

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$ com Propriedades Magnéticas e Luminescentes

Amanda das G. Barbosa, Sandra de C. Pereira, Alberthmeiry T. de Figueiredo & Elson Longo

Materiais com propriedades magnéticas e luminescentes possuem amplas aplicações biomédicas. A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) destaca-se devido a sua alta estabilidade e magnetização. A fim de aumentar a biocompatibilidade e conferir a luminescência, este material pode ser recoberto por dióxido de silício (SiO_2) contendo íons európio. Assim, o trabalho tem por finalidade recobrir o CoFe_2O_4 (*core*) com SiO_2 e íons európio (III) (*shell*). As amostras foram caracterizadas estruturalmente por DRX e apresentaram sistema monofásico. E a exposição das amostras à radiação eletromagnética e ao campo magnético confirmou a obtenção do material com ambas as propriedades de interesse.

Palavras-chave: *magnetismo; luminescência; core-shell.*

Materials with magnetic and luminescent properties have broad biomedical applications. Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) stands out due to its high stability and magnetization. In order to increase biocompatibility and confer luminescence, this material may be coated with silicon dioxide (SiO_2) containing europium ions. Thus, the work aims to coat CoFe_2O_4 (*core*) with SiO_2 and europium (III) (3). The samples were structurally characterized by XRD and presented single phase system. And the exposure of the samples to electromagnetic radiation and magnetic field confirmed the obtaining of the material with both properties of interest.

Keywords: *magnetism; luminescence; core-shell.*

Introdução

A combinação de duas propriedades distintas em um único material amplia seu potencial em termos de aplicações. Um exemplo é a presença da propriedade luminescente trabalhando de forma cooperativa em nanopartículas magnéticas. Por ser rastreado e visualizado, o material multifuncional pode, então, atuar como carregador de fármacos, sendo também promissores para aplicações em análise diagnóstica, ressonância magnética, separação celular e marcação fluorescente¹⁻³.

O magnetismo é o fenômeno pelo qual os materiais impõem uma força ou influência de atração ou de repulsão sobre outros materiais. O ferro, alguns aços, as ferritas e o mineral magnetita são exemplos de materiais que exibem propriedades magnéticas. Tal propriedade é consequência dos momentos magnéticos dos elétrons presentes na estrutura, uma vez que cada elétron possui um momento magnético resultante de seu spin e de sua rotação ao redor do núcleo atômico. Em materiais com elétrons desemparelhados o cancelamento dos momentos magnéticos é incompleto e, na ausência de um campo externo, eles se orientam de forma aleatória. Dessa maneira, o paramagnetismo é observado quando os momentos magnéticos alinham-se preferencialmente na direção do campo externo^{3,4}.

Materiais com propriedades ferrimagnéticas exibem magnetizações muito grandes, além de possuírem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo. Os princípios do ferrimagnetismo são ilustrados pelas ferritas cúbicas, materiais iônicos que podem ser representados pela fórmula química MFe_2O_4 , em que M representa íons divalentes como Ni(II), Mn(II), Co(II) e Cu(II).^{4,5} Esses materiais exibem alta magnetização e baixas perdas magnéticas, possuindo aplicações nas áreas de catálise, sistemas de armazenamento de informações, tecnologias de ferrofluidos e diagnósticos médicos.^{6,7} Por serem insolúveis em bases fortes, estes materiais também foram relatados como efetivos adsorventes devido à alta área superficial e fácil separação por decantação magnética.⁸ Assim, podem ser usados no tratamento de resíduos para

separar metais pesados, matéria orgânica, corantes, sólidos suspensos e materiais particulados de resíduos aquosos.^{6,8} As ferritas são de fácil obtenção por diferentes métodos de síntese, como a coprecipitação, o método sol-gel, síntese hidrotérmica e o processamento solvotérmico.^{9,10}

As ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) se sobressaem por possuírem alta coercitividade e estabilidade química.¹¹ Nanoestruturas de ferritas de cobalto atraem interesse na área de saúde pela aplicação como agentes de contraste em ressonância magnética, carreadores de fármacos guiados por campos magnéticos, separação biomolecular magnética e para diagnósticos¹. Por outro lado, $CoFe_2O_4$ apresenta como desvantagem a sua hidrofobicidade e a falta de grupos funcionais para a ligação com biomoléculas. Porém, a superfície destas partículas pode ser modificada através da criação de camadas de sílica (SiO_2), que facilitam a dopagem e são adequadas para posterior funcionalização pela ligação de várias moléculas bioativas. O recobrimento com sílica também contribui para o aumento da estabilidade contra degradação/oxidação, da biocompatibilidade e da hidrofiliabilidade.⁹

A luminescência é a propriedade que alguns materiais possuem de absorver energia e então reemitir luz visível. Os fótons de luz emitida são gerados a partir de transições eletrônicas³. A energia absorvida pode ser fornecida como radiação eletromagnética de maior energia (causando transições da banda de valência para a banda de condução), tal como a ultravioleta.

Normalmente, os materiais puros não exibem esses fenômenos, e para que estes sejam induzidos, devem ser adicionadas dopantes em concentrações controladas.¹² Dopantes criam níveis energéticos entre as bandas de valência e a de condução, que propiciam as transições eletrônicas responsáveis pelas emissões fotoluminescentes.¹³ Os íons terras-raras são comumente utilizados como dopantes. Ligantes cromóforos, por exemplo, a fenantrolina, com alta absorvidade molar são usados a fim de facilitar tais transições eletrônicas através do efeito antena. No processo, há transferência de energia do ligante para os íons terras-raras, possibilitando a emissão.^{13,14}

Este trabalho tem como objetivo sintetizar uma ferrita de

cobalto com as duas propriedades de interesse: magnética e luminescente. Para tanto, partículas do tipo *core-shell*, no qual o material magnético foi recoberto pelo luminescente⁵ foram preparadas. O material tem composição de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) recoberto com dióxido de silício dopado com fenantrolina e európio, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$.

Metodologia

O *core* magnético foi sintetizado separadamente pelo método de coprecipitação. No processo, 40 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 20 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em solução de ácido clorídrico sob agitação e aquecimento. Os sais metálicos foram precipitados pela adição de hidróxido de sódio a 100 °C. As partículas obtidas foram separadas por decantação magnética e lavadas até a neutralidade, sendo secas a 80 °C por um dia.

Para a síntese do *core-shell* 0,5 mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2 mmol de 1,10-fenantrolina foram solubilizados em uma mistura de metanol e água. 1 g de CoFe_2O_4 foi adicionada à esta solução, sonicando por 5 min. Após este tempo, 7 mL de tetraetilortosilicato foram adicionadas ao sistema, seguida por sonicação por 25 min e agitação por 3 h. O solvente foi seco a temperatura ambiente por 3 dias.

A técnica de difração de Raios X (DRX) foi utilizada para caracterização da fase cristalina e estimar o tamanho médio do cristalito. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram indexados e comparados com fichas cristalográficas ICDD – n° 003-0864. As medidas de emissão fotoluminescentes foram realizadas a temperatura ambiente em um fluorímetro HORIBA com comprimento de excitação de 254 nm. As medidas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro LakeShore, modelo 7300, com campo aplicado de 1 T.

Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os difratogramas do óxido puro (CoFe_2O_4) e do *core-shell* ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$). Todos os picos observados podem ser indexados segundo

o padrão de difração da ficha cristalográfica ICDD n° 003-0864. Todos apresentaram a fase do CoFe_2O_4 , não exibindo picos adicionais referentes à formação de outras fases no material ou fases referentes aos precursores. Por ser um material amorfo, o SiO_2 provoca o espalhamento a curto alcance das ondas de Raios X e reduz a difração destes pelo *core*.^{13,15} Por esse motivo, observa-se que o *core-shell* apresenta uma banda larga e picos menos intensos em relação ao óxido puro.

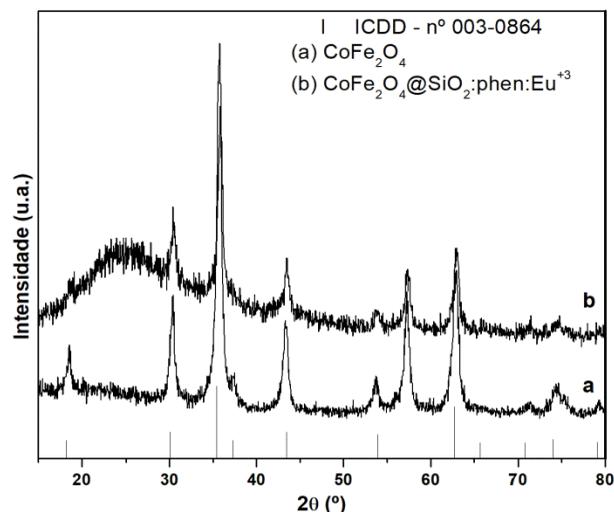


Figura 1. Difratogramas dos óxidos CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$.

A técnica de DRX permite, pelo método de Scherrer, calcular o tamanho médio dos nanocristais para os materiais que produzem difração. Ambos os materiais possuem dimensões nanométricas, apresentando tamanho médio próximos a 16 nm.

A morfologia das amostras foi analisada pela técnica de MEV. As Figuras 2 e 3 ilustram as fotomicrografias do CoFe_2O_4 e do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$, respectivamente. A aglomeração das partículas é relacionada ao comportamento magnético das amostras, uma vez que elas se atraem devido a esta propriedade. No *core-shell* apenas o material amorfo é visualizado, evidenciando que o recobrimento foi feito por toda a superfície do CoFe_2O_4 .

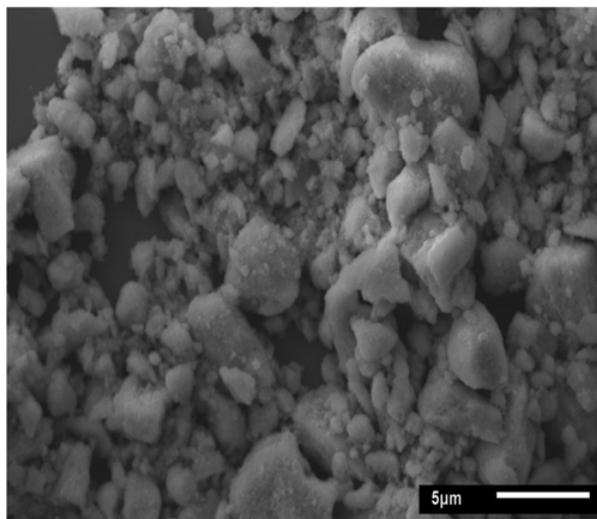


Figura 2. Fotomicrografia de MEV do CoFe_2O_4

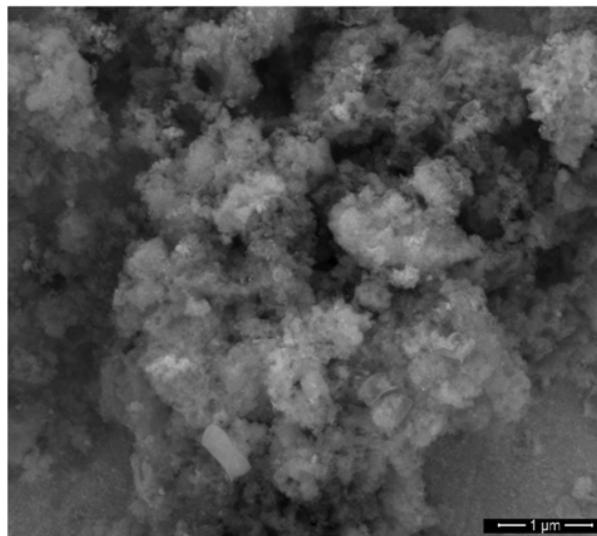


Figura 3. Fotomicrografia de MEV do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$.

O magnetismo dos materiais pode ser analisado de acordo com a curva de histerese que estes descrevem quando submetidos a um campo magnético. O ponto no qual todos os momentos magnéticos encontram-se alinhados com o campo aplicado é chamado de magnetização de saturação (MS). A abertura da curva é chamada de coercitividade e mede o magnetismo residual presente no material.

As curvas de histerese obtidas para as amostras são apresentadas na Figura 4. O CoFe_2O_4 obteve $M_s = 61,2$ emu/g, enquanto o $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$ apresentou $M_s = 15,4$ emu/g. A magnetização tem seu valor diminuído no *core-shell* devido ao recobrimento diamagnético de SiO_2 . Mesmo com magnetização pequena, o *core-shell* apresenta a propriedade de interesse.

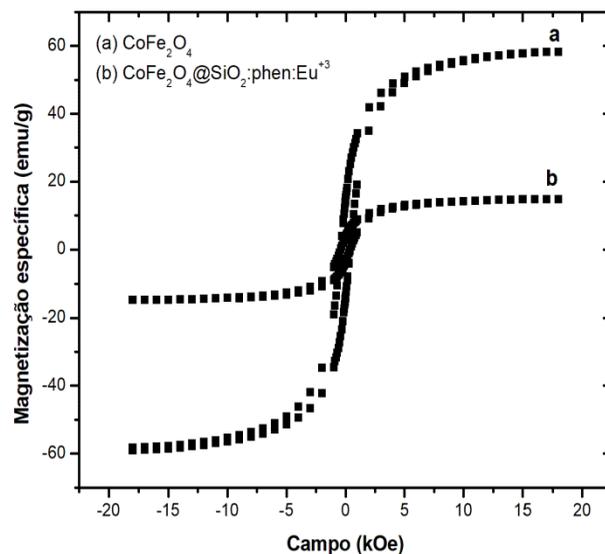


Figura 4. Curva de histerese do CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{3+}$.

A presença de íons európio possibilitou o estudo óptico das amostras. A luminescência das amostras foi investigada com comprimento de onda de excitação de 254 nm (Figura 5). Como esperado apenas o *core-shell* apresentou esta propriedade.

Amostras dopadas com terras-raras apresentam luminescência devido a transições *f-f*. As transições mais intensas do európio estão entre 620 nm e 700 nm, referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, características da região do vermelho. Porém, transições *f-f* são proibidas por Laporte e estes orbitais são muito blindados. Dessa maneira, se apenas európio estivesse presente, a emissão seria menos intensa. Nesse sentido, a fenantrolina absorve fótons com facilidade, e os transfere para o íon terra-rara, favorecendo a emissão fotoluminescente⁴.

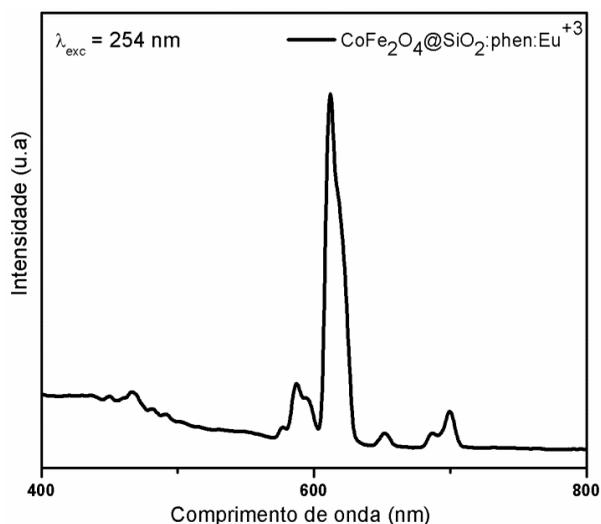


Figura 5. Emissão fotoluminescente do $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$.

Conclusão

As análises de Raios X confirmaram a obtenção de materiais monofásicos e a técnica de MEV evidenciou o recobrimento amorfo. Além disso, o tamanho dos cristalitos obtidos mostra que as amostras podem ser classificadas como nanométricas.

Com base no objetivo do trabalho o material $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2:\text{phen}:\text{Eu}^{+3}$ apresentou ambas as propriedades de interesse, com magnetização de saturação de 15,4 emu/g e emissão entre 620 e 700 nm, com fonte excitante de 254 nm.

Estes resultados fazem com que este material seja promissor para ser utilizado como carreador de fármacos. É possível forçar um caminho desejado a ser percorrido (propriedade magnética) tendo seu percurso confirmado pela possibilidade de visualização do material (propriedade luminescente). Direcionando o fármaco para o seu local de ação, é possível diminuir a dose, assim como evitar que ele atue em locais indesejados, diminuindo os efeitos colaterais.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de pesquisa CNPq e FAPPEG pelas bolsas concedidas para realização do trabalho.

Referências

1. Liu, H.L.; Wu, J.H.; Min, J.H.; Lee, J.H.; Kim, Y.K., *Electron. Mater. Lett.* 15, 102-110, **2019**.
2. Lacroix, L.M.; Delpech, F.; Nayral, C.; Lachaize, S.; Chaudret, B., *Interface Focus*. 3, **2013**.
3. Singh, A.; Sharma, P.; Brown, S.; Moudgil, B., *KONA Powder Part. J.* 20-37, **2010**.
4. Balli, M.; Jandl, S.; Fournier, P.; Kedous-Lebouc, A., *Appl. Phys. Rev.* 4, **2017**.
5. da Silva, F.G.; Depeyrot, J.; Campos, A.F.C.; Aquino, R.; Fiorani, D.; Peddis, D., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 4888-4902, **2019**.
6. Kefeni, K.K.; Msagati, T.A.M.; Mamba, B.B., *Mater. Sci. Eng. B-Adv. Funct. Solid-State Mater.* 215, 37-55, **2017**.
7. Kaur, G.; Devi, P.; Thakur, S.; Kumar, A.; Chandel, R.; Banerjee, B., *ChemistrySelect*. 4, 2181-2199, **2019**.
8. Park, C.M.; Kim, Y.M.; Kim, K.H.; Wang, D.J.; Su, C.M.; Yoon, Y., *Chemosphere*. 221, 392-402, **2019**.
9. Gurgel, A.L.; Martinelli, A.E.; Conceicao, O.L.D.; Xavier, M.M.; Torres, M.A.M.; Melo, D.M.D., *J. Alloy. Compd.* 799, 36-42, **2019**.
10. Yao, L.; Xi, Y.B.; Xi, G.X.; Feng, Y., *J. Alloy. Compd.* 680, 73-79, **2016**.
11. Bartkowska, J.A., *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 703-706, **2015**.
12. Iqbal, M.Z.; Hussain, G., *J. Mater. Chem. C*. 5, 11174-11184, **2017**.
13. Silva, R.L.D.; de Figueiredo, A.T.; Barrado, C.M.; Sousa, M.H., *Mater. Res.-Ibero-am. J. Mater.* 20, 1317-1321, **2017**.
14. Li, H.R.; Lin, J.; Zhang, H.J.; Li, H.C.; Fu, L.S.; Meng, Q.G., *Chem. Commun.* 1212-1213, **2001**.
15. Obaidullah, M.; Bahadur, N.M.; Furusawa, T.; Sato, M.; Sakuma, H.; Suzuki, N., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 572, 138-146, **2019**.

Amanda das G. Barbosa^{1*},
Sandra de C. Pereira^{1,2},
Alberthmeiry T. de
Figueiredo^{1,2} & Elson Longo³

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás,
Regional Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

² PPGCET / DQ – Unidade Acadêmica Especial de Química,
Regional Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

³ Universidade Federal de São Carlos, LIEC, CDMF, CP 676, BR-
13565905 São Carlos

*E-mail: amandadasgracas60@gmail.com