



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESFERAS DE MAGNETITA VIA SÍNTESE SOLVOTERMAL

Thallys M. da Silva^{1*}; Maiane S. B. de Moraes¹; Amandha H. A. de Lima¹; Maurício F. S. Filho²; Dário C. O. Conceição^{1,3}; Eduardo P. Hernández⁴.

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

² Departamento de química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

³ Laboratório de Preparação de Materiais Biomédicos, Faculdade Santíssima Trindade, Nazaré da Mata, PE, Brasil.

⁴ Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

* E-mail: thallys.mendes@ufpe.br

Palavras-Chave: Nanopartículas magnéticas, Óxidos de ferro, Fe₃O₄.

Introdução

A nanotecnologia é considerada uma das tendências de pesquisa mais importantes atualmente, sendo um ramo interdisciplinar da ciência, que lida com a preparação de partículas de tamanho nanométrico, variando entre 1 e 100nm. Esta, emprega diversas estratégias sintéticas, modificações estruturais e tamanhos. Os nanomateriais, incluindo as nanopartículas, apresentam propriedades únicas, como grande área superficial, alta reatividade, excelente mobilidade e altas características químicas, mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e térmicas. Nessa direção, as nanopartículas magnéticas (NPMs) têm sido foco de estudos nos últimos anos, em decorrência de seus atributos estruturais, comportamentais e de seu amplo espectro de aplicações tecnológicas e biomédicas, como ressonância magnética, ferrofluidos, sistemas de liberação de fármacos e terapia de hipertermia magnética. As NPMs são compostas por um material magnético e um agente quimicamente funcional que pode ser controlado por campos magnéticos externos. Além disso, estes materiais possuem biocompatibilidade e bioestabilidade no sistema, que são dependentes de fatores como a natureza do magnetismo, tamanho da partícula, núcleo e funcionalidade do revestimento (ANIK *et al.*, 2021; IQBAL *et al.*, 2024; HEYDARYAN *et al.*, 2023; JAMKHANDE *et al.*, 2019; MONTAZERSAHEB *et al.*, 2023).

Entre as diferentes NPMs, àquelas a base de óxido de ferro, tem sido bastante investigadas, devido às suas notáveis propriedades magnéticas, que incluem superparamagnetismo, facilidade de manipulação pela responsividade à campos magnéticos, além da capacidade de serem compostas por diferentes átomos ou íons com momentos magnéticos distintos (CHELLAPPA & VIJAYALAKSHMI, 2019; TESSAROLLI *et al.*, 2019). Os óxidos de ferro são compostos minerais, que possuem diferentes formas polimórficas, incluindo hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e maghemita (γ -Fe₂O₃) (CAMPOS *et al.*, 2015). Em virtude de sua estrutura consideravelmente rígida e maior concentração de íons de ferro divalentes, o Fe₃O₄ possui o mais elevado nível de magnetismo, quando comparado com outros óxidos de ferro (ARUN *et al.*, 2019). Nessa perspectiva, Fe₃O₄ é o óxido de ferro mais comumente utilizado, também em decorrência de sua alta biocompatibilidade e baixa toxicidade (ALI *et al.*, 2021).

As aplicações das nanopartículas de Fe₃O₄ contemplam múltiplas áreas, a exemplo da tecnologia de separação, imobilização proteica, catálise, ciência biomédica e meio ambiente. No campo biomédico, elas apresentam grande destaque, sendo utilizadas especialmente na administração controlada de fármacos/genes, biossensores, hipertermia, ressonância

magnética, diagnóstico, radioterapia assistida por campo magnético e engenharia de tecidos (LIU *et al.*, 2020; WEI *et al.*, 2024). Tendo em vista esta diversidade de aplicações, vários métodos para sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 foram desenvolvidos, divididos entre métodos físicos, químicos e biológicos. Dentre essas abordagens, os métodos químicos são geralmente preferíveis devido à sua simplicidade, versatilidade e custo-benefício e incluem a coprecipitação, solvotermal/hidrotermal, decomposição térmica, microemulsão, sol-gel e sonoquímica (LIU *et al.*, 2020; RASHEED *et al.*, 2016).

A morfologia e a cristalinidade das NPMs dependem da mistura adequada do solvente, tempo, pressão e temperatura (ZAHID *et al.*, 2019). Nesse contexto, a síntese solvotermal se destaca como uma das metodologias mais bem-sucedidas pelas quais NPMs podem ser produzidas. Também conhecida por síntese hidrotermal, esta envolve a reação de precursores metálicos com um solvente sob alta pressão e temperatura (SALMANPOUR *et al.*, 2024).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo descrever a síntese de nanoesferas de Fe_3O_4 pelo método solvotermal e sua caracterização pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando a obtenção de informações a respeito de suas características físicas e estruturais, para potenciais aplicações biomédicas.

Material e Métodos

A obtenção das nanoesferas de Fe_3O_4 ocorreu via síntese solvotermal assistida por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), com base no procedimento demonstrado por CONCEIÇÃO *et al.*, 2024. As nanopartículas foram preparadas utilizando cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e CTAB, dissolvidos em 30 mL de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). A mistura foi agitada a 50°C até que se tornasse uma solução homogênea. Após 30 minutos de agitação, a solução foi transferida para um reator de aço inoxidável com revestimento de teflon, com capacidade de 50 mL. O reator foi então aquecido em um forno de mufla e mantido a 200°C por 16h. Após o processo de aquecimento, a solução foi resfriada naturalmente. Posteriormente, adicionou-se acetato de sódio (CH_3COONa) à solução em agitação, com o objetivo de formação de um precipitado. A mistura contendo o precipitado foi submetida a um segundo processo de confinamento em reator, desta vez por 12h, a uma temperatura de 200°C . Em seguida, a solução foi gradualmente resfriada até atingir a temperatura ambiente. Obteve-se um precipitado preto, que foi separado da solução com o auxílio de um ímã e posteriormente lavado várias vezes com etanol e água destilada. As partículas foram então levadas para estudo onde foram expostas a uma temperatura de 80°C por 10h. Para a remoção do CTAB, estas foram dispersas em uma solução de etanol de cloreto de amônio (NH_4Cl , 60 mL, 10,0 mg/mL) e refluxado por 6h. Por fim, o precipitado foi coletado da solução com o auxílio de um ímã e seco novamente a uma temperatura de 80°C .

As nanoesferas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) de $\text{Cu K}\alpha$, um modelo Rigaku SmartLab Detector D/Tex Ultra 250 foi usado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($K\alpha = 1,54059 \text{ \AA}$). A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no microscópio Zeiss AURIGA Compact – SEM / FIB – Sistema CrossBeam. A preparação da amostra para o MEV contou com a etapa de metalização com ouro (Au), utilizando o metalizador BAL-TEC modelo SCD 050 Sputter Coater.

Resultados e Discussão

A análise de DRX foi utilizada para investigar as propriedades estruturais de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . A Figura 1 demonstra o difratograma da amostra com picos bem definidos, referentes à difração da magnetita, carta cristalográfica JCPDS 89-0688.

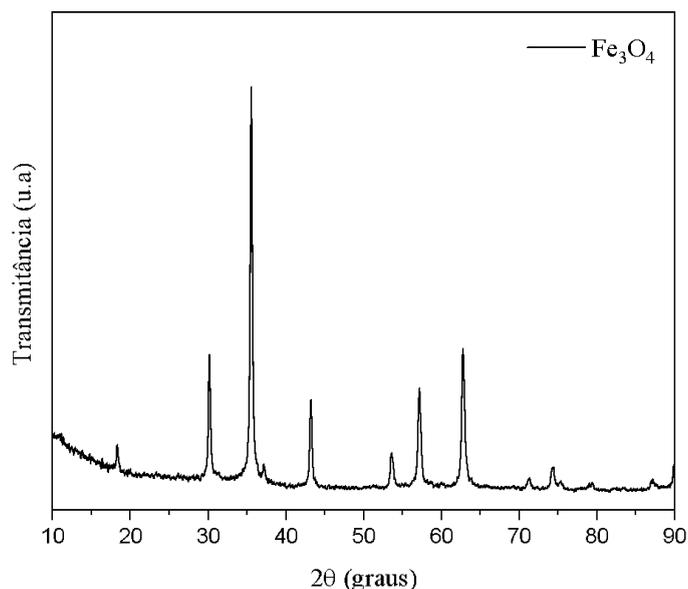


Figura 1. DRX obtido para as nanoesferas de Fe_3O_4 .

A Figura 2 corresponde a imagem obtida por MEV. É possível observar a presença de nanopartículas em formato esférico e uniforme. De acordo com o histograma apresentado, o cálculo da distribuição média do tamanho das partículas indicou um tamanho médio 109nm para as nanoesferas sintetizadas. Vale ressaltar, que a película metálica de Au depositada sobre a amostra, no processo de metalização, tem o intuito de promover ou aumentar a condutividade da superfície da amostra e, geralmente, favorecer as imagens obtidas pelo MEV (PEREIRA *et al.*, 2013). Entretanto, esta é responsável por acrescentar uma camada de até 20-30nm de espessura em seu tamanho final (CARVALHO *et al.*, 2024). Desse modo, presume-se que as nanopartículas apresentem um tamanho médio aproximado de 80 nm.

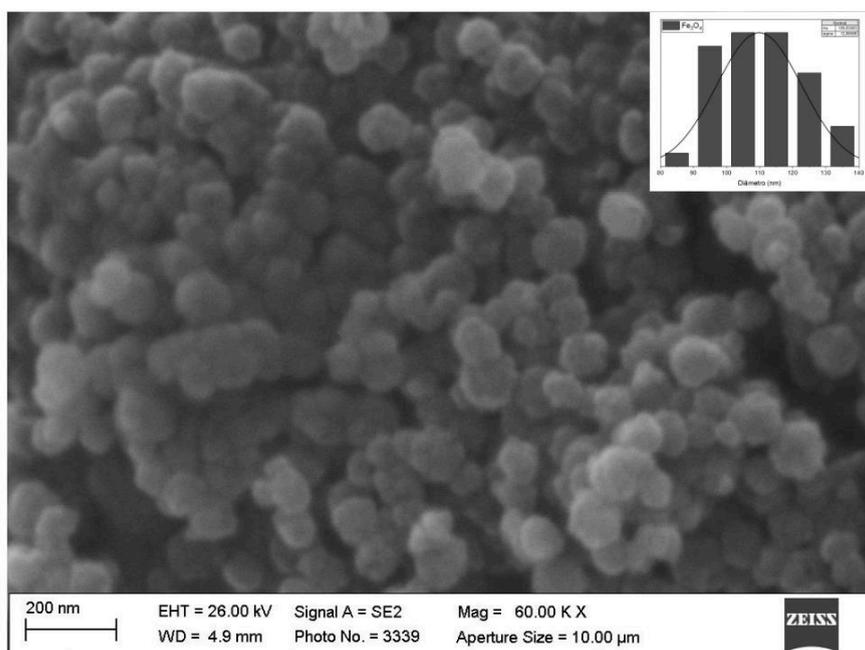


Figura 2. Imagem de MEV e histograma da distribuição do tamanho de partícula das nanoesferas de Fe_3O_4 .



Pelo fato de o método solvotermal utilizado para preparar nanopartículas Fe_3O_4 ter sido baseado no estudo apresentado por CONCEIÇÃO *et al.*, 2024, que produziu ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) para hipertermia magnética e outras aplicações, isso leva a crer que ajustes posteriores na preparação das nanopartículas aqui analisadas, considerando a distinção do material sintetizado, pode resultar em melhorias nos seus resultados e, conseqüentemente, no desenvolvimento de nanoesferas de magnetita com propriedades promissoras para aplicações diversas, incluindo a própria terapia de hipertermia magnética.

Conclusões

Os resultados demonstraram que a síntese das nanoesferas de Fe_3O_4 foi bem sucedida, de modo que o difratograma foi correspondente aos dados cristalográficos da magnetita, bem como representou estruturas esféricas com considerável homogeneidade de forma e tamanho médio aproximado de 80nm, mediante a análise das imagens obtidas pela técnica de MEV. Estes achados são encorajadores para uma maior investigação envolvendo as nanopartículas estudadas, visando explorar potenciais aplicações na área biomédica.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), à Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE, ao laboratório MesoMag da UFPE, ao LPMB da FAST, e à CAPES, pelo incentivo e recursos.

Referências

ALI, A.; SHAH T.; ULLAH, R.; ZHOU P.; GUO, M.; OVAIS, M.; TAN, Z.; RUI Y. Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications. *Front. Chem.*, 9, 629054, 2021.

ANIK, M. I.; HOSSAIN, M. K.; HOSSAIN, I.; MAHFUZ, A. M. U. B.; RAHMAN, M. T.; AHMED, I. Recent progress of magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review. *Nano Select.*, 2, 1146–1186, 2021.

ARUN, T.; PRABAKARAN, K.; UDAYABHASKAR, R.; MANGALARAJA, R.V.; AKBARI-FAKHRABADI, A. Carbon decorated octahedral shaped Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic hybrid nanomaterials for next generation supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 485, 2019.

CAMPOS, E. A.; PINTO, D. V. B. S.; OLIVEIRA, J. I. S.; MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C. L. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles-a short review. *J. Aero. Technol. Manag.*, 7, 267–276, 2015.

CARVALHO, M. B.; RESENDE, D. F.; de ALBUQUERQUE, V. N.; GONÇALVES, V. P.; ZENÓBIO, E. G.; de ABREU, F. A. M. O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA E SUAS APLICAÇÕES PARA BIOMATERIAIS. Blog do Programa de Pós-graduação em Odontologia da PUC Minas, 23 fev. 2024. Disponível em: <https://blogodontologiapucminas.wordpress.com/2024/02/23/o-microscopio-eletronico-de-varredura-e-suas-aplicacoes-para-biomateriais/>. Acesso em: 18 set. 2024.

CHELLAPPA, M.; VIJAYALAKSHMI, U. Fabrication of Fe_3O_4 -silica core-shell magnetic nano-particles and its characterization for biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*, 9(2), 371-379, 2019.



CONCEIÇÃO, D. C. O.; NEVES, R. C. S.; FRANÇA, E. L. T.; RODRIGUES, A. R.; ALVES JUNIOR, S.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Development of a new method for the preparation of mesoporous magnetic nanoparticles of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) with applied parameters for magnetic hyperthermia. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 37, 101073, 2024.

HEYDARYAN, K.; MOHAMMADALIZADEH, M.; MONTAZER, A. H.; KASHI, M. A. Reaction time-induced improvement in hyperthermia properties of cobalt ferrite nanoparticles with different sizes. *Materials Chemistry and Physics*, 303, 127773, 2023.

IQBAL, Y.; SHAH, W. H.; KHAN, M.; Y.; AHMED, P.; QURESHI, M. T.; KHALED, A. M.; SALEM, M. S. Optimizing the magnetic field strength and concentration of silica coated cobalt ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Inorganic Chemistry Communications*, 167, 112796, 2024.

JAMKHANDE, P. G.; GHULE, N. W.; BAMER, A. H. KALASKAR, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174, 2019.

LIU, S.; YU, B.; WANG, S.; SHEN, Y.; CONG, H. Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 281, 102165, 2020.

MONTAZERSAHEB, P.; PISHGAHZADEH, E.; JAHANI, V. B.; FARAHZADI, R.; MONTAZERSAHEB, S. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia: A prospect in cancer stem cell tracking and therapy. *Life Sciences*, 323, 121714, 2023.

PEREIRA, E.; SILVA, I. J.; da COSTA, M. R. M. M. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA EM INTERFACES DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, 5(1), 2013.

RASHEED, R.; MEERA, V. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Coated Sand by Biological Method and Chemical Method. *Procedia Technology*, 24, 210-216, 2016.

SALMANPOUR, Z.; ABOLMAALI, S. S.; FARAHAVAR, G.; SALMANPOUR, M.; TAMADDON, A. M. Magnetic nanoparticles and their hybrid biomaterials for drug delivery and theranostic applications in cardiovascular diseases. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 96, 105676, 2024.

TESSAROLLI, B. O.; SILVA, P. V.; GALLARDO, E. C.; MAGDALENA, A. G. Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂. *Matéria*, 24(4), e12506, 2019.

WEI, H.; LI, H.; YU, D.; LIU, W.; DONG, S.; ZHANG, X.; XU, K.; GUO, W.; LI, W.; WANG, T. Apoptosis-induced treatment for ovarian cancer from self-assembled nanocomposites of Fe₃O₄ nanoparticles and porous organic cages. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 695, 134070, 2024.

ZAHID, M.; NADEEM, N.; HANIF, M. A.; BHATTI, I. A.; BHATTI, H. N.; MUSTAFA, G. M. "Metal Ferrites and Their Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Applications in Wastewater Treatment." *Nanotechnology in the Life Sciences*, 181–212, 2019.