



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS FUNCIONALIZADOS

KROLOW, Matheus Zorzoli¹; CARREÑO, Nefthalí Lenin Villarreal¹; RAUBACH, Cristiane Wienke¹; MONTE, Leonardo Garcia².

¹Deptº de Química Analítica e Inorgânica – IQG/UFPel

²Laboratório de Imunologia Aplicada – CENBIOT/UFPel
Campus Universitário – Caixa Postal 354 – CEP 96010-900.
mkrolow.iqg@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Materiais à base de carbono são usados em vários processos industriais como absorventes, devido a suas superfícies hidrofóbicas, alta área superficial específica e boa estabilidade térmica. Além disso, suas superfícies podem ser modificadas pela incorporação e dispersão de partículas metálicas e óxidos, assim como por grupos orgânicos, possibilitando inúmeras aplicações em medicina e biologia (DUCLAUX, 2002).

Neste sentido, vários estudos envolvendo o uso de hidrogênio como fonte energética limpa para células combustíveis têm sido desenvolvidos, incorporando nanotubos de carbono como um elemento sensível e ativo para detecção de hidrogênio, gás incolor, inodoro e inflamável, quando em concentrações maiores que 4%. A fabricação de sensores para detecção e monitoramento do hidrogênio, bem como na estocagem é um importante passo no desenvolvimento de novas tecnologias baseadas no hidrogênio (SAYAGO *et al.*, 2007). Já o encapsulamento de hidrogênio em nanoestruturas de carbono, com objetivo de transporte e armazenamento seguros, pode ocorrer através de fisissorção e quimissorção, variando a capacidade de estocagem conforme as características da nanopartícula (NIKITIN *et al.*, 2008).

No campo biológico, estes materiais podem permitir a incorporação, encapsulamento e funcionalização de substâncias bioativas, orientando a formação de sistemas híbridos de geometria variada (nanoesferas, nanofibras, filmes, nanomembranas, nanotubos) e versificando as possibilidades de seu uso tecnológico. Nessa perspectiva, nanopartículas poliméricas de poliestireno têm sido utilizadas na técnica imunológica de separação e concentração de microorganismos,

valendo-se de um magneto, realizando o isolamento seletivo do microrganismo alvo de culturas líquidas (OLSVIK *et al.*, 1994).

Com base no exposto acima, este trabalho visa à síntese controlada e a caracterização de nanocompósitos carbono/metal de transição, com potenciais aplicações em gerenciamento de energia e biotecnologia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O processo químico utilizado no preparo das nanopartículas de C/metal é o método dos precursores poliméricos, o qual está baseado na patente de Pechini (PECHINI, 1967). Consiste na formação de um citrato metálico, posteriormente polimerizado pela ação de um poliálcool, etilenoglicol (EG). Este processo consiste na formação de um polímero híbrido composto por um precursor cerâmico e cátions do metal disposto na cadeia macromolecular, seguido de uma etapa de pirólise controlada.

Os nanocompósitos foram preparados dissolvendo ácido cítrico (CA) e os respectivos sais metálicos ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com uma razão molar de 3:1. As misturas foram homogeneizadas por 15 minutos sob temperatura ambiente e a polimerização foi iniciada pela adição de EG, com razão mássica de 40:60 em relação ao ácido cítrico. O nanocompósito final foi obtido em duas etapas de pirólise do polímero intermediário: a primeira etapa, 2h a 200 °C, em atmosfera de ar, promove a quebra da parte orgânica do intermediário polimérico; o segundo tratamento térmico submete o pó formado à atmosfera inerte de N_2 , a temperaturas acima de 500 °C, para a produção dos nanocompósitos magnéticos, denominados CNi e CCo.

Para teste de aplicação em imunosseparação, as amostras CNi foram funcionalizadas através da impregnação do ácido propenóico (ácido acrílico, AA). Este procedimento foi realizado a partir de uma solução 1:4 do AA em água desionizada, sendo aproximadamente 0,7500 g de nanopartículas imersas em 2 mL da solução de AA. Estas amostras foram caracterizadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho.

Demais caracterizações, dos materiais não funcionalizados, foram realizadas por Difractometria de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Análise de Fisissorção (BET) e Granulometria a Laser. Além disso, a morfologia do material foi verificada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) e a capacidade de adsorção de H_2 será observada através de Análise de Quimissorção (TPR)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros ensaios de caracterização realizados foram de EDX, com a intenção de verificar a composição química do material e possíveis contaminantes. A Figura 1 mostra o espectro de Fluorescência de uma das amostras, à base de níquel.

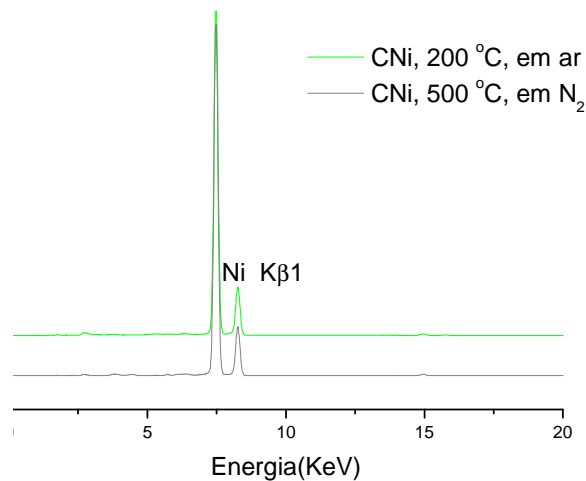


Figura 1. Espectro de EDX da amostra CNI, submetida aos dois tratamentos térmicos.

Analisando-se o espectro da Figura 1, é possível perceber que não há metais contaminantes no processo de síntese das nanopartículas magnéticas, visto que são acusadas linhas de emissão características apenas do metal em desejado, no caso, o níquel.

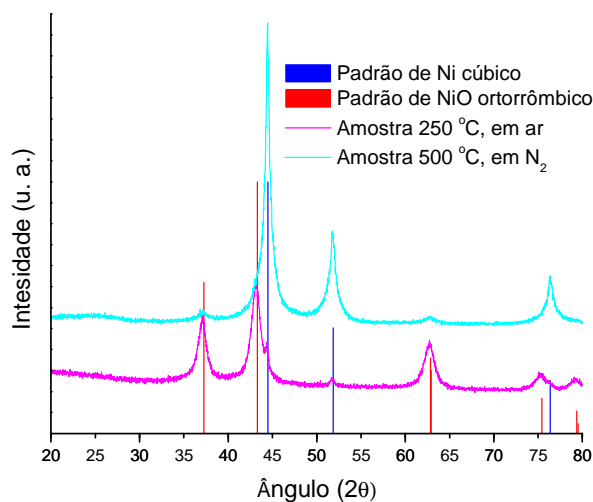


Figura 2. Difratometria de Raios-X da amostra de Ni pirolisada a 250 °C e 500 °C.

Na Figura 2, difratometria, de Raios-X pode-se observar a primeira etapa de pirólise realizada a 250 °C, a qual, para amostras posteriores, foi otimizada para 200 °C. Esta diminuição se deve ao fato de que, na Figura 1, pode-se verificar a presença pronunciada de óxido de níquel, cuja formação não é interessante aos fins visados. Apesar disso, verifica-se que a 500 °C, em atmosfera de N₂, na segunda etapa de pirólise, a presença de Ni óxido é drasticamente reduzida, pronunciando apenas a presença de Ni metálica, na forma cúbica de face centrada (cfc). Com os resultados expressos acima, infere-se produção eficiente das nanopartículas de níquel que, após os tratamentos térmicos nas atmosferas adequadas, apresentaram uma das principais propriedades da fase cfc, o ferromagnetismo (CHINNASAMY *et al*), como pode ser observado na Figura 3.

Como o material manteve sua característica de interesse principal para uma das aplicações desejadas, as amostras foram funcionalizadas com ácido acrílico, cujos resultados podem ser observados na Figura 4.



Figura 3. Fotografia ilustrando a atração do pó magnético pelo magneto.

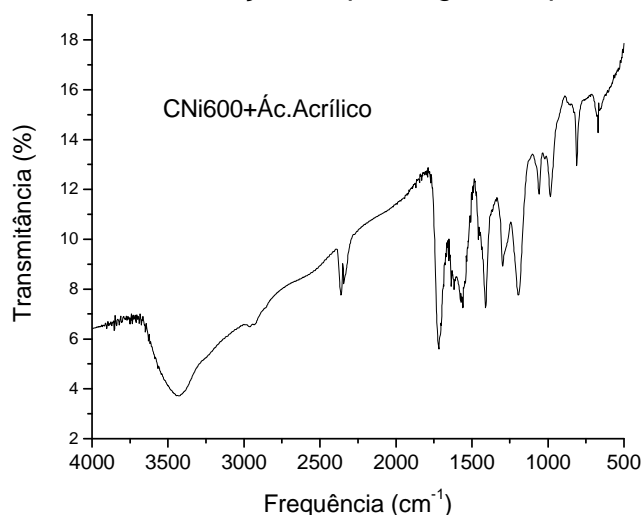


Figura 4. Espectro de Infravermelho de amostra CNI funcionalizada com ácido acrílico.

No espectro mostrado na Figura 3, observam-se bandas características dos grupos funcionais esperados; são as principais: banda intensa em 1718 cm^{-1} , relativa à ligação $\text{C}=\text{O}$, e banda larga e intensa acima de 3300 cm^{-1} , indicativa de grupo hidroxila (OH). Tais resultados mostram que o método utilizado na funcionalização primária da superfície das nanopartículas foi satisfatório, visto que apresentou os grupos funcionais formadores de carboxilas, fundamentais para continuidade dos trabalhos.

As medidas de área superficial e adsorção física e química serão ainda realizadas, visando à aplicação tecnológica do material estudado no encapsulamento seletivo de hidrogênio combustível.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentaram um método de síntese eficiente e livre de contaminantes, o qual pode ser facilmente aplicado para obtenção de nanomateriais. Além disso, a funcionalização das partículas foi realizada com sucesso, pois o

magnetismo inerente ao níquel foi mantido, possibilitando, assim, a aplicação do material em ensaios biológicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DUCLAUX, L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled). **Carbon**, 2002, 40, p. 1751.

NIKITIN, A., LI, X. Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C-H bonds. **Nano Letters**, 2008, 8, p. 162-167.

SAYAGO, I., TERRADO, E., *et al.* Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection. **Sensors and Actuators B**, 2007, 122, p. 75-80.

PECHINI, M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor. **US Patent**, 2007, 3, 330, 697.

CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., *et al.* Synthesis and magnetic properties of facecentered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. **Journal of Applied Physics**, 2005, 97, p. 10J309.