



EFEITO SIMULTÂNEO DA QUANTIDADE E TEMPO DE ADIÇÃO DO AGENTE REDUTOR NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO

Lidiane Sabino da Silva¹, Elciane Regina Zanatta², Rodrigo Zunta Raia³, Silvio Miguel Parmegiani Marcucci⁴, Gabriela Gonzaga Cher⁵, Pedro Augusto Arroyo⁶

RESUMO: No presente trabalho, realizou-se a síntese de nanopartículas de cobalto utilizando-se nitrato de cobalto como precursor, ácido oléico como estabilizante e borohidreto de sódio como agente redutor. Os experimentos foram realizados a partir de duas rotas, uma na qual se adicionou o agente redutor rapidamente sobre o precursor, e outra na qual a adição foi realizada de forma mais lenta. Nas duas rotas foram utilizadas três razões borohidreto/precursor (4, 6 e 8). Foi constatado que uma maior quantidade de agente redutor tende a formar nanopartículas com menor diâmetro médio, e que o tempo de adição do agente redutor exerce influência significativa na etapa de crescimento das nanopartículas (NPs) principalmente quando se utiliza maiores quantidades de borohidreto de sódio durante a síntese.

PALAVRAS-CHAVE: Agente redutor; Cobalto; Crescimento; Nanopartículas; Tempo de adição.

1. INTRODUÇÃO

O interesse em nanopartículas magnéticas tem aumentado na última década impulsionado pelas suas diversas propriedades e a ampla gama de aplicações (HYEON, 2003; SUN et al., 2000; TARTAJ, P. et al., 2003). Uma vez que o tamanho das NPs pode afetar significativamente as propriedades do material, o controle da distribuição de tamanho é uma das metas principais durante a síntese (CHEN et al., 2009).

Dentre as nanopartículas metálicas, o cobalto vem sendo bastante estudado devido a sua alta susceptibilidade magnética (SARGENTELLI e FERREIRA, 2010). No entanto, produzir nanopartículas deste material é uma tarefa árdua, em parte, devido às forças de interação interpartícula, as quais surgem da alta energia de superfície oriunda dos orbitais *d* parcialmente preenchidos, das forças de Van der Waals interpartículas metálicas polarizadas e das interações de dipolos magnéticos (PUNTES et al., 2001).

Embora existam vários métodos utilizados para a obtenção de materiais de cobalto nanoestruturados, acredita-se que um melhor controle do tamanho das NPs e reprodutibilidade nos resultados podem ser alcançados satisfatoriamente por meio de

¹ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista CNPQ. lidiane_eq@hotmail.com;

² Docente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Campus de Medianeira, Medianeira, PR-Brasil. elciane@hotmai.com;

³ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia (PPGB) da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. rodrigoraia@hotmail.com;

⁴ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia (PPGB) da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. Bolsista Capes. silviomarcucci@gmail.com;

⁵ Acadêmica do Curso de Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. gabicher@live.com

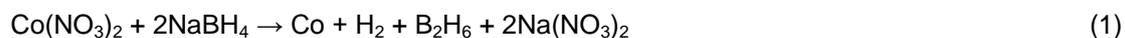
⁶ Orientador, Professor Doutor do Curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá, Maringá, PR-Brasil. arroyo@deq.uem.br.

rotas sintéticas via redução química que, inclusive, permitem a obtenção de nanopartículas em grande quantidade, o que é importante do ponto de vista de aplicação tecnológica (SARGENTELLI e FERREIRA, 2010).

No presente trabalho, realizou-se a síntese de nanopartículas de cobalto de acordo com o método proposto por ZHAO et al. (2003), devido principalmente à simplicidade do método. Foi avaliado como a quantidade de agente redutor e o tempo de adição do mesmo influenciam simultaneamente na distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de cobalto foram preparadas baseando-se no método proposto na literatura (ZHAO et al., 2003). A preparação consistiu na diluição de nitrato de cobalto hexahidratado em etanol absoluto e ácido oléico sob intensa agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. A esta mistura foram adicionadas soluções de borohidreto de sódio saturadas de duas maneiras: adição rápida e adição gota a gota. Após o término da adição a solução foi mantida em agitação durante 10 minutos. As reações ocorrem instantaneamente e obedecem as seguintes equações:



As razões molares utilizadas foram as seguintes: 1Co(NO₃)₂: 0,2 ácido oléico: 4, 6 e 8 NaBH₄. Depois da formação das nanopartículas, a solução foi centrifugada (3500 rpm/30 min), e as nanopartículas estocadas em uma solução contendo 94% de ocatno, 5% de octanol e 1% de ácido oléico.

Para aquisição das imagens foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Para a análise foi preparada uma pequena quantidade de suspensão de nanopartículas em álcool isopropílico, as quais estavam armazenadas anteriormente em solução específica. A suspensão obtida deveria apresentar uma cor acinzentada, confirmando assim o estado metálico das NPs. Logo após, duas gotas da suspensão foram depositadas cuidadosamente sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 mesh) recoberta por um filme de carbono e localizada sobre uma placa de Petri. As grades secaram sob atmosfera inerte durante uma noite a temperatura ambiente e posteriormente foram inseridas no microscópio para se obter as imagens. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas foram obtidos pela medição de aproximadamente 500 partículas por meio do *software* ImageJ.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

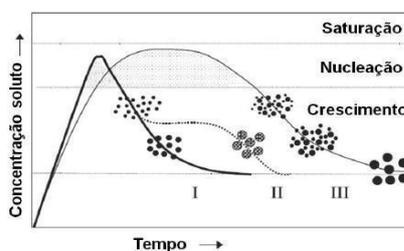
Os resultados obtidos encontram-se na tabela logo abaixo. Observa-se que com o aumento da quantidade de agente redutor há uma tendência em se diminuir o tamanho médio das nanopartículas tanto no método de adição rápida quanto no método de adição lenta, como já havia sido relatado por TERANISHI et al. (1999).

Essa variação de tamanho pode ser explicada pelas taxas de nucleação (formação inicial das partículas-clusters) e de crescimento das nanopartículas. Basendo-se no

Tabela 1: Diâmetro médio e desvio padrão das nanopartículas de cobalto sintetizadas.

Razão agente redutor/precursor	Adição rápida		Adição lenta	
	d_m (nm)	desvio padrão(nm)	d_m (nm)	desvio padrão(nm)
4	52,4	23,6	52,3	23,9
6	29,2	25,4	29,4	25,5
8	5,8	2,3	9,4	6,0

diagrama de Lamer e Dinegar, a monodispersividade é alcançada quando, primeiramente, a nucleação ocorre em um curto período de tempo por meio de uma solução de preferência supersaturada seguida de uma etapa de crescimento lenta sem que uma significativa nucleação ocorra novamente. Este mecanismo favorece a formação de NPs relativamente pequenas e monodispersas, processo I. Entretanto, partículas uniformes, porém grandes, também podem ser obtidas por múltiplas nucleações por meio de processos onde pequenas partículas se dissolvem para posterior redeposição sobre a superfície das partículas maiores, processo este conhecido por envelhecimento de Ostwald (do inglês, Ostwald ripening), processo III. Por esse motivo o tempo de síntese deve ser controlado e interrompido após a formação das partículas para evitar que processos de maturação (envelhecimento) e processos de agregação, processo II, levem a polidispersividade do sistema (LAMER e DINEGAR, 1950; LU et al., 2007; TARTAJ et al., 2003).

**Figura 1:** Diagrama de Lamer e Dinegar. Fonte: TARTAJ, P. et al. 2003.

Como pode ser verificado na tabela 1, há uma tendência das nanopartículas sintetizadas pelo método de adição lenta apresentarem um diâmetro médio de partícula e desvio padrão maiores que na adição rápida, principalmente quando se utiliza maiores quantidades de borohidreto de sódio. De acordo com o diagrama de Lamer e Dinegar, o maior crescimento das partículas está ocorrendo devido ao tempo de adição; quanto mais tempo o agente redutor leva para ser adicionado na síntese, as partículas têm mais tempo para crescerem ou até mesmo se agregarem. Logo, a taxa de adição do borohidreto de sódio nesta síntese é um dos fatores principais no controle de tamanho das nanopartículas, principalmente quando se utiliza maiores quantidades de agente redutor.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos comprovou-se que a quantidade de borohidreto adicionado durante a síntese é inversamente proporcional ao tamanho as nanopartículas. Verificou-se também que o tempo de adição do agente redutor pode permitir que a etapa de crescimento das nanopartículas se prolongue durante a síntese, sendo este prolongamento mais evidente quando se utiliza maiores quantidades de sal redutor pelo fato de o tempo de adição total ser maior neste último caso.

5. REFERÊNCIAS

CHEN, Y.; LIEW, K. Y.; LI, J. Size controlled synthesis of Co nanoparticles by combination of organic solvent and surfactant. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 4039-4044, 2009.

HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 8, p. 927-934, 2003.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p. 4847-4854, 1950.

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 1222-1244, 2007.

PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt. **Science**, v. 291, p. 2115-2117, 2001.

SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Nanopartículas magnéticas: o cobalto. **Eclética Química**, v. 35, p. 153-163, 2010.

SUN, S.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 2000.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; CERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R182-R197, 2003.

TERANISHI, T.; HOSOE, M.; TANAKA, T.; MIYAKE, M. Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 3818-3827, 1999.

ZHAO, Y-W.; ZHENG, R. K.; ZHANG, X. X.; XIAO, J. Q. A simple method to prepare uniform Co nanoparticles. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 39, p. 2764-2766, 2003.