

PREPARAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE MANGANÊS DOPADAS COM ZINCO

Michelly Christine dos SANTOS; Emília Celma de Oliveira LIMA

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química

E-mail: michellycads@gmail.com

Palavras-chave: nanopartículas; ferrita; magnetização de saturação; funcionalização.

1 INTRODUÇÃO

As propriedades magnéticas das nanopartículas são essenciais para aplicações biológicas, tais como imagem por ressonância magnética (IRM), marcação celular e hipertermia (KHANDHAR; FERGUSON; KRISHNAN, 2011). Uma estratégia encontrada na literatura é a dopagem das nanopartículas de óxido de ferro com outros metais para se obter uma elevada magnetização de saturação (MS) (HUH *et al.*, 2007).

Vários métodos de preparação, como sol-gel, hidrotermal e decomposição térmica, têm sido utilizados para a síntese de nanopartículas de ferrita dopadas que apresentam propriedades novas e melhoradas quando comparadas com as propriedades do material *bulk* (ARULMURUGAN *et al.*, 2005). Jang *et al.* (2009), por exemplo, relataram o aumento de contraste de IRM por nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com zinco, obtidas por decomposição térmica, em função da elevada MS na estequiometria $Zn_{0,4}Mn_{0,6}Fe_2O_4$. Nanopartículas de ferrita também podem ser preparadas pelo método de coprecipitação química, que é feito em meio aquoso e mais adequado para aplicação biológica (AUZANS *et al.*, 1999).

Nesse trabalho foram sintetizadas nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com zinco pelo método de coprecipitação e fez-se a funcionalização da mesma com diferentes ligantes: ácido 2,3-dimercaptossuccínico (FMZ-DMSA), ácido cítrico (FMZ-CIT) e trifosfato de sódio (FMZ-FOS). Foram preparadas suspensões coloidais aquosas das nanopartículas funcionalizadas e os resultados de caracterização dessas estão apresentados e discutidos nesse texto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação das nanopartículas

As nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com zinco foram preparadas a partir da coprecipitação dos íons Fe^{3+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , na estequiometria de interesse, em meio alcalino. A solução contendo os íons metálicos foi gotejada em uma solução de NaOH ($0,64 \text{ molL}^{-1}$) em ebulição sob agitação constante e vigorosa. O pH foi mantido em 12, com a intenção de evitar o desvio da estequiometria inicial dos íons e a formação de partículas não-magnéticas em valores de pH maiores (ARULMURUGAN *et al.*, 2005). As nanopartículas formadas foram separadas do sobrenadante, lavadas e dispersas em água destilada.

2.2 Caracterização das nanopartículas

A análise de difração de raios X da ferrita foi realizada em um equipamento XRD 6000 (Shimadzu) equipado com um tubo de radiação Cu-K α . Os dados foram coletados em 2θ de 20° a 70° e refinados pelo *software* Basic Process. O parâmetro de rede foi calculado com o *software* Unit Cell. O diâmetro médio das nanopartículas foi estimado a partir da largura a meia altura do pico de difração (311) através da fórmula de Debye-Scherrer (CULLITY, 1978).

Para determinar a estequiometria das nanopartículas obtidas foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção atômica usando um espectrofotômetro Perkim Elmer 5000.

2.3 Funcionalização das nanopartículas

As nanopartículas dispersas em água foram tratadas com soluções de cada um dos ligantes, de modo que a concentração final da suspensão foi de $0,05 \text{ molL}^{-1}$. As misturas foram submetidas à agitação mecânica por 12 horas para promover a funcionalização e, após esse período, foram dialisadas para remoção de ligante em excesso. O pH foi ajustado para 7,4 e as suspensões foram centrifugadas para remoção de agregados.

2.4 Caracterização das nanopartículas funcionalizadas

As medidas de magnetização das nanopartículas secas foram realizadas a temperatura ambiente em um campo de 18 kOe utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da GMW Magnet Systems 3472-70.

Foram medidos os valores de potencial zeta das nanopartículas em suspensão usando medidas de mobilidade eletroforética e o diâmetro hidrodinâmico

foi determinado por espalhamento dinâmico de luz em um equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das nanopartículas

A Figura 1 apresenta o padrão de DRX da ferrita sintetizada, que mostra picos característicos de uma única fase cristalina cúbica do tipo espinélio. O parâmetro de rede calculado foi de $a = 8,459 \text{ \AA}$, que se aproxima do valor encontrado na literatura para a ferrita de manganês e zinco: $a = 8,461 \text{ \AA}$ (PDF 74-2399). O diâmetro médio estimado das partículas foi de aproximadamente 9 nm.

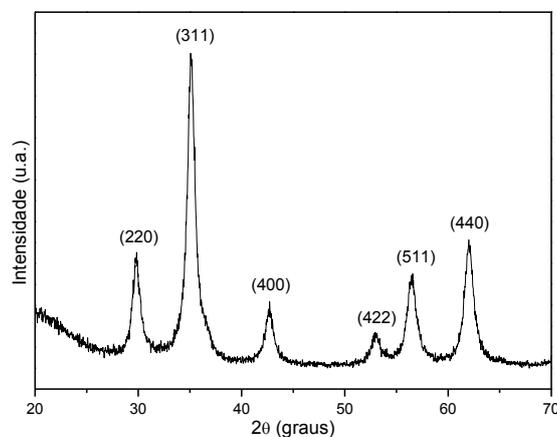
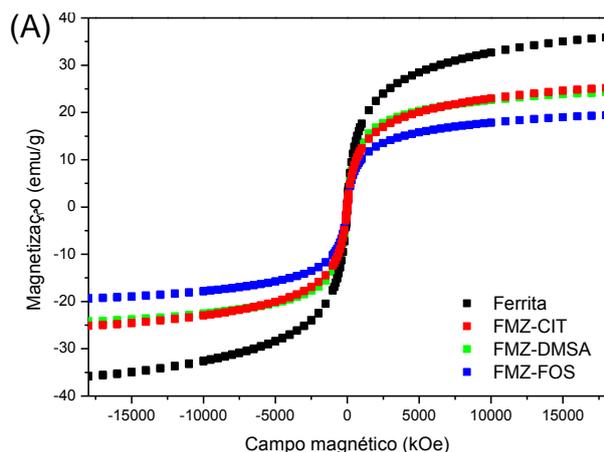


Figura 1. Padrão de DRX das nanopartículas de ferrita de manganês dopadas com zinco sintetizadas.

Os resultados de análise por espectroscopia de absorção atômica indicaram a formação de ferrita não estequiométrica: a proporção Zn:Mn:Fe foi de 0,49:0,66:2. Antic *et al.* (2004) sugerem que o desvio na estequiometria de ferritas pode ser devido a capacidade dos cátions ferro e manganês mudarem seus estados de valência e ocupar sítios tetraédricos e octaédricos sem controle. A dopagem com zinco também pode resultar na ferrita não estequiométrica em que íons Zn^{2+} , que devem ocupar sítios tetraédricos, estão desordenados entre sítios octaédricos e tetraédricos (JANG *et al.*, 2009).

3.2 Caracterização das nanopartículas funcionalizadas

As curvas de magnetização das nanopartículas antes e após a funcionalização com os ligantes são apresentadas na Figura 2(A). A ausência de campos coercitivos indica que as nanopartículas são superparamagnéticas.



(B)

Amostra	M_s (emu/g)
Ferrita	40,1
FMZ-DMSA	26,3
FMZ-CIT	28,0
FMZ-FOS	17,0

Figura 2. (A) Curvas de magnetização das nanopartículas funcionalizadas obtidas a 300 K. (B) Valores de magnetização de saturação.

Como observado na Figura 1(B), a ferrita pura apresentou M_s comparável ao descrito para nanopartículas de ferrita de manganês (YANG *et al.*, 2010). A M_s da ferrita sintetizada inferior à M_s de $MnFe_2O_4$ *bulk* pode ser devido à presença de íons Zn^{2+} em sítios octaédricos, que contribuem para a diminuição da magnetização (JANG *et al.*, 2009). Nota-se também que a M_s diminuiu quando as nanopartículas foram funcionalizadas, devido a contribuição diamagnética dos ligantes.

Os altos valores negativos do potencial zeta mostrados na Tabela 1 evidenciam que houve funcionalização da superfície das nanopartículas com os ligantes utilizados, originando suspensões coloidais estáveis em pH fisiológico. A superfície das nanopartículas funcionalizadas adquire altos valores de carga negativa, provindos dos grupos carboxilato (FMZ-DMSA e FMZ-CIT) e dos grupos fosfato (FMZ-FOS).

Tabela 2. Características físico-químicas das nanopartículas estudadas.

Amostra	Potencial zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)
FMZ-DMSA	-40,1	58,9
FMZ-CIT	-35,8	51,6
FMZ-FOS	-49,1	56,3

Os valores de diâmetro hidrodinâmico e de potencial zeta indicam a formação de suspensões com alta estabilidade coloidal. A existência dos maiores valores de potencial zeta negativo confere maior repulsão eletrostática entre as nanopartículas e reduz a aglomeração destas, resultando em baixos valores de diâmetro hidrodinâmico (JIANG; OBERDÖRSTER; BISWAS, 2009).

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no trabalho mostram que foi possível a preparação de nanopartículas superparamagnéticas de ferrita de manganês dopadas com zinco e sua posterior funcionalização com diferentes ligantes para dispersão em meio aquoso. O método de síntese é promissor por favorecer a formação de nanopartículas com uma única fase cristalina, que apresentam potencialidades para aplicações biológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTIC, B.; KREMENOVIC, A.; NIKOLIC, A. S.; STOILJKOVIC, M. Cation distribution and size-strain microstructure analysis in ultrafine Zn-Mn ferrites obtained from acetylacetonato complexes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 12646-12651, 2004.

ARULMURUGAN, R.; JEYADEVAN, B.; VAIDYANATHAN, G.; SENDHILNATHAN, S. Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 288, p. 470-477, 2005.

AUZANS, E.; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1253-1260, 1999.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Canada: Addison-Wesley, 1978.

HUH, Y.; LEE, E.; LEE, J.; JUN, Y.; KIM, P.; YUN, C.; KIM, J.; SUH, J.; CHEON, J. Hybrid nanoparticles for magnetic resonance imaging of target-specific viral gene delivery. **Advanced Materials**, v. 19, p. 3109-3112, 2007.

JANG, J.; NAH, H.; LEE, J.; MOON, S. H.; KIM, M. G.; CHEON, J. Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 48, p. 1234-1238, 2009.

JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, p. 77-89, 2009.

KHANDHAR, A. P.; FERGUSON, R. M.; KRISHNAN, K. M. Monodispersed magnetite nanoparticles optimized for magnetic fluid hyperthermia: implications in biological systems. **Journal of Applied Physics**, v. 109, 07B310, 2011.

YANG, H.; ZHANG, C.; SHI, X.; HU, H.; DU, X.; FANG, Y.; MA, Y.; WU, H.; YANG, S. Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging. **Biomaterials**, v. 31, p. 3667-3673, 2010.

Órgãos Financiadores: CNPq; INCT-Nanobio; FUNAPE; FINEP.