

## **Síntese hidrotermal por micro-ondas de nanopartículas de magnetita em baixas temperaturas**

### **(Hydrothermal microwave synthesis of magnetite nanoparticles at low temperatures)**

A.L.C. Santos<sup>1</sup>, M.M. Togashi<sup>1</sup>, C.P.F. Perdomo<sup>1</sup>, A. J. A. Oliveira<sup>2</sup>, R.H.G.A. Kiminami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13565-905

<sup>2</sup> Departamento de Física - Universidade Federal de São Carlos Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13565-905  
ruth@ufscar.br

#### **Resumo**

*Nanopartículas de magnetita vem se destacando pelas suas propriedades, sendo sua síntese primordial para garantir um produto homogêneo, cristalino e puro. O tamanho das nanopartículas depende da temperatura de síntese, sendo um desafio a sua obtenção em baixas temperaturas. O objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de magnetita em temperaturas reduzidas, utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os pós foram preparados variando a temperatura de 50 °C até 130 °C, com patamar de 20 min, e caracterizados por DRX, MEV, MET, e medidas de magnetização em função do campo magnético (VSM). Nanopartículas cristalinas de magnetita foram obtidas em todas as temperaturas analisadas com tamanho variando de 24 a 50 nm, em função da temperatura. Em baixas temperaturas (<70 °C) a sua síntese foi um sucesso. Todas as amostras apresentaram comportamento ferromagnético com diminuição da magnetização de saturação e aumento do campo coercitivo em função do aumento do tamanho de partículas.*

*Palavras chave: Magnetita, nanopartículas, síntese hidrotermal, micro-ondas*

#### **Abstract**

*Magnetite nanoparticles are distinguished by their properties and their primordial synthesis ensures a product homogeneous, crystalline and pure. The nanometric particles size depends on the synthesis temperature, with a challenge at low temperature. The objective of this work was to synthesize magnetite nanoparticles at reduced temperatures, using the hydrothermal method assisted by microwave. The powders were prepared from 50 °C to 130 °C, with a baseline 20 minutes, and featured by XRD, MEV, MET besides of magnetization measurements as function of the magnetic field (VSM). The outputs obtained crystalline magnetite nanoparticles at all of these temperatures with a particle size of 24 to 50 nm, varying as a function of temperature. It was observed that even at low temperatures (<70 °C), its synthesis was a success. All samples presented a ferromagnetic behavior, observing a decrease of saturation magnetization and an increase coercive field due to the increase of the particle size.*

*Keywords: Magnetite, nanoparticles, hydrothermal synthesis, microwave*

## INTRODUÇÃO

Nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) possuem potenciais aplicações em diversas áreas tais como em sensores, transporte de medicamentos, catálise, impressão a jato de tinta, pigmento, vedação de eixos rotativos, armazenamento magnético, imagens de ressonância magnética e tratamentos de câncer como a hipertermia. Dentre essas aplicações, as biomédicas vêm sendo estudadas em larga escala. A magnetita cristaliza num sistema cúbico, do tipo espinélio inverso com estrutura cúbica de face centrada, e, em temperatura ambiente possui um comportamento ferromagnético, ou seja, com a aplicação de um campo externo, os dipolos se orientam espontaneamente em uma direção. Sem a aplicação do campo, a direção de magnetização é distinta em diferentes regiões do material, os chamados domínios ferromagnéticos. A natureza de materiais magnéticos é caracterizada por muitos fatores, tais como a máxima magnetização possível, ou magnetização de saturação, para um material ferromagnético representaria a situação em que todos os dipolos magnéticos de uma peça sólida estão alinhados com o campo externo. Esta é uma característica intrínseca do ferromagnetismo, que significa não ser apenas dependente da temperatura, mas também do tamanho e morfologia das partículas, que são determinadas principalmente pelo método e controle do tempo e temperatura de síntese [1,2].

Vários métodos de síntese são reportados para a síntese da magnetita, como os métodos de coprecipitação [3] e precipitação controlada [4], sol-gel [5], micro emulsão [6], coprecipitação via irradiação ultrassônica [7], hidrotermal convencional [8] e o método hidrotermal assistido por micro-ondas [9]. O controle da síntese é essencial na obtenção das características físicas controladas e propriedades finais desejadas. O método hidrotermal assistido por micro-ondas se torna extremamente atraente por possibilitar o controle da síntese em tempos reduzidos e baixas temperaturas (<70 °C), garantido a obtenção de pós puros, cristalinos, homogêneos, nanométricos o que impactam significativamente nas propriedades, resultando em comportamentos magnéticos desejáveis [10]. O método hidrotermal depende principalmente da solubilidade dos sais minerais em água e de fatores como a basicidade da solução aquosa, questão de extrema importância para que haja uma síntese eficiente. Outras variáveis seriam o controle da pressão, tempo e a temperatura de síntese. A solução é selada em autoclaves ou reatores, que são sistemas hermeticamente fechados suportando valores de pressão que podem variar de acordo com a potência do micro-ondas ao longo de todo o processo [8]. As principais vantagens pelo uso da radiação de micro-ondas são a redução do tempo de síntese, elevada taxa de aquecimento, excelente controle de parâmetros de reação,

reprodutibilidade, além de não promover contato direto entre a fonte de calor e o meio de reação [11]. Isso pode ser explicado pelo aquecimento volumétrico causado pela radiação de micro-ondas, em que o aumento de temperatura é promovido no interior das soluções para todo seu volume simultânea e uniformemente, produzindo assim um aquecimento interno mais eficiente do que o convencional, que é lento e dependente de convecção e condutividade térmica, fazendo com que nesse caso, frequentemente, a temperatura do recipiente em que ocorre a reação seja muito maior do que a da solução em si. Os principais mecanismos que favorecem o aquecimento por micro-ondas são a polarização dipolar e a condução iônica, em que calor é gerado pela rotação e atrito entre as moléculas polares que tentam se orientar conforme o campo elétrico da radiação eletromagnética oscila e, também, enquanto os íons movem-se através da solução conforme a frequência e oscilação do campo elétrico, causando aumento local de temperatura [11]. Nesse sentido, reações químicas assistidas por micro-ondas dependem da efetividade de absorção da radiação de micro-ondas e da capacidade do meio reacional em converter essa energia em calor, sendo uma medida dessa habilidade os valores da tangente de perda dielétrica,  $\tan\delta$ , característico de cada material, em determinada frequência e temperatura. Komarneni *et al.* [12] demonstraram que a síntese via hidrotermal assistida por micro-ondas foi 36 vezes mais rápida do que a síntese hidrotermal com aquecimento convencional [13,14]. Lei *et al.* [1], estudaram a síntese de partículas de magnetita pelo método hidrotermal convencional a 200 °C e patamar de 20 horas, e taxa de aquecimento de 10 °C/min, resultando em partículas de magnetita com tamanho de partículas em torno de 500 nm. Além disso, foi reportado o comportamento ferromagnético das partículas com a diminuição da magnetização de saturação e aumento do campo coercitivo com o aumento da temperatura de ensaio no magnetômetro, fenômeno atrelado à anisotropia uniaxial e magnética efetiva. Xavier *et al.* [9] realizaram a síntese de nanopartículas de magnetita utilizando o método hidrotermal por micro-ondas a 100 °C, com patamar variando de 8 e 15 minutos obtendo nanopós com partícula de aproximadamente 25 nm. Kholam *et al.* [15] reportaram estudos de obtenção de nanopós de magnetita utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas, em temperaturas variando entre 90 °C a 200 °C. Os autores obtiveram o material cristalino a partir da temperatura mínima de 90 °C com faixas de tamanho de partícula de 0,15 – 2 µm. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter nanopós de magnetita utilizando o efeito do micro-ondas por meio da síntese hidrotermal em baixas temperaturas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi escolhido devido às suas inúmeras vantagens, principalmente a obtenção de partículas nanométricas, e permitir tempos e temperaturas de síntese inferiores, quando comparado a outros métodos de síntese e com o método hidrotermal convencional.

A síntese foi realizada por meio da dissolução de acetato de ferro (II) ( $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ) (Sigma Aldrich, 95%) em meio aquoso, utilizado hidróxido de amônio (Synth, 27%), em uma concentração de 1M para ajuste do pH para básico, observando-se uma alteração da cor de amarelo para preta. Após isso, a solução foi colocada em uma autoclave com copo de teflon, e posicionada no forno micro-ondas adaptado (Brastemp®, 1200 W de potência). Foram utilizadas temperaturas entre 50 °C e 130 °C, variando a cada 10 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com patamar de 20 minutos. Posteriormente, foi realizada a lavagem com água destilada, em centrífuga (Hermle), a fim de eliminação do solvente e dos hidróxidos solúveis formados. O material resultante foi então secado em estufa durante 72 horas a 60 °C para as amostras de temperatura de síntese entre 70 °C a 130 °C, e para as amostras de 50 °C e 60 °C foram secadas a 40 °C. Os pós-resultantes foram por difração de raios X, em um equipamento Bruker AXS, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os difratogramas foram obtidos a 25 °C na faixa  $2\theta$  de 10 a 80°. O cálculo do tamanho de cristalito (L) foi determinado utilizando a equação de Scherrer (1)

$$L = \frac{K\lambda}{\cos \theta \beta} \quad (1)$$

onde K é uma constante de correção (no caso, utilizou-se o valor de 0,9),  $\lambda$  é o comprimento do raio de onda incidente,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  é a largura do pico de maior intensidade medido à meia altura. A morfologia e tamanho médio das nanopartículas dos pós foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio (MEV-FEG - Phillips XL 30) e de transmissão (MET-LaB<sub>6</sub>). Por meio desses resultados e utilizando o software Image J, foi possível estimar o tamanho médio das partículas, e com oEDS acoplado a determinação de forma qualitativa dos elementos presentes, nas regiões observadas por MEV. As propriedades magnéticas foram caracterizadas à temperatura ambiente por medidas de magnetização em função do campo magnético, em um magnetômetro de amostra vibrante VSM PAR 4500 EG& acoplado a um eletro-ímã com campo máximo de até 8 kOe.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os difratogramas dos pós obtidos via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, na taxa de 10 °C/min por 20 min de patamar, nas temperaturas variando de 50 °C até 130 °C. Essa faixa de temperatura foi escolhida, visando avaliar o próprio efeito da temperatura no crescimento das partículas, e avaliar a viabilidade da síntese da magnetita em baixas temperaturas, inferiores a 100 pelo método hidrotermal convencional a 200 °C e patamar de 20 horas, e taxa de aquecimento de 10 °C/min C. A figura 1 apresenta os resultados da difração de raios X de todas as amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas variando a temperatura de síntese de 50 °C até 130 °C.

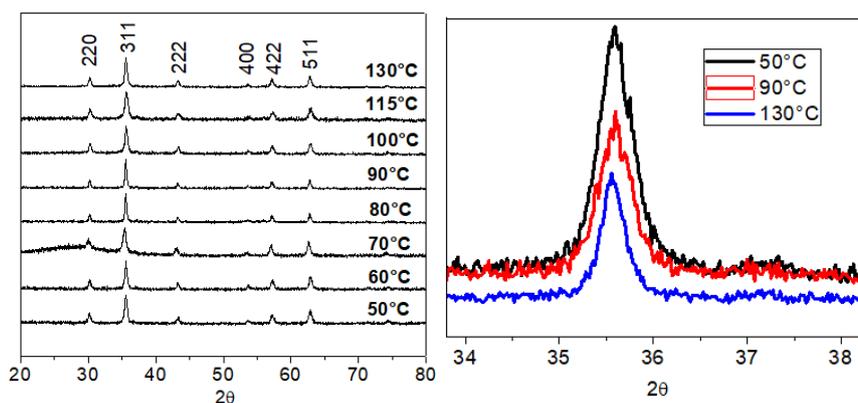


Figura 1. Difratograma de raios X da magnetita obtida por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas em diferentes temperaturas; com destaque para o pico de maior intensidade nas temperaturas extremas: 50°C, 90°C e 130°C.

Por meio dos difratogramas apresentados na figura 1, foi possível observar que em todas as temperaturas estudadas houve a completa cristalização da fase magnetita, segundo a ficha cristalográfica PDF #88-315, mesmo na síntese em temperatura a 50 °C, inédita no caso do material e tipo de síntese. Além disso, observou-se um estreitamento dos picos de maior intensidade (311), com o aumento da temperatura de síntese, o que indica um aumento de tamanho de cristalito.

Na figura 2 estão apresentados os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas nas temperaturas entre 50 °C a 130 °C. Foi possível observar a formação de nanopartículas definidamente esféricas, e, em menores temperaturas de síntese, menores tamanhos médios de nanopartículas, e maior estado de aglomeração, típico de pós nanométricos. Pelo cálculo do tamanho médio de partículas, foi possível observar partículas entre  $(24 \pm 5)$  nm e  $(50 \pm 5)$  nm nas faixas de temperaturas estudadas.

Nos histogramas mostrados *in set* na figura 2 observou-se uma distribuição bastante uniforme das nanopartículas, variando pouco entre os primeiros e últimos valores, garantindo uma maior confiabilidade nos dados por meio de sua distribuição estreita de tamanho. Na figura 2(a), foi possível observar o espectro de EDS, onde foi observada a presença somente dos elementos de interesse: ferro e oxigênio, corroborando o sucesso da síntese via hidrotermal a 50 °C, temperatura abaixo do reportado na literatura utilizando a síntese via hidrotermal. Na Tabela I estão apresentados os valores do tamanho de cristalito calculados por meio da equação de Scherrer, nas diferentes temperaturas da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, e os tamanhos das nanopartículas calculados a partir das micrografias apresentadas na figura 2.

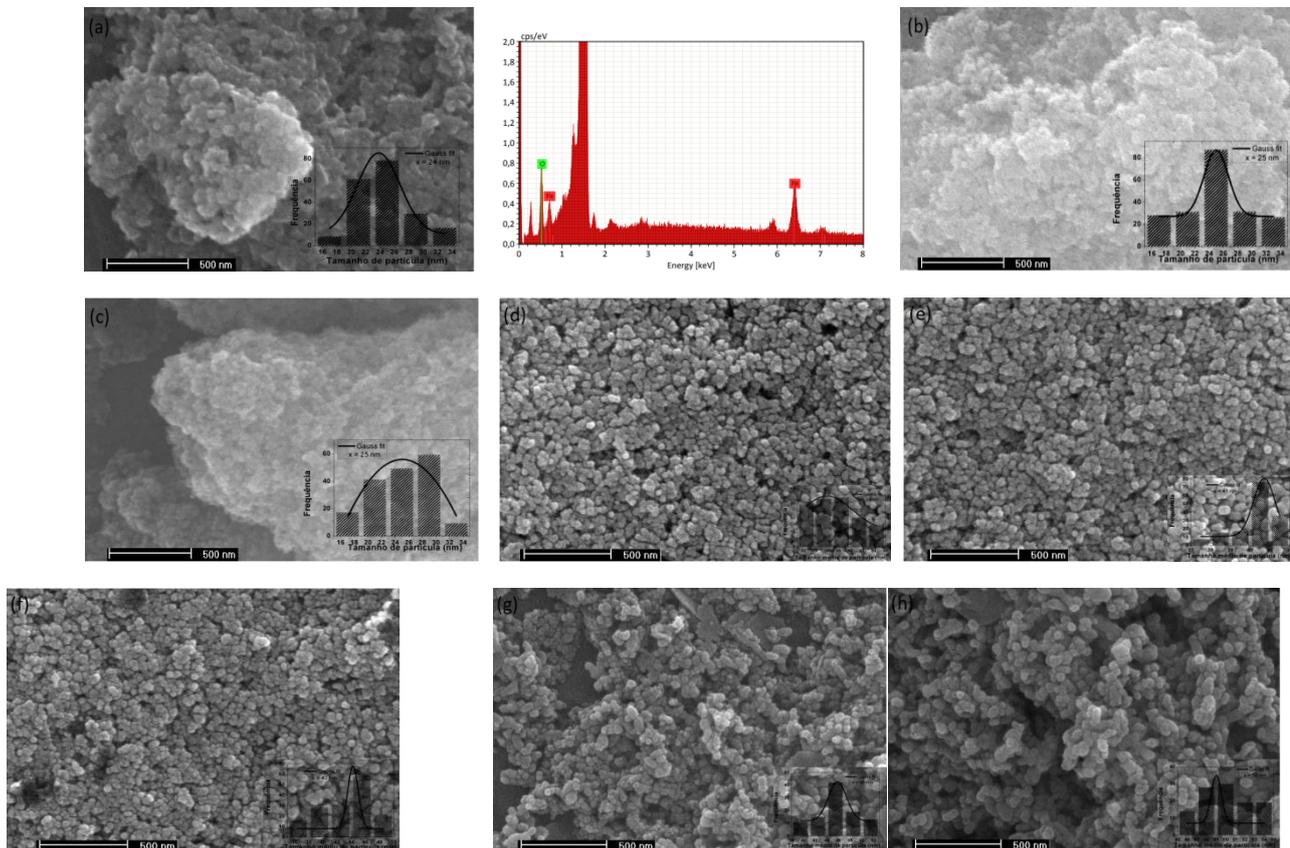


Figura 2. Micrografias (MEV-FEG) e histogramas (*in set*) da magnetita nanométrica obtida por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas em taxa de 10 °C/min e patamar de 20 min: a) 50 °C com seu respectivo EDS ao lado, b) 60 °C, c) 70 °C, d) 80 °C, e) 90 °C, f) 100 °C, g) 115 °C e h) 130 °C

Tabela I. Tamanhos do cristalito e tamanho médio de partículas nas diferentes temperaturas de síntese.

Temperatura de síntese (°C)	Tamanho do cristalito (nm)	Tamanho médio de partículas (nm)
50	33	24
60	32	25
70	32	25
80	33	38
90	36	40
100	43	43
115	51	46
130	52	50

Por meio desses resultados apresentados na Tabela I, foi possível verificar que houve um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de síntese, conforme discutido anteriormente. Além disso, foi possível observar que, em temperaturas inferiores que 70 °C a fase magnetita foi obtida com sucesso e não houve uma diferença relevante no tamanho médio do cristalito e das partículas, sendo mais significativo esse efeito em temperaturas superiores a 70 °C. No intervalo de 50 °C a 130 °C houve um aumento de aproximadamente 1,6 vezes do tamanho cristalito, conforme resultados apresentados na figura 2.

Com os resultados obtidos por meio do Software Image J, observou-se um aumento do tamanho médio das nanopartículas, de aproximadamente 2,1 vezes, no intervalo de 50 °C a 130 °C, efeito similar ao encontrado para o tamanho de cristalito. Essa diferença pode ser devida ao próprio cálculo característico de cada método, pois, através do Image J, foi feita uma distribuição das nanopartículas para determinar o valor médio. Pela equação de Scherrer, esse valor foi calculado por meio da largura à meia altura do maior ângulo de difração da magnetita, sendo uma média estatística.

Na figura 3 estão apresentadas as micrografias obtidas por MET das amostras sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas em temperaturas de 50°C e 130°C. Por meio da Figura 3, a síntese hidrotermal por micro-ondas a 50 °C resultou em nanopartículas em torno de 25 nm. Na síntese a 130 °C, o tamanho médio de partícula observado foi em torno de 55 nm, corroborando com os resultados analisados pela microscopia eletrônica de varredura. Além disso, com esses resultados foi possível calcular os

valores da distância interplanar, no plano observado no microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução, sendo obtido para a magnetita sintetizada a 50 °C 2,86 Å e para a magnetita sintetizada a 130 °C 2,82 Å, valores que estão de acordo com os reportados na literatura de 1,38 Å a 2,92 Å dependendo do plano analisado [17, 18].

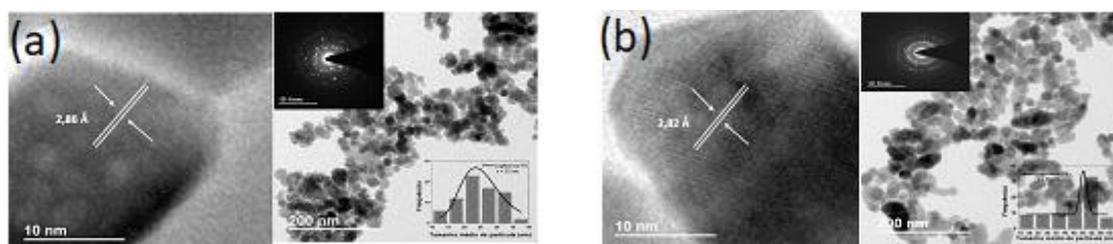


Figura 3. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão das amostras de magnetita sintetizadas a: (a) 50 °C e (b) 130 °C.

Jazirehpour *et al.* [16] obtiveram nanopartículas de magnetita a 130 °C por 15 horas com tamanho na faixa de 50 a 150 nm. Comparando esses resultados com os resultados deste trabalho, utilizando 130 °C e apenas 20 min, os resultados são extremamente promissores, principalmente pelo ganho de tempo tão reduzido, de 15 horas passarem para apenas 20 min. Cannio *et al.* [2] obtiveram nanopartículas em torno de 50 nm, porém em temperaturas de síntese de 100 °C, demonstrando a sua reprodutibilidade. Diante dos resultados analisados foi possível a síntese da magnetita em temperaturas de apenas 50 °C durante 20 min, inferior às reportadas na literatura utilizando a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

Na figura 4 estão apresentadas as curvas de magnetização pelo campo elétrico aplicado (até 10000 Oe) em magnetômetro VSM, evidenciando o efeito da temperatura de síntese e consequentemente o maior tamanho médio de partículas nas propriedades magnéticas.

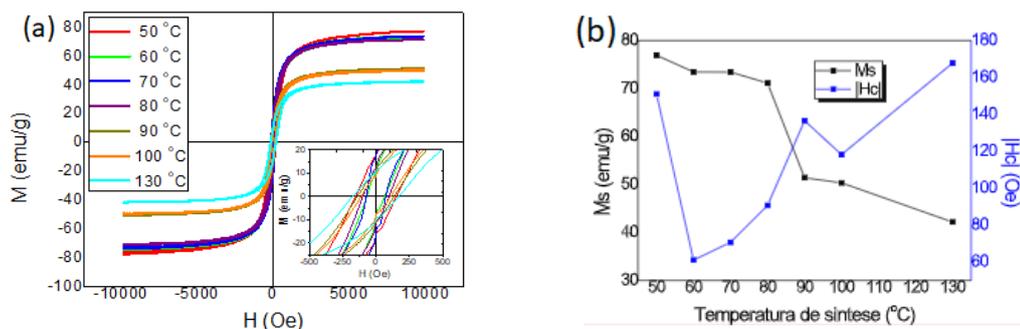


Figura 4.(a) Magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente dos nanopós de magnetita sintetizados entre 50 °C a 130 °C por síntese hidrotermal

assistida por micro-ondas; (b) Curva de magnetização de saturação ( $M_s$ ) e módulo do campo coercitivo ( $H_c$ ) em função da temperatura de síntese.

A partir da figura 4 foi possível observar que o comportamento magnético não se alterou com as diferentes características das amostras analisadas, todas as amostras apresentaram um comportamento ferromagnético, típico da magnetita. Por meio da análise dos resultados apresentados na figura 4, foi possível observar que, com o aumento da temperatura de síntese, e conseqüentemente, aumento do tamanho médio das nanopartículas, houve uma tendência da diminuição dos valores de magnetização de saturação e aumento dos valores em módulo do campo coercitivo. Assim, os pós de magnetita apresentaram tendência do aumento da faixa de histerese magnética com o aumento do tamanho médio das nanopartículas. A faixa de magnetização de saturação ficou entre 42,2 – 76,9 emu/g e de campo coercitivo, entre 61,0 – 167,8 Oe, ambos valores em módulo, valores que estão de acordo com os reportados na literatura [1, 17, 18].

## **CONCLUSÕES**

A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foi bem sucedida na preparação de nanopós puros de magnetita em baixas temperaturas, inferiores a 70 °C. Sua síntese a 50 °C, condição inédita para a síntese da magnetita, torna o resultado bem promissor para a sua obtenção e aplicações, demonstrando a alta eficiência do protocolo e do método de síntese utilizado. Todas as amostras apresentaram a fase cristalina da magnetita, com tamanho de cristalito variando de 33 a 52 nm e tamanho médio das nanopartículas entre 24 a 50 nm com morfologia esférica. Todas apresentaram comportamento ferromagnético, com diminuição dos valores da magnetização de saturação e um aumento dos valores de campo coercitivo, em função do aumento do tamanho médio de partículas.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à FAPESP (Processos 2017/13769-1 e 2017/25209-0) pelo apoio financeiro e bolsa concedida, ao CNPq (Proc. 431304/2016-5) pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa/UFSCar) pelas facilidades gerais. O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – (Código de financiamento 001, PNP20131474 - 33001014004P9 e Processo 88882.332729/2019-01).

## REFERÊNCIAS

- [1] Lei, W.; Liu, Y.; Si, X.; et al. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, v. 381, n. 4, p. 314–318, 2017.
- [2] Cannio, M.; Ponzoni, C.; Gualtieri, M. L.; et al. *Materials Letters*, v. 173, p. 195–198, 2016.
- [3] Andrade, P. L. E. *Dissertação (Dissertação em Engenharia de Materiais)*. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p.35, 2009.
- [4] M. Mahdavi et al. *Molecules* 18(7), 7533–7548 (2013).
- [5] Lu, Y. Yin, Y. Mayers, B.T. Xia, Y. *Nano Letters*, v.2, n. 3, p.183– 186, 2002.
- [6] Drmota, A.; Drogenik, M.; Koselj, J.; Žnidaršič, A. *Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications*, Dr. Reza Najjar (Ed.), ISBN: 978-953-51-0247-2, InTech, p.191-214 v.10 2012.
- [7] Rahmawati, R.; Permana, M. G.; Harison, B.; et al. *Procedia Engineering*, v. 170, p. 55–59, 2017.
- [8] Edrissi, A.; Mohamma, R.; Mohammad, E.; Reza, R.; Bahram, N. *Asian Journal of Chemistry*, v. 20, n. 5, p. 3857–3865, 2008.
- [9] Xavier, C. S.; Paskocimas, C. A.; Motta, F. V. Da; et al. *Materials Research*, v. 17, n. 4, p. 1065–1070, 2014.
- [10] Bhavani, P.; Rajababu, C.; Venkata Subba Reddy, I.; Ramamanohar Reddy, N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 426, p. 459–466, 2017.
- [11] Bilecka, I.; Niederberger, M.. *Nanoscale*, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.
- [12] Komarneni, S. Menon, V.C. *LI, Ceramic Transactions*, 62 1042-1122, 1996.
- [13] Hwang, J.Y. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, v. 2, n.2, pp 101-110, 2003
- [14] Prado-Gonjal, J.; Schmidt, R.; Morán, E. *Usa, Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance* Capítulo 4, p.1-21 2013.
- [15] Kholam, Y. Dhage, S, Potdar, H, Deshpande, S, Bakare, P, Kulkarni, S, Date, S. *Materials Letters*, 56(4), 571–577, 2002.
- [16] Jazirehpour, M.; Seyyed Ebrahimi, S. A. *Journal of alloys and Compounds*, v. 638, p. 188–196, 2015.
- [17] Andrzejewski, B.; Bednarski, W.; Kaźmierczak, M.; et al. *Poland*; 2014
- [18] Molina, M. A. M. *Dissertação (Mestrado em Ciências)*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.