

## COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA SINTETIZADAS POR MICRO-ONDAS

Helber Holland, Mitiko Yamaura e José Silva de Sousa  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP – Brasil  
helberholland@hotmail.com

### RESUMO

*As propriedades magnéticas ímpares apresentadas por nanopartículas de magnetita têm sido alvo de muitos estudos acadêmicos devido ao potencial de aplicação tecnológica em várias áreas da engenharia, medicina e meio ambiente. Neste trabalho, nanopartículas de magnetita foram obtidas a partir de íons  $Fe^{2+}$  por precipitação com solução básica e foram submetidas a um tratamento térmico em banho-maria e por irradiação de micro-ondas. Curvas de magnetização foram obtidas e comparadas em vários tempos de aquecimento e realizou-se uma análise das curvas de histerese considerando a remanência, coercividade e a magnetização de saturação. Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura confirmaram a formação de nanopartículas menores do que 100 nm.*

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, magnetita, superparamagnético, micro-ondas, caracterização.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanopartículas tem atraído considerável atenção em aplicações tecnológicas devido a suas propriedades químicas e físicas ímpares <sup>(1,2)</sup>. Os fenômenos únicos exibidos não são dependentes somente dos constituintes, mas também de seu tamanho e formato.

O principal desafio das metodologias desenvolvidas para a preparação de nanoestruturas magnéticas é a obtenção de sistemas dispersos com controle do tamanho, da forma e das propriedades físico-químicas superficiais. O domínio sobre as variáveis durante a síntese possibilita um maior controle sobre as características das partículas, como cristalinidade, tamanho e distribuição de tamanho, formato e estabilidade química, que por sua vez influenciam as propriedades magnéticas dos materiais, determinando sua aplicação tecnológica <sup>(3)</sup>.

A busca pela homogeneização dos resultados está fundamentada sobre o princípio que, uma vez alcançada a uniformidade, os processos químicos e físicos decorrentes destas partículas também serão uniforme, além de tornarem-se mais rápidos e eficientes <sup>(4)</sup>. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre os formatos, maior será a eficiência das nanopartículas com maior aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes <sup>(5)</sup>. Sabe-se que a taxa de nucleação na formação de nanopartículas é a chave para controlar o tamanho, o formato e a homogeneidade dos nanomateriais.

Um caminho para se obter este controle é o uso de micro-ondas durante a síntese. Além da vantagem da redução do tempo de reação, o processo de nucleação é melhor controlado sob irradiação já que a reação é submetida a um rápido aquecimento e pressão produzidos pelo sistema de micro-ondas.

Na literatura, são relatados diversos métodos para a síntese de nanomateriais magnéticos, tanto físicos quanto químicos. Dos métodos físicos, destacam-se o método de moagem e deposição por vapor. Dentre os procedimentos químicos, os mais utilizados são os métodos de precipitação por hidrólise alcalina, microemulsão, micelas reversas, redução e sonoquímico. Cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade dos tamanhos, fatores que podem interferir nas propriedades magnéticas como magnetização de saturação e coercividade.

O método de precipitação consiste de dois processos: a nucleação, onde ocorre a formação de centros de cristalização, e o crescimento subsequente das partículas. As taxas relativas desses dois processos determinam o tamanho e a polidispersão das partículas <sup>(6)</sup>.

No presente trabalho, propõe-se um método simples e rápido para produzir nanopartículas de magnetita. As nanopartículas foram obtidas a partir de íons  $Fe^{2+}$  por precipitação com solução básica e foram submetidas a um tratamento térmico por banho-maria e por irradiação de micro-ondas. Influência do tempo de

aquecimento da síntese foi investigada. Obtiveram-se as imagens em microscópio eletrônico de varredura e as curvas de magnetização em tempos de aquecimento diferentes.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### Banho-maria

As nanopartículas de magnetita foram preparadas pelo método de precipitação. Amostras de 1,81 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidas em 100 mL de água destilada. A solução de íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi levada ao homogeneizador sob 8000 rpm, e  $\text{NaOH}$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$  foi lentamente adicionado até atingir pH 11 obtendo-se os precipitados de óxido e oxi-hidróxido de ferro. Após a estabilização do pH, o sistema foi colocado sob aquecimento em banho-maria à  $98^\circ\text{C}$  durante um intervalo de tempo para completar a reação da magnetita. Variou-se o aquecimento por 10 e 30 min. Posteriormente, o sistema foi submetido a um campo magnético para separar o sobrenadante do precipitado. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado com água destilada para remover os resíduos de subprodutos. A última lavagem foi efetuada com acetona e o precipitado foi levado para capela para secagem à temperatura ambiente.

### Irradiação por Micro-ondas

O mesmo procedimento de preparação de nanopartículas de magnetita apresentado em banho-maria foi utilizado, porém a etapa de aquecimento foi realizada em um forno de micro-ondas. As amostras foram colocadas no interior do forno sob as condições 280 W e 2,45 GHz. Intervalos de aquecimento de 1 e 10 min foram estudados. Seguiram-se as etapas finais de lavagem e secagem conforme descritas em banho-maria.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e as características estruturais foram registradas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL-30.

### Medidas magnéticas

As curvas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante Princeton Applied Research, modelo 530 em campo magnético de até 20 kOe, à temperatura de 300 K.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a obtenção do precipitado, a solução contendo os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  adquiriu uma coloração verde escura com as sucessivas adições de NaOH, advinda da combinação de precipitados de óxido e oxi-hidróxido de ferro (II). Os produtos obtidos após o aquecimento em banho-maria e por micro-ondas apresentaram cor preta com a formação de magnetita em ambos os casos <sup>(7)</sup>. Na Fig. 1, é possível verificar o pó de magnetita exibindo o comportamento superparamagnético quando colocado próximo a um gradiente de campo magnético.



Figura 1. Pó de magnetita obtido da reação dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  com íons de  $\text{OH}^-$  exposto a um ímã.

Imagens de MEV foram registradas e mostradas na Fig. 2. A visível aglomeração é resultado da alta energia superficial das partículas devido ao tamanho reduzido, e como não houve nenhum tipo de tratamento das superfícies das nanopartículas, o efeito de atração foi favorecido. Observa-se que cada grão é formado pela aglomeração de partículas de formato esférico de tamanho menor que 100 nm. A morfologia irregular é resultado da própria aglomeração de partículas nanométricas.

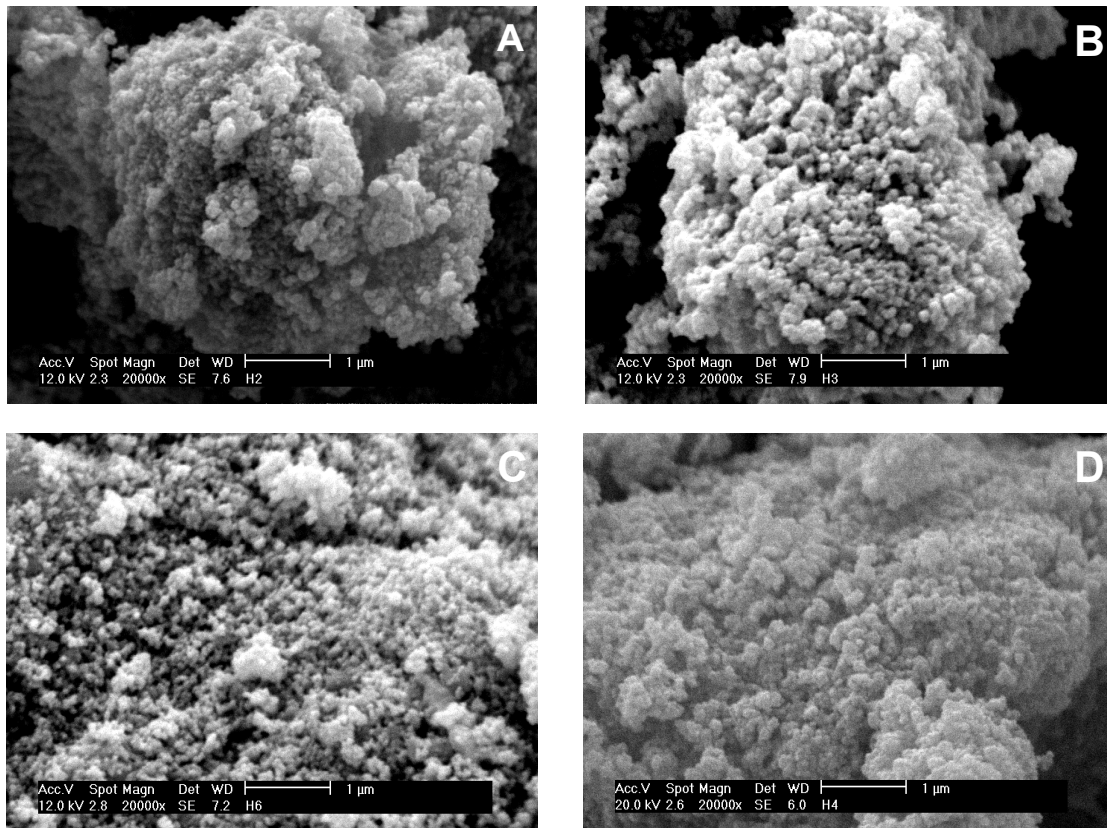


Figura 2. Imagens obtidas por MEV dos pós de magnetita. (A) Banho-maria 10 min, (B) Banho-maria 30 min, (C) Micro-ondas 1 min, (D) Micro-ondas 10 min,

As curvas de magnetização são mostradas na Fig. 3 e a partir delas foram obtidos os valores de coercividade, remanência e magnetização de saturação, mostrados na Tab. 1.

De acordo com a Tab. 1, o aumento do tempo de reação em ambos os sistemas de aquecimento contribuiu para o aumento da magnetização de saturação, porém os valores encontrados são menores do que a da magnetita natural,  $92 \text{ emu.g}^{-1}$  <sup>(8)</sup>. A irradiação por micro-ondas reduziu o tempo de reação com formação de partículas homogêneas. Dez min de irradiação por micro-ondas formou nanopartículas de magnetita com valores menores de coercividade e remanência e valores maiores de magnetização de saturação do que de banho-maria de 30 min, os quais são condições mais favoráveis para aplicações tecnológicas em que se faz uso da propriedade superparamagnética.

TABELA 1. Parâmetros obtidos das curvas de magnetização das nanopartículas de magnetita.

Amostra	Tempo (min)	Coercividade (kOe)	Remanência ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	Magnetização de Saturação ( $\text{emu.g}^{-1}$ )
Banho-Maria	10	0,21	16,9	59
Banho-Maria	30	0,21	17,6	62
Micro-ondas	1	0,19	11,7	72
Micro-ondas	10	0,11	12,9	74

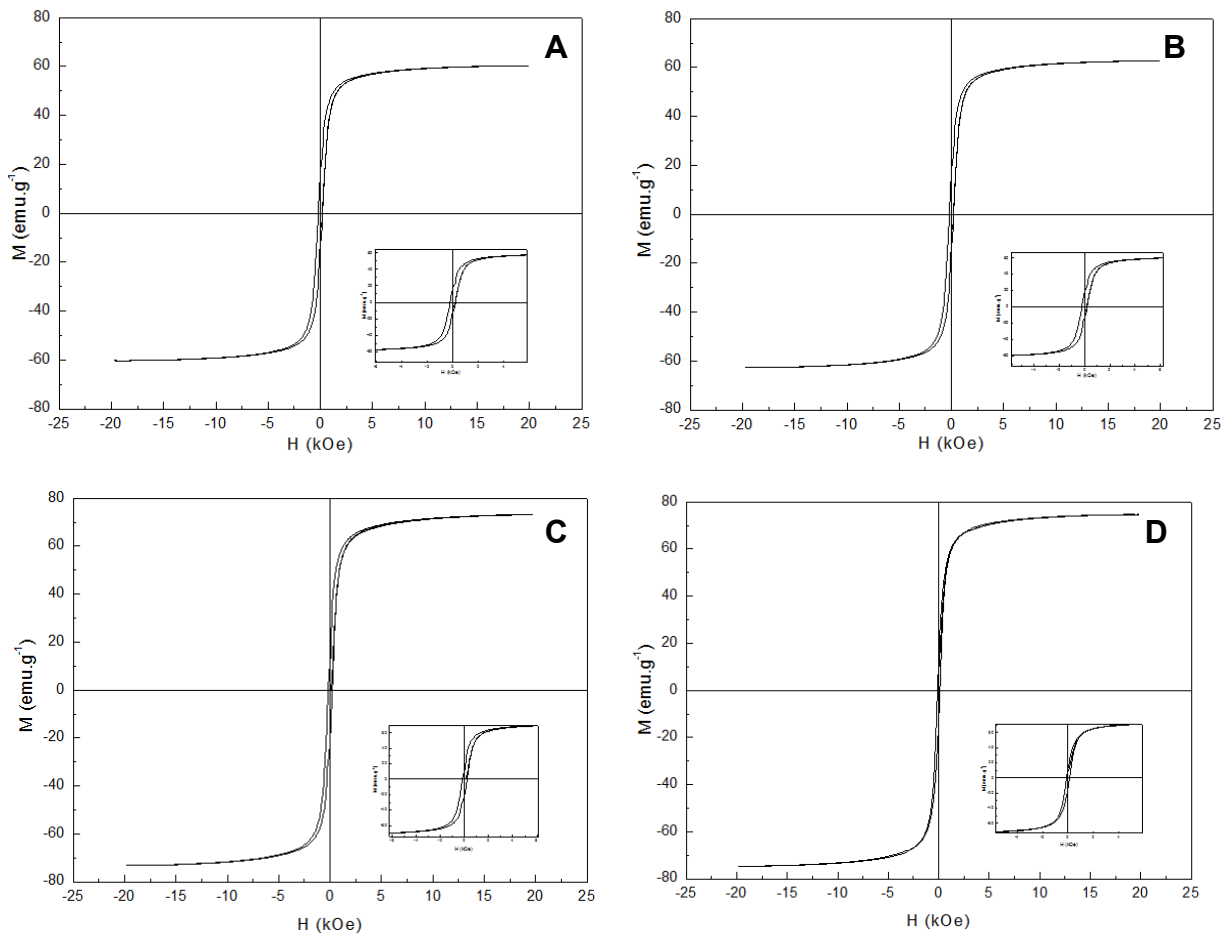


Figura 3. Curvas de magnetização das nanopartículas de magnetita. (A) e (B) são as amostras obtidas por banho-maria durante 10 e 30 min de aquecimento, respectivamente. (C) e (D) são as amostras obtidas por micro-ondas durante 1 e 10 min de aquecimento, respectivamente.

As curvas de magnetização apresentaram um mínimo de histerese, caracterizada pelo atraso entre o campo magnético aplicado e a magnetização da magnetita, porém, os valores da coercividade e remanência são pouco expressivos em relação aos altos valores de magnetização de saturação alcançados.

## CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de magnetita usando irradiação por micro-ondas provou ser uma alternativa ao aquecimento por banho-maria, produzindo nanopartículas de tamanho uniforme com maiores valores de magnetização de saturação e menores valores de coercividade e remanência em um tempo menor.

## AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEUSER, J. A.; SPENDEL, W. U.; PISARENKO, A. N.; YU, C.; PECHAN, M. J.; PACEY, G. E. Formation of surface magnetite nanoparticles from Iron-exchanged zeolite using microwave radiation. *Journal of Materials Science* v.42, p. 9057–9062, 2007. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 10 de dezembro de 2009.
2. XUPING, S.; YONGLAN, L. Size-controlled synthesis of dendrimer-protected gold nanoparticles by microwave radiation. *Materials Letters* v.59, p. 4048-4050, 2005. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 10 de dezembro de 2009.
3. DURÁN, N; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. Artliber: São Carlos, 2006.
4. SCHULZ, P. *A encruzilhada da nanotecnologia: inovação, tecnologia e riscos*. Vieira & Lent: Rio de Janeiro, 2009.
5. DIEGUES, T. G.; FELINTO, M. C. F. C.; CAMILO, R. L.; YAMAMURA, M.; SAMPAIO, L. C.; BRITO, G. E. S. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-209-021.pdf> acesso em: 26 de agosto de 2010.

6. AUZANS, E; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. Synthesis and properties Mn-Zr ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science* v.34, p. 1253-1260, 1999. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 10 de dezembro de 2009.

7. HOLLAND, H; YAMAURA, M. Synthesis of magnetite nanoparticles by microwave irradiation and characterization. In: INTERNACIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 5, Atibáia, SP, Brasil, 2009. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/ptech2009> acesso em: 12 dezembro de 2009.

8. CULLITY, B.D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.

## MAGNETIC BEHAVIOR OF MAGNETITE NANOPARTICLES SYNTHETESSED BY MICROWAVE IRRADIATION

### ABSTRACT

The unique magnetic properties displayed by nanoparticles of magnetite have been the target of many academic studies due to potential technological applications in various fields of engineering, medicine and environment. In this study, magnetite nanoparticles were obtained from Fe<sup>2+</sup> ions by precipitation from a basic solution and were subjected to heat treatment in a water bath and microwave irradiation. Magnetization curves were obtained and compared for various heating times and then performed an analysis of hysteresis curves considering the remanence, coercivity and saturation magnetization. Scanning electron microscopy images confirmed the formation of nanoparticles smaller than 100 nm.

Key words: magnetic nanoparticles; magnetite; microwave; superparamagnetic; characterization.