

Produção e Análise de Nanopartículas Magnéticas Usando Espectroscopia Nuclear.

H.A. Santos^{1,2}, T. S. N. Sales², J. A. S. Guerra², B.S. Corrêa², I. S.R. Junior²,
R.N. Saxena², A.W. Carbonari².

¹ *hugo.araujo@aluno.ifsp.edu.br Instituto de Pesquisas, Energéticas Nucleares (IPEN).*

² *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP).*

1. Introdução

Os nanomateriais apresentam um enorme potencial de revolucionar vários setores, como eletrônicos, farmácia, agricultura e medicina [1,2]. Especificamente, as nanopartículas magnéticas (magnetic nanoparticles = MNPs) pois existe a possibilidade de manipulação das MNPs aplicando um campo magnético externo. Dentre as MNPs a ferrita de cobalto (FeCo_2O_4) tem sido investigada devido a versatilidade em suas aplicações [3], isso é devido a suas características como alta coercividade (H_c), magnetização de saturação moderada (M_s), alta temperatura de Curie ($793\text{ }^\circ\text{C}$) entre outras, a estrutura pode ser obtida por meio de uma síntese simples conhecida por coprecipitação, além do baixo custo é possível obter uma estabilidade estrutural e química [3].

Com possíveis aplicações dessas MNPs em hipertermia é necessário que elas respondam adequadamente ao campo magnético, para isso a estrutura com propriedades magnéticas inerentes à interação entre os íons metálicos localizados nos sítios A e B da estrutura cristalina, devem ser entendidas [4]. Embora as NPs de FeCo sejam tóxicas para células vivas, esse problema é facilmente superado com recobrimento das NPs utilizando Al_2O_3 [5]. O tratamento de câncer que faz a utilização de NPs apresenta um potencial maior, principalmente devido ao seu tamanho. Partículas de tamanho convencional, os chamados “bulks”, apresentam dimensões que são da mesma ordem de grandeza das células. Já as NPs, por apresentarem dimensões muito reduzidas, da ordem de centenas ou até milhares de vezes menores, podem facilmente penetrar nas células do corpo humano, como apresentado na Fig. 1, com isso potencializa os efeitos desejados. Pp

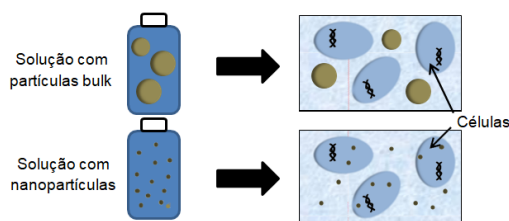


Figura 1: Nanopartículas apresentam dimensões reduzidas em relação às partículas “bulk”, fazendo com que elas sejam mais facilmente absorvidas pelas células, potencializando os efeitos de hipertermia, por exemplo.

Desse modo, compreender as caracterizações estruturais e nucleares é de grande importância, assim utilizaremos algumas técnicas que possibilitem estudar a metodologia de produção das MNPs. Entre as caracterizações de materiais apresentadas neste resumo, a técnica de PAC destaca-se como uma ferramenta poderosa, permitindo o estudo de propriedades magnéticas e elétricas por meio de interações hiperfinas em locais específicos dentro das estruturas cristalinas.

2. Metodologia

2.1 Preparação das MNPs

As MNPs de FeCo_2O_4 foram preparadas pelo método de coprecipitação utilizando cloreto de ferro hexahidratado de alta pureza ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amônio (NH_4OH), esse último utilizado como agente precipitante. Os reagentes foram misturados em 250 ml de água deionizada e o pH foi ajustado para cerca de 10. A solução permaneceu em agitação magnética por 40 minutos à temperatura ambiente. Após esse período formou-se uma solução marrom escuro e as MNPs precipitaram, para limpeza as MNPs foram lavadas com água deionizada e acetona, em seguida, secas em vácuo, resultando em um pó marrom escuro.

2.2 Técnicas de caracterização

Para análise da estrutura cristalina foi utilizada difração de raios-X (DRX) no IPEN - CERPQ com equipamento Rigaku SmartLab. Os resultados obtidos foram refinados utilizando o software GSAS. A morfologia e a distribuição do tamanho médio das MNPs foram analisados com microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram adquiridas com o instrumento JEM 2100 da Jeol no IPEN-CETM. O preparo da amostra para análise por MET, o pó foi disperso em tolueno com 99,5% de pureza e depositado em grades de cobre carbonizadas. Para as medidas de TGA, foi utilizado o equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA no IPEN-CERPQ.

A aplicação da técnica de Correlação Angular gama-gama Perturbada (CAP) para obtenção dos parâmetros hiperfinos é ideal para o estudo de propriedades elétricas e magnéticas das MNPs, pois fornece informações sobre o ambiente local ao redor do sítio da rede cristalina do material. Em especial a técnica CAP consiste no estudo das interações entre os momentos quadrupolar elétrico ou dipolo magnético do núcleo sonda $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ inserido no material e os campos hiperfinos elétricos e magnético gerados pela distribuição de cargas na vizinhança do sítio em que se encontra a sonda. O núcleo sonda foi introduzido antes do hidróxido de amônio no processo de preparação da amostra. O espectrômetro é formado por quatro detectores de BaF_2 , as medidas geram espectros de coincidência gama-gama entre quaisquer dois detectores formando ângulos de 90° ou 180° . A interação hiperfina entre os momentos nucleares e os campos hiperfinos provoca uma perturbação no spin durante o decaimento gama. Com isso causa uma modulação na função de correção angular, que passa a ser perturbada como apresentado na Eq. 1 [6].

$$-R(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t)$$

Equação 1

O processo de ajuste envolve o coeficiente de correlação angular (A_{22}) para a cascata gama, o coeficiente de perturbação (G_{22}) onde é possível obter as informações hiperfinas magnéticas e o modelo considera uma população fracionária do sítio dos núcleos de sonda (f_i).

3. Resultados e Discussão

As análises do difratograma pós-síntese indica que a amostra está amorfa, e o difratograma após tratamento térmico de 500°C por 4 horas confirma a formação da estrutura de espinélio cúbico de face centrada, referente ao grupo espacial Fd-3m das MNPs de FeCo_2O_4 .

O resultados termogravimétrico (TGA) foi utilizado para identificar a formação da estrutura da ferrita, revelando uma perda de peso em torno de 70°C atribuída à desorção de água, outra perda de peso próximo de 335 °C associada à cristalização da estrutura, por fim em 460°C associada a transição estrutural do produto final. Não foi detectada perda de peso além de 500 °C, indicando a formação de FeCo_2O_4 , como apresentado na Fig. 2. Esses resultados são correspondentes com o DRX.

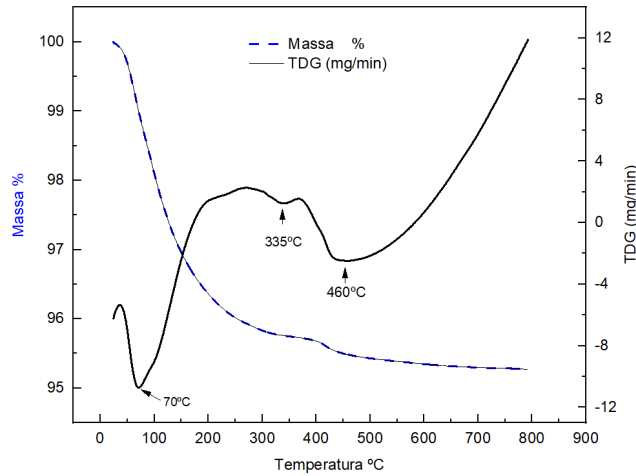


Figura 2. A análise termogravimétrica (TGA) revela as etapas de formação da estrutura da ferrita CoFe_2O_4 , com perdas de massa atribuídas à desorção de água, cristalização e transição estrutural.

Os resultados CAP estão apresentados na Fig 3, os pontos pretos representam os dados experimentais, e as linhas (verde e vermelha) indicam o ajuste usando na Eq. (1). Para o resultado pós-síntese (verde) é observado uma interação hiperfina baixa, pois a estrutura não está formada, indicando uma frequência de interação praticamente constante, isto é consistente com resultados obtidos por outras técnicas. Para pós-tratamento térmico (vermelha) é possível observar uma frequência mais evidente, ou seja, existe uma estrutura cristalina definida. Com isso é possível determinar o valor aproximado do campo magnético hiperfino (ω_L) por meio dos valores obtidos pelo coeficiente de perturbação.

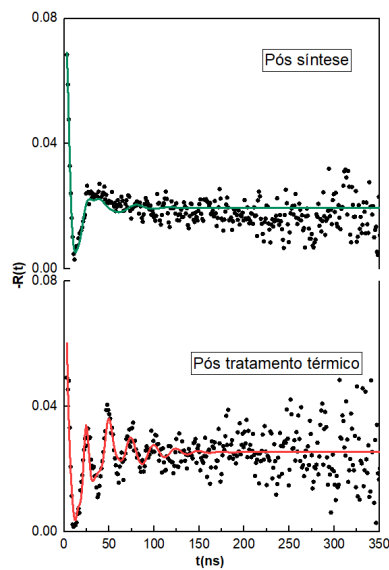


Figura 3. Resultado de PAC em que mostra a linha verde o fit dos dados experimentais pós síntese e a linha vermelha o fit do dados experimentais após tratamento térmico.

4. Conclusões

Com os resultados apresentados até o momento foi possível afirmar que a metodologia de coprecipitação foi adequada para produção das MNPs de FeCo_2O_4 . As análises de DRX indicaram que a amostra pós síntese é amorfa, e corroboram com o TGA que evidenciou a transição para formação da estrutura inicia se por volta de 70°C . Resultados esses condizentes com as medidas CAP em que não apresenta frequência para as medidas hiperfinas, indicando que a sonda não está em uma estrutura cristalina. Após o tratamento térmico foi possível observar uma frequência relacionada a estrutura formada, como também apresentado nos resultados de DRX e TGA. Por fim, para formação da estrutura desejada foi necessário um tratamento térmico de 500°C em vácuo.

Agradecimentos

Agradeço profundamente ao meu orientador pelo apoio constante, bem como aos colegas de laboratório pela colaboração diligente e ao financiamento providenciado. Esta experiência enriquecedora não apenas ampliou minha compreensão em diversas áreas da física, mas também fortaleceu significativamente minhas habilidades na realização de experimentos.

Referências

- [1] L. Shanshan, et al., Simple Preparation of Porous FeCo_2O_4 Microspheres and Nanosheets for Advanced Asymmetric Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* V. 3, 11, pg. 11307–11317, (2020).
- [2] Nguyen, L. H., & Kotunowicz, T. N. Correlation of phase composition, magnetic properties and hyperthermia efficiency of silica-coated FeCo nanoparticles for therapeutic applications. *Materials Science and Engineering: B*, V 295, pg 116571, (2023).
- [3] S. Fariborz, et al., “Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: A review,” *Ceram. Int.* vol. 46, pp. 18391-18412, (2020).
- [4] M.S.I. Sarker, et al.,” Structural, morphological and magnetic properties of Sn doped CoFe_2O_4 nanoparticles” *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 541, pp. 168542, (2022).
- [5] T.N. Koltunowicz, P. Zukowski, J. Sidorenko, V. Bayev, J.A. Fedotova, M. Opielak, A. Marczuk, Ferromagnetic resonance spectroscopy of $\text{CoFeZr-Al}_2\text{O}_3$ granular films containing “FeCo core – oxide shell” nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* V. 421, pg 98–102, (2016) .
- [6] G. A. Cabrera-Pasca, et al., “Local inspection of magnetic properties in GdMnIn by measuring hyperfine interactions” *AIP Advances*. Vol.11, pp. 015322, (2021).