

## SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA VIA IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS COM ADIÇÃO DE SURFACTANTE E CARACTERIZAÇÃO

Helber Holland<sup>1</sup> e Mitiko Yamaura<sup>2</sup>

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)  
Av. Professor Lineu Prestes, 2242  
05508-000 São Paulo, SP – Brasil  
<sup>1</sup>h.holland@ipen.br, <sup>2</sup>myamaura@ipen.br

### RESUMO

*A chave para a aplicação de nanopartículas se encerra no controle das propriedades físico-químicas do material. Manipular a síntese de modo a obter melhor distribuição de tamanho e homogeneidade de formato entre outras características torna-se a principal fonte de pesquisas na atualidade. A aplicação de surfactantes na síntese de nanomateriais vem sendo investigada devido à redução do efeito de agregação. A magnetita,  $Fe_3O_4$ , é um material ferrimagnético de alta magnetização de saturação. Caracterizações são essenciais para obter informações da morfologia, dos sítios de ligação, tamanho e distribuição espacial das partículas. Neste trabalho, estudou-se a síntese de magnetita pelo método da precipitação e aquecimento via irradiação de micro-ondas com adição do surfactante dodecil sulfato de sódio para controle e uniformização da distribuição de tamanho. As análises de MEV mostraram partículas com morfologia esférica e os difratogramas de raios x indicaram partículas da ordem de 20 nm.*

**PALAVRAS-CHAVE:** nanopartículas magnéticas, magnetita, dodecil sulfato de sódio, irradiação de micro-ondas, caracterização.

### INTRODUÇÃO

Nanopartículas magnéticas com tamanho e forma controlados são de grande interesse para a ciência fundamental e aplicações tecnológica devido a suas propriedades química, física e, especialmente, magnéticas<sup>(2)</sup>. Entre as nanopartículas magnéticas, as ferritas, das quais se destaca a magnetita -  $Fe_3O_4$ , constituem um grupo de materiais de altas permeabilidade e magnetização de saturação<sup>(1)</sup>.

Uma forma de obter o controle sobre o tamanho de nanopartículas é a utilização de irradiação de micro-ondas durante a síntese. Do ponto de vista químico, as micro-ondas fornecem maior precisão e controle sobre o aquecimento. Além disso, o aquecimento é seletivo e a dispersão de calor na amostra é volumétrica, o que melhora a qualidade e as propriedades do material <sup>(3)</sup>.

Surfactantes são moléculas capazes de se agregar a interfaces sólido-líquido e possuem inúmeras aplicações como detergentes, inibidores de corrosão e agentes de proteção para nanopartículas como, por exemplo, ferrofluidos<sup>(4)</sup>. O dodecil sulfato de sódio (DSS) é um surfactante aniônico sintético que é amplamente utilizado em limpeza e muitos produtos de higiene. A molécula de DSS contém uma cadeia alquila saturada com doze carbonos ligada a uma cabeça sulfonada negativamente carregada ( $-OSO_3^-$ )<sup>(5)</sup>.

Neste trabalho, estudou-se a síntese de magnetita pelo método da precipitação e aquecimento via irradiação de micro-ondas com adição do surfactante dodecil sulfato de sódio para controle e uniformização da distribuição de tamanho.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### Materiais e métodos

Todos os reagentes químicos usados neste trabalho foram de grau analítico da Merck, Vetec, Aldrich e LKB Bromma. Para a síntese das nanopartículas de magnetita foram utilizados um pHmetro Metrohn Herison mod E512, dispersor tipo pá e forno micro-ondas Consul mod. Facilite. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método da precipitação em meio alcalino. Durante o processo de síntese foi adicionado como surfactante o dodecil sulfato de sódio – DSS,  $NaC_{12}H_{25}SO_4$ . Ele é um sal orgânico inodoro de coloração branca e massa molar 288,38  $g.mol^{-1}$ . Quando dissolvido em água possui pH 6-9, sua densidade é 1,1  $g.cm^{-3}$  e sua solubilidade é 150  $g.L^{-1}$  (20°C).

### Equipamentos

A morfologia e as características estruturais das amostras foram registradas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) TableTop Hitachi TM3000.

O tamanho das nanopartículas e as fases presentes nas amostras foram obtidas em um difratômetro de raios x Rigaku Miniflex II com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (30KV, 15mA, 1,5406 Å). O tamanho médio dos cristais de magnetita foram calculados pela equação de Scherrer<sup>(1)</sup>,  $D_{rx} = \frac{0.89\lambda}{\Delta\theta \cos\theta}$ , aplicada à largura da meia altura do pico de difração do plano (hkl) 311, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $\Delta\theta$  é a largura da meia altura,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e 0,89 é uma constante.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Thermo Nicolet 6700 entre de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  na resolução 16  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese das nanopartículas de magnetita via irradiação de micro-ondas

Amostras de 1,81 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidas em 150 mL de água destilada contendo o surfactante em duas massas: 20 e 100% da massa inicial do reagente. Durante o preparo do compósito foram testadas diferentes rotas de síntese para investigar a melhor forma de complexar as duas espécies. Foram investigadas a quantidade de surfactante, a etapa de adição do surfactante e a etapa de lavagem.

Uma rota foi realizar a dissolução de DSS em 150 mL água destilada. Em seguida, a dissolução do sal de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que fornece as espécies Fe (II) que serão oxidadas na presença de  $\text{O}_2$  para Fe (III), foi realizada nesta solução, a qual foi levada para o dispersor onde uma solução de NaOH 2,5 M foi cuidadosamente adicionada até a estabilização do pH no valor ideal para precipitação da fase magnetita. Após esta etapa, a solução foi levada ao forno micro-ondas para tratamento térmico durante 1 min sob 700 W e 2,45 GHz. Após o aquecimento, a solução foi levada a um ímã permanente para ser lavada com água destilada e etanol p.a. e deixada secar a temperatura ambiente em capela. Em um novo ensaio, o procedimento de síntese detalhado anteriormente foi seguido, diferindo na etapa de lavagem onde o etanol foi substituído por acetona.

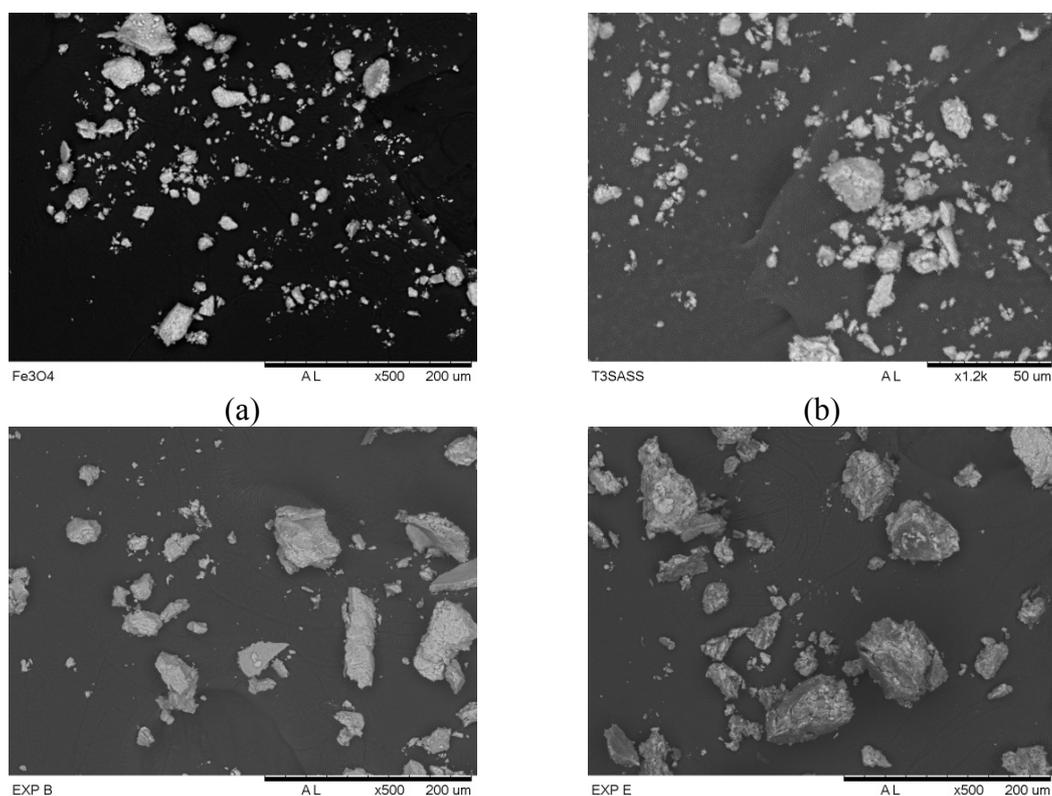
Um novo procedimento foi seguido com dissolução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em um volume de 150 mL água destilada e após as primeiras adições de NaOH 2,5 M, o surfactante foi diretamente adicionado à solução sob alta dispersão. As etapas seguintes de estabilização de pH, tratamento térmico e lavagem com água destilada e etanol p.a. foram reproduzidas. Em um ensaio posterior, a lavagem foi substituída por acetona p.a.

Uma nova abordagem da adição de DSS foi usada: inicialmente, as nanopartículas de magnetita foram sintetizadas, porém sem a adição do DSS durante o processo de precipitação. Após o aquecimento e lavagem do precipitado, uma solução de DSS foi adicionada e deixada em contato com o precipitado durante 5 min sob alta agitação. O excesso de água foi removido e o precipitado foi deixado secar a temperatura ambiente. De modo a verificar a influência do aquecimento na ligação do DSS às nanopartículas de magnetita, à uma solução cujo pH foi estabilizado e lavada com água destilada foi adicionada uma solução de DSS sob alta agitação durante 5 min. Após o contato, a solução resultante foi tratada termicamente e o precipitado foi separado da parte líquida e deixado secar a temperatura ambiente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo das rotas de síntese mostrou que a melhor forma de sintetizar o compósito é não utilizar reagentes como acetona e etanol na etapa de lavagem, uma vez que seu uso pode causar a degradação do DSS. Dessa forma, realizou-se a caracterização somente das amostras lavadas com água destiladas (Fig. 1).



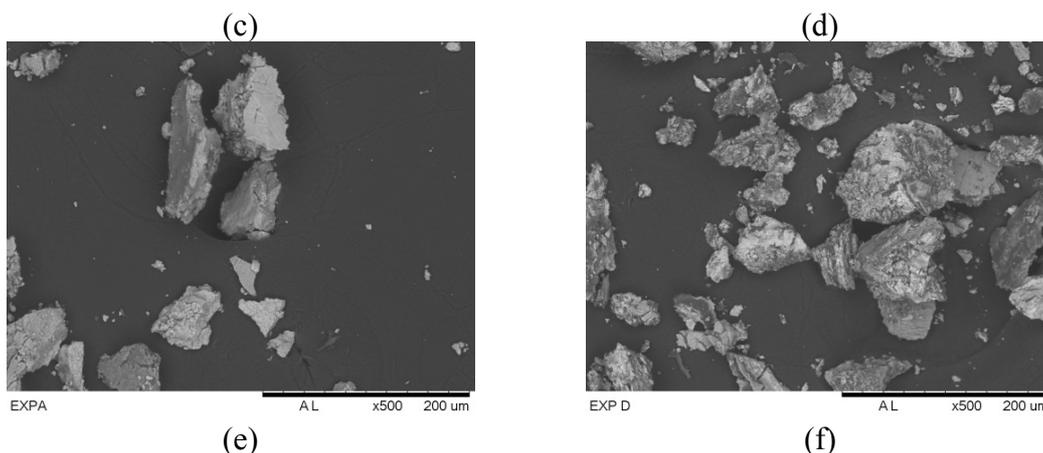


Figura 1. Em (a), partículas de magnetita sintetizadas sem DSS e em (b) as partículas sintetizada sem DSS e sem aquecimento. Em (c), magnetita sintetizada com 20% e em (d) com 100% de DSS. Em (e) e (f) são mostradas as partículas de magnetita preparadas sem aquecimento e com 20% de DSS em com 100%, respectivamente.

Observou-se que o uso de solventes durante o processo interferiu na formação do compósito final. A Fig. 1 mostra que a adição de DSS sem o uso de solventes promove a formação de agregados do surfactante com as nanopartículas, que são incorporadas aos grãos, tornando-os magnético. Formaram-se cristalitos compostos, porém a distribuição de tamanho calculada pelos difratogramas de raios x acusou redução do tamanho médio das partículas.

#### Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados na Fig. 2. A análise qualitativa dos espectros de absorção no infravermelho indicou a formação do compósito magnetita/DSS.

A comparação entre os espectros forneceu a informação que complexos entre as nanopartículas de magnetita e o surfactante foram formados, sobretudo para as amostras que não foram tratadas termicamente devido aos picos agudos nas bandas de absorção de C-H e S-O. Este resultado indicou que o aquecimento pode degradar a estrutura do surfactante e comprometer sua ligação com as nanopartículas. A Tab. 1 apresenta as bandas observadas e suas respectivas origens no compósito.

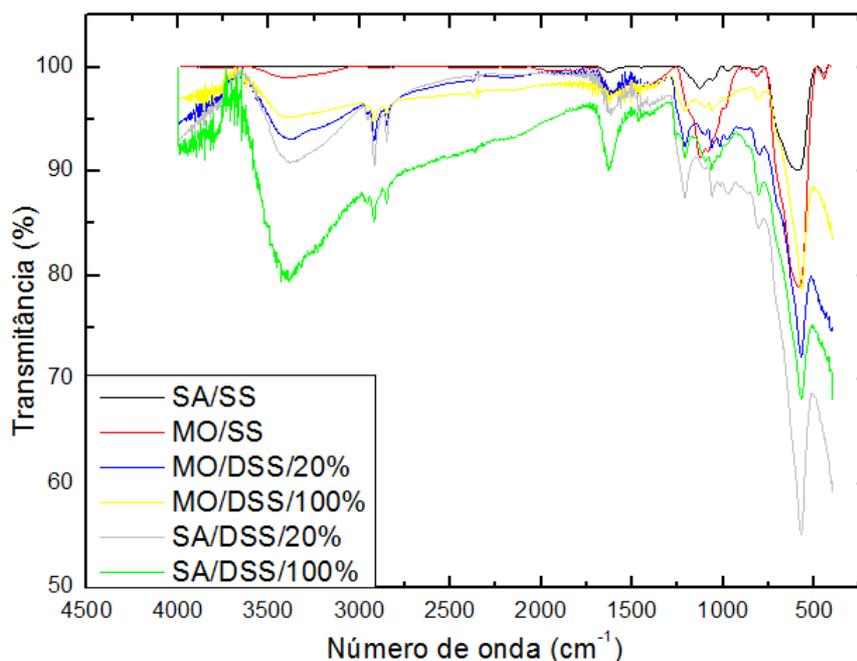


Figura 2. Espectros de absorção para os compósitos de magnetita/DSS. Legendas dos gráficos: SA=sem aquecimento; MO=micro-ondas; SS=sem surfactante; os valores em porcentagem indicam a quantidade de DSS adicionada às amostras, as quais não foram tratadas com acetona e etanol para secagem

Tabela 1. Identificação das bandas de adsorção dos compósitos<sup>(4-6)</sup>

MAGNETITA		DSS	
Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Assinaturas	Frequências (cm <sup>-1</sup> )	Assinaturas
446	Fe-O/Fe-O-Fe (branda)	3000 - 2800	Cauda hidrofóbica (estiramentos simétricos e assimétricos de -CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub> dos hidrocarbonetos)
580	Fe-O/Fe-O-Fe (intensa)	2957 2914 2849	Estiramento OH
1440	Vibrações C-O (CO <sub>2</sub> do ar)	1461	Vibrações -CH <sub>2</sub> -
1630	δ(H-OH) da água, associada à hidratação	1237 e 1200	Estiramento assimétrico S-O e S=O
3432	ν(O-H) da água cristalográfica do hidroxil ligada aos metais	1250 - 950	Cabeça hidrofílica sulfonada (estiramentos simétricos e assimétricos de -OSO-)
		1060 e 974	Estiramento simétrico S-O e S=O

### Difratometria de raios x

A Fig. 3 mostra os difratogramas das amostras lavadas com água destilada.

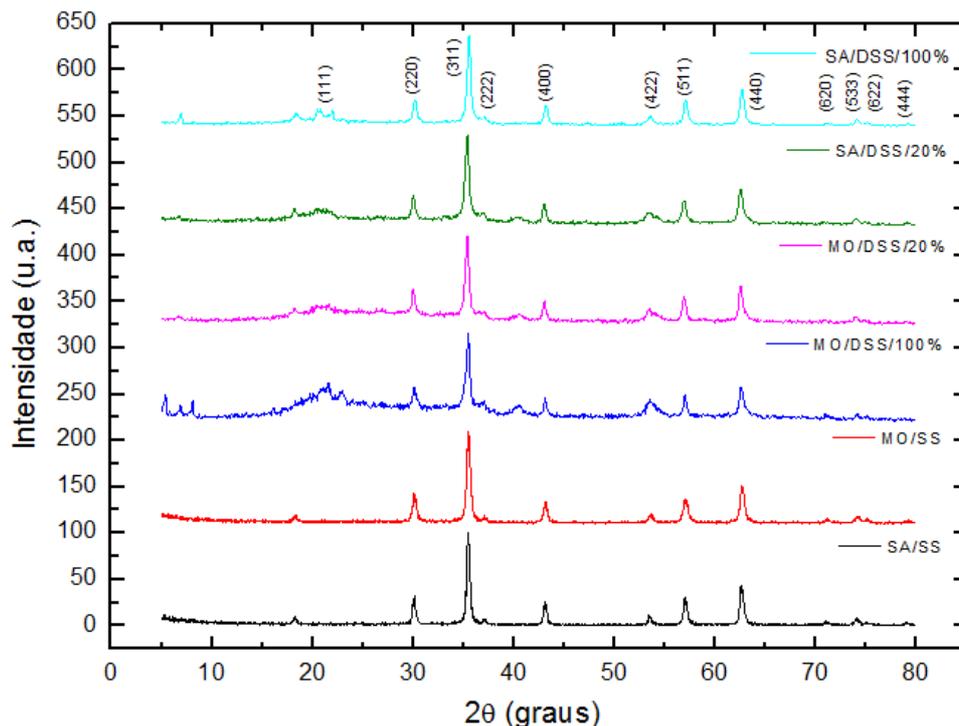


Figura 3. Difratoogramas dos compostos magnetita/DSS preparados sem etapa de lavagem por meio do etanol p.a. Planos de difração retirados do PDF 19-929

Observou-se na Fig. 3 a presença de picos dispersos na região entre 10 e 30°, indicando novamente a presença de DSS ligado às nanopartículas de magnetita. Nessa região, o DSS possui picos intensos de difração que causaram distorção nos espectros das amostras. A Tab. 2 apresenta o cálculo do tamanho dos cristalitos. Os resultados obtidos mostraram que o tamanho dos cristalitos formados é diretamente afetado pelas condições de síntese como aquecimento, tipo de lavagem e quantidade de surfactante.

Tabela 2. Tamanhos dos cristalitos de magnetita complexados com DSS

AMOSTRA	TAMANHO DOS CRISTALITOS (nm)	
	LAVAGEM (Etanol)	LAVAGEM (H <sub>2</sub> O <sub>d</sub> )
MO/SS	17	20
SA/SS	13	17
SA/DSS/20%	14	14
SA/DSS/100%	16	19
MO/DSS/20%	22	14
MO/DSS/100%	16	11

## CONCLUSÃO

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que síntese de nanopartículas de magnetita usando irradiação de micro-ondas e adição de dodecil sulfato de sódio

(DSS) como surfactante para dispersar as partículas provou ser uma alternativa viável para obter partículas com menores tamanhos. As caracterizações comprovaram a complexação entre as nanopartículas de magnetita e DSS

## AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo suporte financeiro fornecido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.	HEUSER, J.A.; SPENDEL W. U.; PISARENKO A.N. Formation of surface magnetite nanoparticles from iron-exchange zeolite using microwave radiation. <i>J. Mater. Sci.</i> , v. 42, p. 9057-9062, 2007.
2.	CULLITY, B. D. <i>Elements of X-ray Diffraction</i> . New York: Addison-Wesley Publishing Co., 1972.
3.	TU, W.; LIU, H. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation. <i>Chem. Mater.</i> v.12, p.564-567, 2000.
4.	GAO, X and CHOROVER, J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at ZnSe and $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> surfaces: Combining infrared spectroscopy and batch uptake studies. <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , v. 348, p. 167-176, 2010.
5.	LEITCH, J. J., COLLINS, J., FRIEDRICH, A. K., STIMMING, U., DUTCHER, J. R., LIPKOWSKI, J. Infrared Studies of the Potential Controlled Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at the Au(111) Electrode Surface. <i>Langmuir</i> , v. 28, p. 2455-2464, 2012.
6.	SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G.C., MORRILL, T. C. <i>Identificação espectrométrica de compostos orgânicos</i> . New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979

## SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES VIA MICROWAVE IRRADIATION WITH ADDITION OF SURFACTANT AND CHARACTERIZATION

### ABSTRACT

The key to the application of nanoparticles ends in controlling the physicochemical properties of the material. Manipulating the synthesis in order to obtain better size distribution and size homogeneity among other characteristics becomes the main source of research today. The application of surfactant on synthesis of nanomaterials has been investigated due the reducing in the effect of aggregation. The magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, is a ferrimagnetic material with high saturation magnetization. Characterizations are essential for morphology information, binding sites, size and spatial distribution of the particles. The synthesis of the magnetite by precipitation method and heating via microwave irradiation with addition of the surfactant sodium dodecyl sulphate for control and uniformity of size distribution were studied. The SEM analyzes showed particles of spherical morphology and x-ray diffraction showed particles with 20 nm.

Key-words: magnetic nanoparticles, magnetite, sodium dodecyl sulfate, microwave irradiation, characterization.