duas amostras.

Figura 23 - Difratograma obtido para as amostras **A07** e **A08** sintetizada em oleilamina. Abaixo, o padrão de difração (JCPDS) para Fe_3C (verde)

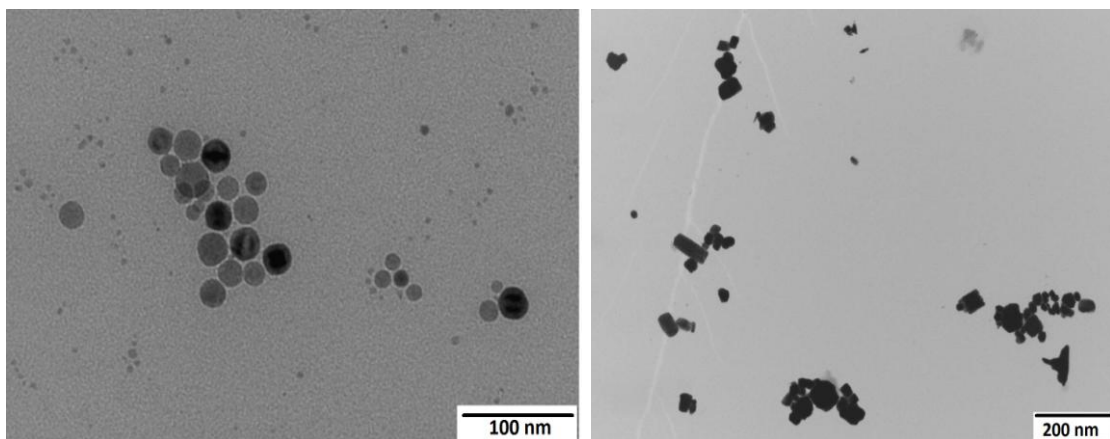


Os principais picos no difratograma foram indexados com sendo as principais difrações nos planos cristalinos (121), (211), (102), (031), (122) e (221), (301) característicos do carbeto de ferro (Fe_3C) apresentando os seguintes valores de 2θ : 37,8°; 42,9°; 43,7°; 45,0°; 45,9° e 49,1°; 58° respectivamente. Estes valores foram relacionados com estrutura ortorrômbica do Fe_3C (JCPDS 65-2412). Este resultado

confirma o fato que o método proposto levou a obtenção de Fe_3C por uma nova rota de síntese de maneira direta. O DRX da Figura 25 também mostra para ambas as amostras uma ligeira inversão na intensidade relativa de pelo menos, dois picos de difração, como pode ser observado para as reflexões (121) e (301). Uma análise estrutural mais refinada deve ser realizada, entretanto, esse fenômeno pode estar relacionado com a presença de distorções na estrutura cristalina do carbeto em função do tamanho reduzido.

No caso da oleilamina, este reagente tem capacidade para agir como surfactante, solvente e agente redutor, dependendo dos parâmetros propostos durante a síntese. A utilização da oleilamina tem sido muito investigada para obtenção de nanoestruturas utilizando uma variedade de compostos orgânicos ou inorgânicos como precursores no grupo de pesquisa. Nesta síntese foi previsto que a oleilamina poderia formar complexos com os íons metálicos do precursor de ferro, e, posteriormente, este complexo seria decomposto termicamente de uma maneira controlada para produzir as NPs. Esta hipótese para um possível mecanismo de formação das partículas será investigada numa próxima etapa deste trabalho. As imagens de MET das amostras **A07** e **A08** estão apresentadas na Figura 24.

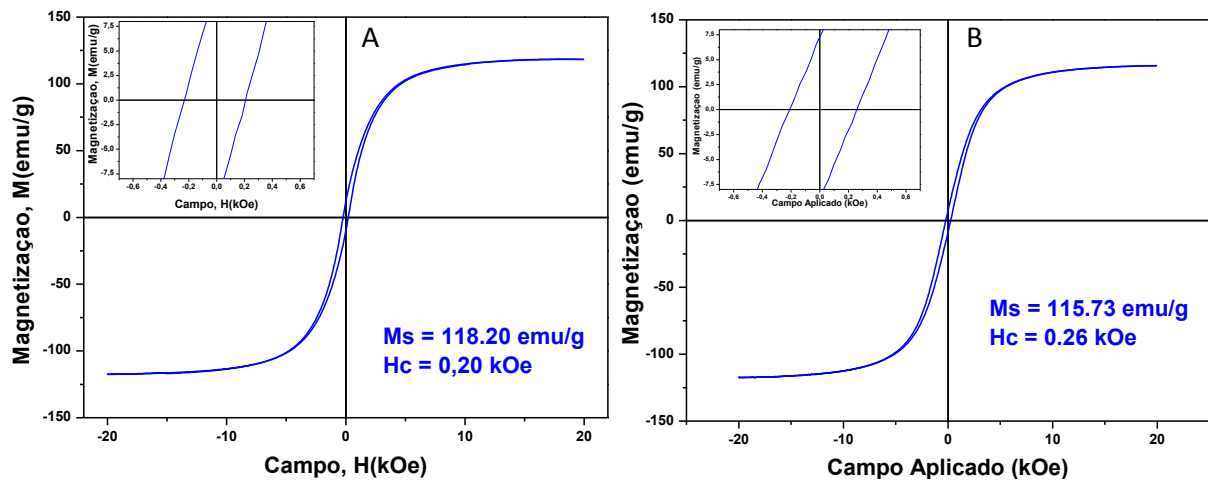
Figura 24 -a) micrografia da amostra **A07**. b) micrografia da amostra **A08**.



Um melhor controle na forma e distribuição de tamanhos das NPs de carbeto de ferro foi evidenciado para tempos mais longos de síntese como revelado na micrografia da amostra **A07** quando comparada com a amostra **A08**, na qual a primeira apresentou melhor controle na morfologia. Não foi possível determinar o diâmetro médio e definir um padrão de distribuição para estas NPs devido à pouca quantidade de partículas nestas micrografias. Ainda para a amostra **A07**, é possível

observar na Figura 26a a presença de nanopartículas com tamanho significativamente menor e relativo controle morfológico. Esse resultado indica que outros ajustes na condição de síntese, provavelmente relacionados ao tempo e à temperatura de reação necessitam ser melhor investigado. Outra possibilidade reside na tentativa de utilizar diferentes velocidades de rotação durante a centrifugação e promover a separação dessas duas famílias de tamanho. Entretanto, múltiplos processos de separação não são desejado. Essa investigação sobre um ajuste nas condições de síntese está em curso. As curvas de magnetização para as amostras estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Curvas de magnetização para as amostras **A07** (esquerda) e **A08** (direita) em função do campo magnético aplicado obtidas à temperatura ambiente. Em destaque, ampliação das regiões central das curvas.



A Figura 25 mostra um resultado que implica que o material sintetizado possui alta magnetização de saturação. Para a amostra **A07** uma magnetização de saturação de 118 emu g^{-1} e uma coercividade de 200 Oe foi obtida enquanto que no caso da amostra **A08** a curva apresentou uma magnetização de saturação em torno de 116 emu g^{-1} e uma coercividade de 260 Oe . Conforme já foi mencionado durante o desenvolvimento do trabalho, um dos objetivos principais consistiu na viabilidade de aplicação dos materiais estudados que possuíssem alta magnetização, sugerindo assim, uma possível aplicabilidade tanto em sistemas de diagnóstico quanto em terapia. Embora tenha apresentado um comportamento não superparamagnético ideal (coercividade zero), os valores observados ainda se encontram na faixa limite para aplicações em biomedicina e, eventualmente, ainda tende a sofrer pequena queda em função dos processos de recobrimento necessários para biocompatibilização.

Neste sentido, com os resultados destas duas variações na síntese, se encontrou uma melhor resposta no controle da morfologia na amostra **A07**, além de uma ligeira magnetização de saturação mais elevada, comparada com a amostra **A08**. Assim, optou-se por estabelecer este tempo de reação durante as próximas sínteses. Deste modo, se prosseguiu a estudar o efeito da temperatura nas características estruturais e magnéticas destas amostras fazendo uma variação na temperatura de refluxo mantendo o mesmo tempo de reação, 180 minutos.

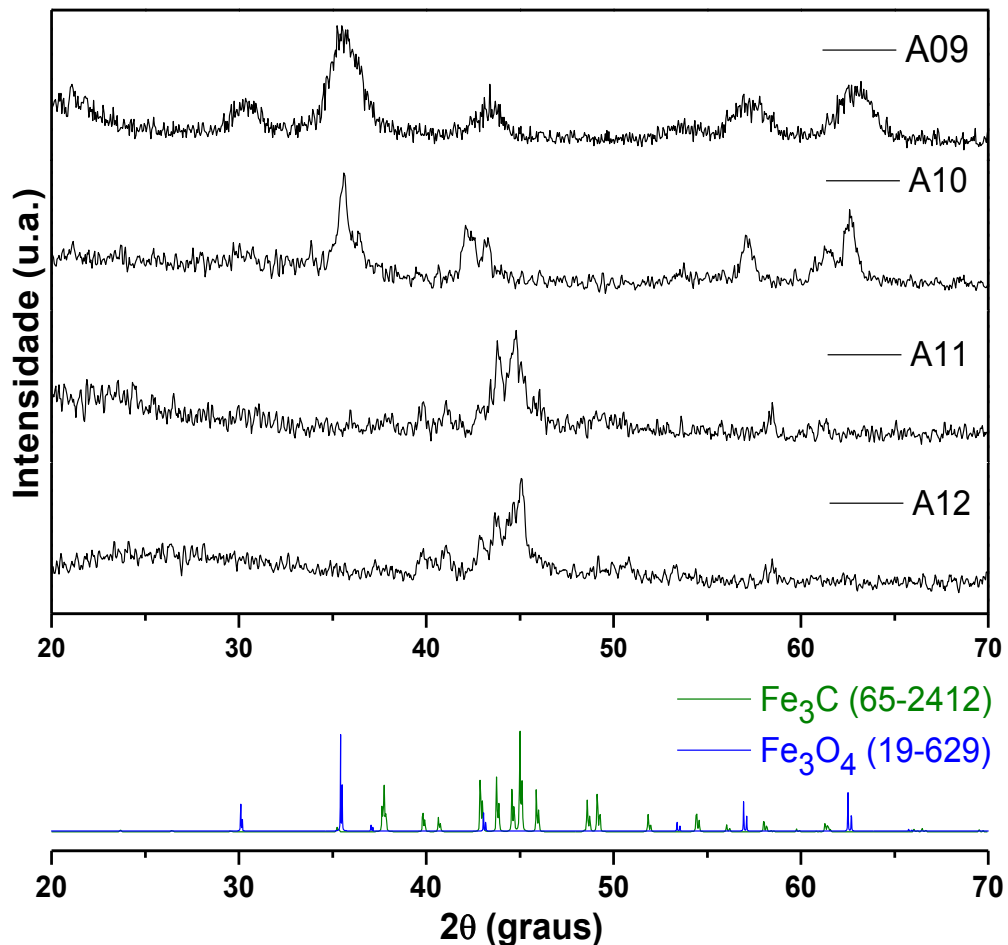
Como foi mencionado anteriormente foram realizadas algumas modificações com o intuito de encontrar os melhores parâmetros de síntese das NPs de carbeto de ferro. As variações nas temperaturas de síntese das amostras **A09**, **A10**, **A11** e **A12** estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 5 - Tabela das variações de temperatura na síntese do carbeto de ferro.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A09	230	180
A10	270	180
A11	300	180
A12	340	180

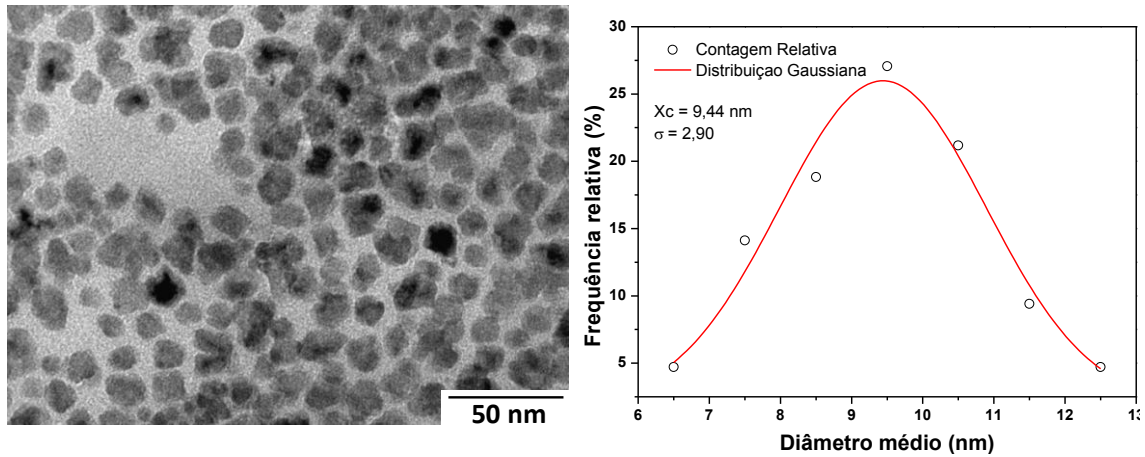
Estas NPs sintetizadas somente em oleilamina agindo como solvente, surfactante e redutor apresentaram comportamento magnético na presença de um ímã depois de realizar os processos de lavagem e inicialmente foram caracterizada por DRX para identificar a fase formada, Figura 26.

Figura 26 - Difratoograma das amostras **A09**; **A10**; **A11**; **A12**, obtidas por decomposição térmica na presença de oleilamina. Abaixo os padrões de difração (JCPDS): magnetita (azul) e Fe_3C (verde).



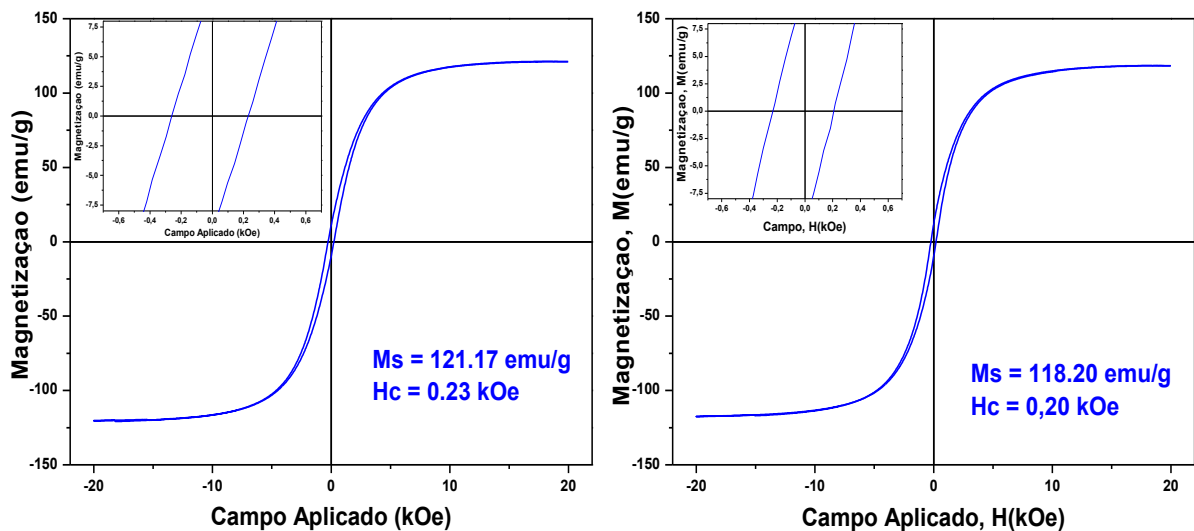
Conforme é possível observar no DRX da amostra **A09**, sintetizada numa temperatura de 230 °C, houve a formação da fase magnetita, Fe_3O_4 (JCPDS 19-629) atribuída ao fato de que a temperatura de reação foi muito baixa. Não foram realizadas as análises de microscopia e nem de magnetização para esta amostra, pois não se tinha tempo hábil e não foram obtidas as esperadas NPs de Fe_3C . O mesmo foi observado para a amostra **A10** sintetizada numa temperatura de 270 °C. Os DRX das nanopartículas **A11** e **A12**, sintetizadas numa temperatura de 300 °C e 340 °C, respectivamente, indicaram a obtenção da fase Fe_3C com estrutura ortorrômbica (JCPDS 65-2412), indicando que a formação da fase carbeto se inicia no intervalo de temperatura entre 270°C e 300°C e que elevadas temperaturas favorecem a formação da fase. A imagem de MET para a amostra **A10** está apresentada na Figura 27. A caracterização por MET das demais amostra ainda não foram realizadas.

Figura 27 -a) micrografia da amostra **A10**. b) ajuste gaussiano da distribuição de tamanho para amostra **A10**.



Na imagem de MET constatou-se que as NPs da amostra **A10** apresentaram um diâmetro médio de 9,4 nm com um desvio padrão de 2,9 mediante um ajuste gaussiano realizado pela contagem das partículas. A morfologia observada é bastante irregular, podendo ser um indício de que nesta temperatura o sistema encontra-se numa região próxima a formação da fase carbeto. Também foram realizadas as medidas de magnetização, as quais são apresentadas na Figura 28.

Figura 28 -- Curvas de magnetização para as amostras **A11** (esquerda) e **A12** (direita) em função do campo magnético aplicado. Em destaque, ampliação das regiões centrais das curvas.



Conforme pode ser observado nas curvas de magnetização apresentadas na Figura 28, as amostras exibem magnetizações de saturação com valores muito próximos entre si; nas quais as amostras **A11** e **A12** apresentam uma magnetização de saturação de 121 emu g^{-1} e de 118 emu g^{-1} , respectivamente. Ainda, observando a ampliação da região central das curvas apresentadas na Figura 28, os baixos

valores de coercividade de 230 Oe e 200 Oe para as amostras **A11** e **A12**, respectivamente, indicam que a busca por NPs com comportamento superparamagnético foi praticamente alcançado. Não obstante, acredita-se que as NPs de Fe_3C possuem elevado potencial para aplicações biomédicas, haja visto sua alta magnetização de saturação, uma das condições necessárias para suas aplicações terapêuticas, aliada ao comportamento muito próximo do comportamento superparamagnético, sua elevada estabilidade química e menor toxicidade quando comparadas às nanopartículas metálicas e mesmo na forma de óxidos.

5 Conclusões

Inicialmente, as tentativas de síntese realizadas para obtenção de nanopartículas de ferro metálico não se mostraram adequadas, uma vez que, a presença dos agentes redutores e/ou com atmosfera redutora de hidrogênio, para que ocorresse a redução dos íons Fe^{+3} , resultaram na formação da fase magnetita. Diversas variações na metodologia proposta não resultaram na obtenção da fase metálica desejada, mas diversos sistemas resultaram na formação de magnetita alto controle de morfológico. comportamento superparamagnético e magnetização de saturação de cerca de 40 emu g^{-1} ; característica para os óxidos. Uma possível explicação ao fato de não ter sido observada a formação da fase metálica $\alpha\text{-Fe}$ na análise feita por DRX, deve ter sido em consequência de um processo de oxidação durante os procedimentos de lavagem e purificação das nanopartículas. Dentre as modificações realizadas na metodologia para obtenção de nanopartículas de ferro metálico, uma resultou na formação de carbeto de ferro. Deste modo, foi possível obter nanopartículas de carbeto de ferro com alta magnetização de saturação ($M_s \approx 120 \text{ emu. g}^{-1}$), com adequado controle de tamanho e morfológico e comportamento muito próximo ao superparamagnetismo por um método direto e inédito na literatura. Foram avaliados os efeitos do tempo e da temperatura na metodologia de síntese sobre a formação do carbeto de ferro com estrutura ortorrômbica (Fe_3C), com o intuito de identificar as melhores condições para formação deste material. Algumas caracterizações ainda não foram finalizadas, mas foi possível estabelecer que a fase carbeto se forma a partir de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, abaixo da qual a formação da fase magnetita foi observada. Aparentemente, o aumento da temperatura leva a uma maior homogeneidade morfológica, mas esse efeito ainda necessita ser melhor investigado. Deste modo, pode-se inferir que foram obtidas nanopartículas com características necessárias, quanto caracterizações estruturais e magnéticas, para possíveis aplicações em sistemas de diagnóstico e terapia. Deve-se destacar que as amostras de Fe_3C , apresentam elevadas estabilidade química e magnetização ($M_s \approx 120 \text{ emu/g}$), baixa toxicidade (característica de carbeto de ferro) e comportamento próximo ao superparamagnetismo. Este conjunto de propriedades as tornam candidatas em potencial para futuras aplicações biomédicas.

6 Perspectivas

Não obstante, ficou evidenciado no transcorrer do trabalho a necessidade de aperfeiçoar os processos de lavagens no momento de realizar as respectivas purificações das NPs metálicas. Estudos estão em curso para identificar a possível formação das nanopartículas metálicas no meio reacional o que viria a comprovar a hipótese de oxidação durante as lavagens. Esses estudos devem prosseguir com a continuidade do trabalho.

As condições de síntese para obtenção da fase de carvão de ferro devem ser otimizadas através da finalização das caracterizações em andamento e de novas modificações objetivando ajuste o efeito da formação de duas famílias de tamanho de partículas sem processos adicionais de separação.

As nanopartículas obtidas devem ser recobertas com moléculas biocompatíveis e funcionalizadas com ligantes alvo para realização de testes de viabilidade celular, realização de ensaios de estabilidade coloidal em condições fisiológicas e testes *in vitro*. De acordo com os resultados obtidos com esses testes, como perspectiva final, as nanopartículas funcionalizadas e estabilizadas devem ser utilizadas em teste *in vivo* para diagnóstico por imagem e terapia contra câncer por hipertermia magnética.

Referências

- [1] TAO, K.; DOU, H. J.; SUN, K. Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n. 1-3, p. 115-122, 2008.
- [2] VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: Reduction of the fcc-to-L1(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.
- [3] VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M.; IMAIZUMI, M. Temperature dependence and magnetocrystalline anisotropy studies of self-assembled L1(0)-Fe₅₅Pt₄₅ ferromagnetic nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, 2007.
- [4] KLABUNDE, K. J., RICHARDS, R. M. **Nanoscale Materials in Chemistry**: Hoboken, 2009.
- [5] LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- [6] BHATTACHARYA, R.; MUKHERJEE, P. Biological properties of "naked" metal nanoparticles. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1289-1306, 2008.
- [7] MCCARTHY, J. R.; WEISSLEDER, R. Multifunctional magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1241-1251, 2008.
- [8] SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. Q. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1252-1265, 2008.
- [9] QUARTA, A.; DI CORATO, R.; MANNA, L.; ARGENTIERE, S.; CINGOLANI, R.; BARBARELLA, G.; PELLEGRINO, T. Multifunctional nanostructures based on inorganic nanoparticles and oligothiophenes and their exploitation for cellular studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 32, p. 10545-10555, 2008.
- [10] TARTAJ, P.; MORALES, M. D.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZALEZ-CARRENO, T.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182-R197, 2003.
- [11] JEONG, U.; TENG, X. W.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y. N. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33-60, 2007.

- [12] SHARMA, A.; QIANG, Y.; MEYER, D.; SOUZA, R.; MCCONNAUGHOY, A.; MULDOON, L.; BAER, D. Biocompatible core-shell magnetic nanoparticles for cancer treatment. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, 2008.
- [13] LUDWIG, F.; HEIM, E.; SCHILLING, M.; ENPUKU, K. Characterization of superparamagnetic Fe(3)O(4) nanoparticles by fluxgate magnetorelaxometry for use in biomedical applications. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 7, 2008.
- [14] GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.
- [15] ROGACH, A. L.; TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V.; KORNOWSKI, A.; HAASE, M.; WELLER, H. Organization of matter on different size scales: Monodisperse nanocrystals and their superstructures. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 10, p. 653-664, 2002.
- [16] LU, A. H.; SCHMIDT, W.; MATOUSSEVITCH, N.; BONNEMANN, H.; SPLIETHOFF, B.; TESCHE, B.; BILL, E.; KIEFER, W.; SCHUTH, F. Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 33, p. 4303-4306, 2004.
- [17] FIGUEIREDO, L. C.; LACAVAL, B. M.; SKEFF, K.; PELEGRINI, F.; MORAIS, P. C. Magnetic resonance study of maghemite-based magnetic fluid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. E347-E350, 2008.
- [18] NEDKOV, I.; MERODIISKA, T.; SLAVOV, L.; VANDENBERGHE, R. E.; KUSANO, Y.; TAKADA, J. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 300, n. 2, p. 358-367, 2006.
- [19] SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 393-403, 2006.
- [20] ARTUS, M.; AMMAR, S.; SICARD, L.; PIQUEMAL, J. Y.; HERBST, F.; VAULAY, M. J.; FIEVET, F.; RICHARD, V. Synthesis and magnetic properties of ferrimagnetic CoFe₂O₄ nanoparticles embedded in an antiferromagnetic NiO matrix. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 15, p. 4861-4872, 2008.
- [21] SIMEONIDIS, K.; MOURDIKODIS, S.; TSIAOUSSIS, I.; ANGELAKERIS, M.; DENDRINOUSAMARA, C.; KALOGIROU, O. Structural and magnetic features of heterogeneously nucleated Fe-oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 9, p. 1631-1638, 2008.
- [22] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **introduction to magnetic material**, 2009.

- [23] NEUBERGER, T.; SCHOPF, B.; HOFMANN, H.; HOFMANN, M.; VON RECHENBERG, B. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 293, n. 1, p. 483-496, 2005.
- [24] THIESEN, B.; JORDAN, A. Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. **International Journal of Hyperthermia**, v. 24, n. 6, p. 467-474, 2008.
- [25] ZENG, H.; LI, J.; WANG, Z. L.; LIU, J. P.; SUN, S. H. Bimagnetic core/shell FePt/Fe₃O₄ nanoparticles. **Nano Letters**, v. 4, n. 1, p. 187-190, 2004.
- [26] NI, X. M.; ZHENG, Z.; XIAO, X. K.; HUANG, L.; HE, L. Silica-coated iron nanoparticles: Shape-controlled synthesis, magnetism and microwave absorption properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 1, p. 206-212, 2010.
- [27] CARVELL, J.; AYIETA, E.; GAVRIN, A.; CHENG, R. H.; SHAH, V. R.; SOKOL, P. Magnetic properties of iron nanoparticle. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 10, 2010.
- [28] HUBER, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 5, p. 482-501, 2005.
- [29] SMITH, T. W.; WYCHICK, D. Colloidal Iron Dispersions Prepared Via the Polymer-Catalyzed Decomposition of Iron Pentacarbonyl. **Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 12, p. 1621-1629, 1980.
- [30] BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. Synthesis of Very Fine Maghemite Particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, n. 1-2, p. 6-9, 1995.
- [31] LANGEVIN, D. Micelles and Microemulsions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 43, n., p. 341-369, 1992.
- [32] FANUN, M. Properties of microemulsions with sugar surfactants and peppermint oil. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 8, p. 899-910, 2009.
- [33] LOCKWOOD, D. J. **Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems : Nanostructure Science and Technology** Ottawa: Springer Science + Business Media, Inc, 2006.
- [34] DENG, H.; LI, X. L.; PENG, Q.; WANG, X.; CHEN, J. P.; LI, Y. D. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 18, p. 2782-2785, 2005.

[35] CAO, X.; KOLTYPIN, Y.; KATABY, G.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. Controlling the Particle-Size of Amorphous Iron Nanoparticles. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 11, p. 2952-2957, 1995.

[36] FARRELL, D.; MAJETICH, S. A.; WILCOXON, J. P. Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 40, p. 11022-11030, 2003.

[37] DUMESTRE, F.; CHAUDRET, B.; AMIENS, C.; RENAUD, P.; FEJES, P. Superlattices of iron nanocubes synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂. **Science**, v. 303, n. 5659, p. 821-823, 2004.

[38] GANGOPADHYAY, S.; HADJIPANAYIS, G. C.; DALE, B.; SORENSEN, C. M.; KLABUNDE, K. J.; PAPAETHYMIU, V.; KOSTIKAS, A. Magnetic-Properties of Ultrafine Iron Particles. **Physical Review B**, v. 45, n. 17, p. 9778-9787, 1992.

[39] GLAVEE, G. N.; KLABUNDE, K. J.; SORENSEN, C. M.; HADJIPANAYIS, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(I) and Iron(II) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media - Formation of Nanoscale Fe, Fe₂, and Fe₃ Powders. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 28-35, 1995.

[40] MAZUMDER, V.; SUN, S. H. Oleylamine-Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 13, p. 4588-+, 2009.