

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS DOPADAS COM $\text{Eu}^{3+}$ .

T. G. Diegues<sup>1</sup>; M. C. F.C. Felinto<sup>1</sup>; R. L. Camilo<sup>1</sup>; M. Yamamura<sup>1</sup>; L. C. Sampaio<sup>2</sup>; G.E.S. Brito<sup>3</sup>.

Av Prof Lineu Prestes 2242, cep 05508000, São Paulo – SP,  
[thatianadiegues@yahoo.com.br](mailto:thatianadiegues@yahoo.com.br)

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

<sup>2</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

<sup>3</sup>Instituto de Física – USP

### RESUMO

*Neste trabalho sintetizou-se e caracterizou-se nanopartículas magnéticas de ferritas de manganês e de ferritas de manganês dopadas com európio para aplicação em biotecnologia. As nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês, ferrita de manganês dopadas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação partindo-se de soluções de cloreto dos metais (ferro(III), manganês(II) e Eu (III)) e com hidróxido de sódio, como agente de precipitação. As nanopartículas magnéticas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, difratograma de raio-X e curvas de magnetização. As partículas de ferrita de manganês apresentaram comportamento superparamagnético, as nanopartículas dopadas com európio são ferrimagnéticas.*

Palavras-chave: ferrita de manganês, európio, nanopartículas e superparamagnetismo.

### INTRODUÇÃO

As partículas em escala nanométrica, mais conhecida como nanopartículas, têm despertado grande interesse nos últimos anos, devido à suas propriedades químicas e físicas únicas, bem como por seu grande potencial em aplicações tecnológicas, industriais, ambientais, biológicas e médicas <sup>(1)</sup>.

As nanopartículas magnéticas são compostos com propriedades magnéticas incorporados no material polimérico ou não contendo sítios ativos e seletivos para íons ou moléculas (trocadores orgânicos iônicos) <sup>(2)</sup>, ou ainda pode ser um material polimérico funcionalizados de acordo com as necessidades do seu processo <sup>(3, 4)</sup>.

Partículas com comportamento superparamagnético têm sido utilizadas extensivamente em diagnóstico e outros campos de aplicação especialmente em biologia molecular para separação de ácidos nucleicos e oligonucleotídeos, em biologia celular para separação de células alvo e organelas celulares <sup>(5, 6)</sup>, em

microbiologia para a concentração de microorganismos patogênicos <sup>(7, 8)</sup>, em bioquímica para isolar várias enzimas, lecitinas e anticorpos <sup>(9)</sup> e em química analítica para pré-concentração de alvos analíticos <sup>(10)</sup>.

A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das nanopartículas magnéticas. Somente partículas com diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência das nanopartículas com maior aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes. Sendo assim, o controle do tamanho das nanopartículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas <sup>(11)</sup>.

Para aplicações biomédicas prefere-se o uso de partículas que apresentam comportamento superparamagnético a temperatura ambiente (nenhum comportamento magnético remanescente quando o campo é tirado) <sup>(12)</sup>. Além disso, aplicações em biologia exigem que estas partículas sejam estáveis em água a pH neutro e salinidade fisiológica. A estabilidade coloidal destes fluidos dependerá primeiramente, das dimensões das partículas que devem ser suficientemente pequenas para que a precipitação devido a forças gravitacionais possa ser evitada, e segundo no custo e química de superfície que dão origem a ambos, impedimento estérico e repulsões coulômbicas <sup>(13, 14)</sup>.

Existem diversos métodos de preparação tais como: microemulsão, processo sol-gel, precipitação, evaporação gasosa e cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade dos tamanhos. Dentre os métodos de síntese, a microemulsão funciona como um microreator possibilitando o controle do tamanho, formato e uniformidade das nanopartículas <sup>(15, 16)</sup>.

Neste trabalho sintetizou-se as ferritas de manganês pelo método de co-precipitação e caracterizou-se através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raio-X pelo método do pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e curvas de magnetização.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Síntese dos núcleos magnéticos.

Os núcleos magnéticos (ferrita de manganês e ferrita de manganês dopada com európio) foram sintetizadas via reação de co-precipitação de uma solução contendo os

sais, cloreto de manganês (II) e cloreto de ferro (III) e para a partícula magnética dopada com európio, utilizou-se uma solução de cloreto de európio (III).

A relação molar obedecida na síntese foi de 1:2 (Mn:Fe) para a partícula não dopada e 1:2-X:X (Mn:Fe:Eu) sendo X igual a 1% molar de Eu.

Às soluções contendo os metais foi adicionado hidróxido de sódio, NaOH (5 Mols.L-1) sob agitação para precipitação da ferrita de manganês. Com o intuito de se obter a magnetização das partículas, às soluções de precipitação foram aquecidas a 98°C por 1h sob agitação constante. Após o tratamento por aquecimento as partículas foram separadas do licor mãe por decantação, auxiliado pela utilização de um ímã, e lavadas com H<sub>2</sub>O destilada, até atingir pH~7, para a remoção de reagentes não processados. Em uma fase final, as partículas magnéticas foram secadas e estocadas em dessecador para controle de umidade, para posterior caracterização.

Às partículas dopadas com Eu<sup>3+</sup> foram tratadas termicamente pela combustão com acetona.

#### Caracterização dos núcleos magnéticos.

Os núcleos magnéticos foram caracterizados utilizando-se as técnicas de: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raio-X pelo método do pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e curvas de magnetização.

#### Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando-se um espectrômetro de absorção na região do infravermelho, modelo BOMEN MB102 com transformada de Fourier. As amostras foram preparadas usando-se KBr para dispersão das mesmas e os espectros foram registrados no intervalo de 4000 - 400cm<sup>-1</sup>.

#### Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura foram registradas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XR-30. As amostras foram pulverizadas sobre um suporte metálico utilizando-se a técnica de sputtering, e recobertas com ouro para obtenção da resolução e contraste adequados.

#### Difração de raio-X

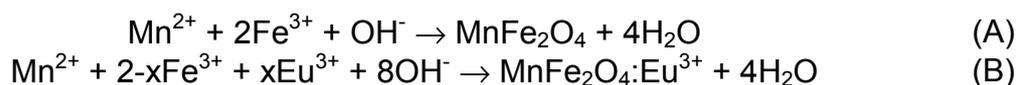
Os difratogramas de Raios – X foram registrados em um difratômetro Phillips modelo X'Pert-MPD usando radiação  $K\alpha$  (40KV e 4mA) no intervalo de 10 a 70° (2 $\theta$ ) e um segundo de tempo de passagem, utilizando o método do pó.

### Curvas de magnetização

As medidas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro Princeton Applied Research, modelo 530. As curvas foram registradas a temperatura ambiente em um campo magnético de até 10KOe.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação para obtenção das nanopartículas de ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ) e ferrita de manganês dopada com európio ( $MnFe_2O_4:Eu^{3+}$ ) são dadas abaixo pelas equações A e B, respectivamente:



O material obtido pelo método de co-precipitação apresentou coloração preta com resposta magnética quando exposto ao campo de um imã, como é mostrado na Figura1.



Figura 1: Partículas magnéticas, quando exposta a um imã.

### Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, mostrada na Figura 2, apresentaram uma banda larga na região de 3400  $cm^{-1}$  com um ombro em 3250  $cm^{-1}$  que foram atribuídas ao  $\nu O-H$  da água de hidratação e cristalização  $\nu O-H$  de hidroxilas ligadas aos metais. A banda em 1630  $cm^{-1}$  foi atribuída à deformação angular da água  $\delta H-O-H$ . Duas bandas em 1470 e 1340  $cm^{-1}$  foram atribuídas as vibrações angulares

Fe-O-H na  $\alpha\text{FeOOH}$  típica da fase goethita <sup>(17)</sup>. Duas bandas sobrepostas de intensidade média foram observadas em 900 e 800  $\text{cm}^{-1}$  e foram atribuídas aos estiramentos  $\nu_1$  e  $\nu_2$  característicos das ferritas de manganês.

As bandas na região de 610  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento  $\nu\text{CO}_3^{2-}$  devido à absorção do  $\text{CO}_2$  na superfície dos óxidos estudados.

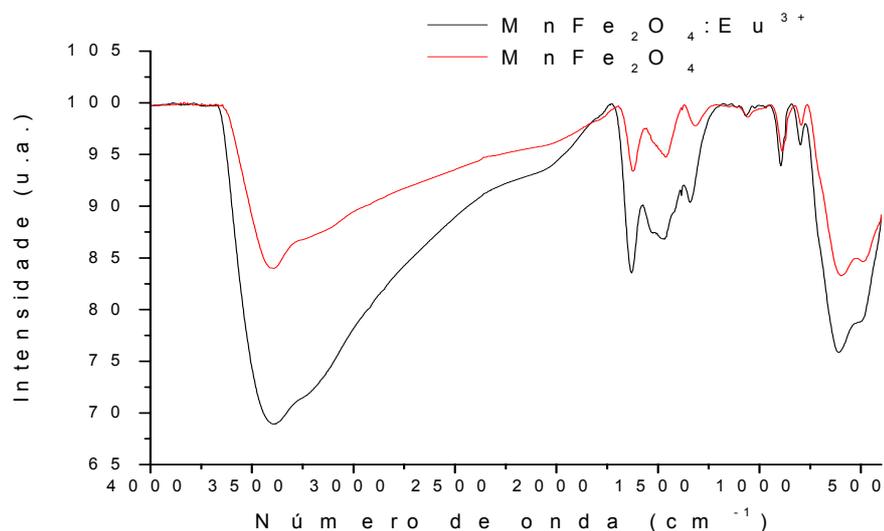


Figura 2 – Espectros de infravermelho do composto  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

### Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura, Figura 3, para os materiais estudados apresentaram morfologia homogênea composta, aglomerados de partículas da ordem de 2  $\mu\text{m}$  na sua maioria e fase cristalina, para ambas as ferritas.

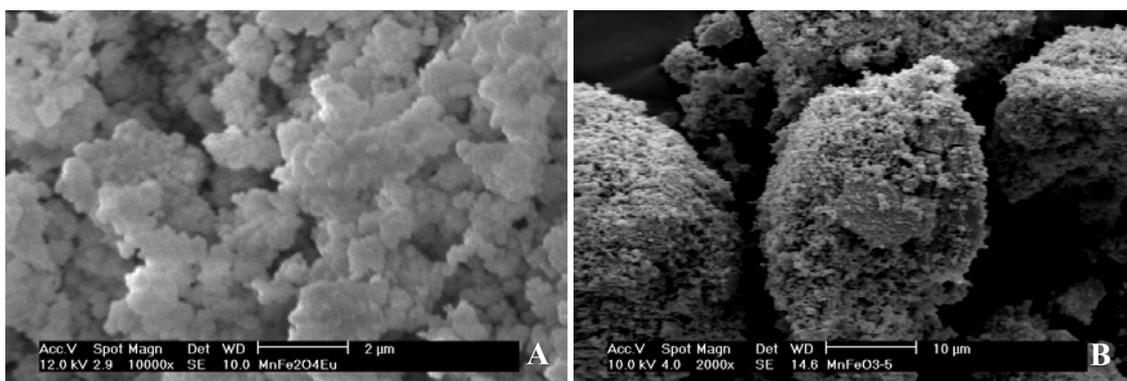


Figura 3 - Micrografias dos compostos (A)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e (B)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

### Difração de raio-X

Na Figura 4 são mostradas os difratogramas de raio-X das amostras obtidas e na tabela 1 encontra-se identificadas as fases e os valores  $2\theta$  dos picos correspondentes aos padrões JCPDS das ferritas de manganês.

A comparação entre os valores dos picos centrados em  $2\theta$  aos difratogramas da  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  com os padrões JCPDS das fases identificadas na tabela 1, mostraram que em ambas as composições de ferrita de manganês estudadas, identificou-se picos de difração característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 10.0319). Foram também encontrados picos de fases secundárias como  $\alpha\text{FeOOH}$ ,  $\tau\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Tabela 1. Valores de  $2\theta$  dos picos mais significativos dos padrões JCPDS das fases identificadas nas amostras estudadas.

$\alpha\text{FeOOH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
JCPDS 29.713	JCPDS 22.346	JCPDS 10.0319	JCPDS 18.507
41,15	31,9	27,9	45,6
	35,05	29,45	
		29,9	
		35,2	
		42,6	
		42,7	
		52,95	
		56,25	
		56,45	
		61,75	

$\alpha\text{FeOOH}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que estão presentes em menor proporção. Este resultado corrobora com os dados de infravermelho onde estiramentos atribuídos a  $\nu\text{Fe-O-H}$  foram encontradas.

Utilizando-se a fórmula de Scherrer <sup>(18)</sup>:

$$d = \frac{0.94\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{C})$$

Onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação em nm,  $\Delta(2\theta)$  é a largura a meia altura da linha em radianos na escala  $2\theta$  e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Foi possível calcular o diâmetro médio do cristalito calculando-se o diâmetro nos planos 220, 311, 400 e 511. Onde os valores encontrados foram 31 e 39 nm para a ferrita de manganês e para ferrita de manganês dopadas com európio, respectivamente.

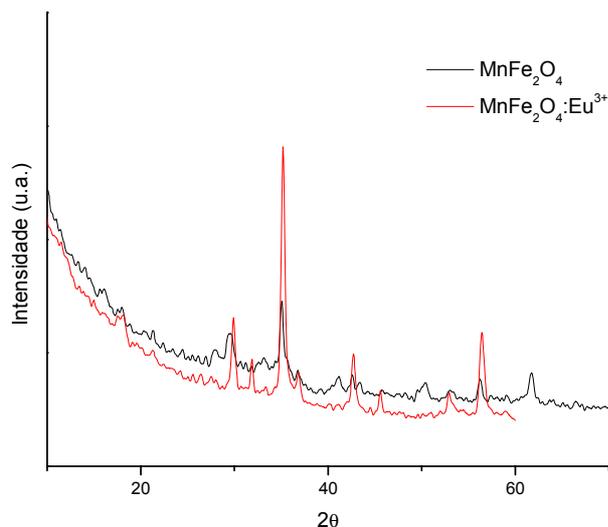


Figura 4 – Difratoogramas de raios-X dos compostos MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

### Curvas de magnetização

As medidas de magnetização foram obtidas a temperatura ambiente em um campo magnético de 10KOe usando uma magnetômetro de amostras vibrantes.

Com o objetivo de se estudar o comportamento magnético dessas partículas registrou-se as curvas de magnetização (Figuras 5, 6 e 7) do material. De acordo com os dados de magnetização obtidos para a partícula MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> observa-se que não há histerese e uma completa reversibilidade em 300K foi observada. Isto é mais claramente notado na Figura 5B, corroborando com um comportamento superparamagnético.

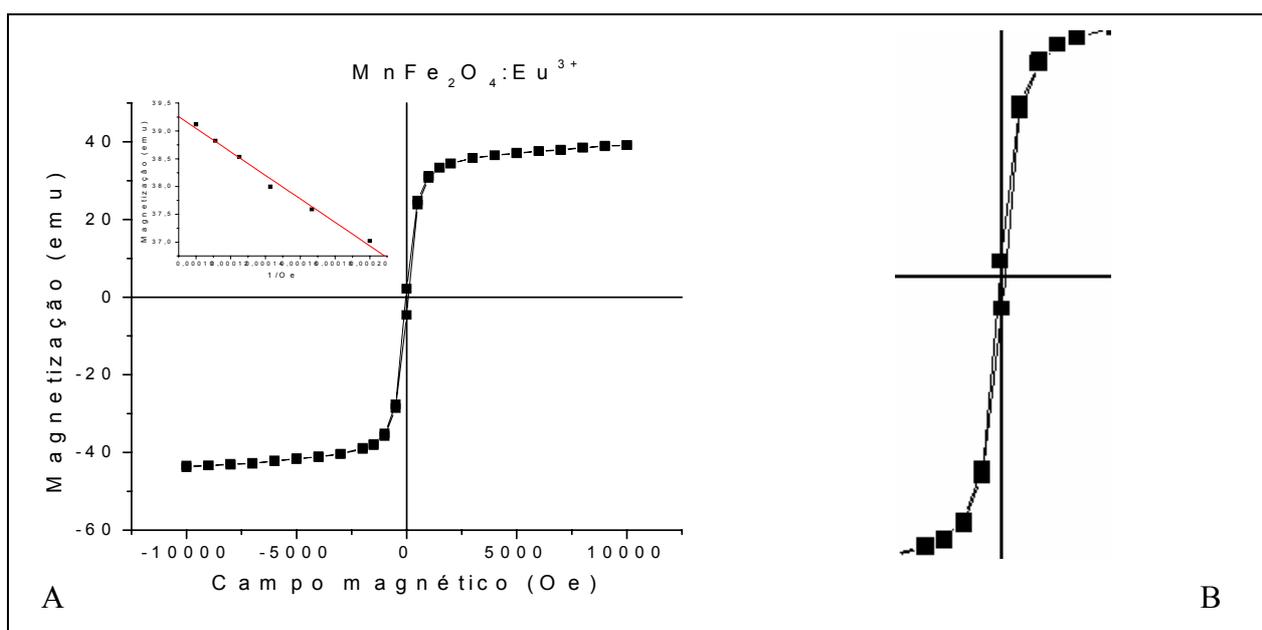


Figura 5 – Curva de magnetização de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Já o material dopado com o íon európio, apresentou comportamento ferrimagnético onde observou-se magnetização remanescente (Mr) e coercividade (Hc). As partículas magnéticas apresentam superparamagnetismo quando o seu tamanho está abaixo do diâmetro crítico de magnetização. Um valor aproximado de diâmetro superparamagnético crítico,  $D_{sp}$ , para partículas de ferrita de manganês esféricas pode ser calculado pela expressão (D):

$$V_s = 21k_B T / K \tag{D}$$

Onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $K$  é a constante de anisotropia ( $MnFe_2O_4 = 0,3 \times 10^5 \text{ ergs cm}^{-3}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta. Neste caso, onde  $T$  é 300K o diâmetro crítico de magnetização  $D_{sp}$  é igual a 38,10 Å para ferrita de manganês.

Um outro parâmetro importante para determinar o tipo de aplicação dos materiais magnéticos é a sua magnetização. Devido ao aumento de magnetização para campo alto (veja inserido nas figuras 5A, 6A e 7A) o valor de magnetização de saturação pode ser obtido através da curva de magnetização versus o inverso do campo, extrapolando o valor de magnetização para o valor de  $1/H = 0$  <sup>(18)</sup>. A magnetização de saturação encontrada para os materiais estudados estão listadas na tabela 2.

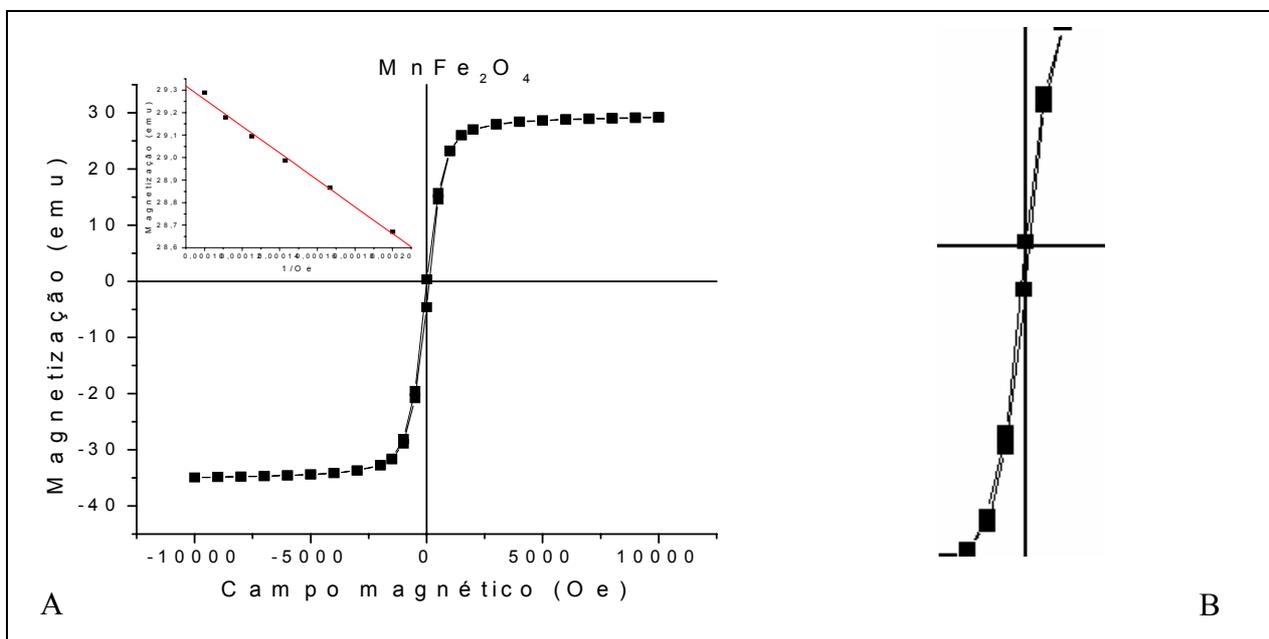


Figura 6 - Curva de magnetização do MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabela 2. Dados de magnetização em 10KOe, magnetização de saturação (Ms), coercividades (Hc) e magnetização remanescente (Mr).

Amostras	$M_{10KOe}$ (emu g <sup>-1</sup> )	Ms (emu g <sup>-1</sup> )	Hc (Oe)	Mr (emu g <sup>-1</sup> )	Comportamento magnético
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29,85644	29,85644	0	0	Superparamagnético
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	39,42308	41,15761	82,718	2,162376	Ferrimagnético

MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (TT)*	9,694816	10,14294	107,06	2,162376	Ferrimagnético
---	----------	----------	--------	----------	----------------

(TT)\*: termicamente tratado com combustão em acetona.

As magnetizações de saturação para os dois materiais estudados são menores do que o material “bulk”, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é 80 emu g<sup>-1</sup> (18). O tratamento térmico aplicado a ferrita de manganês dopada, faz com que a magnetização de saturação diminua, e um aumento de coersividade e de magnetização de saturação também foram observados.

Para as partículas superparamagnéticas a função de Langerin (19), descreve a relação entre a magnetização em outra dada temperatura e o campo magnético aplicado. O tamanho da partícula magnética pode ser calculado a partir da curva de magnetização próxima da origem usando a expressão E (19).

$$D_{MAG} = \left( \frac{18k_B T (dM/dH)_0}{\pi \rho M_B M_S} \right)^{1/3} \quad (E)$$

Onde: K<sub>B</sub> é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em graus Kelvin, (dM/dH)<sub>0</sub> é a inclinação da curva de magnetização próxima da origem, ρ é a densidade da partícula de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ρ = 5,0 g cm<sup>-3</sup>), M<sub>S</sub> é a magnetização de saturação da partícula e M<sub>B</sub> é o valor da magnetização de tamanho “bulk” ou tamanho macroscópico.

Para os materiais estudados apenas o MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta comportamento superparamagnético, portanto tornando-se a magnetização de saturação deste material e utilizando-se a equação E, e o valor do diâmetro de magnetização é 11,5 nm.

Este valor é aproximadamente 37% do valor do diâmetro cristalito e do D<sub>sp</sub> (diâmetro superparamagnético crítico). Essa diferença pode ser resultado da extrapolação para o cálculo de magnetização de saturação e dos efeitos de superfície da densidade da ferrita de manganês usada para o cálculo, que pode não corresponder necessariamente àquela da composição de fase, contribuindo para essa discrepância.

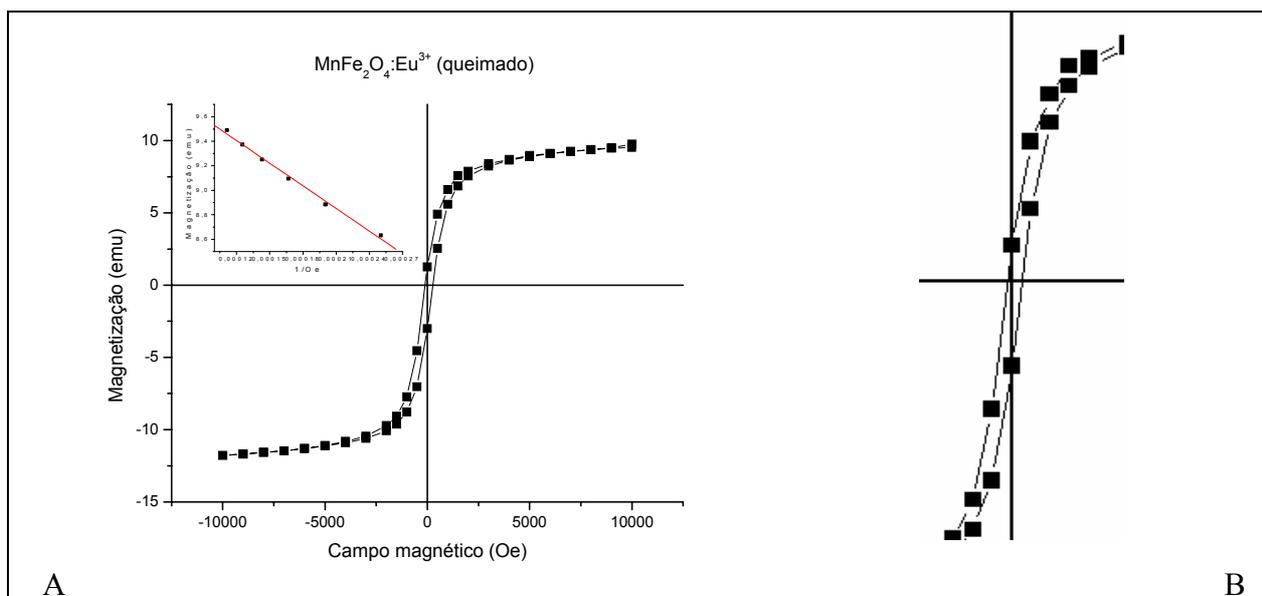


Figura 7 - Curva de magnetização do  $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  queimado com acetona.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho descreve-se um método de preparação de ferrita de manganês e partículas de manganês dopadas com európio. As partículas foram caracterizadas por espectros de absorção na região do infravermelho usando transformada de Fourier, MEV, raio-X pelo método do pó e medidas magnéticas.

Os resultados de infravermelho e raio-X concordam com a formação da ferrita de manganês embora outras fases secundárias também sejam formadas.

As micrografias mostraram aglomerados homogêneos de partículas e menores do que  $2\mu\text{m}$ .

Os dados de magnetização concordam com um comportamento superparamagnético para  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  e ferrimagnético para a  $\text{MnFe}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ . O tratamento térmico contribuiu para o aumento da coercividade do material.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a RENAMI e ao IM2C pelo apoio financeiro. Agradecem também aos laboratórios de MEV-IPEN pelas micrografias.

## REFERÊNCIAS

1. LEISING, F. et al. Process for the preparation of magnetizable microspheres based on polysiloxane and their biological application. US Patent 5.034.145, 1991.

2. OWEN, C.S. et al. Magnetic-polymer particles. US Patent 4.795.698, 1989.
3. KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L. Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v.194, p. 31-36, 1999.
4. SAFARIK, I.; SAFARIKOVÁ, M. Use of magnetic techniques for the isolation of cells. **Journal of Chromatography B**, v.722, p. 33-53, 1999.
5. WHITEHEAD, R.A. et al. Magnetic particles for use in separations. US Patent 4.695.392, 1987.
6. HÄFELI, U.O.; PAUER, G.J. In vitro and in vivo toxicity of magnetic microspheres. **Journal Magnetism and Magnetic Materials**, v.194, p. 76-82, 1999.
7. LANDFESTER, K.; RAMIREZ, L.P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application. **Journal of Physics - Condensed Matter**, v.15, p. S1345-S1361, 2003.
8. TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D - Applied Physics**, v.36, p. R182-R197, 2003.
9. PANKHURST, Q.A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D- Applied Physics**, v.36, p. R167-R181, 2003.
10. SHINKAI, M. Functional magnetic particles for medical application. **Journal Bioscience Bioengineering**, v.94, p. 606-613, 2002.
11. SAFARIK, I. et al. The application of magnetic separations in applied microbiology. **Journal of Applied Bacteriology**, v.78, p. 575-585, 1995.
12. BANGS, L.B. New developments in particle-based immunoassays: Introduction. **Pure and Applied Chemistry**, v.68, p. 1873-1879, 1996.
13. LANGER, R. New methods of drug delivery. **Science** v.249, p. 1527-1533, 1990.
14. FAUCONNIER, N.; BÉE, A.; ROGER, J.; PONS, J.N. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. **Journal Molecular Liquids**, v.83, p. 233-242, 1999.
15. BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion polymerization: Applications and new materials. **Macromoleculares Symposia**, v.151, p. 549-555, 2000.
16. JAKUBOVICS, J.P. Magnetism and magnetic materials, Oxford university, 1987.
17. RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation. II. Effect of aluminium substitution on the behavior of hydroxyl units. **Specrochimica Acta Part A**, v. 58, p. 479-491, 2002.
18. FELINTO, M.C.F.C., et al. Magnetic polymeric microspheres for protein adsorption. **Beam Interactions with Materials & Atoms**, v. 236, p. 497-500, 2005.

19. CAMILO, R.L. ***Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso com material híbrido e nanotecnologia.*** 2006, 187p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

## **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC MANGANESE FERRITE NANOPARTICLES DOPED WITH $\text{Eu}^{3+}$**

### **ABSTRACT**

*In this work synthesised and characterized magnetic nanoparticles of manganese ferrites and manganese ferrites doped with europium for application in biotechnology. Magnetic nanoparticles of manganese ferrite and manganese ferrite doped were synthesised by co-precipitation method of chloride solutions of metals (iron (III), manganese (II) and Eu (III)) with hydroxium of sodium, as precipitation agent. The magnetic nanoparticles were characterized by SEM, infrared spectroscopy, X-ray and magnetization curve. Particles of manganese ferrite showed be superparamagnetic and the nanoparticles doped with europium are ferrimagnetics.*

Key-words: manganese ferrite, europium, nanoparticles and superparamagnetic.