

FERRITA $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_3$ SINTETIZADA POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E MÉTODO PECHINI PARA USO NA NANOMEDICINA: AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS

I.L.T. de Albuquerque¹, A.L.C. Nascimento¹, A.C.F.M. Costa¹
Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Avenida Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, Paraíba, CEP: 58490-900.
e-mail: allana.layla@gmail.com

Métodos que obtenham e/ou melhorem os materiais já existentes torna-se de fundamental importância. Pensando nisso, este trabalho teve como objetivo sintetizar a ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_3$ por reação de combustão e método Pechini, e avaliar características estruturais e comportamento magnético para seu uso na nanomedicina. A ferrita sintetizada foi caracterizada por DRX, BET, TG e propriedades magnéticas. De acordo com os resultados de DRX, a ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_3$ sintetizada por ambos métodos apresentou tamanhos de cristalitos nano, alta cristalinidade, área superficial, estável diante de altas temperaturas e com elevada magnetização de saturação, sendo maior na ferrita sintetizada por reação de combustão. Com isso, ambos os métodos produziram materiais passíveis de uso na nanomedicina.

Palavras chaves: reação de combustão, método de Pechini, ferrita NiZn, nanomedicina.

INTRODUÇÃO

Durante anos de estudos foi observado que o tamanho nano das partículas era útil para ser usado na biomedicina. A maior vantagem de se utilizar nanopartículas na biomedicina, além do tamanho de suas partículas, é sua alta área superficial, alta energia de superfície e excelentes propriedades magnéticas e ópticas.

As cerâmicas ternárias do tipo espinélio, a exemplo da ferrita mista NiZn têm sido usadas em uma variedade de aplicações biomédicas, tais como: biosensores⁽¹⁾, carreadores de fármacos⁽²⁾ e agentes de contraste para exames de ressonância⁽³⁾, em virtude de suas propriedades magnéticas, elevado momento magnético, e capacidade de conjugação com materiais orgânicos ou organometálicos dos materiais com características magnéticas mais versáteis e tecnologicamente importantes^(4, 5).

As propriedades das ferritas são conhecidas por serem influenciadas pela composição e estrutura, que por sua vez são influenciadas pelo método de síntese^(6,7). Dentre estes métodos, a reação de combustão é a mais utilizada. Porém, o método Pechini aparece como uma nova alternativa.

O método de combustão tem se destacado bastante nas últimas décadas por preparar pós em bateladas em escala piloto, de forma mais simples e rápida. É um método após o início da reação, ele atinge elevadas temperaturas por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo⁽⁸⁾. É um método econômico, devido ao seu caráter exotérmico, os equipamentos para este processo serem simples, a reação demandar pouco tempo e permitir a obtenção de materiais monofásicos⁽⁹⁾.

Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial e um alto grau de pureza (monofásicos), homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com uma boa cristalinidade⁽⁸⁾.

O método Pechini é derivado do método sol-gel e foi desenvolvido em 1967⁽¹⁰⁾. O método Pechini se trata de um processo simples, necessita de baixa temperatura de calcinação, garante uma composição química reprodutível e granulometria controlada⁽¹¹⁾, pós com partículas nanométricas, com alta homogeneidade química e alta área de superficial, estrutura cristalina estável e alta pureza⁽¹²⁾. O tratamento térmico em temperaturas a partir de 400°C causa a liberação da matéria orgânica e a formação dos cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com elevada cristalinidade e distribuição dos constituintes na rede cristalina controlada⁽¹³⁾.

Diante deste contexto, este trabalho avaliou características estruturais e comportamento magnético da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão e método Pechini.

METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para a síntese da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram: nitratos de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$).

Para a síntese por reação de combustão, a ferrita foi preparada segundo a proposta de Jain et al., (1981)⁽¹⁴⁾ de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$. A mistura dos nitratos e da ureia (combustível) foi colocada em um recipiente de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 200 g e submetida ao aquecimento direto em um reator cônico com resistência elétrica ($T \approx 600^\circ\text{C}$)⁽⁸⁾ até atingir a auto-ignição (combustão).

Para a síntese pelo método de Pechini, a ferrita foi preparada segundo a metodologia proposta de Pechini (1967)⁽¹⁰⁾, na proporção ácido/metal de 3:1 em mol. Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em 200 mL de água deionizada e em seguida adicionado os nitratos de níquel, zinco e ferro sob agitação constante e temperatura de 80°C . Ao ocorrer dissolução completa, foi adicionado o etilenoglicol (na proporção ácido/etilenoglicol, em massa/volume de 0.6) e aumentada a temperatura para 150°C , até a formação da resina, a qual foi pirolisada num forno mufla (Furnace, modelo 3P-S - EDG Equipments) a 400°C por 1 hora e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, a resina foi desaglomerada e peneirada, para depois ser calcinada por 1 hora à 500°C e mesma taxa de aquecimento.

Todas as amostras foram peneiradas em malha 325 (abertura ABNT $45 \mu\text{m}$) e enviadas para as seguintes caracterizações: difração de raios-X usando um difratômetro (D2 Phaser, Bruker), análise textural das amostras foram realizadas em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e, análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 1000°C , e o comportamento magnético foi avaliado por meio dos ciclos de histerese magnética obtidos num magnetômetro de gradiente alternado.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra o DRX das amostras de ferrita NiZn por combustão (FNZC) e Pechini (FNZP) onde, em ambas se observa a formação dos picos principais

característicos da estrutura do espinélio inverso, evidenciado pelo pico principal $2\theta = 35,5^\circ$, conforme ficha cristalográfica JCPDS 52-0278. Também é observada na amostra FNZC a presença de picos característicos de fases segregadas de hematita (Fe_2O_3), identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 40-1139.

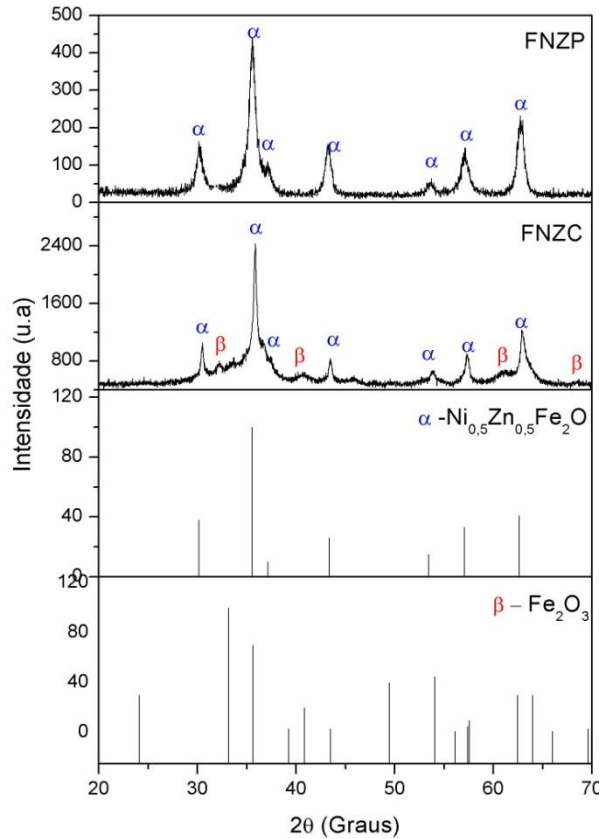


Figura 1 - DRX da amostra em estudo de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão (FNZC) e método de Pechini (FNZP).

Pode-se observar que todos os picos apresentam-se bem definidos, com elevada intensidade e largura basal de todas as reflexões identificadas, o que permite dizer que as nanopartículas sintetizadas apresentam característica de partículas nanométricas e com boa cristalinidade.

A Tabela 1 apresenta os valores medidos para cristalinidade e o tamanho médio de cristalito calculado usando a equação de Scherrer⁽¹⁵⁾ para as amostras FNZC e FNZP.

Tabela 1 – Cristalinidade e tamanho médio de cristalito das amostras FNZC e FNZP.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
FNZC	37	54
FNZP	12	46

Analisando a Tabela 1, observa-se que a ferrita FNZC sintetizada por reação de combustão apresentou tamanho médio de cristalito maior quando comparado a ferrita FNZP, isto pode ser explicado devido ao fato que a reação de combustão atinge temperaturas mais altas que o método de Pechini, o que por consequência acarreta em maiores energias disponível para o crescimento dos cristais, bem como a formação das fases agregadas⁽¹⁶⁾.

Para a cristalinidade observa-se que a cristalinidade obtida foi maior na FNZC, o que fica evidenciado pelo DRX pelo aumento da intensidade e a diminuição da largura basal dos picos de difração.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula pelo BET (D_{BET}), tamanho de cristalito (T_c) e relação entre D_{BET}/T_c , referente às amostras FNZC e FNZP.

Tabela 2 - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula pelo BET, tamanho de cristalito pelo DRX e razão D_{BET}/D_{DRX} das amostras de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Amostras	S_{BET} (m²/g)	D_{BET} (nm)	T_c(nm)	D_{BET}/T_c
FNZC	57,61	16	37	0,51
FNZP	70,00	9	12	0,75

A partir dos resultados de área superficial observa-se que a FNZC apresentou área superficial menor, cerca de 18%, em relação a FNZP, fato esperado já que a amostra FNZC apresentou tamanhos de cristalito maiores. Para os tamanhos de partículas obtivemos o mesmo perfil apresentado para os tamanhos de cristalito pelo DRX, já que eles se correlacionam. Diante dos valores da relação D_{BET}/D_{DRX} para as duas amostras, esta relação foi menor que 1, ou seja, são constituídas por partículas muito pequenas (nanométricas e monocristalinas).

A Figura 2 apresenta os eventos observados a partir da curva de TG para as amostras FNZC e FNZP, a partir dos quais foi possível determinar as perdas de massa (%).

De maneira geral, observa-se que a ferrita sintetizada pelo método de Pechini (FNZP) apresenta menor perda de massa, em torno de 2,71%, do que a ferrita sintetizada por reação de combustão (FNZC), cerca de 6%. O que demonstra a alta estabilidade das ferritas frente às temperaturas impostas.

Levando em consideração as faixas de temperatura onde ocorreram os eventos de perda de massa, pode-se atribuir que estas perdas são possivelmente referentes à evaporação de água residual, ao ar, oxigênio, nitrogênio, nitratos residuais e compostos orgânicos presentes na superfície e nos poros das ferritas, como também a cristalização da fase do espinélio.

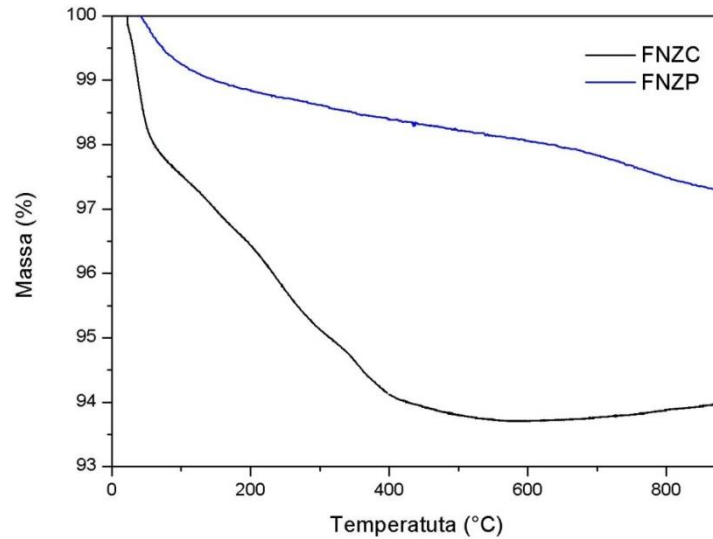


Figura 2 – Curva de TG das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão (FNZC) e método de Pechini (FNZP).

O comportamento magnético das duas amostras está apresentado na Figura 3.

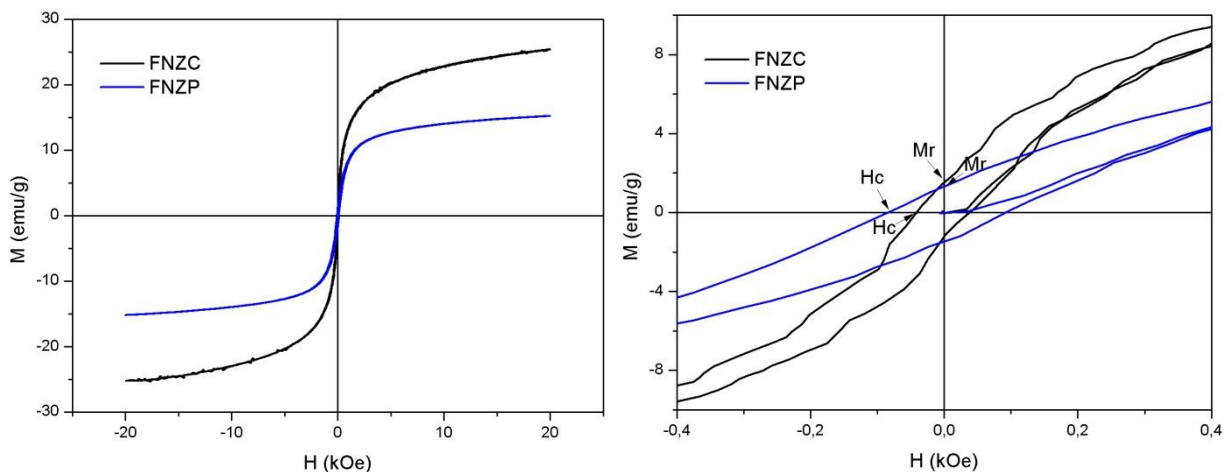


Figura 3 – (A) Curvas de histerese $M \times H$ para a amostra FNZC e FNZP e (B) ampliação da parte central das curvas de histerese em x e $y = 0$.

De acordo com a Figura 3 observou-se que as duas amostras possuem curvas de histerese de comportamento ferrimagnético, que são características de materiais

magnéticos moles (*soft*), os quais magnetizam e desmagnetizam com baixos valores de campo, devido aos seus pequenos valores de magnetização remanente e coercividade, porém diferentes de zero, deste modo, revelando a formação completa do ciclo estreito de histerese magnética.

Os parâmetros magnéticos, magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercivo (H_c) e perdas por histerese (Área) calculados a partir da curva de histerese encontram-se na Tabela 2.

Tabela 3 – Parâmetros magnéticos obtidos da curva de histerese para as amostras FNZC e FNZP.

Amostra	M_s (emu.g⁻¹)	M_r (emu.g⁻¹)	H_c (kOe)
FNZC	25,15	1,53	0,04
FNZP	15,19	1,94	0,08

Avaliando a Tabela 3, a FNZC apresentou valor de magnetização de saturação em torno de 65% maior que a FNZP. Isto é devido ao fato que a ferrita sintetizada pela reação de combustão apresentou um material com maior tamanho de cristalito do que a FNZP e possivelmente uma maior interação entre as partículas, o que é comprovado pela menor área superficial. Para o M_r foi observado que apesar da amostra FNZC apresentar maior M_s , ela tem menor M_r e conseqüentemente menor H_c , indicativo de menor força coercitiva para desmagnetizar.

Vários autores concluíram em suas pesquisas que o comportamento magnético da ferrita NiZn são dependentes da estrutura, composição, do tamanho dos de grão e/ou partícula e distribuição de cátions

De maneira geral, tanto a ferrita sintetizada pela reação de combustão quanto pelo método de Pechini, de acordo com este trabalho, podem ser utilizadas como material na nanomedicina, já que ambos obtiveram materiais nanométricos, cristalinos, estáveis à temperatura e magnéticos.

Porém, vale salientar que o método de Pechini leva pequena vantagem ao se produzir materiais com temperaturas mais baixas que as alcançadas na combustão, por obter materiais mais nano e com maior área superficial. Porém se o material sintetizado for para carreador de fármacos ou agentes de contraste em exames de

ressonância, além de todas as outras características citadas, é importante que o material tenha alta propriedade magnética, assim a ferrita sintetizada por reação de combustão apresenta como melhor alternativa.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados podemos concluir que o método de Pechini ao utilizar temperaturas mais baixas que o processo de combustão obteve a ferrita com fase única, área superficial maior e tamanho de partícula menor. Ambos os métodos obtiveram ferritas magnéticas sendo maior na reação de combustão. Assim, os dois métodos obtiveram ferritas que poderão ser utilizadas na nanomedicina, mas o que definirá qual método é mais viável é a aplicação que esta ferrita terá, se será importante um pó mais nano, obtido no método Pechini, ou que tenha poder magnético alto, obtido na reação de combustão.

REFERÊNCIAS

- (1) CHIRIAC, H.; HEREA, D.D.; CORODEANU, S. Microwire array for giant magneto-impedance detection of magnetic particles for biosensor. *J. Magn. Mater.*, v.311, p.425–428, 2007.
- (2) LIU, Y.; YANG, K.; CHENG, L.; ZHU, J.; MA, X.; XU, H.; LI, Y.; GUO, L.; GU, H.; LIU, Z. Pegylated FePt@Fe₂O₃ core-shell magnetic nanoparticles: Potential theranostic applications and in vivo toxicity studies. *Nanomed-Nanotechnol*, v.9, p.1077–1088, 2013.
- (3) CHATTERJEE, K.; SARKAR, S.; JAGAJJANANI RAO, K.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles in biomedical applications. *Adv. Colloid. Interfac.* v. 209, p.8-39, 2014.
- (4) SANTOS, P. T. A. Obtenção de híbridos de nanoferrita/SiO₂/quitosana para uso em nanobiotecnologia. 2015, 113p. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba.

(5) YAN, B.; ZHAO, Y.; LI, Q-P.; Europium hybrids/SiO₂/semiconductor: Multi-component sol-gel composition, characterization and photoluminescence. *J. Photoch. Photobio. A.* v. 222, p.351–359, 2011.

(6) COSTA, A.C.F.M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, v.256, p.174 -182, 2003.

(7) KUMAR, R.; KUMAR, H.; SINGH, R. R; BARMAN, P. B. Variation in magnetic and structural properties of Co-doped Ni–Zn ferrite nanoparticles: a different aspect. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* v.78, p.566–575, 2016.

(8) COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, depositada em 25/01/2012b, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

(9) XANTHOPOULOU, G. Catalytic properties of the SHS products - Review. *Adv. Sci. Tech.* v.63, p.287–296, 2010.

(10) PECHINI, M.P., U.S. Patent 3.330.697, 1967.

(11) CARRENO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINE, A.; PROBST, L. F. D. Sintetização, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. *Quím. Nova.* v.25, n.6, p.935-942, 2002.

(12) EL FAROU, M.H.; MIYAHARA, R.Y. Método Pechini para preparação de nanopartículas. In: IX Semana de estudos de física do Unicentro, Guarapuava, Pr, 2011. Acesso em: 26 de março de 2016.

(13) LIMA, R. C. Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês, 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

(14) JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. Comb. Flame, v.40, n. October, p.71–79, 1981.

(15) CULLITY, B.D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley: Reading, 1978.

(16) SRINIVAS, CH.; TIRUPANYAM, B. V.; MEENA, S. S.; YUSUF, S. M.; BABU, CH. S.; RAMAKRISHNA, K. S.; POTUKUCHI, D. M.; SASTRY, D. L. Structural and magnetic characterization of co-precipitated $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. J. Magn. Mater. v. 407, p. 135–141, 2016.