



## SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO ATRAVÉS DO MÉTODO PECHINI

Mahmud Hussein El Farou (ICV-UNICENTRO), Luiz Fernando Cótica, Ricardo Yoshimitsu Miyahara (Orientador), e-mail:rmiyahara@unicentro.br

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Física, Guarapuava, Paraná.

**Palavras-chave:** método Pechini, nanopartículas, óxido de cobalto.

### Resumo

Nos últimos anos, a pesquisa sobre materiais nanoestruturados tem ganhando cada vez mais destaque, devido à sua grande gama de aplicações. Dentre suas características, destacam-se suas propriedades magnéticas. Neste trabalho, procurou-se produzir e caracterizar nanopartículas magnéticas de óxido de cobalto, através do chamado Método Pechini, bem como estudar suas características estruturais e suas aplicações nos mais diversos campos, incluindo na medicina.

### Introdução

Recentemente, a pesquisa e produção de materiais em escala nanométrica têm recebido grande atenção. Vários métodos foram desenvolvidos para a síntese desses materiais, que chamaremos de nanopartículas (NPs), especialmente óxidos de metais de transição, tais como óxido de cobalto e de ferro, pois eles apresentam características únicas, principalmente em termos magnéticos e elétricos.

O óxido de cobalto (II, III),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , bem como outras nanopartículas que possuam cobalto em sua composição, têm despertado interesse devido à sua interessante dependência entre forma e tamanho no que remete às suas propriedades (Bhatt, 2011). Além disso, essa classe de materiais possui diversas aplicações em novas tecnologias, como em sensores eletroquímicos, sensores de estado sólido e filmes finos, mas o que tem atraído mais atenção é a possibilidade de aplicações de nanopartículas de cobalto, ou que possuam cobalto em sua composição na medicina, atuando em um sistema “delivery” de drogas, contrastes de imagens ou em tratamento de câncer, através da hipertermia. Além disso, o óxido de cobalto é um material que pertence à classe dos materiais antiferromagnéticos, e que exibe o fenômeno do tunelamento quântico da magnetização (Papis, 2009).

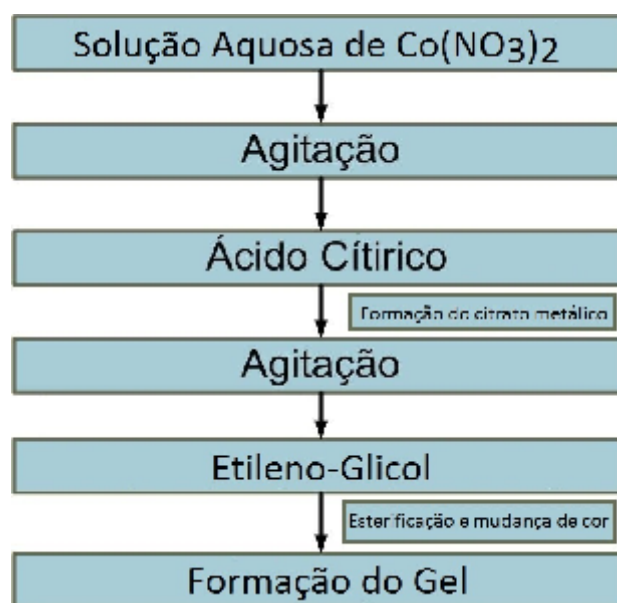
A síntese desse material se deu através do chamado Método Pechini (Pechini, 1967), também chamado de método dos precursores poliméricos, sendo ele uma rota sol-gel com diversas variações, que apresenta grandes vantagens na síntese de materiais nanoestruturados, pois possibilita uma síntese a temperaturas relativamente baixas, num processo que apresente baixa contaminação e possibilidade de obtenção de materiais homogêneos e nanoestruturados (Lena, 2008).

Neste trabalho, procurou-se sintetizar nanopartículas magnéticas de óxido de cobalto utilizando o Método Pechini, bem como caracterizar o material através de

técnica de caracterização como distribuição do tamanho de partículas através de dispersão de laser, utilizando um equipamento Dynamic Light Scattering, e posteriormente estudar suas possibilidades de aplicações dependendo dos resultados das caracterizações.

## Metodologia

Para a preparação do material, foi utilizada uma variação do Método Pechini, a qual podemos chamar de Método Pechini modificado.



**Figura 1** – esquema para a preparação do gel através do Método Pechini.

A figura 1 mostra um fluxograma da metodologia empregada na preparação do gel, base para a produção do material. A escolha do sal foi feita levando-se em conta que o Co forma a rede desejada. Além disso, levou-se em conta também que os materiais indesejáveis que seriam formados, tais como os nitratos, eram facilmente removidos com uma calcinação a uma temperatura moderada.

O processo tinha início a partir de uma solução aquosa contendo 7,5g de nitrato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ , devidamente homogeneizada e mantida sob agitação e temperatura constante de  $80^\circ\text{C}$ . A esta solução, após a completa dissolução do sal, foram adicionados ácido cítrico (na proporção metal/ácido, em mol, 1:3) para a formatação de um citrato metálico, e etilenoglicol, gota a gota, (na proporção ácido/etilenoglicol, massa/volume, de 0,6), seguido de agitação.

O gel obtido da reação foi seco em estufa por um período de até 24 horas, para remoção do excesso de água. Então, o material passou por uma calcinação inicial em temperaturas entre  $300^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ . Esse aquecimento causou a expansão do material por aprisionamento de gases, como monóxido e dióxido de carbono, além de vapor d'água, resultando desta pirólise um material frágil, semelhante a uma espuma, denominado "puff". O "puff" foi moído, obtendo-se um pó finamente dividido.

Este pó foi novamente calcinado, em diferentes temperaturas, por 2 horas, para finalizar a produção do composto esperado.

## Resultados e Discussão

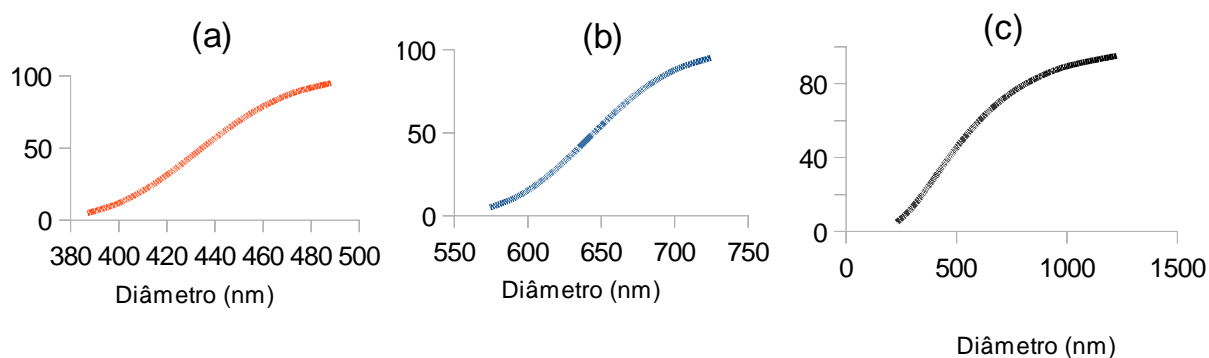
Primeiramente, foi observado e registrado o tempo para que ocorresse a esterificação, bem como a variação da viscosidade do gel com o passar do tempo.

A solução resultante que apresentava uma coloração avermelhada, foi agitada até que adquirisse uma coloração arroxeadada, ganhasse viscosidade e a sua temperatura aumentasse espontaneamente para valores entre 90°C e 110°C. A mudança de coloração e viscosidade da solução sinalizou que a esterificação foi realizada com sucesso, ou seja, sinal que o ácido cítrico reagiu com o etilenoglicol, formando água e éster.

Verificou-se que o tempo para que a reação de esterificação se completasse foi de 2 horas e 30 minutos. Após esse intervalo de tempo, a solução passou da coloração avermelhada para a coloração arroxeadada, mas apresentou pouca viscosidade. Ao se passar em torno de 30 minutos após a esterificação, observou-se que a solução adquiriu uma viscosidade característica do gel.

A secagem em estufa ocorreu com temperatura de 100°C. A amostra permaneceu por volta de 18 horas, formando uma resina que posteriormente foi calcinada.

A calcinação inicial formou um pó, que foi moído e calcinado novamente. O material resultante foi diluído em diferentes materiais (água, metanol e etanol) e analisado através de Dynamic Light Scattering, para observação da distribuição de tamanho das partículas.



**Figura 2:** Gráficos da distribuição de diâmetros, em nanômetros, das nanopartículas, em relação à sua quantidade total analisada. Em (a), a análise foi feita com diluição da amostra em etanol, em (b) utilizou-se o metanol para diluição, e em (c) a amostra foi diluída em água.

Observa-se na Figura 2, que a distribuição das nanopartículas mostrou-se mais homogênea quando diluídas em um álcool do que em água, porém, foi observada uma grande variação nos diâmetros entre as três análises realizadas. Em etanol, observou-se um diâmetro médio de 435,4 nm. Em metanol, o diâmetro médio



foi de 649,4 nm e em água, foi de 529,5 nm.

## Conclusões

Utilizar o Método Pechini, dentro dessa variação para a produção de nanopartículas de óxido de cobalto, provou ser um método rápido, eficaz e de alto aproveitamento em relação aos reagentes utilizados para a produção do material. O material foi obtido numa escala nanométrica, como demonstrado nos gráficos das análises de Light Scattering.

O que se observa também nos gráficos é uma distribuição heterogênea dos tamanhos para amostras diluídas em líquidos diferentes, o que podemos atribuir à aglomeração dos pós, devido à interações magnéticas, influenciando nas medidas de DLS.

Em termos de aplicações, observou-se que o óxido de cobalto é um material cuja pesquisa está em alta. Pode ser aplicado na eletroquímica, no campo de sensores e catalisadores. Na medicina, o que atrai especialmente a atenção é a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ ), que pode ser produzida através da mesma metodologia, diferenciando-se apenas pela adição de íons de ferro no decorrer do processo, antes da adição do etilenoglicol.

Conclui-se então que foi possível obter nanopartículas de óxido de cobalto em sua fase esperada.

## Agradecimentos

Ao Laboratório de Nanotecnologia (DEFAR – UNICENTRO), pela cessão do equipamento e materiais necessários para a realização das medidas de Light Scattering.

## Referências

- Bhatt, A.S; Bhat, D.K; Tai, C; Santosh, M.S. Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, 125, 347-350.
- Papis, E; Rossi, F; Raspanti, M; Dalle-Donne, I; Colombo, G; Milzani, A; Bernardini, G; Gornati, R. Engineered cobalt oxide nanoparticles readily enter cells. *Toxicology Letters*. 2009, 189, 253-259.
- Pechini, M.P. U.S. Patent 3 330 697, 1967.
- Lena, E., Sochodolak, P. V., Cótica, L.F., Freitas, V. F., Miyahara, R. Y. Structural and Microstructural Properties of  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films In: *VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat*, 2008, Guarujá, SP.