

Desenvolvendo Habilidades e Conceitos de Nanotecnologia no Ensino Médio por Meio de Experimento Didático Envolvendo Preparação e Aplicação de Nanopartículas Superparamagnéticas

Rodolfo A. Tasca, José R. L. de Almeida, Delmarcio G. da Silva, Fernando M. de Melo e Henrique E. Toma

Visando agregar ao ensino de química conceitos e habilidades em nanotecnologia, alunos do ensino médio prepararam nanopartículas superparamagnéticas em um projeto de ensino supervisionado no laboratório do Instituto de Química da USP. Foi empregado um método experimental didático, que utiliza reagentes e vidrarias que podem ser encontrados na maioria das escolas públicas e privadas. As aplicações das nanopartículas foram exploradas didaticamente, simulando a concentração e remoção de manchas de óleo na água.

► nanopartículas magnéticas, preparação de nanopartículas, experimento didático, remediação ambiental ◀

236

Recebido em 06/12/2013, aceito em 24/06/2014

A busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias tem impulsionado a criação de novos materiais, cujas propriedades possam ser controladas e/ou projetadas previamente. Nesse aspecto, a classe de nanomateriais magnéticos tem despertado interesse estratégico, pois a compreensão dos fenômenos magnéticos que ocorrem nessa escala juntamente com outras propriedades mesoscópicas, mecânicas e térmicas apresentadas pelas nanopartículas magnéticas (NPMags) fazem com que estas ofereçam alto potencial para aplicações nanotecnológicas (Lathan et al., 2008; Laurent et al., 2008; Netto et al., 2013; Toma, 2004; 2005) em processos catalíticos, fluidos magnéticos, biotecnologia, biomedicina, ressonância magnética, armazenamento de dados, hidrometalurgia e descontaminação ambiental. Na biomedicina, as NPMag vêm sendo empregadas em magneto-hipertermia, como agente de contraste em imagens por ressonância magnética, na separação magnética de células e proteínas e como carregadores de fármacos (*drug delivery*). Uma exigência, nesses casos, é que a NPMag tenha um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, isto é, que apresente valores nulos de remanência (magnetismo residual ou histerese) e coercitividade (campo necessário para trazer a magnetização até zero) quando expostas a campo magnético externo aplicado.

As NPMag, devido aos efeitos quânticos de tamanho e à grande área de superfície, têm algumas de suas propriedades

magnéticas drasticamente alteradas, exibindo fenômenos de tunelamento quântico de magnetização e comportamento superparamagnético. O termo superparamagnetismo foi introduzido por Bean e Livingston (Bean, 1959) para descrever o comportamento de partículas magnéticas de dimensões nanométricas, baseado no fato de que elas apresentam apenas um domínio magnético, atuando como se fossem íons metálicos de dimensões gigantescas. Esse comportamento magnético é observado quando os materiais ferromagnéticos se encontram na dimensão nanométrica (Bean, 1956). Nessa dimensão, as nanopartículas (NP) apresentam spins individuais bastante altos, porém acabam sendo desalinhados pelo movimento browniano, impulsionado pela energia térmica do meio. Comportamento semelhante é constatado pelos íons paramagnéticos em solução. Na presença de um campo magnético suficientemente forte, os momentos individuais das NP se alinham, sobrepujando o efeito térmico, em função da forte atração exercida pelo ímã como ilustrado na Figura 1. Esse comportamento é diferente do observado na escala macroscópica, cujos domínios caóticos não respondem da mesma forma, fugindo do alinhamento completo quando exposto a um campo magnético (Figura 1). Esse fenômeno pode levar a um descompasso entre a magnetização e o campo magnético, e é chamado de histerese magnética.

A magnetização de NP superparamagnéticas chega a atingir valores várias ordens de grandeza maiores que a

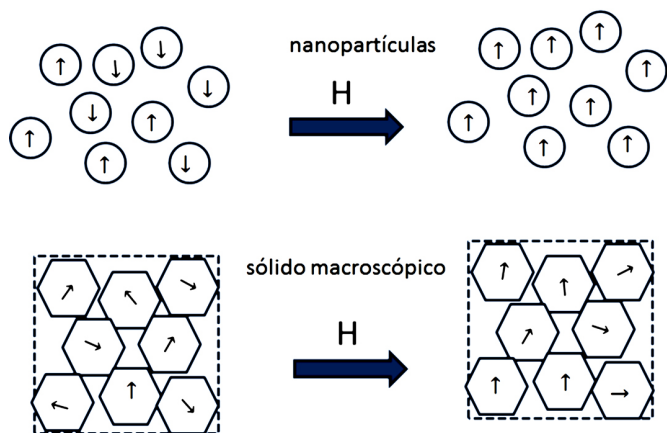


Figura 1: Representação pictórica do alinhamento dos spins em NP, em comparação com os domínios magnéticos em um sólido na ausência e na presença de um campo magnético H.

magnetização de um material paramagnético. Ela cresce com o aumento do campo aplicado até atingir um ponto de saturação (Figura 2), quando praticamente todos os spins adotam a mesma orientação. Nesse ponto, a magnetização torna-se independente do campo e proporciona uma excelente medida do caráter magnético das NP.

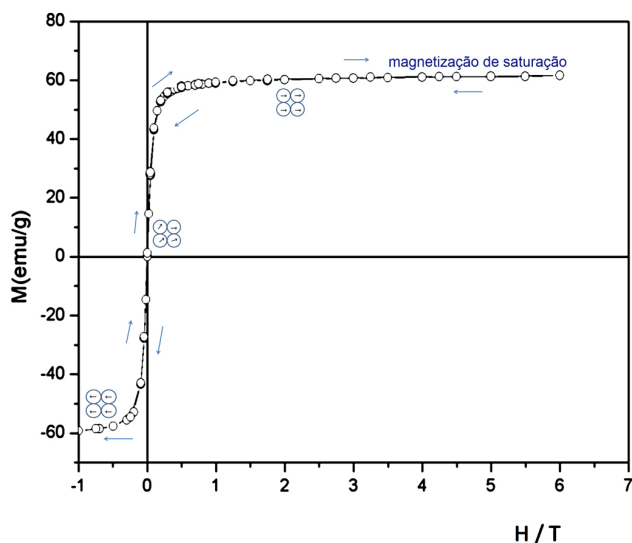


Figura 2: Curva de magnetização típica de NP superparamagnéticas, mostrando o comportamento de saturação com o campo H aplicado e a superposição das curvas no sentido ascendente e descendente, indicativo da ausência de histerese.

NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

Dentre as NPMag, as que mais se destacam em aplicações nanotecnológicas são as de óxido de ferro (Cornell, 1996) como a magnetita (Fe_3O_4). Trata-se de um óxido de ferro misto de FeO e Fe_2O_3 que apresenta estrutura de espinélio invertida com íons O^{2-} em empacotamento cúbico, estando os íons maiores ou de Fe^{2+} nos interstícios octaédricos, sendo que a metade dos íons Fe^{3+} se situam em sítios octaédricos e a metade restante em posições tetraédricas.

A preparação das NPMag tem sido feita por uma grande

diversidade de métodos de acordo com suas finalidades (Yamaura et al., 2004, Jeong et al., 2007). Um dos métodos mais utilizados é o da coprecipitação de hidróxidos de Fe(II) e Fe(III) em meio aquoso ($\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$). Trata-se de um método de baixo custo, adequado para preparação de grandes quantidades de nanopartículas com boa pureza. O ajuste do tamanho das NP depende das condições de preparação tais como: o pH das soluções, a temperatura da reação, o tempo decorrido desde que o precipitado foi preparado, a velocidade de agitação, a concentração de íons, o tipo da base usada (NaOH , KOH , NH_4OH), entre outros.

Outro método bastante empregado é o da termod decomposição de complexos, realizada em solventes com altas temperaturas de ebulição como 1-octadeceno (ODE), n-icosano, tetracosano e misturas de ODE e tetracosanos na presença de surfactantes como agentes estabilizantes. Ácidos graxos, ácido oleico e hexadecilamina são exemplos típicos de surfactantes utilizados (Park et al., 2004). Esse método constitui uma alternativa não hidrolítica, que permite um controle mais fino da forma e dimensão das nanopartículas. São empregados complexos do tipo metal-acetilacetonatos $[\text{M}(\text{acac})_n]$, ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}; n = 2 \text{ ou } 3$); metal-cupferronatos $[\text{M}^*\text{Cup}_x]$ ($\text{M} = \text{íon metálico}; \text{Cup} = \text{N-nitrosafenilhidroxilamina } [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}-]$) ou carbonilas metálicas (Sun et al., 2004).

Os métodos existentes exigem um cuidado especial no controle de condições, velocidade de adição, temperatura, agitação e uso de atmosfera inerte, tornando difícil sua transposição para experimentos didáticos voltados para o ensino médio. Por isso, neste trabalho, descrevemos um procedimento alternativo bastante simples, para fins didáticos, voltado para a preparação de NP superparamagnéticas. Sua apresentação tem como objetivo explorar tanto os aspectos conceituais relacionados com o magnetismo como as propriedades associadas à nanoescala.

METODOLOGIA

Materiais: água destilada; sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); nitrato de potássio (KNO_3); hidróxido de potássio (KOH); béquer de 500 mL; béquer de 250 mL; 2 provetas de 100 mL; 3 vidros de relógio; 3 espátulas; 2 baguetas de vidro; 2 bastões de vidro; haste para agitador mecânico de plástico; agitador mecânico; balança analítica; chapa de aquecimento; termômetro; ímãs $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de 11 Oe, de 2,54 cm de diâmetro.

Precauções importantes: Os experimentos devem ser supervisionados, adotando-se todas as precauções de segurança em laboratório, principalmente no manuseio de soluções fortemente alcalinas, aquecimento e agitadores. Os alunos devem ser avisados a respeito de forte campo magnético gerado pelos ímãs, chamando a atenção para a necessidade de proteção das memórias, cartões e dispositivos eletrônicos nas proximidades, bem como proibindo o manuseio de dois ímãs para evitar acidentes graves que podem levar a danos físicos nos dedos e tecidos orgânicos prensados entre estes.

O método é baseado no uso do sulfato ferroso em meio alcalino e do íon nitrato como agente oxidante. Essa síntese não necessita inicialmente de atmosfera inerte e requer apenas a mistura da solução de ferro(II) com a solução básica contendo o agente oxidante sob agitação.

Em um erlenmeyer de 500 mL, são dissolvidos 27,8 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 200 mL de água e, com auxílio de uma placa de aquecimento com agitador magnético, a solução é levada até a ebulição.

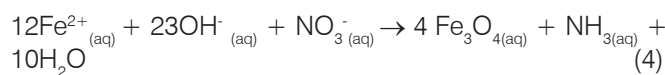
Em outro erlenmeyer de 250 mL, são adicionados 0,84 g de nitrato de potássio juntamente com 15 g de hidróxido de potássio em 100 mL de água. A solução é aquecida até a ebulição, tomando os devidos cuidados, como o uso de óculos de proteção contra respingos eventuais, e depois adicionada rapidamente sobre solução contendo os íons de ferro, mantendo forte agitação e aquecimento por 30 minutos. Inicialmente ocorre a formação de um precipitado verde, gelatinoso, característico do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (reação 1):



O hidróxido de ferro(II) é um redutor bastante forte. Ele é facilmente oxidado pelo ar, formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de coloração marrom (reação 2). Sob condições favoráveis ou controladas (método da coprecipitação), as duas formas, quando simultaneamente presentes, podem se combinar formando a magnetita, Fe_3O_4 , de coloração preta (reação 3).



Na presença de íons nitrato, o hidróxido de ferro(II) pode ser oxidado diretamente por estes por meio da reação global (4), gerando magnetita com liberação de amônia, a qual pode ser percebida pelo odor característico.



No final do procedimento, o frasco com a suspensão escura contendo as NPMag é deixado esfriar à temperatura ambiente. Nessa condição, pode ser retirada uma alíquota e transferida para um tubo de ensaio, onde, com o auxílio de imã, pode ser verificada a formação das NPMag. As NP devem ser decantadas com o auxílio de um imã, lavadas com água e acetona e, depois de serem secadas na estufa por algumas horas, podem ser guardadas em frascos fechados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados foram obtidos pelos alunos do 2º ano do ensino médio do Colégio Bandeirantes na cidade de São Paulo, conforme ilustrado na Figura 3.

No desenvolvimento do projeto, os alunos realizaram todas as etapas preparativas, seguindo todas as normas de segurança do laboratório. O sucesso alcançado pode ser visto na Figura 4, ilustrando a atração das NP pelo imã externo, após o término do experimento, e nos testes subsequentes.

Aplicações

O tipo de molécula ou ligante que é colocado sobre a superfície das nanopartículas direciona o ambiente/meio de aplicação desses nanomateriais, conferindo-lhes características polares ou apolares, dependendo da funcionalização realizada durante a síntese.

Derramamento de óleo é um problema de grande impacto ambiental enfrentado pelas empresas do setor de petróleo e gás. Nesse sentido, o uso de NPMag é visto com grande otimismo ao se pensar na aplicação desses materiais, uma vez que eles podem ser preparados para interagir com a mancha de óleo, confinando-a (efeito de micela), e suas propriedades magnéticas podem ser exploradas para remoção desse contaminante sob a ação de um campo magnético. Nos testes ilustrativos, os alunos aprenderam que é possível incorporar uma capa orgânica de ácido oleico às nanopartículas, permitindo que elas se liguem ao óleo e outras fases orgânicas. Inicialmente, uma pequena quantidade de óleo foi transferida para o recipiente com água, simulando um derramamento

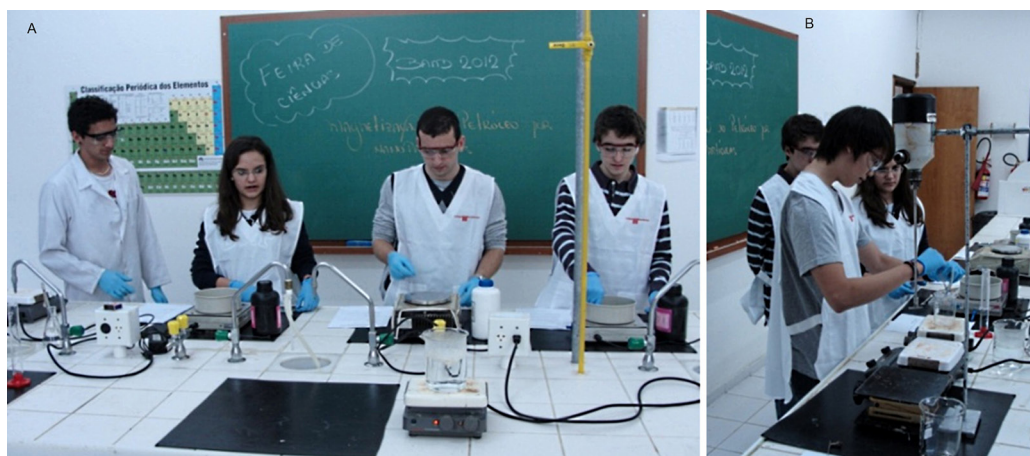


Figura 3: Alunos no laboratório da USP desenvolvendo a prática experimental para a síntese das NPMag.

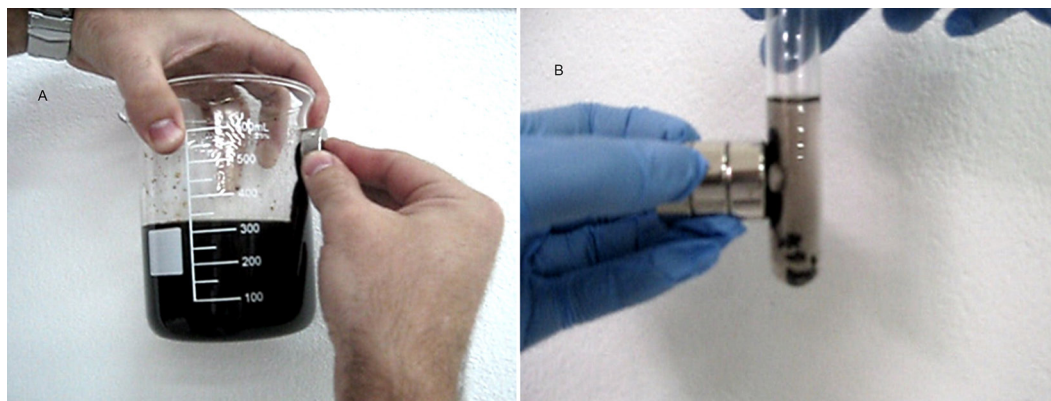


Figura 4: No béquer (A), foram colocadas as NP sintetizadas e, no tubo de ensaio (B), um pouco destas lavadas com água. Observa-se a separação das NP formadas do líquido devido à atração destas pelo imã.

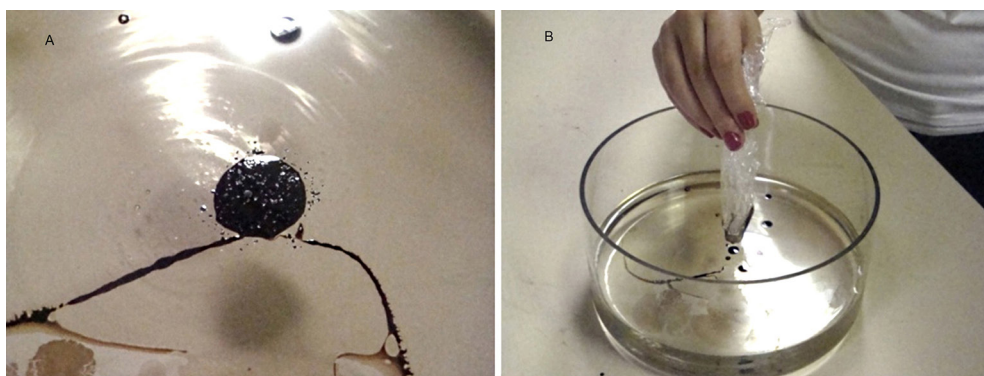


Figura 5: Na foto A, observa-se uma mancha de petróleo dentro de um recipiente com água e, sobre ela, pulverizado um pouco de NPMag com capas orgânicas de ácido oleico. Na foto B, um pequeno imã, envolto por um filme plástico, é aproximado da mancha. Verifica-se que uma grande parte da mancha foi removida pela atração magnética.

de óleo. Em seguida, foram adicionadas algumas gotas de fluido contendo as NP com capa orgânica, que promoveram um efeito de confinamento da mancha de óleo (Figura 5A). Por fim, um pó dessas mesmas NP foi pulverizado sobre a pequena mancha de óleo e o processo de remoção da mancha foi realizado com um imã (Figura 5B). Esse simples experimento ilustra a viabilidade de se desenvolver um equipamento, semelhante a uma esteira magnética, para a remoção ou confinamento do óleo superficial no caso de um acidente ambiental.

Apesar de essa aplicação estar sendo ilustrada no contexto puramente didático, a recuperação de vazamentos e contaminantes ambientais é um assunto extremamente importante e sua discussão merece ser conduzida, pois além do plano das ideias, o desenvolvimento de tecnologias com NP superparamagnéticas pode oferecer, de fato, perspectivas bastante promissoras (Toma, 2013).

CONCLUSÃO

O experimento realizado pelos alunos mostrou uma estratégia relevante que deve ser conduzida sob supervisão do professor, adotando todos os procedimentos de segurança necessários para ilustrar conceitos de magnetismo e o caráter superparamagnético das NP de magnetita.

AGRADECIMENTOS

Os trabalhos no laboratório foram realizados pelos alunos, do Colégio Bandeirantes, André Perez Bolini, Carmem Castiñeira, João Pedro Viegas de Moraes Leme, Lucas Dukyu Lim, a quem os autores registram seus agradecimentos pela dedicação e entusiasmo.

Rodolfo A. Tasca (r.a.t@ig.com.br) é professor do Colégio Bandeirantes. São Paulo, SP – BR. **José Ricardo Lemes de Almeida** (almeidaj@colband.com.br) é professor do Colégio Bandeirantes. São Paulo, SP – BR. **Delmarcio Gomes da Silva** (delmarciusp@gmail.com) é pós-graduando do Instituto de Química da USP. São Paulo, SP – BR. **Fernando Menegatti de Melo** (fernando.menegatti.melo@usp.br) é graduando do Instituto de Química da USP. São Paulo, SP – BR. **Henrique Eisi Toma** (henetoma@iq.usp.br) é professor titular do Instituto de Química da USP. São Paulo, SP – BR.

Referências

- BEAN, C.P.; JACOBS I.S. Magnetic granulometry and superparamagnetism. *J. Appl. Phys.*, n. 27, p. 1448-1453, 1956.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. New York: VCH, 1996.
- JEONG, U.; TENG, X.W.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y.N.

Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.* n. 19, p. 33-60, 2007.

LATHAN, A.H.; WILLIAMS, M.E. Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.*, n. 41, p. 411-420, 2008.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L.V.; MULLER, R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. *Chem. Rev.*, n. 108, p. 2064-2110, 2008.

MABBS, F.E.; MACHIN, D.J. *Magnetism and transition metal complexes*. London: Chapman and Hall, 1973.

NETTO, C.G.C.M.; TOMA, H.E.; ANDRADE, L.H.J. *Mol. Cat. B. Enzymatic*, n. 85-86, p. 71-93, 2013.

PARK, J.; AN, K.J.; HWANG, Y.S.; PARK, J.G.; NOH, J.H. KIM, J.Y.; PARK, J.H.; HWANG, N.M.; HYEON, T. *Nature Materials*, n. 3, p. 891-895, 2004.

SUN, S.H.; ZENG H.; ROBINSON, D.B.; RAOUX, S.; RICE P.M.; WANG, S.X.; LI, G.X. Monodisperse MFe_2O_4 nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, n. 126, p. 273-279, 2004.

TOMA, H.E. O mundo nanométrico: a dimensão do novo

século. *Oficina de Textos*, São Paulo, 2004.

_____. A nanotecnologia das moléculas. *Química Nova na Escola*, n. 21, p. 3-9, 2005.

_____. *Química de coordenação, reatividade e catálise*. São Paulo: Blucher, 2013.

_____. Developing nanotechnological strategies for green industrial processes. *Pure Appl. Chem.*, n. 85, p. 1655-1669, 2013.

TOMA, H.E.; FERREIRA, A.M.D.; OSÓRIO, V.K.L. External weighing with analytical balances – determination of magnetic susceptibility of inorganic complexes. *J. Chem. Edu.* n. 60, p. 600-601, 1983.

WALKER, M.M.; DIEBEL, C.E.; HAUGH, C.V.; PANKURST, P.M.; MONTGOMERY, J.C.; GREEN, C.R. Structure and function of the vertebrate magnetic sense. *Nature*, n. 390, p. 371-376, 1997.

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACEDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetic nanoparticles. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, n. 279, p. 210-217, 2004.

Abstract: *Developing nanotechnology concepts and skills at high school level by means of an experiment involving preparation and application of superparamagnetic nanoparticles.* Aiming the introduction of nanotechnology concepts, superparamagnetic nanoparticles were prepared in a classroom project by high school students, at the laboratories of the Institute of Chemistry, University of São Paulo. A didactic experimental approach was employed, using reagents and glassware accessible to most official and private schools. Applications of the superparamagnetic nanoparticles were demonstrated in the laboratory, by the confinement and removal of oil spills on the water surface.

Keywords: magnetized nanoparticles; iron oxide; nanoparticles preparation, environmental remediation.