

Funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com derivados de radicais nitróxido

Paula D. Barboza¹ (PG), Yutao Xing² (PQ), Giordano Poneti¹ (PQ), Rafael A. A. Cassaro^{*1} (PQ)

¹Instituto de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

²Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense

*allao.cassaro@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Nanopartículas magnéticas, radicais nitróxido, TEMPO

Introdução

O estudo de nanopartículas magnéticas (NPMs) tem aumentado cada vez mais ao longo dos anos, devido a sua vasta aplicabilidade em diversos campos, como catálise, biomedicina, armazenamento de informação e em remediação ambiental¹. Para tais aplicações, é necessário a compreensão das propriedades superparamagnéticas e como essas propriedades podem ser afetadas e melhoradas com a funcionalização das NPMs visando uma maior eficiência nas diversas aplicações. A funcionalização com ligantes na superfície ajuda a estabilizar as NPMs. Partículas muito pequenas tendem a formar agregados para diminuir a energia associada à alta área superficial. Além disso, esses ligantes podem ser utilizados para funcionalizar as NPMs com fins específicos. Radicais do tipo nitróxido são radicais estáveis cujas propriedades como, paramagnetismo e atividade redox lhe garantem aplicações em diversos campos de estudo como sensores e sondas em diagnóstico de imagens, catálise, síntese de polímeros e estudo de materiais, entre outros². Este trabalho envolveu a síntese, funcionalização e investigação das propriedades magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro contendo na sua superfície derivados de ácido carboxílico contendo como substituinte o radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), com objetivo de estudar as propriedades magnéticas desse material.

Resultados e Discussão

Foram sintetizados os ligantes do tipo radical nitróxido 4-[(2-carboxietil)amino]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (CC) e 4-[(11-carboxiundecatil)amino]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (CL). Os ligantes foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) e espectrometria de massas. As NPM de óxido de ferro foram sintetizadas pela rota de decomposição térmica³, utilizando ácido oleico como surfactante (NP@AO). Em seguida as NP@OA foram utilizadas para a obtenção das nanopartículas funcionalizadas com os derivados do radical nitróxido NP@CC e NP@CL através da substituição dos ligantes. As nanopartículas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raio-X em

amostra policristalina, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e medidas magnéticas. As nanopartículas apresentam morfologia esférica e distribuição de tamanho estreita. A temperatura de bloqueio (T_b) das NPMs foi estimada pelas curvas ZFC/FC. A isoterma MxH foi realizada para temperaturas acima e abaixo de T_b para cada amostra, onde foi observado comportamento histerético para a medida abaixo de T_b, onde as nanopartículas estão em regime bloqueado. Acima de T_b, as nanopartículas estão em regime superparamagnético e não apresentaram histerese. Os valores de tamanho médio, T_b, magnetização de saturação (M_s) e coercitividade (H_c) estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 1. Resultados das medidas magnéticas das nanopartículas NP@AO, NP@CL e NP@CC.

NPM	D _{TEM} (nm)	T _b (K)	M _s (emu.g ⁻¹) 3 K / 250 K	H _c (Oe) (3 K)
NP@AO	6,5 ± 1,7	37	27,7 / 23,5	470
NP@CL	5,8 ± 0,9	43	32,8 / 25,9	400
NP@CC	5,7 ± 1,1	23	-	230

Conclusões

Foi realizada a funcionalização por troca de ligantes das NP@AO para a obtenção das NPMs NP@CL e NP@CC. Apesar das variações de T_b, coercitividade e magnetização de saturação, o perfil das características magnéticas das NP@CL se assemelham às características das NP@AO. As nanopartículas NP@CC apresentaram um perfil diferente, com grande contribuição paramagnética, sem atingir magnetização de saturação (M_s) e baixa T_b, atribuído ao excesso do ligante CC no material.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, LDRX-UFF, Laboratório de Baixas Temperaturas IF/UFRJ.

¹ Lu AH, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chemie - Int Ed.* 2007;46(8):1222-1244.

² Hansen KA, Blinco JP. Nitroxide radical polymers-A versatile material class for high-Tech applications. *Polym Chem.* 2018;9(13):1479-1516.

³ Sun S, Zeng H, Robinson DB, et al. Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *J Am Chem Soc.* 2004;126(1):273-279.