

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese Coloidal de Nanocristais Magnéticos com Superfície
Macromolecular**

Ricardo H. Gonçalves

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: Físico Química

Orientador: Edson R. Leite

CAPES

São Carlos - SP
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G635sc

Gonçalves, Ricardo Henrique.

Síntese coloidal de nanocristais magnéticos com
superfície macromolecular / Ricardo Henrique Gonçalves. --
São Carlos : UFSCar, 2013.

63 f.


Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

1. Química coloidal. 2. Magnetita. 3. Superparamagnético.
I. Título.


CDD: 541.345 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato Ricardo Henrique Gonçalves, realizada em 17 de agosto de 2009:



Prof. Dr. Edson Roberto Leite



Prof. Dr. Henrique Eisi Toma



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer ao prof. Edson Leite que durante todo o período deste trabalho mostrou dedicação e principalmente paciência. Agradeço aos amigos e técnicos do laboratório pelo apoio: Ademir, Rorivaldo, Ricas, Rafael (Pasta), Giovani, Bruno, Marco, Tiago, Luis Carvalho, Alexandre, Julio, Laércio, Tatiane e Fernando. Agradeço aos técnicos Diego e Helena do laboratório de caracterização estrutural e também aos professores Alberto e Botta do departamento de engenharia de materiais da UFScar pelo suporte em microscopia eletrônica de transmissão.

Síntese Coloidal de Nanocristais Magnéticos com Superfície Macromolecular

Resumo

Esta dissertação descreve o desenvolvimento de uma rota sintética para obter nanocristais magnéticos coloidais em solventes de alta massa molar e diferentes polaridades. Nanocristais de magnetita foram sintetizados por processo de termodecomposição de organometálicos. Utilizando este método foi possível controlar o tamanho de partícula, obter alta cristalinidade e controlar a solubilidade em vários solventes orgânicos. Os resultados mostraram que a solubilidade dos nanocristais sintetizados por este método é governada pela polaridade do solvente macromolecular. Macromoléculas hidrofóbicas tornaram os nanocristais magnéticos hidrofóbicos. Por outro lado, macromoléculas hidrofílicas resultaram em nanocristais magnéticos hidrofílicos. Por fim, solvente macromolecular anfílico transfere esta propriedade para os nanocristais, tornando-os anfílicos. Este comportamento de solubilidade foi esclarecido por espectroscopia na região do infravermelho, indicando a presença de macromoléculas ancoradas na superfície dos nanocristais. Além da fase cristalográfica de interesse obtida, também foi possível obter um material superparamagnético e com alta magnetização de saturação, revelando desta forma que estes nanocristais magnéticos coloidais possuem potencial para aplicações biológicas.

Synthesis of Magnetite Colloidal Nanocrystals with Macromolecular Surface

Abstract

This dissertation describes the development of a synthetic route to obtain colloidal magnetic nanocrystals in solvent of high molar weight and different polarities. Magnetite Nanocrystals were synthesized by thermal decomposition method using organometallic. With this method was possible to control the size of nanoparticle, obtain high crystallinity and control solubility in several organic solvents. The results showed that the nanocrystals solubility synthesized by this method is governed by polarity of macromolecular solvents. Hydrophobic macromolecule became hydrophobic magnetic nanocrystals. On the other hand, hydrophilic macromolecule result hydrophilic magnetic nanocrystals, like this amphiphilic macromolecule solvent transfer these properties to nanocrystals, turning them into amphiphilic. This solubility behavior was clarified by infrared spectroscopy analysis, indicating the existence of anchored macromolecules on the nanocrystals surface. Besides the crystallographic phase obtained, was also possible obtain superparamagnetic material and high saturation magnetization, revealing so that these colloidal magnetic nanocrystals have potential for biological application.

Lista de Figuras e Tabelas

Figura 1. Representação gráfica do modelo de crescimento com alta e baixa concentração de monômero. Adaptado da referência 12.....	11
Figura 2. Ilustração do comportamento típico de μ_R , μ_A , e μ_{DLVO} como uma função da distância entre as duas superfícies.....	16
Figura 3. Representação das cinco ordens magnéticas. Adaptado da referência 28.....	19
Figura 4. Representação de medidas magnéticas. (a) ferri ou ferro magnético (b) paramagnético (c) superparamagnético.....	20
Figura 5. Ilustrações de materiais magnéticos com diferentes dimensões. (a) monocristal com multidomínio (b) policristalino com multidomínio (c) policristalino com monodomínio (d) policristalino superparamagnético (f) gráfico de magnetização versus diâmetro da partícula.....	22
Figura 6. Diagrama de energia das nanopartículas magnéticas mostrando o comportamento superparamagnético para nanopartículas e o comportamento ferrimagnético para partículas grandes. Adaptação da referência 37.....	24
Figura 7. Formação de nanocristais de Fe_3O_4 . Quadro do centro e da direita são imagens de TEM dos nanocristais sintetizados de diferentes tempos de reação. Referência 45.....	27
Figura 8. Ilustração esquemática das etapas e funcionalizações mais recente na literatura. Adaptado da referência 51.....	29
Figura 9. Ilustração esquemática do procedimento sintético em diferentes poliéster.....	35
Figura 10. Caracterização do óxido sintetizado em difenil éter. a) Análise termogravimétrica do acetilacetato de ferro (III), b) difratograma de raios x do pó.....	37
Figura 11. Etapas do processo de oxidação do álcool. a) macromolécula com hidroxilas terminais, b) hidroxila terminal oxidada a aldeído, c) hidroxila terminal oxidada a carboxilato.....	38
Figura 12. Difratogramas de raios x de Fe_3O_4 sintetizadas em diferentes concentrações.....	40
Figura 13. Imagens de STEM e os histogramas de diferentes amostras de nanocristais magnéticos. a) 0,1 mmol/g, b) 0,2 mmol/g, c) 0,4 mmol/g e d) 0,6 mmol/g. escala de 20 nm para todas as imagens.....	40
Figura 14. Tamanho de cristalito versus concentração do precursor na síntese.....	41
Figura 15. Imagens de TEM. a) Imagem de HRTEM de baixa magnificação dos nanocristais	43

magnéticos, escala de 20 nm, b) Imagem de HRTEM de alta magnificação, escala de 5 nm, c) HRTEM de uma partícula, escala de 5 nm, d) Transformada de Fourier da imagem c.....	
Figura 16. Caracterização da amostra Fe ₃ O ₄ @PMEG. a) Espectro na região do infravermelho para Fe ₃ O ₄ @PMEG, b) termograma de perda de massa.....	44
Figura 17. Medidas magnéticas. a) curva de H-M e b) ZFC-FC para amostra de Fe ₃ O ₄ @PMEG.....	45
Figura 18. Fotografia dos nanocristais coloidais magnéticos disperso em diferentes solventes orgânicos.....	47
Figura 19. Diagrama esquemático da reação de nanocristais com TDI. a) Espectro na região do infravermelho dos nanocristais com macromolécula, b) espectro de nanocristais com TDI na superfície.....	48
	50
Figura 20. Análise de difração de raios x dos nanocristais sintetizados em diferentes solventes. a) P8000, b) P1000, c) TEG e d) JCPDS.....	
Figura 21. STEM imagens e os respectivos histogramas. a) Fe ₃ O ₄ @TEG, b) Fe ₃ O ₄ @P1000 e c) Fe ₃ O ₄ @P8000.....	51
Figura 22. Imagens de TEM para amostra Fe ₃ O ₄ @P1000. a) baixa magnificação de nanocristais magnético sintetizado em P1000, b) HRTEM da mesma amostra, barra de 5 nm, c) HRTEM de um nanocristal, barra de 2 nm e d) FT da imagem de HRTEM.....	52
Figura 23. Espectros FT-IR para nanocristais sintetizados em: (a) P8000, (b) P1000 e (c) TEG.....	54
Figura 24. Imagens de STEM, comparando estruturas magnéticas. (a) nanoworm ref. 63 (b) nanoworm obtidos em P8000.....	56
Figura 25. Fotografias dos nanocristais disperso em diferentes solventes.....	57
Figura 26. Curvas de potencial zeta versus pH.....	57
Figura 27. Ilustração dos “nanoworms” e íons adsorvidos na camada orgânica.....	58
Figura 28. Análise termogravimétrica das amostras (a) Fe ₃ O ₄ @TEG (b) Fe ₃ O ₄ @P1000 e (C) Fe ₃ O ₄ @P8000.....	59
Figura 29. Curvas de magnetização vs. campo aplicado.....	60
Figura 30. Medidas magnéticas dos nanocristais magnéticos. a) ZFC e FC dos nanocristais magnéticos, b) imagem de microscopia de um “nanoworm”, mapeamento digital verde representa macromoléculas e vermelho os nanocristais magnéticos.....	62
Figura 31. Difração de raios x para amostra sintetizada P8000 e DMSO.....	63

Figura 32. Imagens de TEM, a) baixa magnificação de nanocristais magnético sintetizado em P8000, b) imagem de alta magnificação, c) HRTEM de um nanocristal , d) FT da imagem de HRTEM.....	64
Figura 33. Previsão teórica do comportamento de partículas coloidais de ouro com polímero ancorado na superfície. Referência [68].....	65
Figura 34. Ilustração de nanocristais magnéticos na superfície do vírus tabaco mosaico. Ilustração Goncalves RH.....	69
Tabela 1. Relação das concentrações de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e os respectivos diâmetro das nanopartículas.....	38
Tabela 2. Valores dos diâmetros obtidos por DRX e TEM.....	53

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Nanocristais Coloidais	1
1.2 Estabilidade Coloidal.....	5
1.3 Fundamentos de Magnetismo	9
1.3.1 Superparamagnetismo	13
1.4 Nanopartículas Magnéticas.....	15
1.4.1 Coprecipitação.....	15
1.4.2 Método de Termodecomposição	16
1.4.3 Microemulsão	17
1.4.4 Funcionalização.....	18
2. Objetivos	20
3. Procedimento Experimental	21
3.1 Materiais	21
3.2 Síntese Coloidal de Nanocristais Magnéticos	21
3.3 Caracterizações	22
3.3.1 Difração de Raios X	22
3.3.2 Microscopia Eletrônica.....	23
3.3.3 Espectroscopia Vibracional.....	23
3.3.4 Análise de Potencial Zeta	24
3.3.5 Medidas Magnéticas.....	24
3.3.6 Análise Termogravimétrica.....	24
4. Resultados e Discussões.....	25
5. Conclusões.....	56
6. Sugestões para Trabalho Futuro.....	57
7. Referências Bibliográficas	59

1. Introdução

1.1 Nanocristais Coloidais

Um colóide pode ser definido como uma mistura intermediária entre uma mistura heterogênea e uma mistura homogênea, apresentando uma fase dispersa e uma fase contínua. Por exemplo, as hemácias do sangue podem ser consideradas uma fase dispersa e o plasma sanguíneo considerado uma fase contínua [1-2]. Esse colóide tem a capacidade de espalhar radiação eletromagnética na região do visível e também pode ser facilmente separado por centrifugação. Por outro lado, uma solução aquosa de um sal não possui esta propriedade óptica e nem pode ser separada por centrifugação convencional. A fase dispersa e a fase contínua de um colóide podem ser constituídas tanto no estado sólido, líquido ou gasoso. Geralmente, os colóides constituídos por um sólido cristalino e uma fase contínua líquida recebem uma denominação de cristais coloidais [3].

Recentemente, diversos processos sintéticos foram desenvolvidos para produzir óxidos semicondutores com estrutura cristalina e também com dimensões nanométricas. Além do tamanho, outro fator crucial é o grau de dispersão destes óxidos semicondutores em um determinado solvente [4-6], para poder formar um colóide. Apesar do grande avanço nos processos sintéticos de nanopartículas, ainda existem alguns parâmetros que influencia drasticamente em determinadas aplicações deste nanocristais, tal como o controle de tamanho, forma e a estabilidade coloidal. Atualmente, os processos sintéticos considerados mais relevantes são os que produzem um colóide monodisperso, ou seja, com uma estreita distribuição de tamanho de partículas e com apenas um tipo de morfologia [7].

O controle morfológico e de tamanho está diretamente relacionado com o processo de nucleação e crescimento destes nanocristais. Entre as estratégias mais conhecida da literatura para controlar o tamanho e forma, destaca-se a

proposta por Lamer e Denegar para sintetizar partículas de enxofre monodisperso, onde a idéia consiste basicamente em preparar solução supersaturada do precursor [8]. Este trabalho mostrou que a concentração dos precursores é um dos parâmetros crítico para controlar a cinética química de formação dos nanocristais. Com o ajuste da concentração dos precursores torna-se possível separar o processo de nucleação e crescimento em diferentes estágios. No primeiro estágio do processo sintético envolve a cinética mais rápida e surgem as partículas primárias, esta etapa é conhecida como a etapa de nucleação e saturação, e esta relacionado com à elevada concentração dos precursores. Após a formação destas partículas primárias, inicia-se o segundo estágio caracterizado como o processo lento e homogêneo de crescimento, resultando em partículas monodispersas. Por outro lado, quando o processo de nucleação e crescimento ocorre simultaneamente produz partículas polidispersas, com diferentes morfologia e tamanho.

O processo de nucleação e o de crescimento são responsáveis pela formação de partículas monodispersas. Entre os parâmetros cruciais para controlar estes processos, esta a temperatura, tempo de formação e crescimento, concentração dos precursores, solventes e outros aditivos químicos.

O processo de nucleação é caracterizado por ter uma cinética rápida que conseqüentemente limita os estudos por técnicas de microscopia convencional. Uma alternativa interessante para compreender profundamente esta etapa seria o uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão com um porta amostra para líquido e dedicado para análise *in situ*, ou seja, uma técnica sofisticada e acessível apenas em grandes centros de pesquisa em microscopia.

A etapa que determina a forma e o tamanho é o processo de crescimento [9]. O primeiro estudo teórico sobre crescimento e distribuição estreita de nanocristais foi realizado por Howard Reiss [10]. Em seu modelo, conhecido como modelo de crescimento por difusão, a taxa de crescimento depende unicamente do fluxo de monômeros “partículas primárias” fornecido para os

nanocristais (J). Neste caso, a relação entre o fluxo de monômero e taxa de crescimento (dr/dt) é dado pela equação 1.

$$(1) \quad J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt}$$

O fluxo de monômero depende de três fatores, tal como o volume, a taxa de crescimento e da concentração do monômero. Sendo assim, se a distância média entre as partículas for muito grande, por exemplo um precursor diluído, o processo de difusão não forma uma camada esférica de monômeros sobre a partícula com uma distribuição perfeita e conseqüentemente resulta em partículas disformes e de larga distribuição de tamanho [11].

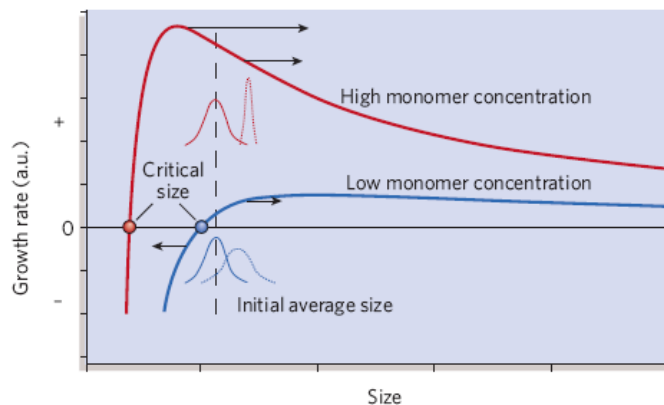


FIGURA 1. Representação gráfica do modelo de crescimento com alta e baixa concentração de monômero. Adaptado da referência [12].

Na figura 1 pode ser observado o comportamento do modelo de crescimento por difusão. Quando a taxa de crescimento é zero significa que a partícula adquiriu um determinado raio crítico com forma e tamanho termodinamicamente estável, abaixo desta dimensão predomina a instabilidade devido à baixa quantidade de átomos na superfície da partícula. Quando a taxa de crescimento é negativa, significa que os nanocristais estão se dissociando em

espécies na forma de monômero, isto é favorecido pela enorme energia superficial das partículas. Por outro lado, quando a taxa de crescimento é positiva, observa-se o processo de crescimento, onde os monômeros depositam na superfície das partículas maiores, ou seja, nas partículas que estão acima do raio crítico.

A principal característica do modelo por difusão é a relação entre a concentração de monômeros e à taxa de crescimento. Desta forma, concentrações baixas de monômeros resultam em taxa de crescimento baixa, favorecendo uma dimensão crítica grande. Esta dimensão é explicada pelo processo de difusão, os cristais menores se dissociam em monômeros que por difusão tendem para concentrações mais baixas, neste caso para as superfícies dos cristais maiores, assim os cristais pequenos desaparecem para prevalecer a formação dos cristais maiores. Este mecanismo resulta em cristais com ampla faixa de distribuição, no entanto por técnicas de separações pode ser isolados os cristais menores.

Por outro lado, quando a taxa de crescimento é alta, a dimensão crítica é baixa. Tal fato pode ser esclarecido pela formação homogênea dos cristais com mesma dimensão, assim cristais crescem pela incorporação da concentração dos monômeros adicionados e não dos monômeros dissociados [12].

$$(2) \quad D = \frac{\kappa_B T}{6\pi\eta a}$$

Informações importante sobre o crescimento por difusão usando a relação de Stokes-Einstein (ver equação 2) mostra o comportamento do coeficiente de difusão D em função da viscosidade η , da temperatura T , e do raio de solvatação a [13]. Esta relação permite compreender os fatores importantes, assim como a temperatura e a viscosidade do solvente que são variáveis críticas no processo de crescimento.

1.2 Estabilidade coloidal

O processo grosseiro de uma dispersão instável termodinamicamente é conhecido como coalescência ou agregação. Existe uma diferença significativa entre estes dois processos. Neste caso, coalescência é o processo em que duas ou mais partículas se unem para formar partículas maiores, neste caso a área superficial tende a diminuir [14]. Por outro lado, agregação é o processo em que as partículas coloidais se agrupam sem ocorrer à formação de uma partícula maior, neste ponto, a área superficial total não se altera, entretanto os sítios superficiais estão bloqueados pelo contato entre as partículas. O termo floculação é também usado para descrever o processo de agregação [15]. Uma dispersão coloidal estável contra coalescência ou agregação é chamada cineticamente estável [16], em alguns casos estes colóides podem ter meses ou anos de estabilidade, sem ocorrer a floculação.

As forças de Van der Waals atuam sempre no processo de floculação do colóide disperso, mas quando disperso em água ocorre à adsorção de íons seletivos da solução na superfície, tornando-a carregada. As partículas torna-se eletricamente carregadas e conseqüentemente se repelem, evitando a floculação. A estabilidade coloidal é fortemente influenciada pela densidade de carga na superfície. A combinação destas duas forças, tal como as forças atrativas de Van der Waals e as repulsivas eletrostaticamente, formam a base fundamental para entender a estabilidade coloidal. Estes dois conceitos de forças atrativas e repulsivas são a base para a tão conhecida teoria DLVO, em homenagem aos cientistas que a elaborou (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) [17].

A teoria DLVO tem sido usada extensivamente para explicar a estabilidade de sistema coloidal das partículas liofóbicas, servindo como suporte da química coloidal do século passado. Segundo esta teoria, a estabilidade das dispersões coloidais em meio dielétrico é determinada pela soma da força de interação eletrostática de natureza repulsiva (μ_a) e a forças de natureza atrativas

de Van der Waals (μ_r). Assim, a energia potencial total (μ_{DLVO}) é dada pela equação 3:

$$(3) \quad \mu_{DLVO}(r) = \mu_A(r) + \mu_R(r)$$

Onde r é distância entre os centros de massa das partículas. Então $\mu_A(r)$ pode ser descrito pela equação 4 abaixo:

$$(4) \quad \mu_A(r) = -\frac{A}{12} \left[\frac{D^2}{r^2 - D^2} + \frac{D^2}{r^2} + 2\ln\left(1 - \frac{D^2}{r^2}\right) \right]$$

Nesta situação D é a dimensão da partícula e A é conhecido como constante Hamaker que está relacionada com a natureza do material [18]. Esta parte da equação mostra que quanto menor a distância entre as partículas maior será a energia potencial de atração.

O potencial $\mu_A(r)$ depende da natureza da partícula, do solvente e da distância entre as partículas, mas não depende da densidade de cargas nas partículas e por isto também não depende do valor do pH do meio, nem da concentração de eletrólito da solução.

A energia $\mu_R(r)$ representa a energia potencial repulsiva relacionada com a dupla camada elétrica formada por íons e contra-íons na dispersão coloidal. A equação 5 resulta da equação de Poisson-Boltzmann para partículas esféricas com superfície constante [19].

$$(5) \quad \mu_R(r) = \frac{16\pi\epsilon D^2}{e^2} \left[k_B T \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{4k_B T}\right) \right]^2 \frac{\exp(-\kappa(r-D))}{r}$$

Por técnicas de eletroforese é possível obter os valores de potencial elétrico Ψ_0 da superfície que determina o balanço de carga, assumindo valores

negativos ou positivos. Para valores pequeno do potencial elétrico Ψ_0 a equação 12 pode ser reduzido para a equação 6.

$$(6) \quad \mu_R(r) = \pi \epsilon D^2 \Psi_0^2 \frac{\exp(-\kappa(r-D))}{r}$$

Onde ϵ é a constante dielétrica do solvente, κ é a constante de decaimento exponencial do potencial elétrico, conhecido como parâmetro Debye [20]. Onde κ esta diretamente relacionado com valência z_i e densidade p_i de todas as espécies carregadas i presente na amostra, ver equação 7.

$$(7) \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i \rho_i Z_i^2}$$

Neste caso “e” representa carga elementar, k_b a constante de Boltzmann e T a temperatura. Neste ponto é importante notar que o potencial efetivo resultante esta fortemente relacionada com a densidade de carga, consequentemente da concentração das espécies carregadas. O comportamento do potencial total está representado graficamente na figura 2.

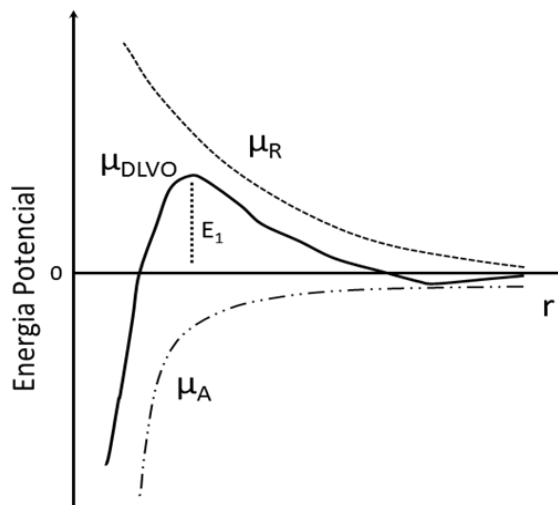


FIGURA 2. Mostra o comportamento típico de μ_R , μ_A , e μ_{DLVO} como uma função da distância entre as duas superfícies.

Em uma distância intermediária, μ_R pode ser maior que μ_A , neste caso existe uma barreira de energia E_1 . Se a partícula colide com outras partículas com energia cinética ou térmica suficiente para superar E_1 , resultará no processo de floculação ou agregação, neste caso forma uma partícula aglomerada maior. Mudando a força iônica da solução poderá obviamente alterar μ_R , que pode ser usada para controlar a estabilidade coloidal. Em diversos casos, esta energia E_1 possui valores grandes e quando o processo de floculação acontece, resulta na irreversibilidade da dispersão [21], isto geralmente acontece quando o colóide é seco.

Apesar da relevância, a teoria DLVO possui limitações para partículas que possuem caráter liofílico [22]. Churaev e Derjaguin modificaram a equação DLVO adicionando um termo chamado força estrutural μ_s [23]. Estas forças estruturais repulsivas contribuem para estabilidade coloidal e estão correlacionadas com a camada de solvatação. Com esta contribuição, a teoria de DLVO clássica passa a ser conhecida como teoria DLVO estendida [24]. Assim a energia total se estende a equação 8:

$$(8) \quad \mu_{DLVO}(r) = \mu_A(r) + \mu_R(r) + \mu_s(r)$$

Esta equação tem sido usada com sucesso para descrever interações entre duas interfaces simétricas. O fator predominante das forças estruturais é o raio da camada de solvente na superfície da partícula que age como uma barreira contra floculação [25].

A maioria dos colóides segue um comportamento típico da energia DLVO estendida. Entretanto, nanocristais coloidais magnéticos podem alterar drasticamente este comportamento na presença de campo magnético externo. Esta perturbação no potencial de estabilidade coloidal é a chave para manipular

os nanocristais. Para compreender melhor esta perturbação magnética é necessário introduzir os conceitos de magnetismo.

1.3 Fundamentos de Magnetismo

Forças atrativas e repulsivas entre materiais magnéticos podem ser descritas em termo de dipolo magnético, similar a uma barra de imã com dois polos magnéticos. Estes materiais podem ser classificados entre paramagnético, diamagnético, antiferromagnético, ferromagnético e ferrimagnético, de acordo com a organização dos dipolos magnéticos atômicos, isto ocorre na presença ou ausência de um campo magnético externo. Na ilustração 3 mostra um diagrama esquemático destas cinco diferentes situações. O material que não apresenta dipolo magnético na ausência de um campo magnético, mas possui dipolo induzido fraco na presença de um campo é classificado como diamagnético.

A magnetização de um diamagnético responde na direção oposta ao campo magnético aplicado. Por outro lado, se o material tem dipolo com orientação aleatória e pode ser alinhado com um campo magnético, denomina-se paramagnético. A magnetização de um paramagnético responde na mesma direção do campo magnético aplicado. As interações magnéticas derivadas das duas situações acima são consideradas muito fracas. Para um material ferromagnético, o dipolo magnético sempre existe na ausência ou na presença de um campo magnético externo e exhibe longo alcance de organização. Este tipo de material macroscopicamente se mostra com o momento magnético permanente. Os materiais ferrimagnéticos apresentam diferença nos dipolos magnéticos fracos alinhados antiparalelos aos dipolos fortes na ausência do campo magnético. Para um material antiferromagnético, os dipolos adjacentes são antiparalelos na ausência de um campo externo e se cancelam entre si [26-28].

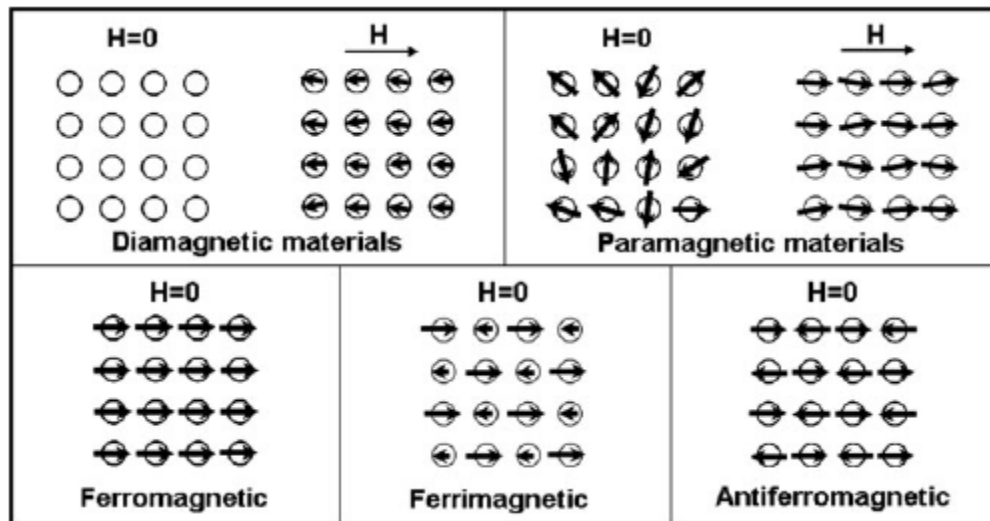


FIGURA 3. Representações das cinco ordens magnéticas. Adaptado da referência 28.

Uma forma interessante de medir as propriedades magnéticas é usar magnetização versus campo magnético aplicado [29]. Na figura 4a, a primeira consideração se refere aos materiais ferri ou ferromagnético, uma histerese típica possui duas variáveis, a abscissa H corresponde ao campo magnético aplicado, M corresponde a ordenada (eixo y) que revela o campo magnético do material. Sendo assim, pode-se imaginar uma barra de ferro que não possui nenhuma magnetização, entretanto aplicando um campo magnético observa-se que este material se magnetiza até atingir um máximo, conhecido como magnetização de saturação, esta magnetização depende somente da composição química do material e da estrutura cristalográfica. Aplicando um campo magnético no sentido contrário, de forma que H tende a zero, o material adquire uma magnetização residual, devido ao acoplamento dos dipolos magnéticos, nesta fase obtemos um ímã permanente e este ponto se chama magnetização residual ou remanente. Aumentando o campo magnético em sentido contrário, os dipolos magnéticos tende a gira e se alinhar em função deste campo aplicado, até se desmagnetizar totalmente, este campo externo aplicado para desorganizar os dipolos novamente é conhecido como campo magnético coercivo [30].

A diferença real de um material ferri ou ferro magnético esta no tempo de relaxação magnético, por exemplo, uma barra de ferro pode ser magnetizada.

Entretanto, depois de certo tempo esta barra de ferro perde esta magnetização, um material ferrimagnético o tempo de relaxação magnético é longo, tal como Fe_3O_4 ou Neodímio-Ferro-Boro (NdFeB).

O terceiro exemplo, figura 4c, é o mais interessante, este material tem comportamento paramagnético e ferrimagnético, aplicando um campo magnético muito baixo obtêm uma resposta alta de magnetização. Aumentando a intensidade do campo, essa magnetização se torna mais constante. Por outro lado, ao retirar o campo o material se desmagnetiza rapidamente. Esta curva de magnetização é atribuída a materiais superparamagnético [31].

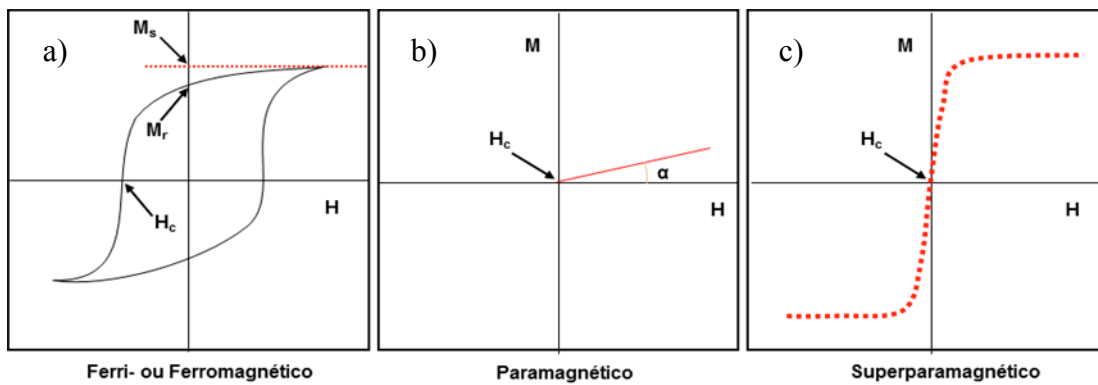


FIGURA 4. Representação de medidas magnéticas. (a) ferri ou ferro magnético (b) paramagnético (c) superparamagnético.

O magnetismo é dependente do volume e da temperatura, pois estas propriedades magnéticas surgem das interações coletivas dos dipolos magnéticos atômicos [32]. Observando a figura 5, nota-se claramente, quando a dimensão do magneto ferri ou ferromagnético diminui para um certo valor crítico r_c , as partículas mudam de estado de múltiplos domínios magnético para um estado de monodômio. Na figura 5a cada região é considerada um domínio magnético, pois os vetores de dipolo estão alinhados no mesmo sentido, no entanto esses domínios estão separados por uma parede, conhecido como domínio de parede (ver figura 5a).

A magnetização é o somatório de todos os vetores de dipolo, mas nem todas as regiões de domínios apontam nas mesmas direções, desta forma a magnetização não atinge um valor alto. Na figura 5b, observam-se partículas menores que a do “bulk”, com isto diminui as paredes de domínios, favorecendo uma resultante maior de magnetização.

Na figura 5c as paredes de domínio desaparecem totalmente, ou seja, a partícula possui um único vetor apontando na mesma direção, com isto cada partícula é considerada um monodomínio [33], onde a partícula é magnetizada uniformemente, nestas condições atinge o máximo de magnetização, pois as partículas podem se alinhar por rotação até atingir uma resultante vetorial máximo. Na figura 4d, o tamanho da partícula é tão pequeno que a oscilação térmica ambiente é suficiente para quebrar os alinhamentos dos monodomínios magnéticos. O gráfico 5 mostra o comportamento da magnetização versus o diâmetro da partícula, quando a partícula atinge o ponto máximo de magnetização, dizemos que ela atingiu o raio crítico monodomínio, R_{CMD} , [34]. Por outro lado, quando a magnetização da partícula é nula, dizemos que as partículas atingiram o raio crítico superparamagnético R_c .

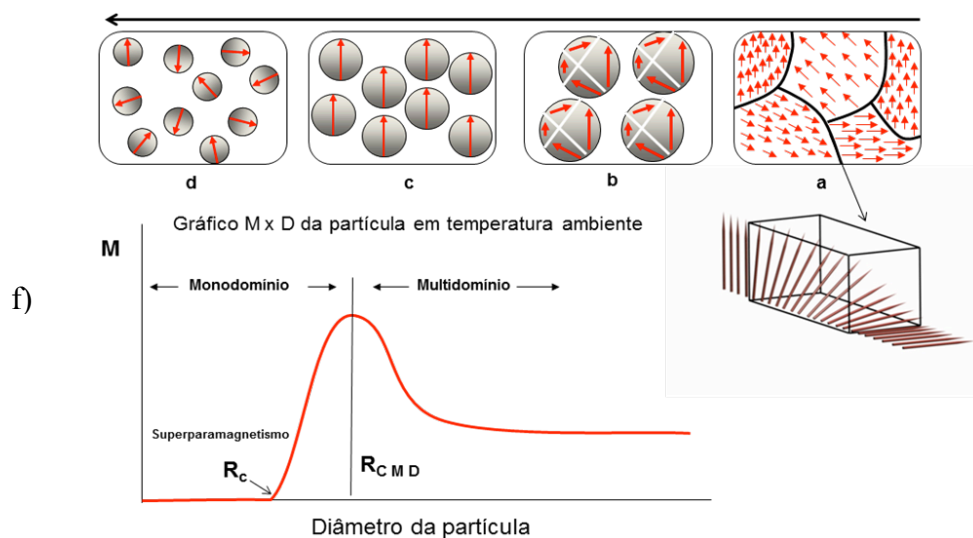


FIGURA 5. Ilustrações de materiais magnéticos com diferentes dimensões. (a) monocristal com multidomínio (b) policristalino com multidomínio (c) policristalino com monodomínio (d) policristalino superparamagnético com monodomínio (f) gráfico de magnetização versus diâmetro da partícula.

1.3.1 Superparamagnetismo

O fenômeno superparamagnético é observado em partículas que possuem monodômio e ocorre quando é composto por nanocristais magnético. A energia para mudar a direção de magnetização de um cristalito é conhecida como energia anisotrópica cristalina que depende da composição do material. Esta energia pode ser descrita pela equação 16 [35]:

$$(9) \quad E_a = \kappa_\mu V$$

Onde K_u é a densidade de energia anisotrópica e V é o volume do nanocristal. Quando a dimensão dos nanocristais alcança valores abaixo do limite crítico, a energia térmica torna-se suficiente para superar as interações de acoplamento que conduz mudanças na direção de magnetização em todos nanocristais. Esta flutuação na direção de magnetização resulta em magnetização nula [36].

Esta dimensão limite superparamagnético pode ser estimada pelo tempo de relaxação de Neel dado pela equação 10 abaixo [37].

$$(10) \quad \tau_{rel} = \tau_0 \exp\left(\frac{k_\mu V}{k_B T}\right)$$

Onde τ_0 é fator de relaxação temporal da ordem 10^{-9} segundos, τ_{rel} é o tempo aferido e $k_B T$ é a energia térmica com a constante de Boltzmann k_B . Onde t_{rel} , esta situado na ordem de 10^2 .

$$(11) \quad \frac{K_\mu V}{k_B T} \geq \ln\left(\frac{t_{rel}}{\tau_0}\right)$$

Para nanocristais superparamagnético, a relação entre a temperatura de bloqueio T_b e o volume da partícula pode ser expressa pela equação 12.

$$(12) \quad K_\mu V = 25 k_B T_b$$

Com esta equação estima-se o volume dos nanocristais ou quando o volume é estabelecido por outra técnica, calcula-se a temperatura de bloqueio, ou seja, a energia necessária para provocar movimentos aleatórios nos monodomínios.

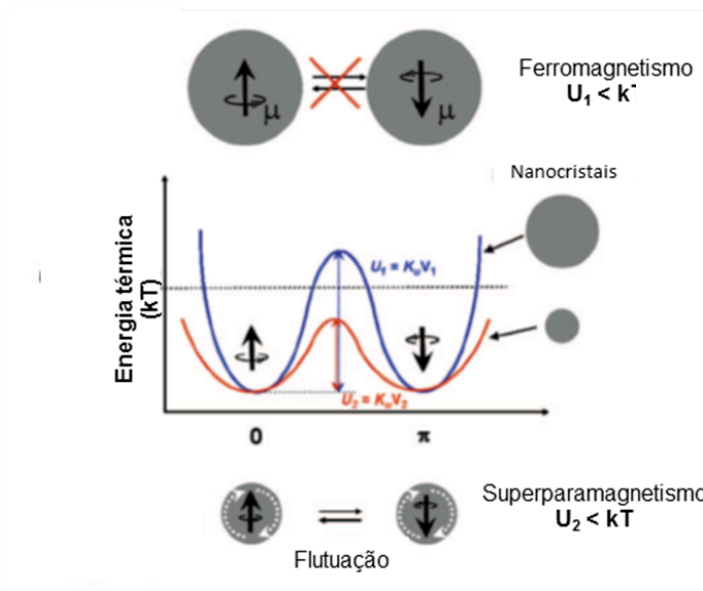


FIGURA 6. Diagrama esquemático da energia térmica das nanopartículas magnéticas em função da rotação dos domínios magnéticos. Adaptação da referência 37.

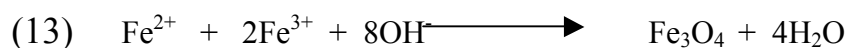
Na figura 6 observa-se o comportamento típico da energia térmica necessária para mudar a orientação de uma partícula monodomínio em função da rotação de uma partícula, percebe-se que partícula maior possui energia anisotrópica maior. Diminuindo o tamanho, esta energia anisotrópica diminui proporcionalmente, até alcançar uma temperatura menor que a temperatura ambiente. Desta forma, a partícula pode ter uma rotação livre. Se este volume tender ao tamanho de ordem atômica esta energia anisotrópica tende a zero, neste caso o material se comporta como paramagnético. Esta observação mostra que obter nanocristais com dimensões muito baixas conduz ao desaparecimento das propriedades superparamagnéticas, limitando os estudos fundamentais e possíveis aplicações.

1.4 Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas tem sido sintetizada em diferentes composições e fases, incluindo o óxido de ferro, tal como Fe_3O_4 e $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou metais como ferro e cobalto. Nos últimos anos muitos pesquisadores têm se dedicado a síntese de nanopartículas magnéticas, devido ao potencial de aplicação destes materiais. Muitas publicações descrevem rotas sintéticas eficiente para controlar a forma, o tamanho, estabilidade e a monodispersividade. Alguns métodos amplamente conhecido incluem co-precipitação, decomposição térmica e microemulsão.

1.4.1 Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação é um caminho versátil para sintetizar óxidos de ferro (Fe_3O_4 e $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) da solução aquosa de sais de ferro $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e por adição de uma base forte em condições de atmosfera inerte, a temperatura ambiente ou temperatura elevada [38,39]. O tamanho, a forma e a composição da nanopartículas magnéticas depende do tipo de sal usado (cloreto, sulfato e nitrato), da concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, da temperatura da reação, do valor do pH e da força iônica do meio. Com este método é possível obter nanopartículas abaixo de 20 nm diâmetro, contudo este método apresenta limitações no controle de tamanho e estabilidade coloidal [40].



Na síntese de magnetita descrita na equação 13, além dos parâmetros mencionados acima, deve-se evitar a presença de gás oxigênio na reação. Este gás provoca uma reação, transformando Fe_3O_4 em $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

1.4.2 Método de Termodecomposição

Inspirado na síntese de nanocristais semicondutores monodispersos em meio não aquoso por decomposição térmica [41], métodos similares para síntese de partículas magnéticas com controle de tamanho e forma estão sendo explorados. Os nanocristais magnéticos monodispersos podem ser sintetizados pela decomposição térmica de compostos organometálicos em solventes orgânicos e com alto ponto de ebulição, contendo surfactante como agente estabilizante. Ácido oléico e oleilamina são freqüentemente usados como surfactantes e ao mesmo tempo como agente complexante dos monômeros e da superfície dos nanocristais [42]. Em princípio, a taxa de reagentes inclui compostos organometálicos, do tipo $M(CO)_x$ e $M(acac)_x$, onde pode ser elementos como Fe, Co, Ni e entre outros elementos [43,44]. Com isto, estes precursores são injetados rapidamente em uma solução de surfactante em alta temperatura. A tática de injetar os precursores é usada para favorecer um processo de nucleação rápida e produzir partículas monodispersas.

Outra estratégia interessante para obter nanopartículas de óxidos magnéticos é sintetizar inicialmente um carboxilato de ferro (II) e dissolver em um solvente orgânico apolar. Aquecendo a temperatura de 300 °C o precursor se decompõe, neste caso o Fe^{2+} é oxidado termicamente a Fe^{3+} , isto resulta no óxido de interesse. Este processo difere do processo por injeção, pelo uso em excesso de surfactante. O excesso de ácido oléico favorece o processo de dissolução, com isto as partículas atingem dimensões maiores e monodispersas com alta estabilidade em hexano ou tolueno mas sofre rápida coagulação em outros solventes polares, pois o grupo funcional carboxilato forma um complexo com átomos de ferro da superfície e a parte apolar fica na direção do solvente [45].

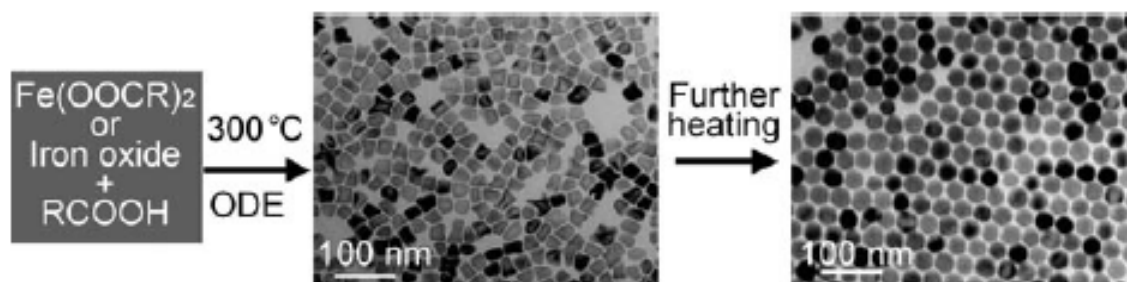


FIGURA 7. Formação de nanocristais de Fe_3O_4 . Quadro do centro e da direita são imagens de TEM dos nanocristais sintetizados em diferentes tempos de reação. Referência 45.

Uma das principais características deste método é a ausência de água e a alta temperatura, ou seja, acima do ponto de ebulição da água. Geralmente, em sistema aquoso ocorre coagulação das partículas durante o processo de crescimento, isto bloqueia alguns sítios da superfície e resulta no crescimento polidisperso. O aumento da temperatura é necessário para favorece um aumento na taxa de nucleação e crescimento, possibilitando a formação controlada de partícula.

O método de termodecomposição também é usado para preparar partículas metálicas [46]. Para processos catalíticos estas nanopartículas magnéticas metálicas apresentam excelente eficiência, mas são inviáveis para aplicações biológicas [47].

1.4.3 Microemulsão

Microemulsão é uma dispersão isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, onde o microdomínio de cada ou ambos líquidos está estabilizado por um filme interfacial de moléculas de surfactantes. Uma microemulsão comum é a mistura de água, óleo e surfactante, neste caso são formadas micelas com diâmetro de 50 nm , cada micela age como um

nanoreator. Os nanocristais magnéticos podem ser formados nestes nanoreatores moleculares e se estabilizar fortemente em solventes apolares [48].

1.4.4 Funcionalização

O desenvolvimento de métodos direcionados na modificação de superfície pós-sintética de nanopartícula de magnetita é importante para torná-la quimicamente funcional e controlar a solubilidade. Para aplicações biomédicas, a habilidade de solubilizar as nanopartículas em água e também para modificar a superfície com moléculas específicas, tal como proteínas, oligonuclédeos ou medicamentos específicos. Esta estratégia é um passo importante para favorecer o uso amplo destas nanopartículas [49].

A funcionalização é uma etapa independente do processo sintético, no entanto o grau de dificuldades ou etapas envolvidas na funcionalização depende drasticamente do processo sintético usado para produzir o óxido magnético. Sendo assim controlar o tamanho e composição química da superfície é essencial para funcionalização.

A incorporação de partículas de metais nobre ou organometálica na superfície do óxido magnético, também vem ganhando destaque [50]. O óxido magnético funcionalizado, desta forma melhora as condições de catálise semi-homogênea, facilitando o processo de separação do catalisador do meio reacional usando um campo magnético externo.

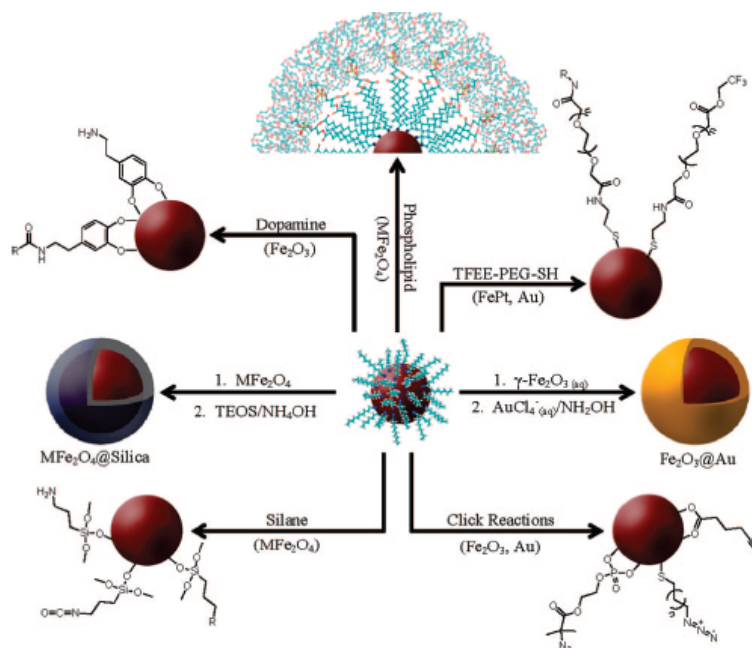


FIGURA 8. Ilustração esquemática das etapas e funcionalizações mais recente na literatura. Adaptado da referência 51.

Na figura 8 pode ser observada uma ilustração esquemática de alguns processos de funcionalização mais recentes, tal como usar dopamina, organossilanos com terminações amina ou colocar uma camada de óxido de silício na superfície de outro óxido cristalino, para agregar propriedades específicas.

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar os parâmetros fundamentais no controle de crescimento e homogeneidade da síntese coloidal de nanocristais magnéticos em solventes poliméricos. Entre os parâmetros críticos neste controle, encontra-se a concentração do precursor, massa molar e polaridade do solvente.

3. Procedimento Experimental

3.1 Materiais

A síntese dos nanocristais coloidais magnéticos foi realizada com os seguintes reagentes: Acetilacetato de Ferro (III), $(\text{Fe}(\text{acac})_3)$, Aldrich), Trietilenoglicol (TEG, Aldrich), Polietilenoglicol $M_w=1000$ e $M_w=8000$ (P1000 e P8000, Aldrich), Poli(oximetileno glicol) $M_w=1000$ (PMEG1000, Aldrich), (eter difenílico) Tetrahydrofurano (THF, Tedia), Dimetilformamida (DMF, Tedia), TDI (isocianato tolueno, Aldrich) Propanona e Álcool Etilico.

3.2 Síntese Coloidal de Nanocristais Magnéticos

A síntese de magnetita foi realizada em um sistema simples de balão de fundo redondo e coluna de refluxo acoplado a um purgador de gás nitrogênio.

Para sintetizar as partículas, 1 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ foi dissolvido em 10 g de PMEG $M_w=1000$ e aquecido a uma temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora sobre fluxo de nitrogênio. As mesmas condições experimentais foram realizadas, modificando apenas a concentração de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em PMEG, de 0,2 mmol/g, 0,4 mmol/g e 0,6 mmol/g. Para sintetizar a magnetita em TEG, P1000 e P8000 foi mantido a concentração de 1 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em 10 g do solvente, aquecido a $260\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em fluxo de nitrogênio.

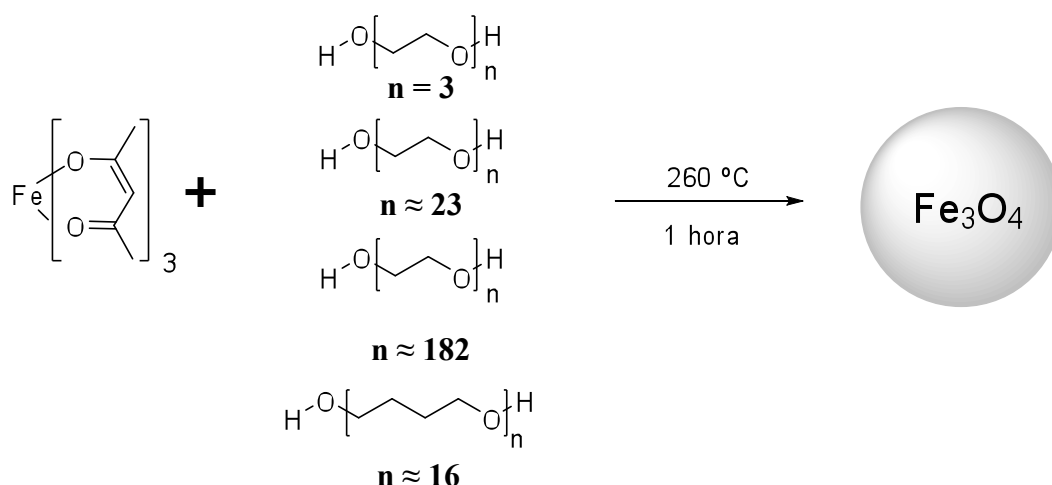


FIGURA 9. Diagrama esquemático do procedimento sintético em diferentes poliéteres.

Após completar o tempo de reação, o sistema foi resfriado até 50 °C e depois adicionado 50 ml de acetona, sonificado por 30 min. O óxido magnético foi lavado diversas vezes para remover todo excesso de solvente e seco em forno a vácuo, 60 ° C por 6 horas.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi essencial para caracterizar a fase cristalográfica das nanopartículas de magnetita. Os difratogramas das amostras foram obtidos com amostras na forma de pó. O difratômetro de raios X usado neste experimento foi um Rigakus com radiação K α do Cobre e intervalo de 5-90°. Para calcular o tamanho de cristalito com os difratogramas de raios X, foi usado a equação de Scherrer (equação 14).

$$(14) \quad L(hkl) = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{(hkl)}\cos(\theta_{(hkl)})}$$

Equação de Debye-Scherrer [52-53] foi usada para estimar o tamanho médio dos nanocristais. Onde L_{hkl} é a dimensão da partícula paralela ao plano hkl , κ é a constante geométrica com valor típico de 0,89 para partículas esféricas, λ é o comprimento de onda da radiação incidida, θ_{hkl} é o ângulo de difração e β é a largura meio altura do pico de DRX em radianos, neste caso foi usado o pico mais intenso que corresponde ao plano (311) para aferir a dimensão. Sendo assim, as dimensões dos nanocristais aferida por difração de raios X foram diretamente proporcional ao alargamento do pico.

3.3.2 Microscopia Eletrônica

A morfologia e o tamanho médio dos nanocristais foram determinados por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio Supra 35 Zeiss Field Emission. Na preparação da amostra, os nanocristais foram dispersos em etanol e depois gotejado sobre uma tela de carbono ultrafino. Os histogramas foram construídos por contagem direta dos nanocristais usando o software ImageJ. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi realizada em um TECNAI F20 FEI operando a 200 kV.

3.3.3 Espectroscopia Vibracional

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi coletada com um espectrômetro Bruker mod. Equinox 55. Todas as amostras foram secas a 70 °C por 12 horas em forno a vácuo. O pó foi misturado com brometo de potássio (KBr) e analisado por DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform) com resolução 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

3.3.4 Análise de Potencial Zeta

As análises de potencial zeta foram realizadas por meio de um equipamento Zetaplus (brookhaven Inst. Corp). As amostras de nanocristais magnéticos foram dispersas em uma solução de cloreto de potássio (KCl) de concentração de 1 mM e o pH das amostras foi ajustado com solução de ácido nítrico e hidróxido de sódio usando um pHmetro convencional.

3.3.5 Medidas Magnéticas

O SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) é o mais sofisticado instrumento para obter informações magnéticas. Dois tipos de análise foram realizados no SQUID, para obter estas informações, ZFC e FC. Para realizar a medida de ZFC, o procedimento foi seguido inicialmente pelo resfriamento da amostra a temperatura até 5 K na ausência de campo magnético externo, em seguida a amostra foi aquecida até a temperatura ambiente com um campo magnético fraco e durante o aquecimento foi medido a magnetização da amostra. Na medida de FC a amostra foi resfriada a temperatura de 5 K, nesta etapa a magnetização foi aferida.

A curva de histerese foi medida a temperatura ambiente sobre um campo magnético externo de 10 000 Oersted. Todas as amostras foram preparadas na forma de pó.

3.3.6 Análise Termogravimétrica

Para quantificar a matéria orgânica na superfície dos nanocristais foram realizadas as análises termogravimétricas. As amostras magnéticas na forma de pó e secas a vácuo foram analisadas em uma condição de 10 °C/min, em

atmosfera de oxigênio de 25°C a 800 °C. O acetilacetonato de ferro puro foi analisado em fluxo de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o Netzsch mod. STA 409.

4. Resultados e Discussão

O processo sintético usado nesta pesquisa foi baseado na decomposição térmica de organometálicos [54]. Por análise termogravimétrica do complexo de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em fluxo de nitrogênio, foram obtidas informações sobre o processo de decomposição e também fixado a temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$ para sintetizar o óxido de ferro. A escolha da temperatura foi fundamental na obtenção do controle de crescimento.

Com a temperatura fixada em $260\text{ }^\circ\text{C}$, a síntese foi realizada em éter difenílico. A solução vermelha do complexo de ferro em éter ficou rapidamente escura, indicando que o processo de termodecomposição ocorreu. O pó obtido, após uma hora de reação, foi caracterizado por difração de raios X. Os difratogramas destes óxidos, contido na figura 18b, não mostrou fase cristalográfica de magnetita e nenhum sinal de cristalinidade foi obtido.

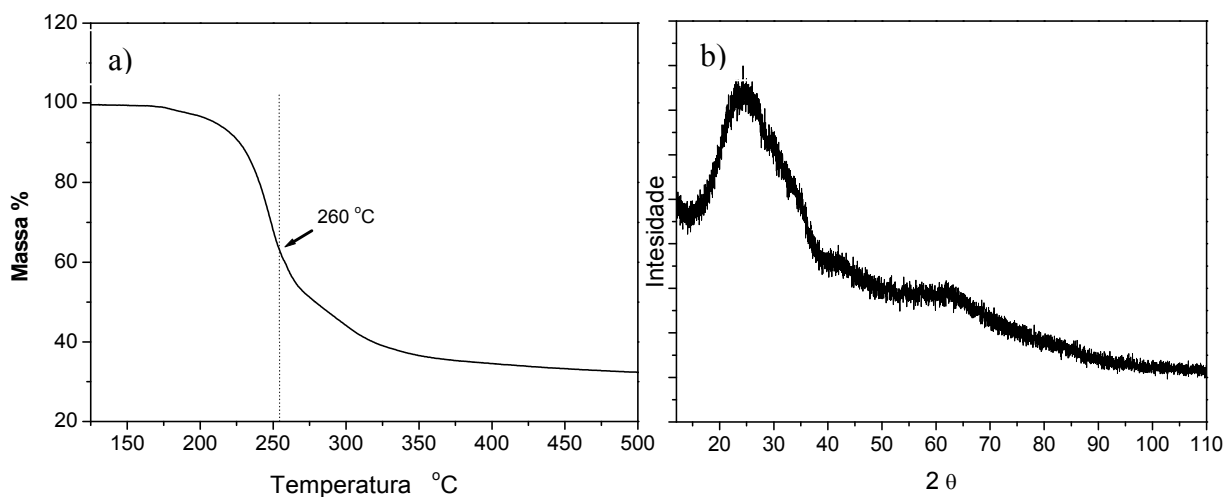


FIGURA 10. Caracterização do óxido sintetizado em difenil éter. a) Termogravimétrica do acetilacetonato de ferro (III), b) difratograma de raios x do pó.

Qualitativamente pode ser observado que este material possui fraca magnetização quando exposto ao campo magnético externo e não se estabiliza em nenhum solvente polar ou apolar. Contudo, esta reação foi de extrema

importância para evidenciar a impossibilidade de formar o óxido somente com acetilacetato de ferro (III) em éter difenílico. A magnetita é constituída de Fe^{3+} e Fe^{2+} , a síntese em éter difenílico foi realizada apenas com precursor de Fe^{3+} , isto mostra que é necessário usar um agente redutor. Existe a possibilidade de sintetizar o óxido magnético em éter difenílico usando acetilacetato de Fe^{2+} misturando estequiometricamente com Fe^{3+} ou adicionar um agente redutor ao sistema. Usar um agente redutor foi a opção que possibilitou ampliar os estudos deste material magnético. Existem diferentes agentes redutores inorgânicos e orgânicos, tal como NaBH_4 , H_2 , N_2H_2 ou fenil hidrazina. No entanto, estes compostos são fortemente redutores, existindo a possibilidade de reduzir o Fe^{3+} a Fe^0 [55]. Este ferro metálico, em dimensões nanométricas, seria extremamente reativo com o ar, limitando os estudos químicos e determinadas aplicações. Uma forma interessante de contornar esta situação seria usar compostos orgânicos menos reativos com o grupo funcional álcool. Este tipo de oxidação de alcoóis pode ocorrer por via branda, gerando aldeído ou por via energética, gerando carboxilato, mas para ser oxidado, este composto precisa reduzir outro elemento, neste caso Fe^{3+} para Fe^{2+} (figura 11). Outra característica é que alcoóis geralmente possui a capacidade de dissolver $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e poderia ser usado como solvente e agente redutor do complexo de Ferro (III). Sendo assim, optou-se em sintetizar o óxido de interesse em uma única etapa, gerando carboxilas ou aldeídos como subprodutos. Outro detalhe importante de usar álcool como solvente é a variedade de compostos químicos com funcionalidade álcool.

Utilizando este raciocínio foram selecionados alguns alcoóis como solventes, mas tais solventes não seriam tão convencionais. Usar polímero fundido com grupo funcional álcool como solvente, tal como polieters linear foi uma excelente opção. O poli(oximetileno glicol) (PMEG) de $M_w=1000$ possui ponto de fusão aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ e sua temperatura de degradação é maior que $300\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio e quando fundido solubiliza facilmente o $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

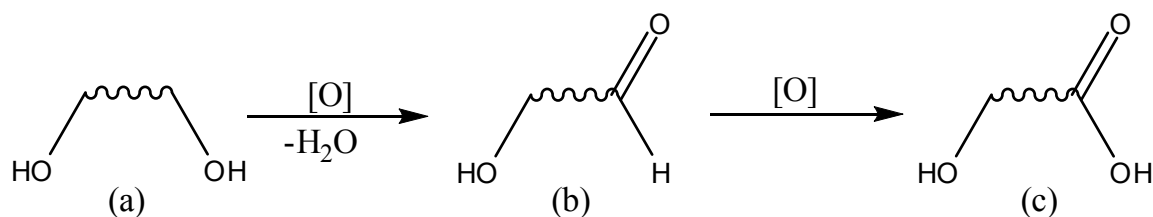


FIGURA 11. Etapas do processo de oxidação do álcool. a) macromolécula com hidroxilas terminais, b) hidroxila terminal oxidada a aldeído, c) hidroxila terminal oxidada a carboxilato.

O interessante nesta reação é que as partículas formadas não sofrem coagulação, nem durante a reação e nem a temperatura de 50 °C, onde é realizado o processo de separação. Isto mostra claramente a característica de uma síntese coloidal, onde as partículas se formam e mantêm estáveis. Outra característica importante neste método é o processo de separação, o polímero usado é praticamente solúvel em todos os solventes orgânicos polares, uma forma fácil de separá-lo é fazer uma mistura de hexano e acetona ou adicionar apenas uma quantidade de acetona e deixar centrifugando por duas horas a 14000 rpm. O processo de separação se torna mais complicado que o processo de síntese, mas isto demonstra de forma qualitativa o quanto este colóide está estável no solvente polimérico.

A síntese de magnetita de PMEG foi realizada em diferentes concentrações. O ajuste da concentração de Fe(acac)₃ foi extremamente importante, pois está diretamente relacionada com o processo de crescimento e controle da monodispersividade. A figura 12 mostra os difratogramas do óxido obtido com fase cristalográfica da magnetita de acordo com o JCPDS 9183, sem nenhuma fase adicional.

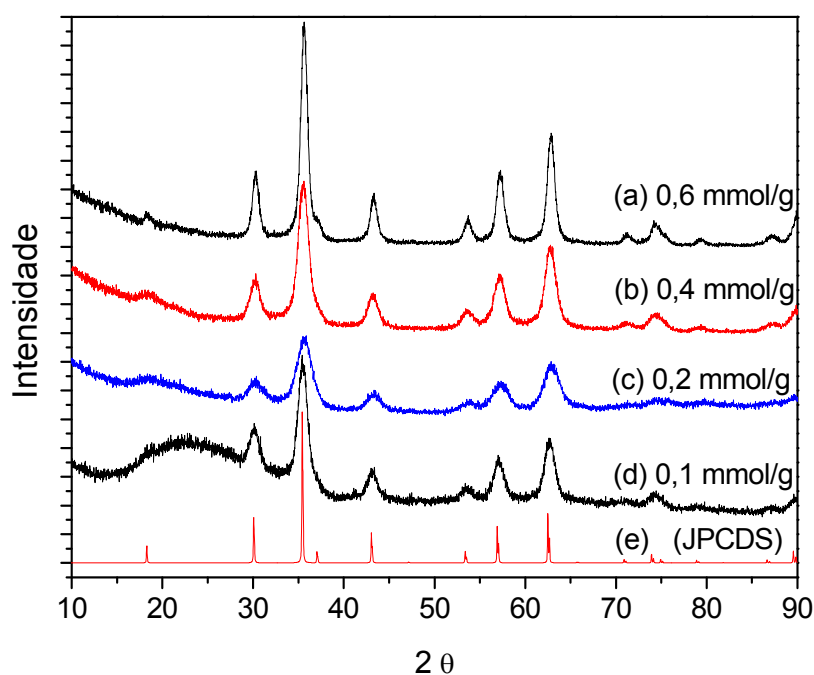


FIGURA 12. Difratoogramas de raios X dos nanocristais de Fe₃O₄ sintetizadas em diferentes concentrações.

O aumento da concentração influenciou significativamente na dimensão do cristalito. Os difratogramas de raios X apresentaram alargamento nos picos de difração, revelando a formação de nanopartículas, nesta situação podemos dizer que obtemos os nanocristais. A massa final do produto mostra que o rendimento da reação é aproximadamente 100%.

Pela equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio de cristalito para cada amostra.

TABELA 1. Relação das concentrações de Fe(acac)₃ e os respectivos diâmetro das nanopartículas.

Concentração (mmol/g)	Equação de Scherrer (nm)
0,6	9,4
0,4	7,8
0,2	5,9
0,1	6,6

Com a equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio de partícula (ver tabela 1). Entretanto, a reação não forneceu informação referente à distribuição de tamanho. Usando a concentração de $0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ foi obtido o tamanho de partícula de $5,9 \text{ nm}$ de diâmetro. A maioria dos processos sintéticos encontrado na literatura, usa a concentração de $0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ para sintetizar nanocristais magnéticos [56].

A obtenção de partículas maiores com o aumento elevado da concentração é explicada pela saturação de partículas, ou seja, existe um limite na quantidade de partículas por espaço ocupado, com concentrações altas este limite foi atingido rapidamente e os monômeros restantes depositam sobre as partículas já formadas. Na concentração mais baixa, o processo de dissolução é mais pronunciado e favorece a deposição sobre partículas maiores formada. Então, a concentração de precursor de ferro que mais aproxima do ideal em obter partículas pequenas é a de $0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$, nesta concentração é atingida a quantidade máxima de partículas por volume. No entanto, esta concentração é excelente para este solvente. Para realizar reações em outros solventes são necessários outros estudos, pois tem polaridade, condutividade térmica, e a viscosidade.

Estas partículas obtidas por este método pode ser mais exploradas por técnica de microscopia eletrônica que permiti extrair informações, tal como a morfologia e aferir o tamanho médio das nanopartículas por contagem direta.

Em todas as imagens de microscopia (ver figuras 13) foram observadas facilmente partículas escuras e outras partículas claras, isto é devido à orientação cristalográfica das partículas que difrata os feixes de elétrons e forma a imagem da partícula escura e as claras são formadas pelos feixes transmitidos. As partículas claras não são amorfas, neste caso as partículas são muito pequenas e estão orientadas em uma posição favorável ao feixe transmitido.

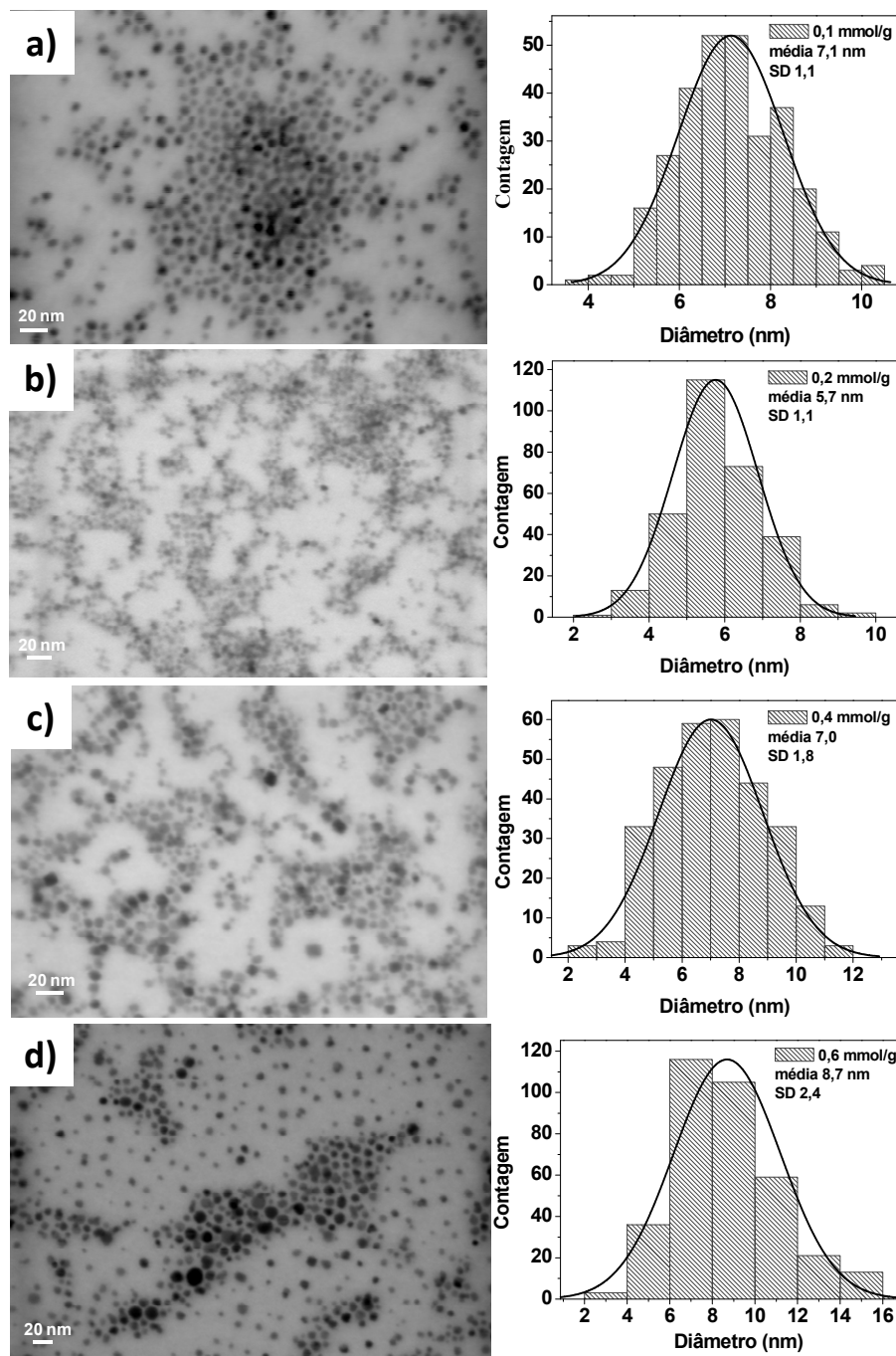


FIGURA 13. Imagens de STEM e os histogramas de diferentes amostras de nanocristais magnéticos. a) 0,1 mmol/g, b) 0,2 mmol/g, c) 0,4 mmol/g e d) 0,6 mmol/g. Escala de 20 nm para todas as imagens.

As imagens de STEM mostraram informações importantes. Em todas as imagens foram observadas que as partículas são esféricas. O histograma 13b corroborou com a análise de difração de raios X, onde as partículas sintetizadas na concentração de 0,2 mmol/g são levemente menores que as sintetizadas em 0,1 mmol/g. Por outro lado, no histograma 13c aponta que na concentração de 0,4 mmol/g possuem diâmetro médio muito próximo da primeira amostra, mas o desvio padrão de 1,8 mostra um pequeno comportamento polidispersivo em relação ao tamanho de partícula. Na Figura 13d é possível notar na imagem que as partículas possuem dimensões maiores e no histograma 13d a média fica em 8,7 nm e com um amplo desvio padrão, revelando um comportamento mais polidisperso, com as partículas de morfologia esférica. A variação da concentração não influenciou na formação de nanocristais com morfologia anisotrópica.

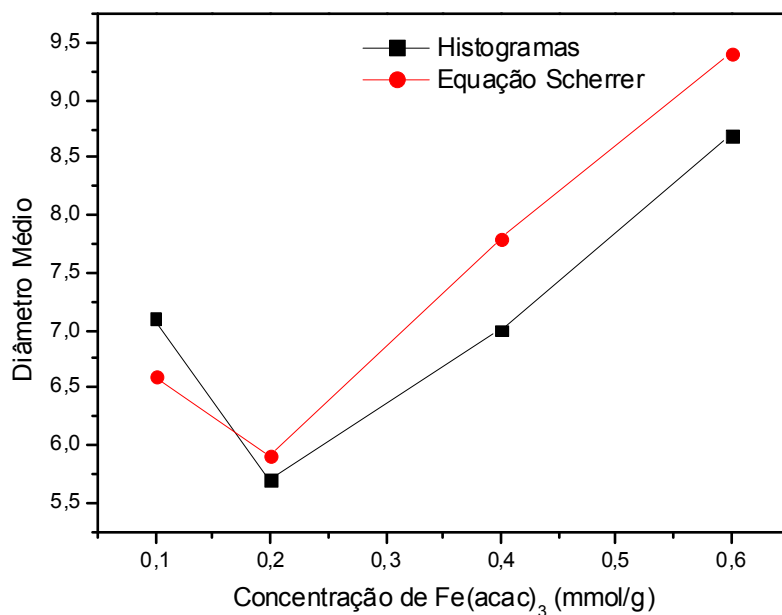


FIGURA 14. Tamanho de cristalito vs. concentração do precursor na síntese.

Na figura 14 pode ser observado a evolução do tamanho médio em função da concentração de Fe(acac)₃, calculado pela equação de Scherrer e pela contagem nos histogramas.

Os resultados obtidos pela equação de Scherrer e pela contagem de partículas apontam muita semelhança, esta análise confirma a formação de domínio nanocristalino, ou seja, cada nanopartícula é considerada um cristal, assim a melhor denominação para estas nanopartículas é chamá-las de nanocristais.

Com o objetivo de analisar com mais detalhe estes nanocristais foi selecionado a amostra sintetizada na concentração de 0,1 mmol/g para realizar microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

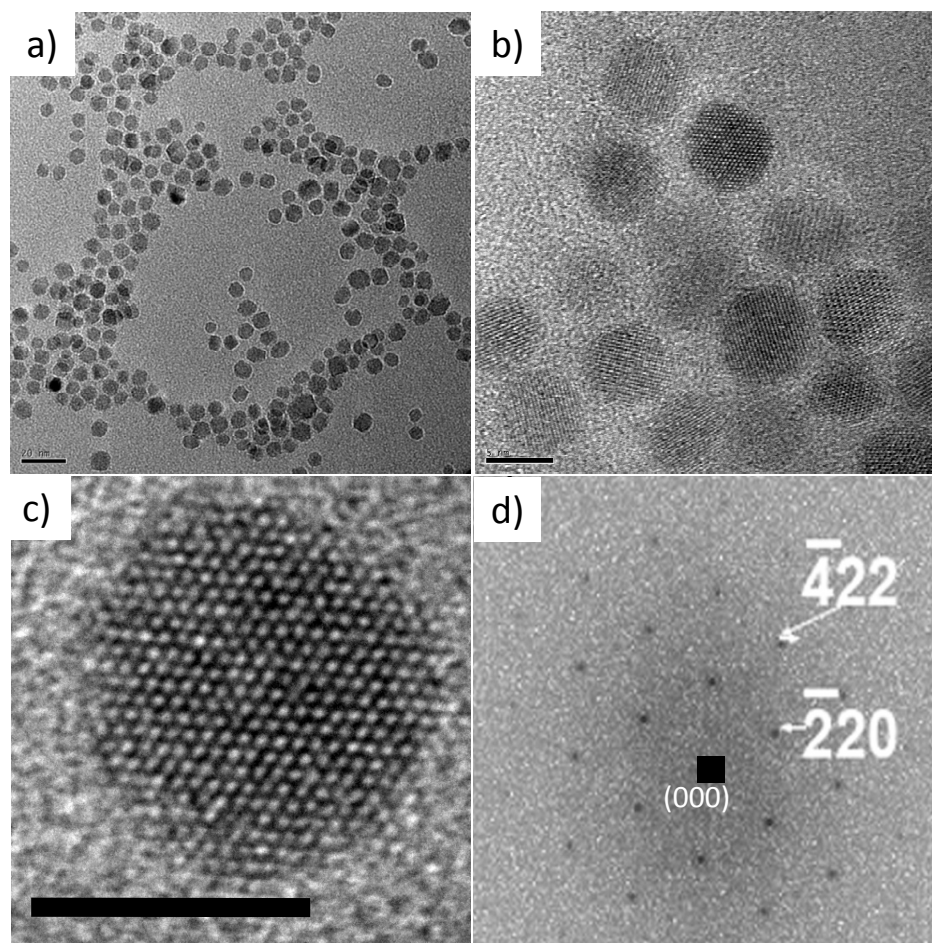


FIGURA 15. Imagens de TEM. a) Imagem de HRTEM de baixa magnificação dos nanocristais magnéticos, escala de 20 nm, b) Imagem de HRTEM de alta magnificação, escala de 5 nm, c) HRTEM de uma partícula, escala de 5 nm, d) Transformada de Fourier da imagem c.

Neste trabalho foi também estudado a natureza cristalográfica de um único nanocristal de Fe_3O_4 , usando microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) (ver figura 15). Por análise de FFT mostra que este nanocristal está orientado no eixo de zona [111], este eixo foi calculado pelos planos (422) e (220). A imagem de HRTEM mostra com perfeição a projeção dos planos atômicos e a transformada de Fourier seria o equivalente ao padrão de difração de elétrons de um único nanocristal.

Outras características destes nanocristais sintetizado em PMEG é a estabilidade coloidal em solventes orgânicos. A resposta para alta estabilidade nestes solventes está na superfície macromolecular de PMEG resultante do processo sintético. Estudos realizados por espectroscopia na região do infravermelho confirmou a existência de compostos orgânicos na superfície dos nanocristais.

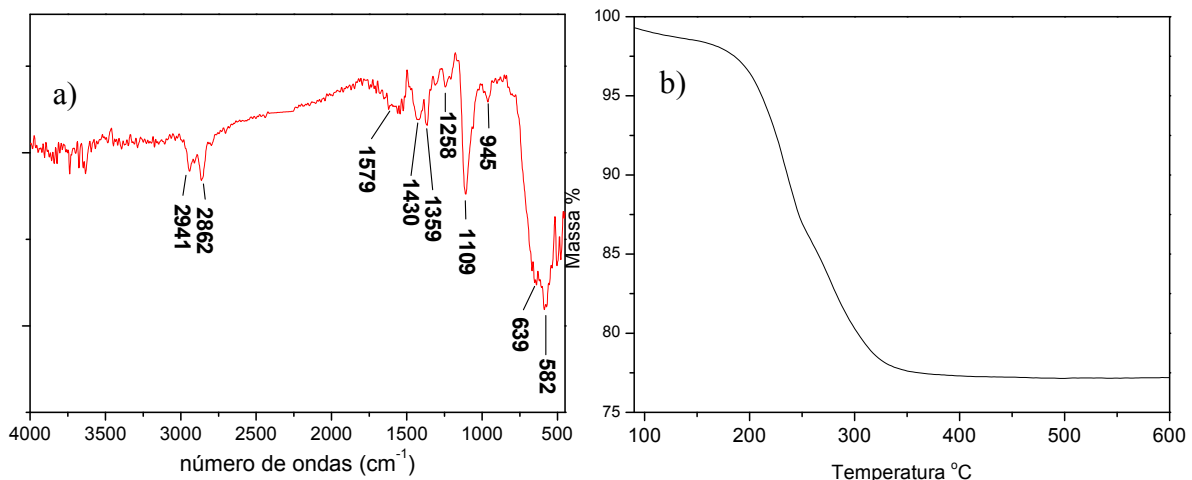


FIGURA 16. Caracterização da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@PMEG$. a) Espectro na região do infravermelho para $\text{Fe}_3\text{O}_4@PMEG$, b) termograma de perda de massa.

A Figura 16 apresenta o espectro de infravermelho que identifica o composto orgânico na superfície da magnetita. Em 2941 cm^{-1} e 2862 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico e simétrico de $\nu(\text{CH}_2)$, respectivamente. Outra informação importante é revelada pela presença do estiramento assimétrico de carboxilato em 1579 cm^{-1} e o estiramento simétrico em 1430 cm^{-1} .

¹, respectivamente [57]. Isto indica que o álcool reduziu para carboxilato e que este grupo funcional está coordenando fortemente com íons ferro na superfície da magnetita. Em 1109 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligação $\nu(\text{C-O})$ e em 582 cm^{-1} pode ser atribuído à ligação Fe-O dos nanocristais magnéticos.

Por análise termogravimétrica, na figura 16b, foi encontrada uma perda de massa de 20% para amostra sintetizada na concentração de 0,1 mmol/g. Com a densidade do óxido estabelecida na literatura e com diâmetro médio obtido no histograma 13a foi possível calcular a quantidade média de macromoléculas por partícula de aproximadamente 147 moléculas por nanocristal.

As dimensões deste nanocristais apontam que estão abaixo da dimensão crítica monodomínio e possui comportamento superparamagnético, para confirmar isto e medir a magnetização de saturação foram realizadas as medidas de magnetização H-M, ZFC e FC.

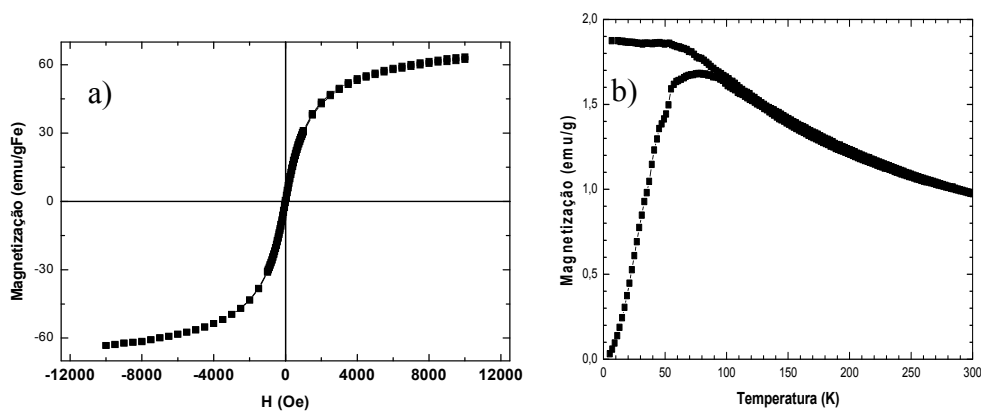


FIGURA 17. Medidas magnéticas. a) curva de H-M e b) ZFC-FC para amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PMEG}$.

Na figure 17a a magnetização de saturação de 63 emu/gFe indica a formação de magnetita e o campo coercivo zero mostra característica de um material superparamagnético. Na medida de ZFC-FC, figure 17b, foi determinado à temperatura de bloqueio próximo de 74 K, mostrando o ponto máximo de magnetização. Entretanto, em temperatura superior propiciou a

quebra dos acoplamentos dos monodomínios, ou seja, amostra de magnetita não apresenta magnetização permanente em temperatura ambiente.

Este processo sintético permitiu a elaboração de uma estrutura complexa onde uma extremidade da cadeia macromolecular se oxida a carboxilato, coordenando fortemente na superfície do óxido e a outra extremidade conserva o grupo hidroxila terminal. A formação de apenas um carboxilato por molécula é justificado pelo excesso de PMEG adicionado.

O PMEG puro é solúvel em DMF, THF, clorofórmio, acetona e álcool, da mesma forma que esta macromolécula quimicamente adsorvida na superfície da magnetita transfere a solubilidade para os nanocristais nesses solventes, formando um colóide altamente estável. Por outro lado, analisando isto em termos da teoria DLVO estendida, percebe-se que o potencial das forças estruturais é maior que o potencial de atração de Van der Waals, já as forças eletrostáticas neste sistema seria zero, pois esta em solvente orgânico e sem presença de íons. Sendo assim, a equação 15 é reduzida em função destes dois potenciais.

$$(15) \quad \mu_{dlvo} = \mu_a + \mu_e$$

Calcular diretamente estes potenciais para este sistema não é uma tarefa trivial, mas pela teoria DLVO estendida se torna mais fácil entender este comportamento de estabilidade em função das forças estruturais.

Estes resultados são importantes, pois pelos relatos encontrados na literatura a forma mais convencional de manter uma nanopartícula magnética em solventes orgânicos apolar é usar os surfactantes aniônicos [58]. Niederberger e coautores sintetizaram nanopartículas magnéticas usando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em benzil álcool, usando uma concentração semelhante, entretanto, o óxido obtido não mostrou um comportamento monodisperso e não apresentou solubilidade direta,

ou seja, existe a necessidade de adicionar outros reagentes pós-síntese para estabilizar no solvente de interesse [59].

Neste ponto, pode-se dizer que a reação elaborada neste projeto de mestrado, além de transferir a solubilidade destes nanocristais para solventes orgânicos, estes nanocristais têm uma característica quimicamente importante para funcionalização, ou seja, com hidroxila terminal pode ser ancorados moléculas específicas, tal como organometálicos de paládio, platina ou irídio. A incorporação destes metais nobres seria estrategicamente direcionado a catálise em reação orgânico, devido a capacidade de remover o suporte catalítico por campo magnético externo.

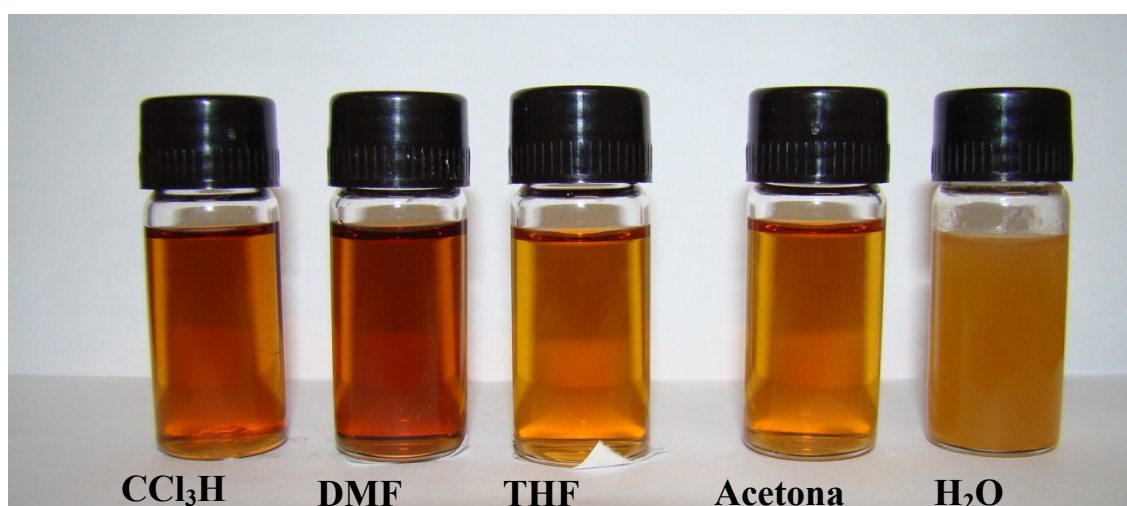


FIGURA 18. Fotografia dos nanocristais coloidais magnéticos em diferentes solventes orgânicos.

A Figura 18 enfatiza a diferença entre dispersar e solubilizar os nanocristais. A propriedade óptica destes nanocristais coloidais mostra que estão solúveis. Adicionando água neste sistema, conduz a turbidez que caracteriza a formação de uma dispersão coloidal. A turbidez está relacionada com o processo de espalhamento de luz, limitando a transmitância, já a solução coloidal é caracterizada pela absorção de luz. Neste caso específico as soluções coloidais

dos nanocristais magnéticos são consideradas termodinamicamente estáveis em solventes orgânicos e cineticamente estáveis quando disperso em água.

A espectroscopia na região do infravermelho não revelou nenhum sinal significativo que indicasse hidroxilas terminais da macromolécula, usando um recurso analítico simples obteve-se um espectro com evidências deste grupo funcional. Para tal análise, os nanocristais foram funcionalizados com TDI (diisocianato tolueno). Os grupos funcionais uretana são reativos na presença de hidroxilas e após a adição de TDI na solução coloidal magnética foi possível verificar se tais grupos estavam presentes.

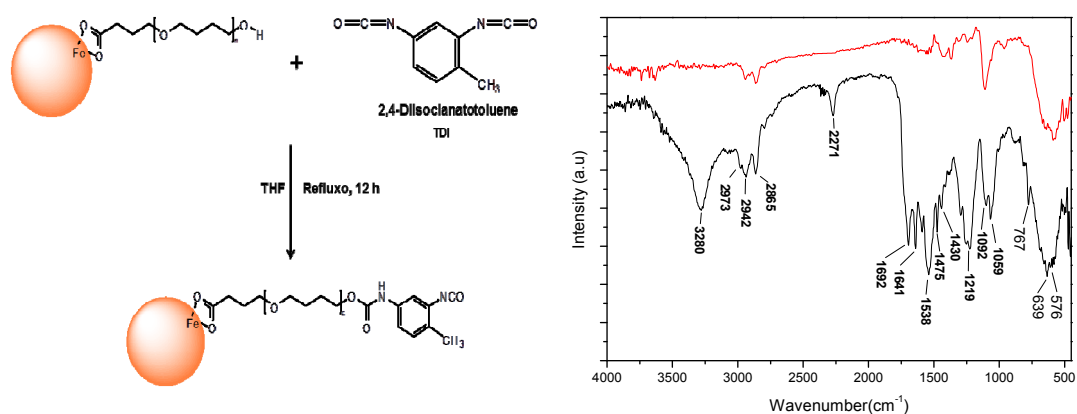


FIGURA 19. Diagrama esquemático da reação de nanocristais com TDI. a) Espectro na região do infravermelho dos nanocristais com macromolécula, b) espectro de nanocristais com TDI na superfície.

O TDI reagido com as macromoléculas ancoradas na superfície dos nanocristais foi identificado pelo espectro de infravermelho (figura 19b). O espectro apontou modificações importantes, em 3280 cm⁻¹ foi atribuído à ligação ν (N-H), indicando que o TDI reagiu com a hidroxila orgânica terminal da macromolécula, outro sinal importante foi observado em 2226 cm⁻¹ referente ao grupo ν (N=C=O), mostrando que o TDI ligado tem ainda disponível o outro grupo ν (N=C=O), isto é justificado pelo excesso de TDI adicionado na reação.

O PMEG não apresenta solubilidade em água, por isto os nanocristais magnéticos não formam uma solução coloidal neste solvente. Obter nanocristais magnéticos com estas dimensões e estabilidade é uma tarefa difícil, entretanto, as aplicações para estes materiais com estas características podia ser bastante limitada em aplicações biológicas. O fato das partículas serem extremamente pequenas e com movimento browniano não resulta estabilidade em água, como citado na introdução desta dissertação, as força de atração de Van der Waals para este sistema aqui é maior que a força de repulsão estrutural e eletrostática, resultando em floculação, quando colocado em água.

A compreensão do processo de estabilidade permitiu facilmente a elaboração de outras reações químicas que produzam os nanocristais solúveis em água. Para controlar a estabilidade em água foi selecionado outros solventes orgânicos que solubiliza o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e também seja solúvel em água. Os poli(etileno glicol)s são poliésteres, assim como PMEG, com a diferença na quantidade de carbono da unidade monomérica, altamente polar, não apresenta toxicidade e pode ser encontrado com diferentes massa molar média. Com isto, os resultados apontam os efeitos da massa molar média do solvente na síntese de magnetita. Nesta etapa a concentração foi fixada em 0,1 mmol/g, pois a solubilidade deste organometálico nestes poli(etileno glicol)s é mais baixa que no PMEG.

A síntese de magnetita em poli(etileno glicol) foi realizada em trietileno glicol, poli(etileno glicol) $M_w=1000$ e poli(etileno glicol) $M_w= 8000$. As três amostras obtidas foram caracterizadas por DRX e mostrou que a fase cristalográfica da magnetita foi obtida. Com a equação de Scherrer foi aferido o tamanho médio do cristalito de 6,4 nm, 7,3 nm e 11 nm para $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TEG, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ P1000 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ P8000, respectivamente. Na figura 20 mostra os difratogramas com picos alargados que caracteriza a formação de nanopartículas.

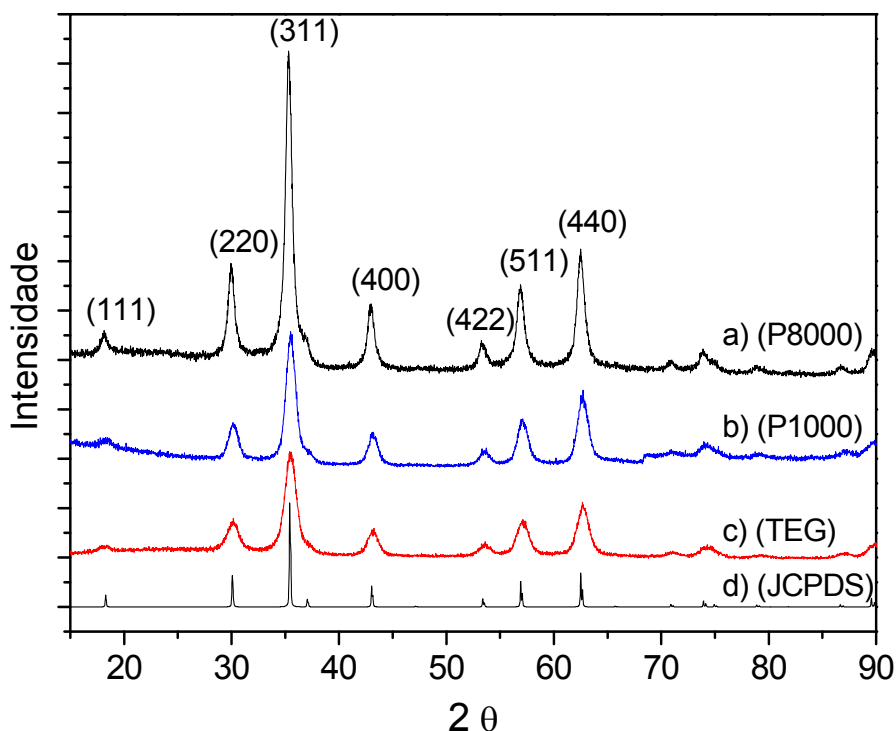


FIGURA 20. Análise de difração de raios X dos nanocristais sintetizados em diferentes solventes. a) P8000, b) P1000, c) TEG e d) JCPDS.

A microscopia eletrônica de transmissão (STEM) revelou que os nanocristais magnéticos sintetizados em poli(etileno glicol) têm morfologia esféricas. Os nanocristais coloidais sintetizado em TEG sofrem forte aglomeração quando seco. Por outro lado, os nanocristais sintetizados em solventes de cadeia molecular longa resultaram na deposição não aglomerada, condição ideal para construções alta organizadas.

O histograma da figura 21 mostrou o tamanho médio dos nanocristais com valores próximos ao diâmetro calculado pela equação de Scherrer. Entretanto, o desvio padrão do tamanho médio se torna maior com o aumento da massa molar do solvente, isto pode estar relacionado com a viscosidade dos polímeros que

influencia na difusão das partículas primárias. O tamanho médio para amostra sintetizada em P1000 se mostrou muito próximo da amostra sintetizada em PMEG na mesma concentração.

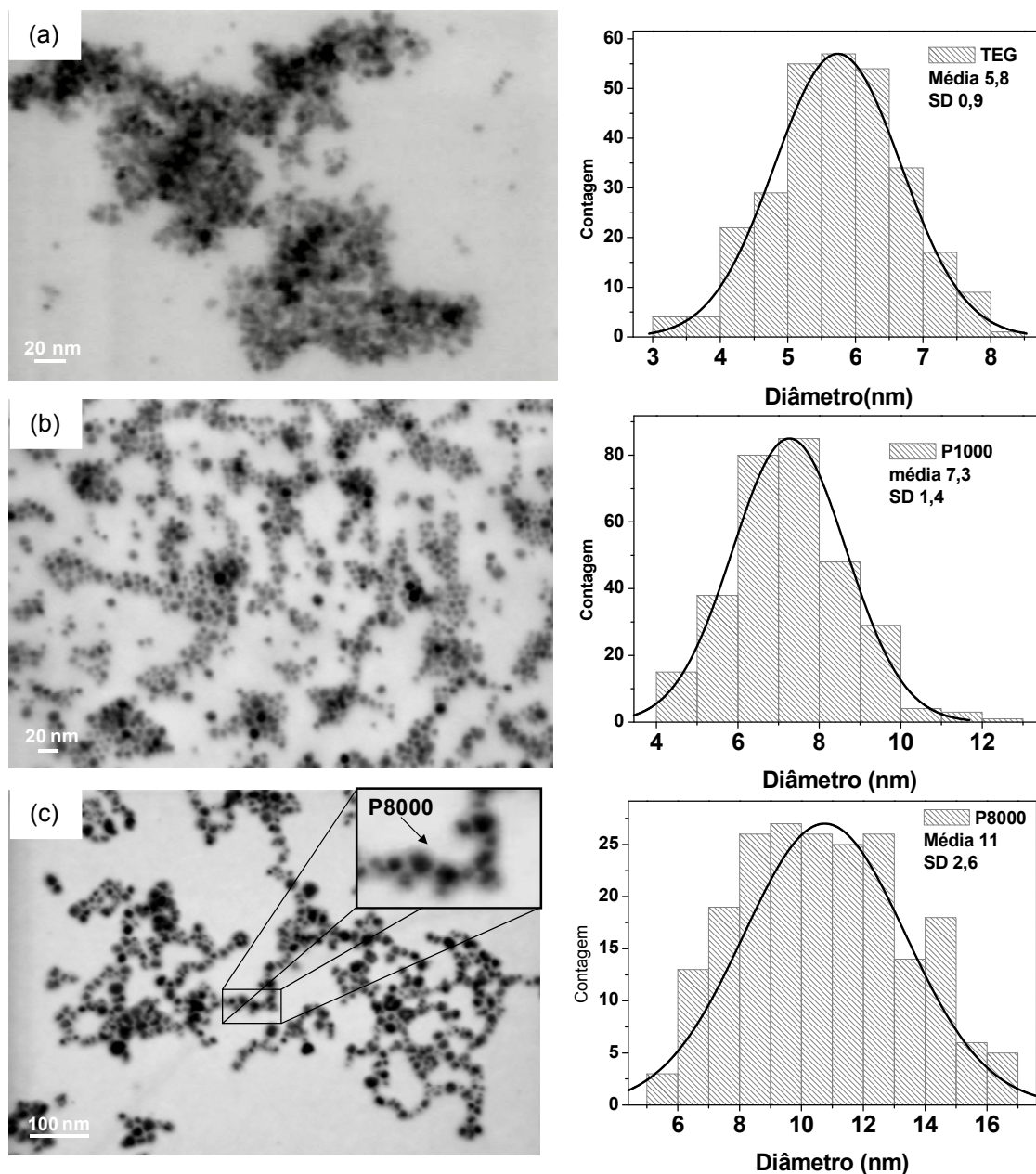


FIGURA 21. STEM imagens e os respectivos histogramas. a) Fe₃O₄@TEG, b) Fe₃O₄@P1000 e c) Fe₃O₄@P8000.

Na figura 21c pode ser observado também o efeito do aumento da massa molar, nesta amostra a camada é bem espessa e forma um contraste

característico na imagem obtida, esta camada polimérica matem unidas as partículas.

Para obter mais informações foram realizadas imagens HRTEM para amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$. A imagem de alta magnificação mostrou que o óxido obtido apresenta alta cristalinidade e na Figura 22d também foi observado facilmente os planos cristalográficos (220) e (311) que confere aos obtidos no difratogramas de raios x.

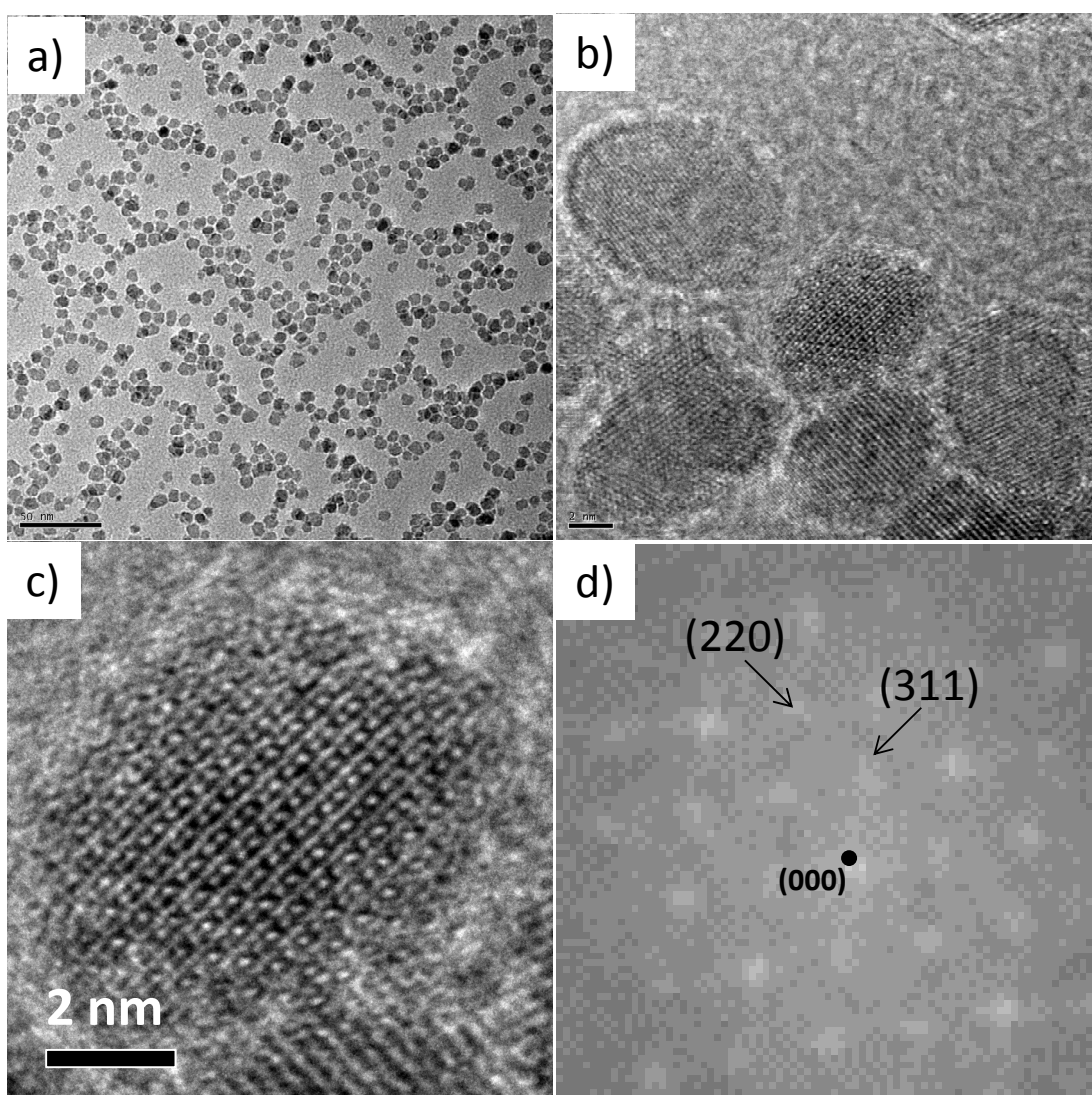


FIGURA 22. Imagens de TEM para amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$. a) baixa ampliação de nanocristais magnético sintetizado em P1000, b) HRTEM da mesma amostra, barra de 5 nm, c) HRTEM de um nanocristal, barra de 2 nm e d) FT da imagem de HRTEM.

A imagem de HRTEM na figura 21c revela o nanocristal magnético orientado no eixo de zona (112), calculado pelos planos cristalográficos obtidos da transformada de Fourier aplicada na figura 21c.

TABELA 2. Valores dos diâmetros dos nanocristais obtidos por DRX e TEM.

Solvente (poliol)	Dimensão do cristalito DRX (nm)	Tamanho médio TEM(nm)
TEG	6.4	5.8
PEG 1000	7.3	7.3
PEG 8000	11	11

Na Tabela 2 mostra uma comparação entre os diâmetros calculados pela equação de Scherrer e obtidos por contagem de partículas.

Os nanocristais magnéticos obtidos no solvente P8000 apresentaram uma ampla faixa de distribuição. Tal comportamento é explicado pela alta viscosidade do polímero. Viscosidade elevada diminui a difusão de partículas e monômeros, favorecendo crescimento não-homogêneo. Este coeficiente de difusão é inversamente proporcional à viscosidade do sistema, de acordo com a equação de Stoke-Einstein. Os conceitos de nucleação e crescimento apontam que o baixo coeficiente de difusão diminui a taxa de nucleação, tornando-a lenta. Desta forma, o processo de crescimento acontece simultaneamente ao de nucleação, levando a um sistema polidisperso.

Estes óxidos também foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. Os dados espectroscópicos de FTIR mostraram bandas características de compostos orgânicos semelhantes aos sintetizados em PMEG. Com isto, estes óxidos também possuem um grupo funcional carboxilato que este coordenado fortemente na superfície do óxido, seguindo por uma cadeia polimérica de poliéter e a hidroxila terminal que não foi oxidada.

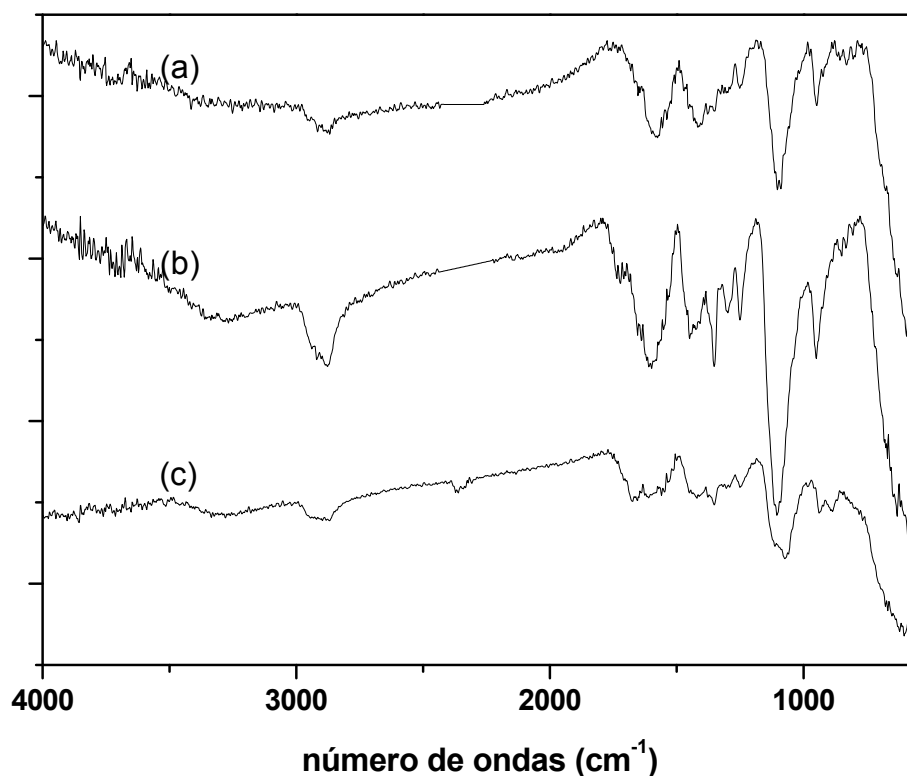


FIGURA 23. Espectros de FT-IR para nanocristais sintetizados em (a) P8000, (b) P1000 e (c) TEG.

A macromolécula na superfície dos nanocristais é responsável pela característica hidrofílica a este óxido. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ TEG e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ P1000 se estabilizam facilmente em água, mas não se solubiliza em outros solventes orgânicos. Além de serem extremamente solúvel em água, TEG e P1000 são solúveis em solvente orgânico polar, mas não consegue transferir a solubilidade para o coloide. Isto está fortemente relacionada com as forças estruturais geradas em solventes orgânicos que são menores que as forças de atração de Van der Waals para estes nanocristais, conseqüentemente ocorre a floculação coloidal.

Por outro lado, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ P8000 se estabiliza facilmente em água, etanol, acetona, THF e clorofórmio. Utilizando poliol de cadeia longa amplia-se o caráter anfífilico. Estes poliois possuem características de solubilizar em

diferentes solventes, com diferentes polaridades. Tal efeito é compreendido em termos de estrutura conformacional das macromoléculas na superfície do óxido. Sendo assim, aumentando a quantidade de monômero na cadeia do polímero tem como resultado o caráter anfifílico dos nanocristais magnéticos, devido à flexibilidade macromolecular em buscar uma posição para hidroxila terminal mais distante da interface do solvente apolar, deixando a cadeia interna mais exposta ao solvente, por outro lado quando os nanocristais estão solúveis em água as hidroxilas terminal, apresentar um papel importante na solubilidade, pois contribuem com interações de hidrogênios que resultam em um raio de solvatação maior.

Recentemente, pesquisas realizadas paralelas à apresentada nesta dissertação, foram publicadas e mostraram uma estratégia de obter nanocristais anfifílicos, combinando surfactantes aniônicos com polímeros [60-61]. A estratégia apresentada aqui mostrou vantagens, pois permite controlar o caráter anfifílico aumentando a massa molar do solvente. Além disto, os nanocristais anfifílicos são obtidos em uma única etapa sintética e com tempo reacional curto. Esta característica é importante para funcionalização, por exemplo, algumas proteínas lipossolúveis, não apresentam solubilidade em água e podem ser usadas em tratamentos medicinais [62], sendo assim, tais proteínas podem ser ancoradas na superfície de $\text{Fe}_3\text{O}_4@P8000$ e ser transportada para um sistema aquoso.

Outro trabalho recentemente publicado por Michael J. Sailor et al, relatou uma estrutura magnética nomeada como “nanoworms”, esta estrutura apresentou propriedades interessante para aplicações em organismo vivos [63]. Devido ao fato desta estrutura apresentar morfologia alongada, resultou o tempo maior de retenção no sistema circulatório humano. Esta geometria também aumentou o tempo de exposição sobre um tumor cancerígeno, melhorando a eficiência do tratamento. Os resultados da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@P8000$ mostraram-se interessante, pois apresentou morfologia semelhante. Entretanto, a síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@P8000$

mostrou algumas vantagens, pois foi possível obter a morfologia de “nanoworm” em um único passo sintético, usando um solvente biocompatível [64].

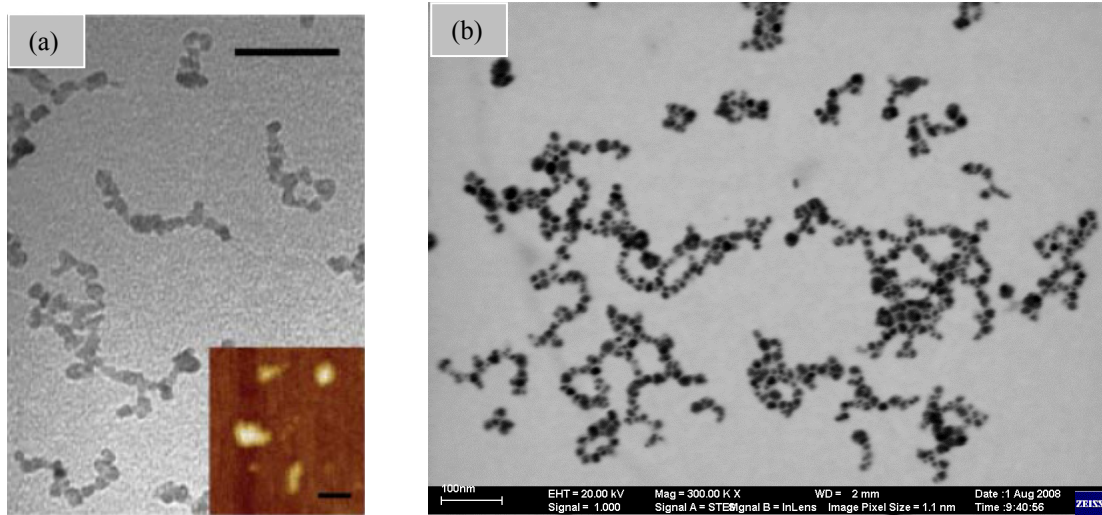


FIGURA 24. Imagem de STEM comparando as estruturas magnéticas. (a) nanoworm ref. 63 (b) nanoworm obtidos em P8000.

Outra aplicação importante deste material é o aumento do contraste de imagens de ressonância magnética. Magnetita é um excelente material para esta aplicação, devido à alta magnetização de saturação que melhora o contraste desta técnica, mas para esta aplicação é preciso algumas características, tal como ter elevada estabilidade em água e possuir tamanho elevado, sem ocorrer o processo de floculação coloidal. Estas características podem ser observadas em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P8000}$.

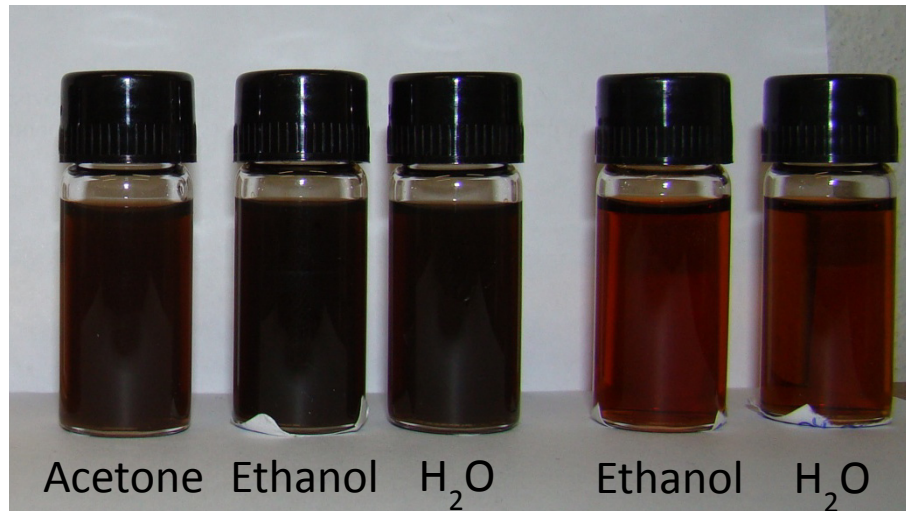


FIGURA 25. Fotografia dos nanocristais solubilizados em diferentes solventes.

As curvas de potencial zeta (ζ) quantificaram a estabilidade das três amostras citadas acima em água. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEG}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$ revelou pontos isoelétricos semelhantes e potencial zeta extremamente alto em valores baixos e altos de pH. A amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$ apresentou o ponto isoelétrico levemente deslocado para pH ácidos, comparado com a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEG}$. As análises de potencial zeta não foram realizadas para pHs muito baixos e nem muito alto, acreditando que nestes extremos podem ocorrer modificações químicas nos nanocristais e na superfície orgânica.

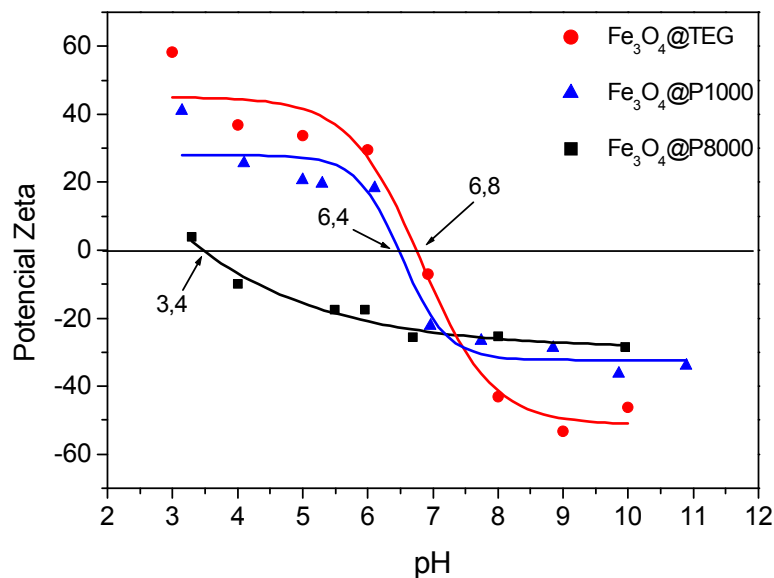


FIGURA 26. Curvas de potencial zeta vs. pH.

Por outro lado, a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@P8000$ apresentou seu ponto isoelétrico em pH 3,4 e acima disto apresentou fortemente estável em água. O fator que leva este deslocamento isoelétrico é explicado com aumento da cadeia polimérica na superfície da partícula. Esta camada de polímero consegue reter uma concentração maior de íons de espécie negativa, conseqüentemente formando uma superfície negativamente carregada [65]. Na ilustração abaixo podemos observar a formação da camada eletricamente negativa.

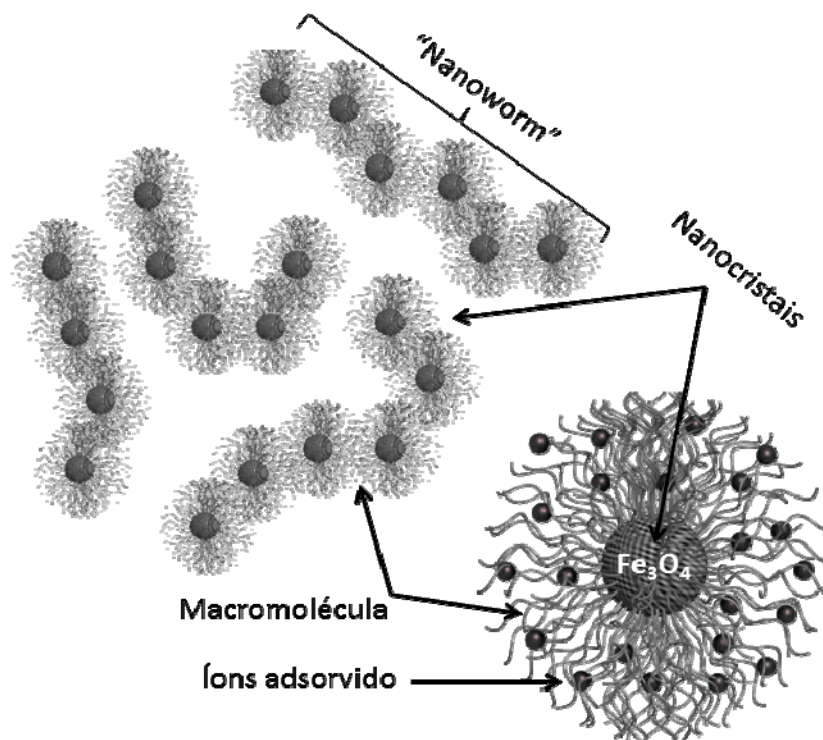


FIGURA 27. Ilustração dos “nanoworms” e íons adsorvidos na camada orgânica.

Esta ampla faixa de estabilidade em função do pH, torna-se extremamente importante nas aplicações biológicas. Por exemplo, dispositivos que possa liberar medicamento via campo magnético, requer partículas magnéticas com grau de estabilidade coloidal alto, caso contrário o coloide pode resultar na formação de coágulos no sistema circulatório, ocasionando obstrução das

artérias ou veias, este fator tem sido considerado um grande obstáculo nas aplicações destes nanocristais magnético [66]. O potencial zeta da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P8000}$ revelou um mecanismo para contornar o estado de floculação coloidal usando a camada de polímero sem toxicidade para organismo humano.

Por análise termogravimétrica foi determinada a quantidade de polímero na superfície (ver figura 28). Amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEG}$ teve uma perda de massa orgânica de 11,8%, tal fato tem coerência, pois o solvente TEG apresenta menor massa molar, desta forma a superfície dos nanocristais recoberta com esta molécula apresenta um total menor que amostra sintetizada em P1000 e P8000.

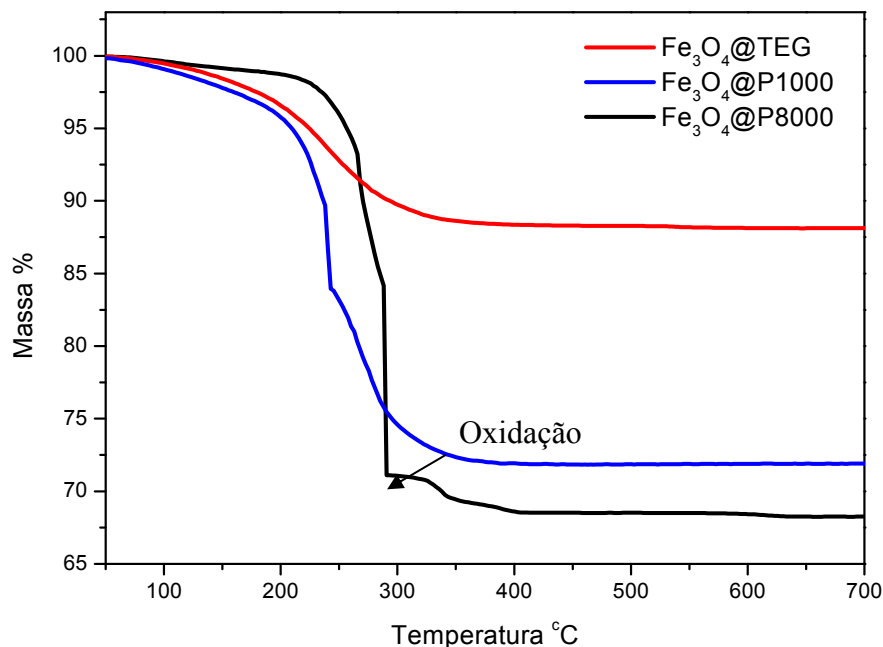
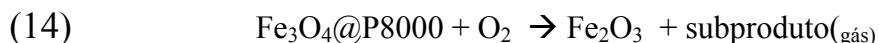


FIGURA 28. Análise termogravimétrica das amostras (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEG}$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P8000}$.



As amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P8000}$ apresentaram perda de massa de 29% e 32%, respectivamente.

No termograma c da figura 28 notamos que existe um degrau de perda de massa, este fato pode ser resultado da oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , transformando

em hematita, Fe_2O_3 (ver equação 14). Sendo assim, esta perda de massa foi corrigida em função apenas da massa de Fe_3O_4 , da mesma forma para amostras sintetizadas em PMEG.

Com as partículas estáveis em água e diante da vasta quantidade de aplicações, torna-se essencial observar o efeito superparamagnético de nanocristais. Sendo assim, foram realizadas as medidas magnéticas ZFC, FC e H-M. Os resultados das medidas magnéticas podem ser visualizados nos gráficos logo abaixo.

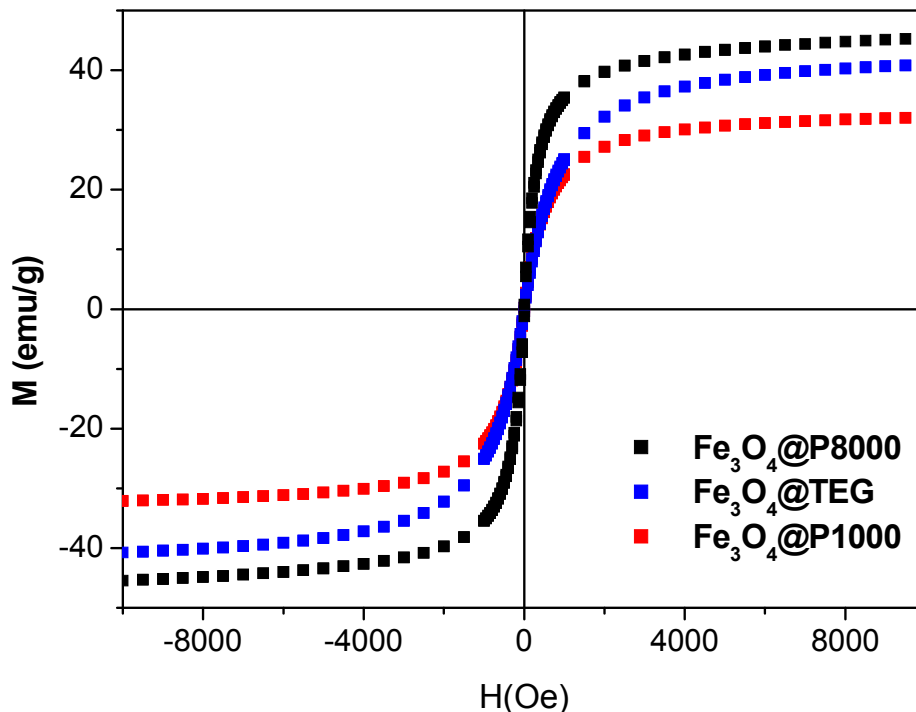


FIGURA 29. Curvas de magnetização vs. campo magnético aplicado

As curvas de magnetização foram normalizadas em função massa total, ou seja Fe_3O_4 e a massa da camada orgânica. Tais medidas foram normalizadas em função da massa de ferro. Para realizar estas normalizações foram utilizadas as medidas termogravimétrica, figura 28. Os valores ajustados foram 94,5 emu/gFe para amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@P8000$. As amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4@P1000$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@TEG$ apresentou magnetização de 66,7 emu/gFe e 64,7 emu/gFe, respectivamente.

Na curvas de magnetização, na figura 29, pode ser notado claramente que amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P8000}$ mostrou magnetização maior entre as três amostras, tal fato é explicado pelo maior tamanho de partícula nesta amostra.

Nos gráficos (a) da figura 28, pode ser visualizado a temperatura de bloqueio para as três amostras que se estabilizaram em água. A amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEG}$ apresentou temperatura de bloqueio em torno de 85 °K, sendo temperatura mais baixa quanto comparada com outras duas.

A temperatura de bloqueio esta fortemente relacionada com o tamanho das partículas que possui comportamento típico de um monodômio magnético. A amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEG}$ apresentou menor tamanho e conseqüentemente menor temperatura de bloqueio, isto significa que estas partículas perdem o acoplamento magnético em temperaturas mais baixas. Seguindo este raciocínio a amostra, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$, apresentou a temperatura de bloqueio de 130 °K. A amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{P1000}$ possui temperatura de bloqueio um pouco maior, justificado pelo aumento de volume de partícula no solvente de massa molar maior.

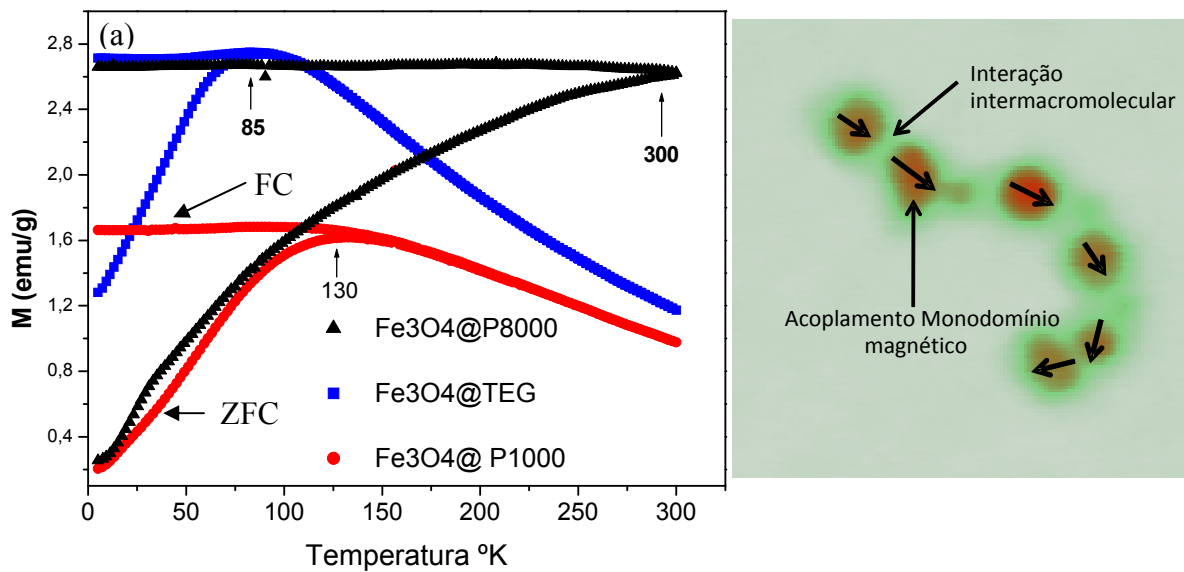


FIGURA 30. Medidas magnéticas dos nanocristais. a) ZFC e FC dos nanocristais magnéticos, b) imagem de microscopia de um “nanoworm”, mapeamento digital verde representa macromoléculas e vermelho os nanocristais magnéticos.

A amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@P8000$ apresenta temperatura de bloqueio de 300 °K, bem mais alta quando comparadas com as amostras anteriores, tal comportamento pode ser esclarecido pelo acoplamento dos nanocristais magnéticos provocado pela superfície macromolecular deste nanocristais, ver imagens de microscopia figura 28b. Este acoplamento também foi observado por Nakata K. *et al* [67], em compósitos magnético. Neste caso, o movimento aleatório dos domínios magnéticos é bloqueado pela presença da macromolécula na superfície. Para realizar esta medida, a amostra foi resfriada a um temperatura de 5 °K e na sequência foi aquecida sobre um campo magnético constante baixo. Isto favoreceu o acoplamento e foi necessário temperatura maior para transpor o módulo elástico da interação entres as macromoléculas. Por outro lado, a curva de magnetização versus campo aplicado mostrou um típico comportamento superparamagnético.

A síntese elaborada em P8000 produz nanocristais magnéticos com ampla faixa de distribuição de tamanho. Tal fato, não limita aplicações biomédicas, entretanto compreender os mecanismos para controlar o crescimento de nanocristais é importante. Estas partículas, com ampla distribuição de tamanho, sintetizadas em P8000 são formadas pela alta viscosidade do meio. Para tentar contornar esta situação da viscosidade elevada, optou-se em usar um solvente inerte, ou seja, que não provoque redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , apenas diminuir a viscosidade com DMSO. Esta estratégia permitiu diminuir o tamanho médio de partícula devido a diminuição da viscosidade que influencia drasticamente na formação de nanocristais monodispersos.

Uma camada espessa de macromoléculas foi visualizada por TEM, da mesma forma que as partículas sintetizadas diretamente em P8000.

Com a equação de Scherrer foi calculado o tamanho de partícula de aproximadamente em 6,1 nm de diâmetro. Este valor indicou que ocorreu diminuição do tamanho dos nanocristais comparado a síntese realizada diretamente de P8000.

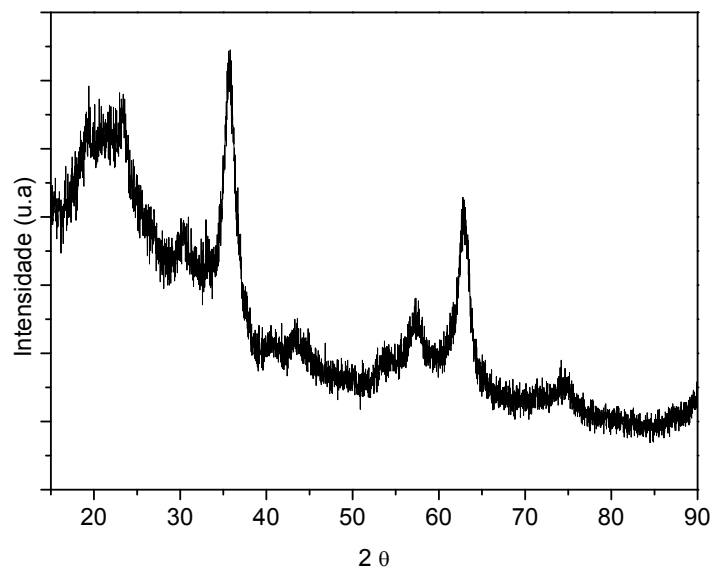


FIGURA 31. Difração de Raios x para amostra sintetizada P8000 e DMSO.

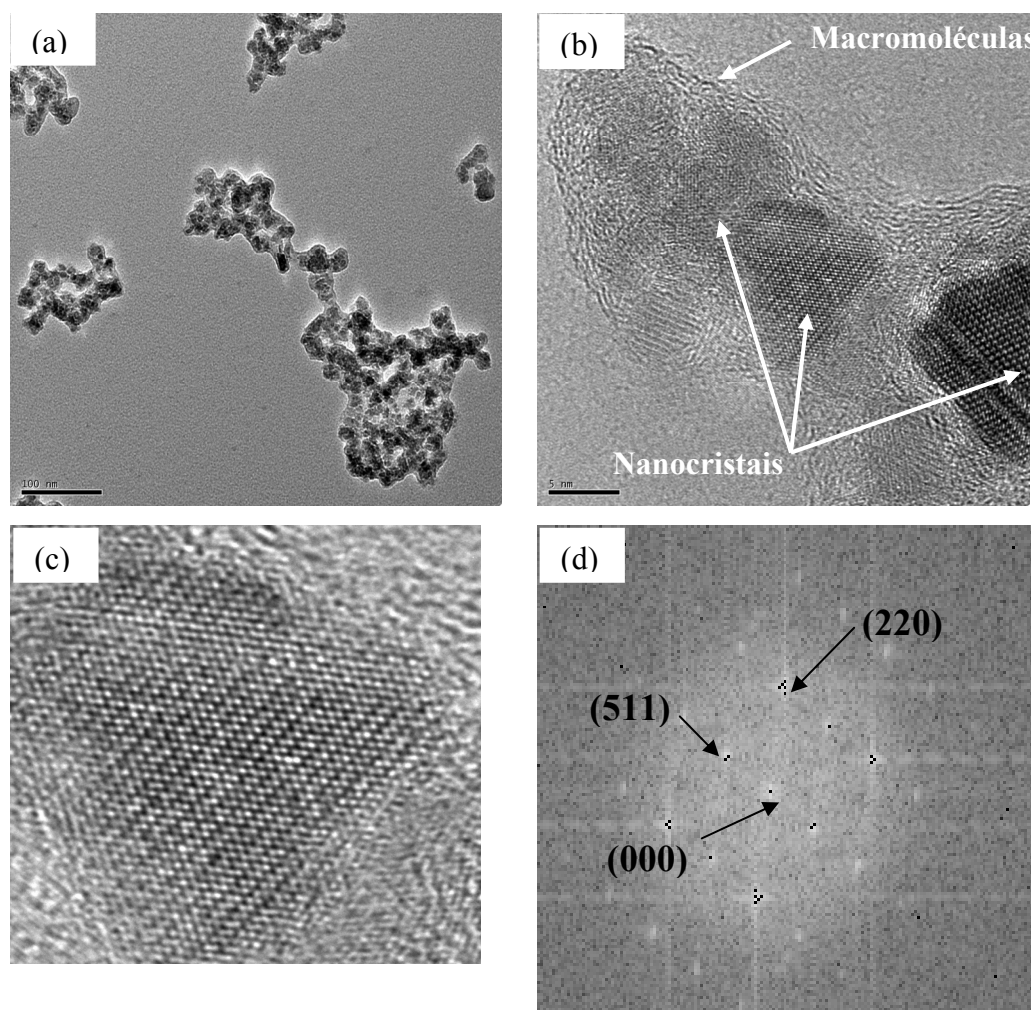


FIGURA 32. Imagens de TEM, a) baixa magnificação de nanocristais magnético sintetizado em P8000, b) imagem de alta magnificação, c) HRTEM de um nanocristal, d) FT da imagem de HRTEM.

Os índices cristalográficos encontrados foram (511) e (220) que conferem aos obtidos nos difratogramas de raios x. Por cálculos vetoriais encontramos os eixos de zona $[114]$ a 90° dos dois planos.

Recentemente, Sanat K. Kumar et al[68], conseguiram simular teoricamente o comportamento coloidal de partículas de ouro com polímero enxertado na superfície, estas simulações teóricas mostraram resultados semelhantes aos resultados experimentais apresentado nesta dissertação.

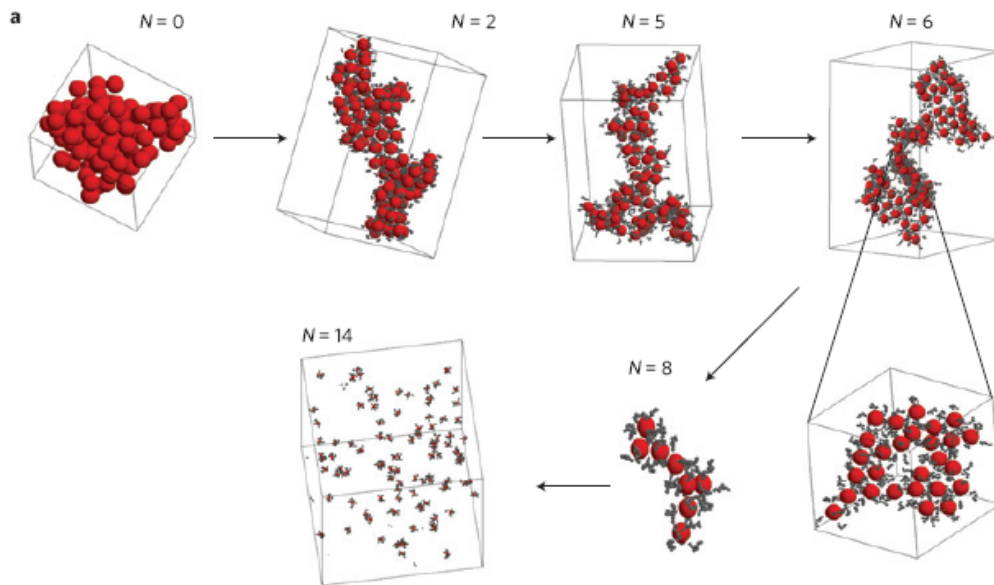


FIGURA 33. Previsão teórica do comportamento de partículas coloidais de ouro com polímero ancorado na superfície. Referência [68].

Usando o método Monte Carlos para realizar simulações, foram impostas algumas condições. Neste caso N é o número de monômero e as esferas vermelhas representam partículas de ouro. Os resultados mostraram, ver figura 31 e referência [68], que o aumento do número de monômero da cadeia influencia no processo de agregação, e quando N é igual 8 o sistema adquire uma estrutura similar aos “nanoworm”. Já quando N é igual 14 os cálculos mostram total isolamento das partículas. Em parte estes resultados apresentam certa correlação com os resultados experimentais apresentados nesta dissertação, no entanto acredita-se que o aumento dos monômeros dos polieters, no processo sintético aqui apresentado, iria aumentar as interações intermoleculares na superfície e conseqüentemente unindo cada vez mais os nanocristais.

5. Conclusões

Os resultados apresentados nesta dissertação têm valores significativos em termos de processo sintético e estabilidade coloidal. Os nanocristais magnéticos sintetizados em solvente macromolecular possibilitaram a obtenção de nanocristais com solubilidade em diferentes solventes orgânicos, de acordo com o grau de polaridade do solvente.

Os estudos envolvendo a variação de concentração do precursor indicaram forte influência na dimensão dos nanocristais. Em concentrações elevadas teve conseqüência na formação de nanocristais polidispersos e concentrações baixas produziram os nanocristais monodispersos.

Com aumento da massa molar do poli(etileno glicol)s foram obtidos os nanocristais anfifílicos. Este comportamento anfifílico foi esclarecido com as análises de espectroscopia na região do infravermelho. Onde foi possível identificar os compostos orgânicos quimicamente ancorados na superfície, resultante do processo sintético.

Os resultados apontaram que o tamanho da cadeia orgânica influencia no potencial zeta dos nanocristais, resultante da forte adsorção de íons entre as cadeias poliméricas ancoradas na superfície inorgânica. O ponto isoelétrico se desloca para valores baixos de pH, com o aumento da massa molar.

As curvas H-M mostraram que os nanocristais sintetizados em poli(etileno glicol)s possuem comportamento superparamagnético. As análises ZFC e FC revelaram a influência dos polióis na temperatura de bloqueio magnético. A temperatura de bloqueio próximo à temperatura ambiente caracterizou a estrutura agregada dos nanocristais em solvente de massa molar 8000.

6. Sugestões para Trabalho Futuro

Quando entrei no grupo me propus a trabalhar com este tipo de reações sintéticas para obter nanocristais de magnetita. Apesar da simplicidade do método e dos resultados mostrado aqui, tive muita dificuldade durante o mestrado, devido à inexperiência do grupo nestes processos sintéticos. Atualmente, os conhecimentos fundamentais adquirido estão contribuindo em outros estudos e outras monografias do grupo de pesquisa. Os nanocristais de magnetita obtidos pela rota apresentada aqui estão sendo usado por outros alunos do grupo, no projeto de formulação de compósito molecular de poliuretana. Além da síntese de nanocristais magnéticos modifiquei o processo para síntese de nanocristais de TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 e WO_3 .

Entre diversos tópicos para ser abordados futuramente, experimentos de microscopia *in situ* tem chamado bastante atenção, por isto temos perspectivas de construir um porta-amostra especial que permita observar estas partículas em solução líquida no microscópio eletrônico de transmissão. Com isto, poderíamos certificar se os nanoworms são resultantes do processo de secagem sobre a tela de carbono ou se estas estruturas se encontram nesta forma, no estado coloidal.

Além das aplicações em contraste de ressonância magnética ou direcionamento magnético de medicamento, outra aplicação que tem atraído a nossa curiosidade é interação deste nanocristais magnéticos com superfície de estruturas virais. Esta interação resultaria em processo de separação magnética viral, usando um campo magnético externo (ver figura 34).

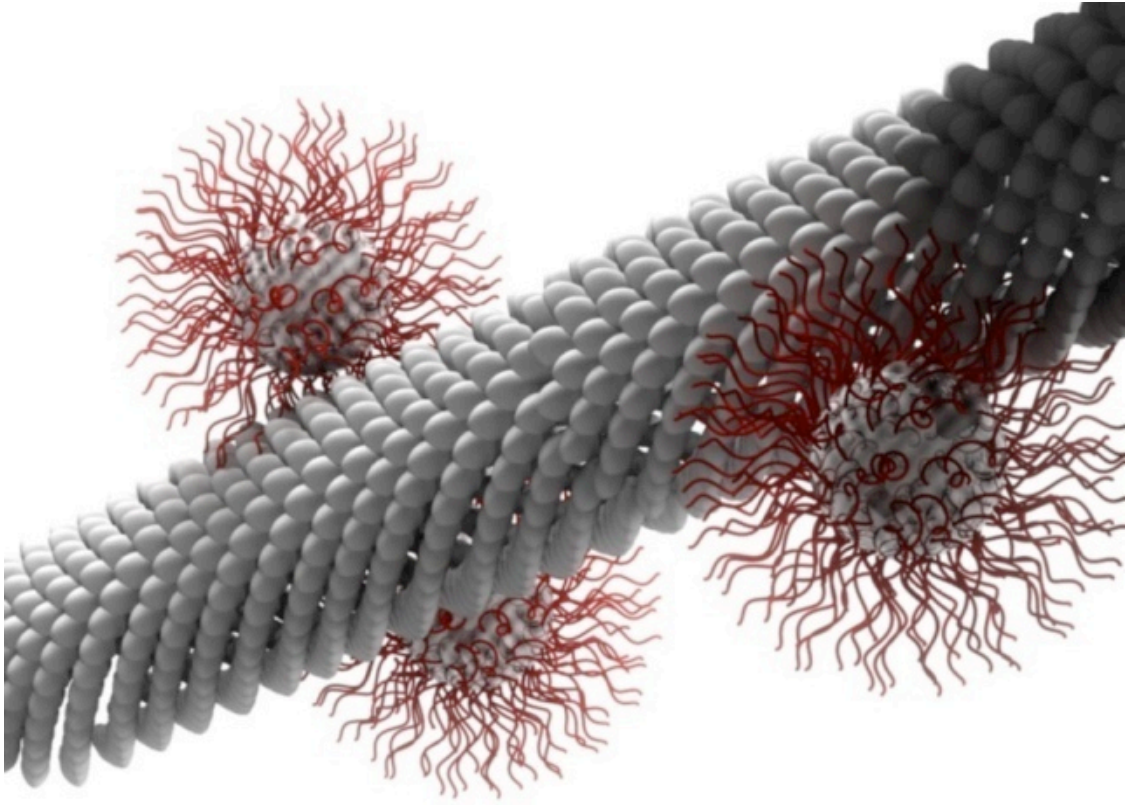


FIGURA 34. Ilustração de nanocristais magnéticos na superfície do vírus tabaco mosaico.

7. Referências Bibliográficas

- 1 Gonsalves, K. E.; Halberstadt, C. R.; Laurencin, C. T.; Nair, L.S. *Biomedical Nanostructures*, 2008, John Wiley & Sons,
- 2 Elaissari A. *Colloidal Nanoparticles in Biotechnology*. 2008 by John Wiley & Sons, Inc.
- 3 Colfen H. Antonietti M. *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, 2008, John Wiley & Sons Ltda.
- 4 Faraday M., *Philos. Transaction. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light*, Royal. Society. London **1857**, 147, 145.
- 5 Arnal, P.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A., A solution chemistry study of nonhydrolytic sol-gel routes to titania. *Chemistry of Materials*, 1997, 9, (3), 694-698
- 6 Kovalenko M. V., Scheele M., Talapin D. V., *Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands*, *Science*, 2009, 324, 12, 1417-1420.
- 7 Everett D.H. *Basic Principles of Colloid Science. The Royal Society of Chemistry*, 1988.
- 8 Lamer, V. K.; Dinegar, R. H., *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, (11), 4847- 4854.
- 9 Puentes, V. F., Zanchet D., Erdonmez C. K., Alivisatos A. P. *Synthesis of hcp- Co Nanodisks*. *Journal of the American Society*. **2002**, 124, 12874-12880.
- 10 Reiss, H., *The Growth of Uniform Colloidal Dispersions*. *Journal of Chemical Physics* **1951**, 19, (4), 482-487.
- 11 Park, J.; Joo, J.; Kwon, S. G.; Jang, Y.; Hyeon, T., *Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals*. *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 25, 4630-4660.
- 12 Yin, Y.; Alivisatos, A. P., *Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface*. *Nature*, **2005**, 437, (7059), 664-670
- 13 A. Einstein, *Ann. Phys.* 322, 549, **1905**.
- 14 Penn L. R.; Banfield J. F., *Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1999**, 63, 10, 1549–1557.
- 15 Rouhana L. L., Jaber J. A., Schlenoff J. B. *Aggregation-Resistant Water Soluble Gold Nanoparticles* *Langmuir*, **2007**, 23, 12799-12801

- 16 Drew Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, *Second Edition*. **1999**, John Wiley & Sons, Inc.
- 17 Derjaguin, B. V.; Landau, L. *Acta Physicochim. URSS* 1941, *14*, 633-662; Verwey, E. J.; Overbeek, J.-T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier: Amsterdam, **1948**.
- 18 Hamaker H.C., The London—van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, **1937**,*4*, 1058.
- 19 Morales, V.; Anta, J. A.; Lago, S., Integral equation prediction of reversible coagulation in charged colloidal suspensions. *Langmuir* **2003**, *19*, 2, 475-482.
- 20 Russel, W.B., Saville, D.A. and Schowalter, W.R. *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, **1989**
- 21 Richard M. Pashley ; Marilyn E. Karaman, Applied Colloid and Surface Chemistry, **2004** John Wiley & Sons, Ltd.
- 22 Churaev, N.V., The DLVO theory in Russian colloid science, *Advances in Colloid and Interface Science*, *83* (**1999**) 19-32
- 23 Churaev, N. V.; Derjaguin, B. V., Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1985**, *103*, 542-553,
- 24 Yotsumoto, H.; Yoon, R-H. Application of the extended DLVO theory: I. Stability of rutile suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1993**, *157*, 426-433.
- 25 B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, Wetting Films (Rus), Nauka, Moscow, **1984**.
- 26 D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials, Chapman & Hall, London (**1991**).
- 27 D. Craik, Magnetism, principles and applications, John Wiley & Sons, Chichester (**1995**).
- 28 Jeong U.; Teng, X.; Wang, Y.; Yang, H.; Xia Y., Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Advanced Materials*. **2007**, *19*, 33–60.
- 29 Ralph Skomski, Simple Models of Magnetism, **2008**, Oxford University Press
- 30 Kenneth J. Klabunde, Nanoscale Materials in Chemistry. **2001** John Wiley & Sons, Inc.
- 31 Ge, J.; Hu, Y.; Biasini, M.; Beyermann, W. P.; Yin, Y. Superparamagnetic Magnetite Colloidal Nanocrystal Clusters, *Angewandte Chemie-International Edition*. **2007**, *46*, 4342 – 4345

- 32 Frenkel, J. Dorfman, J. Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies, *Nature*. **1930**, 126, 274.
- 33 A. Holz, C. Scherer, Topological theory of magnetism in nanostructured ferromagnets *Phys. Rev. B*, **1994**, 50, 6209.
- 34 J. L. Dormann, *Revue De Physique Appliquee* 16 (6), 275 (**1981**).
- 35 E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Of the Royal Society A*, 240, 599, (**1948**)
- 36 L. Balcells, L.; Iglesias, O.; Labarta, A., Normalization factors for magnetic relaxation of small-particle systems in a nonzero magnetic field. *Physical Review B* **1997**, 55, (14), 8940- 8944.
- 37 Jun, Y-W; Seo, J-W; Cheon, J. Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 2, 41, 179-189 .
- 38 Jolivet, J. P.; Chaneac, C.; Tronc, E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks, *Chemical Communication*. **2004**, 5, 481.
- 39 Tao, K., Dou H., Sun K. Facile Interfacial Coprecipitation To Fabricate Hydrophilic Amine-Capped Magnetite Nanoparticles. *Chemistry Material*. **2006**, 18, 5273-5278.
- 40 Massart, R.; Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE TRANSACTIONS ON Magnetics* , **1981**, 17, 2, 1244-1248
- 41 Murray C. B.; Norris D. J.; Bawendi M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites *Journal American Chemical Society* ,**1993**, 115, 8706–8715
- 42 Kim, D.; Lee, N.; Park, M.; Kim, B. H.; An, K.; Hyeon, T., Synthesis of Uniform Ferrimagnetic Magnetite Nanocubes. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, (2), 454+.
- 43 Kim, D.; Park, J.; An, K.; Yang, N. K.; Park, J. G.; Hyeon, T. Synthesis of Hollow Iron Nanoframes. *Journal American Chemical. Society*. **2007**, 129, 5812–5813.
- 44 Park, J.; Kang, E.; Son, S. U.; Park, H. M.; Lee, M. K.; Kim, J.; Kim, K. W.; Noh, H. J.; Park, J. H.; Bae, C. J.; Park, J. G.; Hyeon, T. Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction. *Advanced . Material*. **2005**, 17, 429– 434.
- 45 N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater*. **2004**, 16, 3931.
- 46 Esumi, K.; Tano, T.; Meguro, K. Preparation of Organopalladium Particles from Thermal Decomposition of Its Organic Complex in Organic Solvents. *Langmuir* **1989**, 5, 268–270.

- 47 Lu, A-H.; Salabas, E. L.; Schöth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 1222 – 1244
- 48 C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 1049(60), 1141–1145
- 49 De, M.; Ghosh, P. S.; Rotello, V. M. Applications of Nanoparticles in Biology, *Advanced Material*, **2008**, 20, 1–17
- 50 P. D. Stevens, J. D. Fan, H. M. R. Gardimalla et al., *Organic Letters* 7 (11), 2085 (2005).
- 51 Latham, A. H.; Williams, M. E., Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41, (3), 411-420.
- 52 Warren, B. E., X-Ray Diffraction, Dover, New York (1990).
- 53 Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, London (1956).
- 54 Sun, S. H.; Zeng, H., Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 28, 8204-8205.
- 55 Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chemistry Review*, **2004**, 104, 3893-3946
- 56 Sun, S. H.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. X. Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 1, 273-279
- 57 Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; Spectrometric Identification of organic compounds, Ed. John Wiley & Sons, inc., New York, **1991**.
- 58 Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schaffler, F.; Heiss W. Fatty Acid Salts as Stabilizers in Size- and Shape-Controlled Nanocrystal Synthesis: The Case of Inverse Spinel Iron Oxide, *Journal American Chemistry Society*, **2007**, 129, 6352-6353
- 59 Bilecka, I., Djerdj, I. Niederberger, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide Nanoparticles, *Chemical Communication*, **2008**, 886–888
- 60 Nikolic, M. S.; Olsson, C.; Salcher, A.; Kornowski, A.; Rank, A. Schubert, R.; Fromsdorf, A.; Weller, H.; Forster, S. Micelle and Vesicle Formation of Amphiphilic Nanoparticles, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 2752 –2754.
- 61 Carbone, L.; Manna, L.; Sonnichsen, C., Self-Assembly of Amphiphilic Nanocrystals, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 2–5.

- 62 Volkov, A.G., Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical, **2001** Marcel Dekker, Inc.
- 63 Park, Ji-Ho; Maltzahn G.; Zhang L.; Schwartz M. P.; Ruoslahti E., Bhatia S. N.; Sailor M. J. Magnetic Iron Oxide Nanoworms for Tumor Targeting and Imaging. *Advanced Material*. **2008**, 20, 1630–1635.
- 64 Hajd'ú, A.; Tombácz, E.; Illés, E.; Bica, D.; Vékás, L. Magnetite Nanoparticles Stabilized Under Physiological Conditions for Biomedical Application, *Progress in Colloid and Polymer Science*, **2008**, 135, 29–37.
- 65 Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A., In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*, **2002**, 298, (5599), 1759-1762.
- 66 Arruebo, M.; Pacheco, R. F.; Ibarra, M. R.; Santamaría J. Magnetic nanoparticles for drug delivery, *Nanotoday*, **2007**, 2, 3 22-32.
- 67 Nakata K., Hu Y., Uzun O., Bakr O., Stellacci F. Chains of Superparamagnetic Nanoparticles. *Advanced. Material*. **2008**, 9999, 1–6.
- 68 Akcora, P.; Liu, H.; Kumar, S. K.; Moll, J.; Li, Y.; Benicewicz, B. C.; Schadler, L. S.; Acehan, D.; Panagiotopoulos, A. Z.; Pryamitsyn, V. ; Ganesan, V.; Ilavsky, J.; Thiyagarajan, P.; Colby, R. H.; Douglas, J. F. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles *Nature Materials*, 8, 4, 354-U121.