

Produção de sílica mesoporosa magnética como material core-shell a partir de fontes alternativas e estudo de sua aplicação em reprodução de equinos

Production of magnetic mesoporous silica as core-shell from alternative sources and study of its application in breeding horses

RESUMO

Atualmente, o rejeito industrial produzido pela decapagem química de superfícies de aço, formado por uma solução de ácido clorídrico, íons de ferro e alguns contaminantes, é tratado de maneira simples. A precipitação química com bases de baixo custo e disposição do sólido em aterros. Nessa pesquisa, o rejeito industrial contendo ferro foi tratado quimicamente ao ponto de gerar compostos de alta pureza, onde foi submetido a uma sequência de reações químicas, pelo método da co-precipitação, para a formação das nanopartículas de óxido de ferro magnético, onde foi aplicado um recobrimento com sílica mesoporosa para a produção de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell (MNPs) e funcionalizados com organossilanos. Os materiais preparados foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas: difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante, apresentando bons resultados.

PALAVRAS-CHAVE: Magnetita. Sílica. Core-Shell. Resíduo Químico. Reprodução Animal.

ABSTRACT

Currently, industrial waste produced by chemical stripping of steel surfaces, formed by a solution of hydrochloric acid, iron ions and some contaminants, is treated simply. Chemical precipitation with low cost bases and solid disposal in landfills. In this research, the industrial waste containing iron was chemically treated to the point of generating high purity compounds, where it was submitted to a sequence of chemical reactions, by the co-precipitation method, to the formation of the magnetic iron oxide nanoparticles, where it was A mesoporous silica coating is applied for the production of core-shell magnetic handles (MNPs) and functionalized with organosilanes. The prepared materials were characterized by different analytical techniques: X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, vibrant sample magnetometry, showing good results.

KEYWORDS: Magnetite. Silica. Core-Shell. Chemical waste. Waste treatment. Animal Reproduction.

Luis Guilherme Giannina Sante
sante@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Alesandro Bail
alebail@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

As áreas envolvidas com ciência e tecnologia, tais como física aplicada, química, mecânica, robótica e medicina, vêm sendo revolucionadas pelo estudo da nanotecnologia, o que gera diretamente um impacto em suas aplicações (LODHIA et al., 2010). Nesse âmbito, encontram-se as nanopartículas (NPs), que são partículas em nano escala (10^{-9} m), geralmente <100 nm de tamanho. Devido às suas características de tamanho reduzido e grande área superficial, essas NPs exibem propriedades eletrônicas e magnéticas diferenciadas (WAHAJUDDIN, 2012). Assim, as mesmas tornam-se candidatas interessantes à nanoengenharia de superfícies e produção de nanoestruturas funcionais (MAHMOUDI et al., 2011).

Segundo GUBIN (2009), em decorrência de algumas propriedades únicas, as nanopartículas magnéticas (MNPs) são consideradas uma importante classe de NPs. As propriedades magnéticas são manifestadas a partir da conciliação de alguns fatores como a estrutura cristalina, composição atômica e o efeito do tamanho (LODHIA et al., 2010), sendo este último mantido em até 15 nm para que a NPs ainda possuam propriedades superparamagnéticas (FAJARDO et al., 2016).

A composição das MNPs pode ser originada por diferentes elementos magnéticos como o ferro, níquel, cobalto e seus respectivos óxidos. Sendo uma de suas grandes vantagens, a facilidade de manipulação através de um campo magnético externo (GUBIN, 2009).

Sendo assim, devido às suas propriedades magnéticas, as aplicações dessas nanopartículas tornam-se amplas, inclusive nas seguintes áreas: biomedicina, materiais e ambiental.

Na categoria das nanopartículas magnéticas está o óxido de ferro cuja composição química em termos de espécies de ferro é mista. A chamada magnetita, Fe_3O_4 , é um dos tipos mais importantes dos óxidos de ferro e apresenta ocorrência natural juntamente com FeO (wustita), $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita) e $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemita) (AMOROS e BELTRAN, 1990).

A magnetita apresenta cor escura, tendendo ao preto, o que é uma característica marcante dentre o restante dos óxidos (GUBIN, 2009). Fe_3O_4 é um material ferrimagnético contendo ferro em seus estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} e estrutura do tipo espinélio invertido (CORNELL e SCHWERTMAN, 2003). Espinélio é uma estrutura cristalina cúbica e corresponde a muitos compostos classificados como ferritas e que geram grande interesse por serem materiais magnéticos. Sua fórmula pode ser escrita como $A[BA]O_4$ em que $B = Fe^{2+}$, $A = Fe^{3+}$ e os colchetes representam sítios octaédricos, que são ocupados por íons de ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+} . A magnetita é um dos minerais responsáveis pelo magnetismo naturalmente encontrado em rochas ígneas. Na magnetita os íons óxido dão origem a vacâncias tetraédricas, ocupadas por íons $Fe(III)$, e octaédricas, ocupadas igualmente por íons $Fe(II)$ e $Fe(III)$. É devido à existência desses dois arranjos geométricos, em que os spins eletrônicos são antiparalelos, que a magnetita apresenta propriedades ferrimagnéticas, ou seja, é suscetível à magnetização duradoura após a aplicação de um campo magnético. Como um material ferrimagnético, a magnetita apresenta características comuns a essa classe, tais como magnetização espontânea, temperatura de Curie, histerese e remanência (COEY, 2009).

Ao final da década de 1980, descobriu-se que partículas semicondutoras apresentavam melhor eficiência quando eram revestidas com determinados materiais. Surgiu assim o conceito de estrutura do tipo core-shell: estruturas formadas por um núcleo (core) e uma revestimento atuando como casca (shell), prioritariamente em escala nanométricas (SOUNDERYA e ZHANG, 2008).

É extremamente importante ter um controle do tamanho e da composição química do núcleo e da casca dessas estruturas, pois as propriedades das NPs podem ser modificadas mudando o material constituinte ou a razão core/shell.

No caso das nanopartículas de óxido de ferro magnético, a área específica é muito grande e há produção de vários sítios ativos por ligações químicas incompletas, as chamadas *dangling bonds*. Assim, o recobrimento com surfactantes orgânicos ou inorgânicos, em geral, tem como principal função evitar a agregação e a sedimentação das partículas (MOREL et al., 2008).

ROTO et al. (2016) apresentou que o revestimento de MNPs de Fe_3O_4 com materiais inorgânicos como a sílica (SiO_2) deixa as nanopartículas quimicamente estáveis em soluções ácidas e ainda passíveis de funcionalização com grupos tiol (SH).

A sílica possui características para favorecer a dispersão das NPs em meio líquido, reduzir a toxicidade, providenciar uma estabilidade à oxidação e tornar a superfície funcional, pois apresenta grupos silanóis que podem se unir a ligantes específicos (BERRY e CURTIS, 2003). Além disso, o recobrimento com SiO_2 ajuda a evitar a aglomeração das MNPs, uma vez que a atração natural das NPs de Fe_3O_4 será diminuída, pois o dipolo-magnético das partículas é ligeiramente bloqueado (MOREL et al., 2008). O aumento da repulsão coulômbica, que ocorre pelo fato da superfície da sílica ser carregada negativamente, também ajudará a evitar a aglomeração (DENG et al., 2005).

O objetivo do trabalho é o preparo e a caracterização da sílica mesoporosa magnética como material core-shell e funcionaliza-las, para que o doutorando Mauro Flores Polenz da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, avalie suas interações com as células reprodutoras de equinos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A magnetita nanoparticulada foi sintetizada por meio do método da coprecipitação (PASANDIDEH et al., 2016). O procedimento da síntese foi: em um balão de reação foi adicionado 80 mL de água. Foi dissolvido 1,3 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 5 mL de uma solução aquosa de HCl 0,5 M. Foi dissolvido 5 g de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ em 3 mL de água. Após a dissolução, os sais ferros foram transferidos para o balão de reação. O meio de reação foi desareado com nitrogênio industrial. A proporção molar $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ foi mantida em 2:1. A temperatura da solução foi elevada até 80 °C. Em seguida, foi adicionado solução de 10 mL de hidróxido de amônio 28-30% até pH 14 sob agitação magnética constante. Após 30 min de agitação a síntese da magnetita foi concluída. A síntese foi repetida 3 vezes, sendo nomeada como A, B e C.

Baseado na metodologia empregada por PASANDIDEH et al. (2016), o recobrimento da magnetita foi feito para as amostras, A, B e C da mesma maneira. O recobrimento da magnetita foi: no mesmo meio da síntese da magnetita foi adicionado 0,6 mL para A, 5,6 mL para B e 2,5 mL para C de tetraetilortossilicato

(TEOS) sob agitação magnética vigorosa. Em seguida, a suspensão foi sonificada por 30 min. Após isso a solução de magnetita ficou sob repouso por 24 horas. A lavagem da magnetita foi realizada com 4 porções 100 mL de água, a lavagem foi complementada com 2 porções de 50 mL de etanol e o material foi seco a temperatura ambiente durante um período de 24 h. Após esse período o material obtido foi pesado e armazenado.

A funcionalização da magnetita ocorreu na amostra G que foi sintetizada nas mesmas proporções que a amostra A. A funcionalização foi a partir do uso de organossilanos em um sistema de refluxo de tolueno sob agitação magnética vigorosa (WYPYCH et al., 2005). O procedimento de funcionalização foi realizado duas vezes, uma para *3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTS)* e outra para *(3-mercaptopropyl)trimethoxy-silane (3-MERCAPTO)*, na proporção de 0,6 mL e 0,2 mL respectivamente. De modo geral as funcionalizações ocorreram da seguinte forma; em um balão de reação foi adicionado 15 mL de tolueno seco e 0,5 g de magnetita para o 3-APTS e 1,5 g para o (3-MERCAPTO) à temperatura de 70 °C sob atm de N₂, onde foi adicionado o silano lentamente por 15 minutos. Após a adição do silano a temperatura foi elevada para 110 °C e foi posto sob agitação vigorosa por aproximadamente 24 h. Após esse período o respiro da amostra foi retirado e foi posta para resfriar a temperatura ambiente, depois de resfriada a amostra foi lavada com 30 mL de tolueno e 30 mL de etanol absoluto e a amostra foi posta para secar a temperatura ambiente. Após esse período o material obtido foi pesado e armazenado.

Após a síntese do material, foi feita a caracterização do mesmo a partir da difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, magnetometria de amostra vibrante e microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A magnetita sintetizada foi inicialmente caracterizada por meio da cor resultante onde o material apresentou uma cor negra intensa. O material obtido foi também avaliado a sua propriedade magnética aplicando um campo magnético, onde foi possível observar a orientação das partículas sintetizadas e a interação das mesmas com o campo gerado pelo ímã. Deste modo, pode-se concluir que o material sintetizado apresenta características que indicam que a metodologia utilizada resultou no produto desejado.

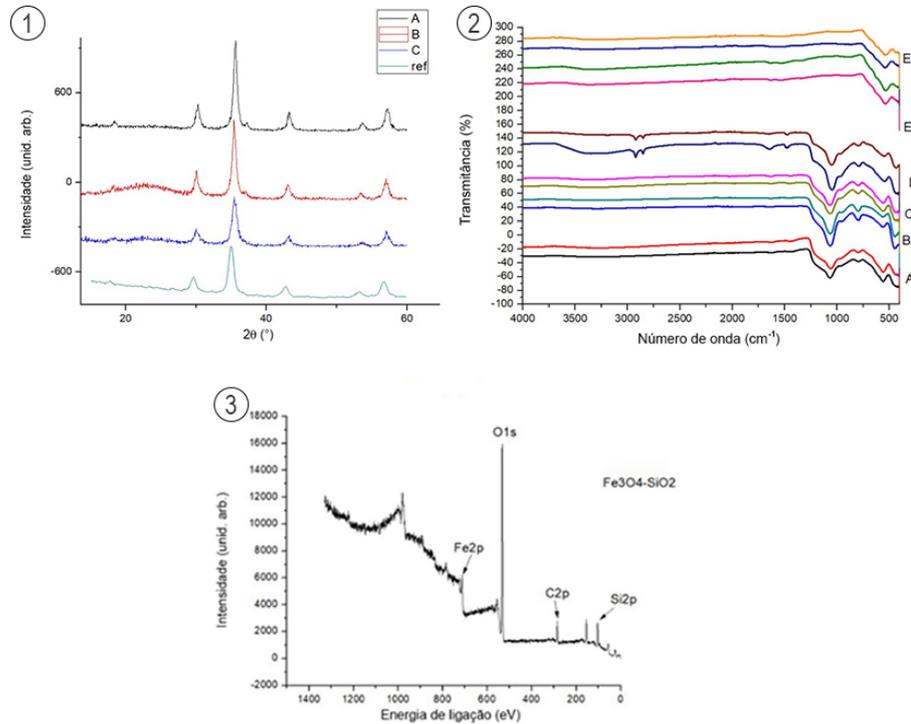
A caracterização do material foi feita a partir dos seguintes métodos:

- Difração de raios X – DRX;
- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR;
- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS;
- Magnetometria de amostra vibrante – VSM;
- Microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Por meio da difração de raios X (figura 1, (1)), foi possível analisar que houve a formação da magnetita a partir dos picos de difração obtido correspondente ao da amostra referência de magnetita. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (figura 1, (2)), nos mostra sinais da formação da magnetita

e da formação da sílica através da indicação de determinados átomos na superfície do material. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (figura 1, (3)), foi feita apenas da amostra A e nos mostra sinais de elementos que constituem os óxidos de ferro e a sílica como o Fe2p, o O1s, o Si2p.

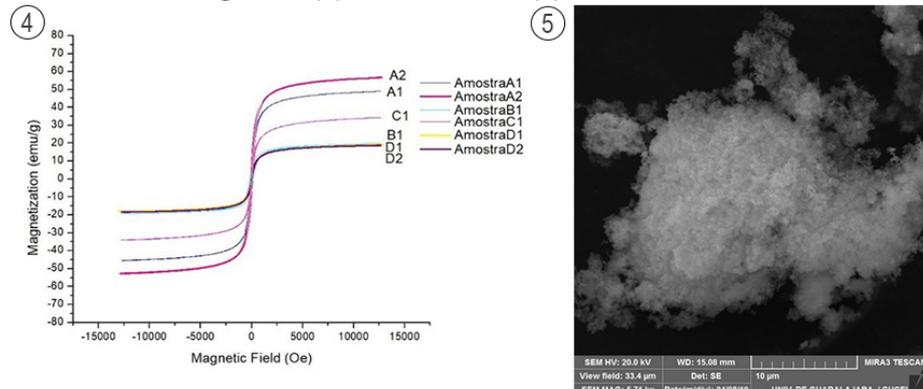
Figura 1 – (1) Análise de DRX; (2) Análise de FTIR; (3) Análise de XPS.



Fonte: Autoria própria (2020).

A magnetometria de amostra vibrante (Figura 2, (4)), nos mostra que o material nos apresentou uma alta saturação magnética, onde tais valores evidenciam a formação do óxido magnetita. A microscopia eletrônica de varredura (Figura 2, (5)), nos apresentou que o material apresenta um alto nível de aglomeração.

Figura 2 – (4) Análise de VSM; (5) Análise de MEV.

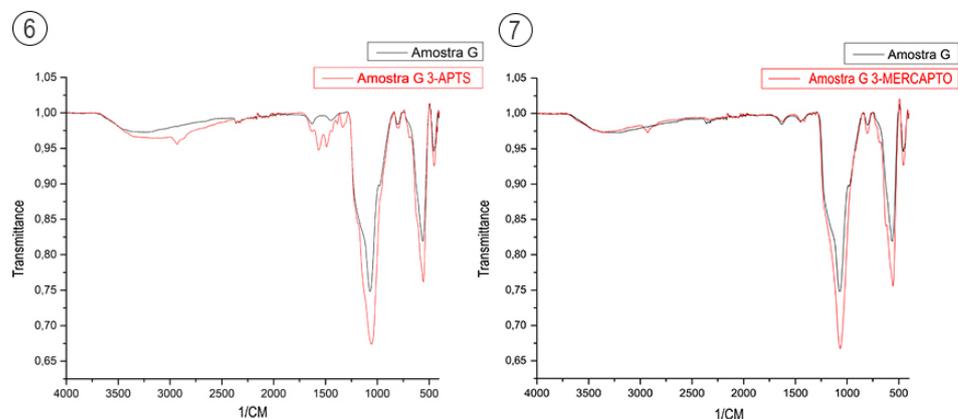


Fonte: autoria própria (2019).

A magnetitas funcionalizadas foi inicialmente caracterizada por meio da cor resultante em que os materiais apresentaram uma perda da cor negra intensa. Os materiais obtidos foram também avaliados as suas propriedades magnéticas, onde foi aplicado um campo magnético e que foi possível observar as orientações das partículas sintetizadas e a interação das mesmas com o campo gerado pelo ímã. Deste modo, pode-se concluir que os materiais funcionalizados não perderam as características magnéticas.

As caracterizações dos materiais foram feitas a partir da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das duas funcionalizações a partir de uma amostra padrão, onde foi caracterizado a funcionalização das amostras (figura 3, (6) e (7)).

Figura 3 – (6) FTIR G 3-APTS; (7) FTIR G 3-MERCAPTO.



Fonte: autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas, foi possível concluir que os resultados indicam a obtenção da sílica mesoporosa magnética, provavelmente, como material core-shell, funcionalizada.

As próximas etapas são a caracterização para verificar se houve a formação da estrutura core-shell e a avaliação da capacidade de interação com células reprodutoras equinas.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao CNPq pelo incentivo e fomento à pesquisa científica.

REFERÊNCIAS

AMOROS, A. L.; BELTRAN, V. P. **Em Introduccion al Estudio de los Diagramas de Equilibrio**; Instituto de Tecnologia Ceramica: Espanha, 1990.

BERRY, C. C.; CURTIS, A. S. G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **J. Phys. D: App. Phys.** v. 36, p. 198-206, 2003.

COEY, J. M. D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses.** Weinheim: John Wiley, 2003.

DENG, H. Y.; WANG, C. C.; HU, J. H.; YANG, W. L.; FU, S. K. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel, approach. **Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 262, 87-93, 2005.

FAJARDO, A. R.; PEREIRA, A. G. B.; MARTINS, A. F.; PAULINO, A. T.; Muniz, C. E.; HSIEHE, Y. Chitin and chitosan based (nano)composites. In: Vijay Kumar Thakur; **Manju Kumari Thakur**; Michael R. Kessler. (Org.). Handbook of Composites from Renewable Materials. 2016, v. 6, p.500.

GUBIN, S. P. **Introduction – Magnetic Oxides.** Federal Republic Of Germany: Willey-vch Verlag Gmbh&co, 2009, p.483.

LODHIA, J. et al. Development and use of iron oxide nanoparticles (part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. **Biomedical Imaging and Intervention Journal**, v.6, n.2, p. 1-11, 2010.

MAHMOUDI, M., et. al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advances Drug Delivery Reviews**, v. 63, p. 24-46, 2011.

MOREL, A. et al. Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core Shell Nanoparticles with Tunable Properties. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 847–856, 2008.

Pasandideh, E. K.; Kakavandi, B.; Nasser, S.; Mahvi, A. H.; Nabizadeh, R.; Esrafil, A.; Kalantary, R. R. Silica-coated magnetite nanoparticles core-shell spheres (Fe₃O₄@SiO₂) for natural organic matter removal, **Sci. & Eng.** v. 14, p. 1-13, 2016.

ROTO, R.; YUSRAN, Y.; KUNCAKA, A. Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption. **App. Surf. Sci.** v. 377, p.30-36, 2016.

SOUNDERYA N, ZHANG Y. Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications. **Rec. Pat. Biomed. Eng.** v.1, p. 34-42, 2008.

WAHAJUDDIN, A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplateforms as drug carriers. **Inter. J. Nanomed.** p. 3445-3771, 2012.

WYPYCH, F.; BAIL, A., HALMA, M.; NAKAGAKI, S. Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated MgAl layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. **J. Catal.** v. 234, p. 431-437, 2005.