

PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS SILANIZADAS PARA UTILIZAÇÃO EM TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO MAGNÉTICA

Mitiko Yamaura, Ruth Luqueze Camilo,
Eduardo de Moura e Bruno Zolotareff Santos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes, 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo - SP - Brasil

RESUMO

Prepararam-se as nanopartículas magnéticas modificadas com o 3-aminopropiltriétoxissilano por reação de silanização direta. Realizaram-se as caracterizações por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia de infravermelho e por análise termogravimétrica que confirmaram a funcionalização das nanopartículas magnéticas. Determinaram-se a capacidade de adsorção da magnetita silanizada e a isoterma de equilíbrio dos íons de európio (III) do meio nítrico.

Keywords: magnetic nanoparticles, magnetic resin, silanization, silanized magnetite, radioactive waste

I. INTRODUÇÃO

A recuperação de lantanídeos e actinídeos do rejeito radioativo é uma área de vasta pesquisa. O processo TRUEX, baseado na técnica de extração líquido-líquido, é atualmente o processo mais estudado para o tratamento do rejeito nuclear proveniente do tratamento químico do elemento combustível irradiado. Recentemente, a tecnologia de separação por leito fluidizado magnético e o desenvolvimento de sistemas de separação química combinada com campo magnético abriu um novo campo de pesquisa para o tratamento do rejeito nuclear [1]. As nanopartículas magnéticas modificadas, também conhecidas como resinas magnéticas, foram sintetizadas para remoção seletiva dos íons metálicos de meio líquido [2, 3]. A resina magnética é um material polimérico com sítios ativos contendo um núcleo de nanopartículas de ferrita superparamagnética (Fig. 1). Devido à sua propriedade superparamagnética, após a adsorção dos íons metálicos, as resinas magnéticas podem ser separadas do meio líquido com aplicação de um campo magnético. A indução magnética remanescente igual a zero das resinas superparamagnéticas permite que elas sejam facilmente resuspensas na solução com a retirada do campo magnético. Posteriormente, os íons metálicos são revertidos para uma solução específica e novamente com aplicação do campo magnético, as resinas são separadas do meio líquido e reutilizadas (Fig. 2). A simplicidade de operação da técnica de separação e alta seletividade das resinas magnéticas resultou em um novo sistema eficiente para recuperação de metais do meio líquido.

Apresentam-se neste trabalho os primeiros resultados de preparação das nanopartículas de magnetita superparamagnética quimicamente modificadas com o 3-aminopropiltriétoxissilano por processo de silanização direta. As nanopartículas magnéticas silanizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV), por espectroscopia de infravermelho e por curva termogravimétrica (TG) e realizou-se uma avaliação de desempenho na remoção de íons metálicos do meio nítrico.

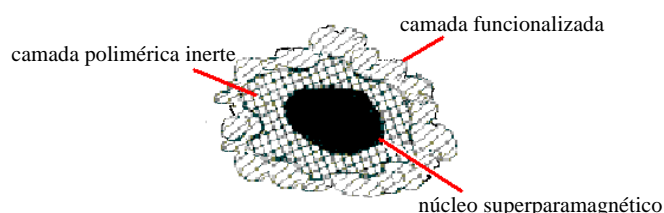


Figura 1. Resina Magnética.

II. PARTE EXPERIMENTAL

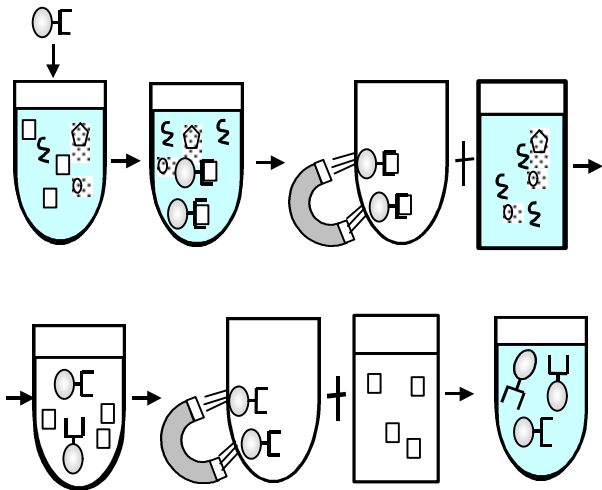


Figura 2. Representação Esquemática do Processo de Separação Magnética utilizando as Resinas Magnéticas.

A reação de silanização foi inicialmente introduzida para modificar a superfície da sílica para preconcentração de metais, reconhecimento molecular, separações cromatográficas e preparação de biomoléculas e atualmente estende-se à reação de compostos organossilanos com a superfície dos óxidos metálicos. No decorrer de uma série de reações, o organossilano é imobilizado na superfície do óxido. Os organossilanos mais utilizados são do tipo bifuncional: $Y_3Si-R-X$ [4]. A aplicabilidade destes organossilanos bifuncionais é determinada pelas reatividades dos seus grupos X no extremo da cadeia orgânica R ligado ao átomo de silício. O X é um grupo funcional orgânico incluindo amina, carboxílico, fosfato, vinil, cianeto e metacrilato. O Y representa grupos haleto ou alcóxido (RO) que reage facilmente com substratos hidroxilados formando-se uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada do óxido, $Si-O-Metal$ (Fig. 3). Um aspecto importante está relacionado às duas extremidades reativas da molécula de silano, que estando livres, podem sofrer modificações químicas, separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições de reação [5]. A reatividade do grupo trialcóxi e a natureza específica do grupo funcional X são determinantes na ligação dos organossilanos à superfície dos óxidos. De um modo geral, dependendo do grupo funcional X ancorado na superfície do óxido, o novo material pode ser utilizado na adsorção de íons metálicos de soluções para métodos analíticos como em cromatografia bem como para técnica de tratamento de efluentes; pode ser utilizado como suporte de catalisadores, nos ensaios de hormônios e enzimas e podem ser usadas na medicina, como ferrofluidos [6, 7]. Neste último caso, como portadores de drogas injetadas na corrente sanguínea, podendo ser posicionados em qualquer parte do organismo com a aplicação de um campo magnético, tanto para tratamento como para diagnóstico. As propriedades magnéticas e hidrodinâmicas destas nanopartículas permitem uma grande variedade de aplicações tecnológicas.

Preparação de Nanopartículas de Magnetita Superparamagnética por Coprecipitação. Adicionou-se lentamente uma solução de NaOH 5 mol/L na solução de 0,0567 mol de íons Fe^{2+} e 0,1142 mol de íons Fe^{3+} até atingir o pH 10. O precipitado formado foi deixado em repouso por 1h. Em seguida, foi lavado com água até o sobrenadante atingir um pH 7, lavado uma vez com solução de NaCl e, finalmente, lavado uma vez com metanol.

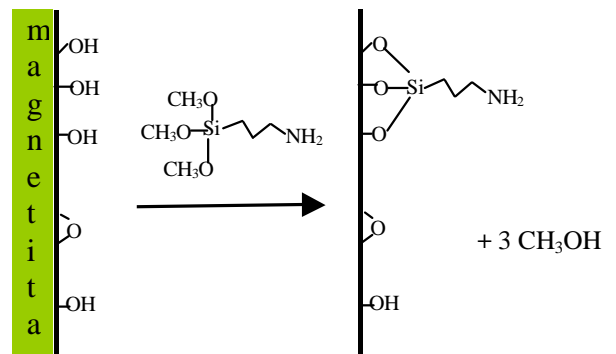


Figura 3. Representação Simplificada de Síntese de Nanopartículas Magnéticas Modificadas por Silanização Direta com 3-aminopropiltrimetoxissilano.

Preparação das Nanopartículas Magnéticas Modificadas por Processo de Silanização Direta. Sob agitação, adicionaram-se lentamente 40 mL de solução de 3-aminopropiltrimetoxissilano a 10% (pH 4,5) no béquer contendo aproximadamente 5 g de nanopartículas de magnetita recém preparada, em banho-maria. A mistura foi digerida durante 3 h. Após 2 h de digestão adicionaram-se 10 mL de glicerol. O produto final obtido foi lavado várias vezes com água destilada e finalmente lavado com metanol. As nanopartículas magnéticas silanizadas, chamadas de resina magnética, foram secadas na estufa a $90^{\circ}C$ por 24h e moídas.

Caracterização. Utilizaram-se microscópio eletrônico de transmissão, JEOL-200C; microscópio eletrônico de varredura, LEO 440i; sistema de análise termogravimétrica TG/SDTA, mod. 851, Metler-Toledo; espectrofotômetro de infravermelho, FTIR-8300, Shimadzu.

Adsorção de Íons Metálicos na Superfície da Nanopartícula Magnética Silanizada. Os experimentos de adsorção dos íons metálicos foram efetuados agitando-se mecanicamente 50 mg de magnetita silanizada com 1 mL de soluções nítricas de Eu^{+3} em diferentes concentrações, por 20 min, marcada com $^{152/154}Eu^{+3}$. Após 20 min de repouso sobre um ímã, separou-se o sobrenadante e realizou-se a leitura das contagens gama do radiotraçador Eu no detector de $NaI(Tl)$. Por diferença de contagens, determinou-se a quantidade de Eu^{+3} adsorvida na superfície da resina.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da Magnetita Silanizada. Não foi realizada nenhuma medida de propriedades magnéticas das partículas de magnetita e de magnetita silanizada, entretanto, na presença de campo magnético estes materiais foram imediatamente atraídos pelo campo e na ausência, foram facilmente resuspenso na solução indicando uma magnetização remanescente igual a zero. Essa propriedade caracteriza um material superparamagnético.

As micrografias por MEV e MET (Fig. 4 e 5) de partículas de magnetita e magnetita silanizada, respectivamente, mostram um aglomerado de nanopartículas de tamanho muito menor que 100 nm. Da Fig. 5 observa-se que as partículas silanizadas são da ordem de 10 nm. Pelas micrografias não foi possível determinar o diâmetro crítico das partículas superparamagnéticas que não apresentam histerese [8].

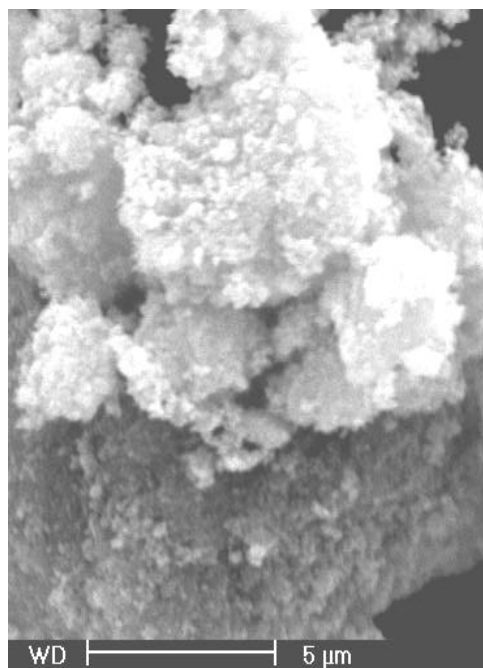


Figura 4. Micrografia das Partículas de Magnetita por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Quanto aos espectros na região do infravermelho da Fig. 6, observa-se que a magnetita é caracterizada pelas bandas abaixo de 650 cm^{-1} assinadas pelas vibrações de estiramento Fe-O [9]. Na região do 3434 cm^{-1} observam-se as vibrações de estiramento de O-H e a banda de absorção em 1639 cm^{-1} que é usualmente interpretado como deformação angular de H_2O . O espectro observado abaixo de 2000 cm^{-1} foi confirmado sendo da magnetita com o espectro da magnetita apresentado pelo Nasrazadani [10].

No espectro da magnetita silanizada observou-se o aparecimento das bandas de absorção em 2366 e 2320 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento Si-H; banda de absorção em 1113 cm^{-1} referente às ligações C-Si e Si-O; e verificaram-se as bandas de absorção em 1046 e 985 cm^{-1}

associadas à ligação Si-O-Si. O aparecimento da banda de absorção em torno de 1512 cm^{-1} supõe-se estar associada à ligação -C=N , provavelmente formada durante a reação de silanização.

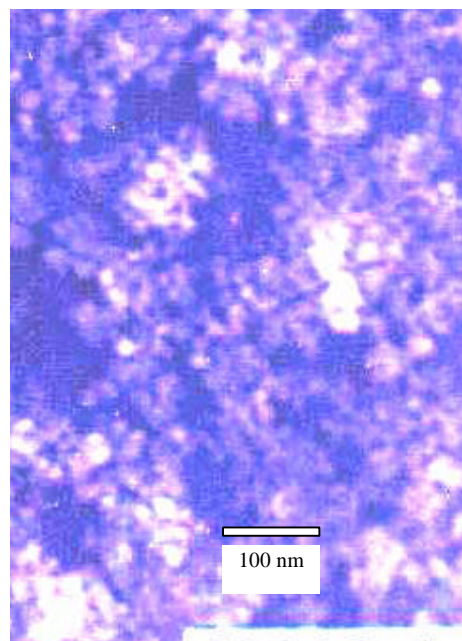


Figura 5. Micrografia das Partículas de Magnetita Silanizada por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

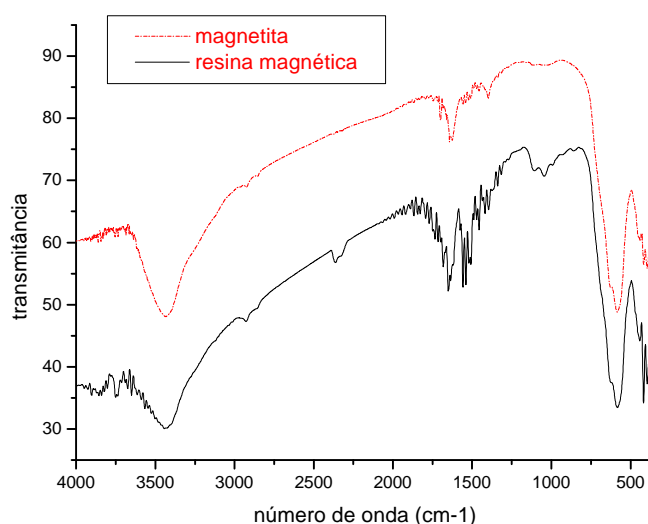


Figura 6. Espectros de Infravermelho da Magnetita e da Magnetita Silanizada (resina magnética).

Na Fig. 7 que mostra a curva termogravimétrica verifica-se que a magnetita silanizada perde mais massa com o aumento da temperatura do que as nanopartículas de magnetita. A perda maior de massa verificada na magnetita silanizada é devido a queima do material orgânico ancorado na superfície da magnetita.

IV. CONCLUSÃO

As resinas magnéticas obtidas por silanização direta da magnetita com 3-aminopropiltriétoxissilano apresentaram propriedade superparamagnética. As resinas apresentaram tamanhos da ordem de 10 nm. As caracterizações por infravermelho e TG confirmaram o ancoramento do composto organossilano na superfície da magnetita. Pelas bandas de absorção associadas às ligações $-C=N$, $Si-H$ e $Si-O-Si$ encontradas no espectro de infravermelho verifica-se que durante o processo de silanização ocorrem reações secundárias. A magnetita silanizada apresentou uma capacidade máxima de adsorção muito próxima a capacidade da magnetita pura [11], porém em solução nítrica de 0,56 mol/L. O meio nítrico do rejeito radioativo normalmente apresenta um pH baixo, o que favorece o uso da magnetita silanizada para a remoção de íons Eu^{3+} . A magnetita pura só apresenta esta capacidade em solução nítrica de pH=4.

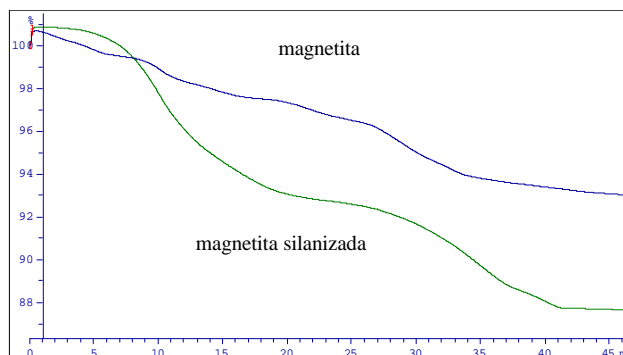


Figura 7. Curvas Termogravimétricas (20°C/min) da Magnetita e da Magnetita silanizada.

Adsorção dos Íons Eu^{3+} . A Fig. 8 mostra que a magnetita silanizada adsorve os íons Eu^{3+} de solução nítrica 0,56 mol/L. A percentagem de adsorção diminui com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} visto que o intervalo de concentração estudado satura a magnetita silanizada como mostra a isoterma de equilíbrio da Fig. 9. A capacidade de adsorção máxima das nanopartículas magnéticas funcionalizadas com os grupos amina é de aproximadamente 0,021 mmol/g para os íons Eu^{3+} de meio nítrico 0,56 mol/L.

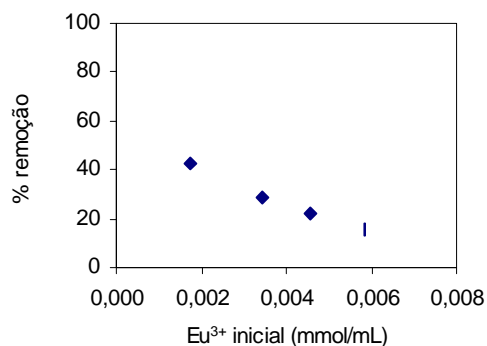


Figura 8. Percentagem de Adsorção de Íons Eu^{3+} de Meio Nítrico 0,56 mol/L pela Magnetita Silanizada.

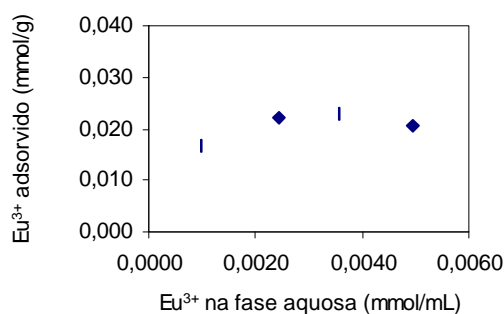


Figura 9. Isoterma de Equilíbrio dos Íons Eu^{3+} de Meio Nítrico 0,56 mol/L na Magnetita Silanizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Laboratórios de Química Supramolecular do IQ/USP, MEV, MET e de Polímeros do IPEN pela realização de análises de caracterização. Os autores agradecem, também, à FAPESP pela ajuda financeira e concessão de bolsas de Apoio Técnico.

REFERÊNCIAS

- [1] Ebner, A.D., Ritter, J.A., Ploehn, H.J., Kohen, R.L., Navratil, J. D., **New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes**, Separation Science and Technology, vol. 34(6 e 7), p. 1277-1300, 1999.
- [2] Yamaura, M., Camilo, R.L., Felinto, M.C.F.C., **Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles**, a ser publicado no J. Alloys and Compounds, 2002.
- [3] Nuñez, L., Kaminski, M. D., **Transuranic separation using organophosphorus extractants adsorbed onto superparamagnetic carriers**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 194, p. 102-107, 1999.
- [4] Arakaki, L.N.H., Airoldi, C., **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros**, Química Nova, vol. 22, 2, 1999.
- [5] Golub, A.A., Zubenko, A.I., Zhmud, B.V., **g-APTES modified silica gels: the structure of the surface layer**, J. Colloid and Interface Science, vol. 179, p. 482-487, 1996.
- [6] Soppimath, K. S., Aminabhavi, T. M., Kulkarni, A. R., Rudzinski, W. E., **Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices**, J. Controlled Release, vol. 70, p. 1-20, 2001.

[7] Sincai, M., Ganga, D., Bica, D., Vékás, L., **The antitumor effect of locoregional magnetic cobalt ferrite in dog mammary adenocarcinoma**, J. Magnetism and magnetic materials, vol. 225, p. 235-240, 2001.

[8] Cullity, B.D., **Introduction to magnetic materials**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., EUA, p. 385-387, 1972.

[9] Verdonck, L., Hoste, S., Roeland, F.F., Van der Kelen, G.P., **Normal coordinate analysis of α -FeOOH – A molecular approach**, J. Molecular Structure, vol. 79, p. 273-279, 1982.

[10] Nasrazadani, S., **The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe_3O_4), goethite (α -FeOOH) and lepidocrocite (γ -FeOOH)**, Corrosion Science, vol. 39 (10 e 11), p. 1845-1859, 1997.

[11] Yamaura, M., Wada, L.Y., Haury Junior, E., **Estudo da influência dos parâmetros de preparação da magnetita na eficiência de adsorção de metais no tratamento de efluentes**, a ser apresentado no 6th ENAN, 11-16 ago., 2002.

ABSTRACT

Superparamagnetic particles of magnetite were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane by direct silanization to provide the modified magnetic nanoparticles. They are characterized by scanning and transmission electron microscopy, infrared absorption spectroscopy and by the thermogravimetry. The characterizations by infrared absorption spectroscopy and thermogravimetry confirmed the functionalization. The adsorption capacity of the silanized magnetite and equilibrium isotherm of Eu (III) ions from nitric solution were determined.