

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA FERRITA MnZn MODIFICADA COM AGENTE SILANO, OBJETIVANDO SEU USO COMO BIOCSENSOR

I. L. T. Albuquerque¹, K. R. O. Pereira¹, M. R. F. dos Santos², D. R. Cornejo³, A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais

²Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

³Universidade de São Paulo, Instituto de Física

E-mail para contato: izabelleliz@hotmail.com

RESUMO – Atualmente, tem-se estudado métodos que obtenham ferritas com características nanométricas e magnéticas. Entre estes métodos, o método Pechini destaca-se por apresentar materiais com alta pureza, boa homogeneidade química e alta área de superfície. Assim, propomos obter a ferrita MnZn pelo método de Pechini com razão 3:1 e avaliar as propriedades magnéticas por meio da modificação da superfície das nanopartículas com o 3-aminopropiltrimetoxisilano, via método do refluxo, visando obtenção de um material híbrido para aplicação como biossensor. Os resultados mostram a formação de material monofásico e ferrimagnético. A presença do silano manteve as propriedades magnéticas, apresentando maior eficiência na remoção das nanopartículas em torno de 98%, indicando ser um material promissor para aplicação como biossensor.

1. INTRODUÇÃO

Os biossensores são pequenos dispositivos que utilizam reações biológicas para medir a reação antígeno-anticorpo por meio de um marcador ligado ao anticorpo (Pathak et al, 2007). Atualmente, métodos magnéticos de detecção têm sido aplicados na utilização de marcadores contendo nanopartículas magnéticas (NPMs) em seu núcleo, na tentativa de aumentar a sensibilidade do ensaio. Isto pode levar a um diagnóstico precoce de determinadas patologias como exemplo tumores e doenças autoimunes como a diabetes tipo 1 e lúpus.

As NPMs são materiais que possuem partículas menores que 100 nm, podem ser manipuladas simplesmente pela influência de um campo externo, não são porosas e muito estáveis termicamente e quimicamente (Wang et al., 2009; Yong et al., 2008). Dentre as NPMs, a ferrita MnZn é uma das mais versáteis, devido às suas propriedades promissoras como alta indução magnética de saturação (0,3-0,5 T), alta permeabilidade magnética inicial (500-20000 μ i) e alta resistência elétrica (0,02-20 Ω m) (Gama, 2003). As propriedades das ferritas são conhecidas por serem influenciadas pela composição e estrutura, que por sua vez são dependentes das variáveis extrínsecas de processamento, como o método de síntese, atmosfera, tempo e temperatura de sinterização. Estas variáveis determinam a morfologia e microestrutura que por sua vez definem a propriedade requerida para uma aplicação específica (Costa et al., 2010). Dentre os vários métodos

existentes de sínteses, o método Pechini destaca-se como uma possibilidade de conseguir materiais com formação de nanopartículas e monofásicos. Este método tem as vantagens de ser um processo simples, requer baixa temperatura de calcinação para obtenção do produto desejado, alta homogeneidade química e alta área de superfície. Como a maioria dos métodos que produzem nanopartículas (alta energia superficial devido a elevada área de contato), tem como inconveniente o alto custo de alguns reagentes e a formação de produtos com partículas aglomeradas (Ribeiro et al. 2013; Ribeiro et al. 2014). Segundo pesquisadores como Santos et al. (2012) e Furtado et al. (2012) para aplicações biomédicas, a aglomeração das nanopartículas não é desejável e para evitar esta aglomeração, um dos métodos que tem sido proposto é envolver estas nanopartículas com um polímero ou um material organometálico com características amorfa. Entre a categoria dos organometálicos, os agentes silanos do tipo 3-aminopropiltrietoxissilano 3-cloropropiltrietoxissilano e o metacriloxipropiltrimetoxissilano, vêm sendo os mais utilizados.

Os agentes silanos tem mostrado ser eficaz em proporcionar uma redução na aglomeração das partículas, favorecer uma dispersão homogênea das NPMs, não alterar as propriedades magnéticas e estabilidade química a essas partículas (Pozo López et al., 2012; Kanimozhi e Peribam, 2013). Outro fator importante é que para aplicações biomédicas as nanopartículas precisam ter afinidade pela biomolécula (Messing, 1975), esta afinidade é a principal característica fornecida pelos agentes silanos, que é promover a adesão entre substâncias híbridas orgânico-inorgânicas mediante seus grupos NH_2 e Si-O (Santos et al. 2012; Liu et al., 2004). Além do mais, a combinação de um óxido magnético cristalino como a ferrita e um óxido não-magnético como sílica com características amorfa, ajuda na redução interações entre partículas, reduzindo a aglomeração entre elas e favorecendo a formação de monodomínios magnéticos, o que favorece a redução da força coerciva ou seja força desmagnetizante tendendo o material a apresentar comportamento superparamagnético, o que extremamente viável para aplicações biomédicas. Deste modo, propomos neste trabalho obter um híbrido de ferrita MnZn com um agente silano e avaliar a influência do silano nas propriedades magnéticas da ferrita.

2. METODOLOGIA

A ferrita MnZn (MnZn) foi preparada pelo método Pechini na proporção ácido/metal de 3:1 em mol (Pechini, 1967). Inicialmente, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em 200 mL de água deionizada e em seguida adicionado os nitratos de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) e ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) sob agitação constante e temperatura de 80°C . Ao ocorrer dissolução completa, foi adicionado o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (na proporção ácido/etilenoglicol, em massa/volume de 0,6) e aumentado a temperatura para 150°C , até a formação da resina, a qual foi pirolisada num forno mufla (Furnace, modelo 3P-S - EDG Equipments) a 400°C por 1 hora e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, a resina foi desaglomerada num almofariz de ágata e peneirada em malha 325 ABNT (abertura $45\mu\text{m}$), sendo calcinada por 1 hora à 500°C e mesma taxa de aquecimento. A modificação da superfície da MnZn ocorreu de acordo com a metodologia do refluxo, seguindo o procedimento descrito em Santos et al. 2012, cujo 5 g das NPMs foram colocadas em um balão volumétrico onde adicionou-se 50 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) a 98% e 5 mL do 3-aminopropiltrietoxissilano ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$) - APTES. O balão foi acoplado a um condensador e colocado em uma manta de aquecimento à temperatura de aproximadamente 99°C

por 72 horas. Após o término desse tempo, as NPMs suspensas (MnZnS) foram separadas em uma centrífuga (FANEM modelo baby) por 5 minutos, sendo repetido esse procedimento por algumas vezes até a completa separação das nanopartículas da parte líquida sobrenadante, sendo em seguida, colocadas em estufa (FANEM Modelo 315) a 150°C por 24 horas.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X usando um difratômetro (modelo XRD 6000, Shimadzu) e o tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) utilizando-se a equação de Scherrer (Cullity, 1978). A análise termogravimétrica foi realizada usando uma balança STA 6000 (marca Perkin Elmer), na faixa de temperatura de 30 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, sob fluxo de N₂ de 20 mL.min. A caracterização magnética foi realizada usando um magnetômetro de gradiente alternado (AGM). Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação e campo remanente) foram determinados a partir do gráfico das histereses (M x H). O teste de separação magnética, o qual objetivou medir a eficiência de remoção das NPMs foi obtida sob a ação de um campo magnético externo fornecido por um ímã de neodímio (1,2 mm x 1,0 mm). Para este teste, 5 mg de NPMs foram adicionados em 3 mL de PBS (0,1M, pH 0,7) e colocadas sob o ímã. Após 5 min foram separadas as NPMs da solução, colocadas em estufa (FANEM Modelo 315) por 24 horas e em seguida pesadas. A eficiência foi calculada pela equação (1):

$$E_f = \frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100\% \quad (1)$$

3. RESULTADOS

Os espectros de DRX foram usados para identificar as fases e determinar a cristalinidade e o tamanho do cristalito correspondente ao pico principal d_{311} . A Figura 1 mostra o DRX das amostras de ferrita MnZn (MnZn) e a MnZn com a modificação da superfície por APTES (MnZnS). Observa-se para ambas as amostras a presença de 9 picos ($2\theta = 18,18 - 29,91 - 35,22 - 42,80 - 53,09 - 56,57 - 62,14, 73,49$ e $78,41$) correspondentes aos planos: (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) e (444), o que comprova a formação da fase do espinélio inverso identificada pela ficha catalográfica JCPDS 89-7554 para a ferrita $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A cristalinidade medida foi 55% para MnZn e 46% para MnZnS, verificando-se uma pequena redução na amostra silanizada, indicativo da presença do agente silano, pois como este possui característica amorfa tende a contribuir para o aumento da largura dos picos de difração e diminuição na sua intensidade tendendo a favorecer a formação de partículas nanométricas. Este mesmo comportamento foi reportado por Liu et al. (2004) quando investigaram os efeitos do teor de sílica sobre o tamanho de grão, área superficial específica e adsorção e desempenho da albumina de soro bovino sobre os nanocompósitos $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ e Kanimozhi e Perinbam (2013) quando obtiveram o híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ para utilizá-lo na imobilização da lipase. O tamanho do cristalito calculado foi de 10 nm e 11 nm para MnZn e MnZnS, respectivamente, o que mostra que a presença do silano manteve constante este parâmetro estrutural. Este resultado associado ao espectro de difração das amostras indica que o processo de modificação de superfície com o agente silano não alterou a estrutura da ferrita em estudo. Este resultado é viável, pois possivelmente não compromete

a característica magnética. Gimenes et al. (2011), quando sintetizaram a ferrita $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0,2; 0,35; 0,65; 0,8$ e $1,0$ pelo método dos citrato percussor calcinada com ar ambiente e atmosfera inerte com N_2 (51%), obteve valores de tamanho de cristalito de 15 nm e 51 nm, respectivamente. Assim, podemos concluir que o método Pechini ou citrato percussores é eficaz em produzir materiais com boa cristalinidade e tamanho de partícula nanométrica.

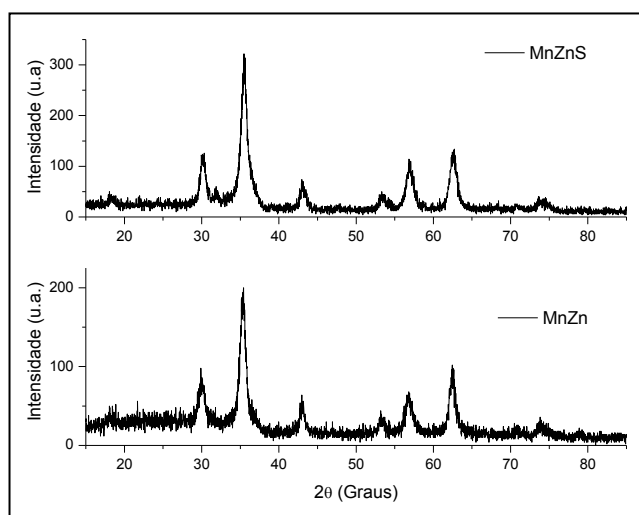


Figura 1 – DRX das amostras estudadas MnZn e MnZnS.

A análise termogravimétrica das amostras MnZn e MnZnS se encontram na Figura 2. Analisando a Figura 2a, tomando-se como base a curva da DTG, observa-se que a amostra MnZn apresentou perda de massa em 3 eventos térmico, correspondentes à perda de água livre adsorvida na superfície das nanopartículas prováveis transformações dos hidróxidos em ferrita e ou perda de água estrutural. Com base na curva da TG, verifica-se perda de massa total de 2,45%, mostrando-se como um material altamente estável termicamente na faixa de temperatura estudada. Analisando a influência do APTES, Figura 2b, na curva da DTG, observa-se que a amostra MnZnS apresentou três eventos principais. O primeiro entre 40 e 165°C, correspondente à perda de água livre adsorvida na superfície das nanopartículas. Entre 189 e 400°C, atribuído à perda dos grupos funcionais C-H, C=O, CH_2 e CH_3 da cadeia carbônica do agente silano (APTES). E por fim, o terceiro atribuído à decomposição residual dos demais componentes do recobrimento orgânico (Si-O e N-O). Tais eventos foram também reportados no trabalho de Yao et al. (2012) quando avaliaram o híbrido Fe_3O_4/SiO_2 como adsorventes. Com base na curva da TG, Figura 2b, verifica-se que a amostra MnZnS perdeu cerca de 5% de sua massa total, evidenciando o efeito de que o processo de silanização aumentou a perda de massa, o que já era esperado uma vez que as NPMs foram recobertas por um material organometálico (APTES). Verifica-se que a amostra MnZnS também comporta-se como um material estável termicamente na faixa de temperatura estudada, indicativo que as interações do silano com as nanopartículas são ligações fortes o que mantem a estabilidade do material mesmo em temperaturas elevadas.

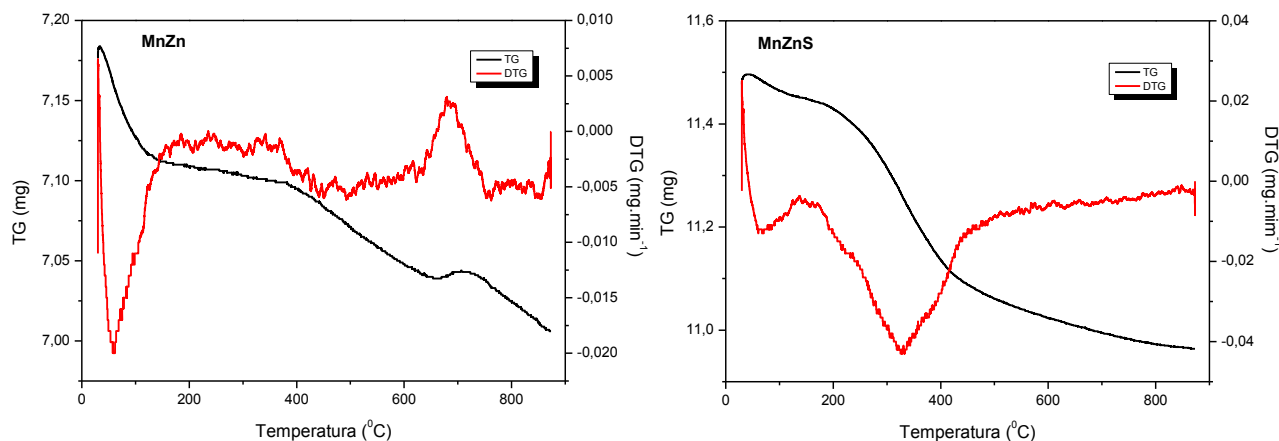


Figura 2 – Análise termogravimétrica das amostras MnZn e MnZnS.

A eficiência de separação das NPMs quando dispersas numa solução PBS simulando um meio biológico estão ilustradas nas Figuras 3 e 4. Comparando as Figuras 3b e 4b observa-se que as NPMs foram atraídas pelo ímã, se concentrando no fundo do *becker*. Em relação a quantidade de NPMs que permanecem dispersas em solução, foi observado que a amostra MnZn apresentou maior quantidade de partículas dispersas em relação a MnZnS, o que pode ser verificado pela coloração mais escura da solução na Figura 3b. De acordo com a Equação 1, tem-se que das 5mg da amostra inicial de MnZn adicionadas à solução de PBS, 4,81mg foram separadas da solução, o que representa um total de 96% de eficiência de separação. Para a amostra MnZnS da amostra inicial foi possível separar 4,88mg, o que representa 98% de eficiência. Isto se dá pelo caráter hidrofóbico fornecido às NPMs por meio da silanização. Como os resultados apresentados são muito próximos pode-se dizer que neste caso, as amostras MnZn e MnZnS praticamente possuem a mesma eficiência de separação. Porém é importante destacar que para aplicações biológicas a presença do silano é importante, pois além de minimizar a aglomeração da NPMs, também fornecem pontos de conjugação biológicas pelas ligações fortes tipo covalente entre os grupos Si-O do silano com os grupos OH das NPMs (Liu et al., 2004).

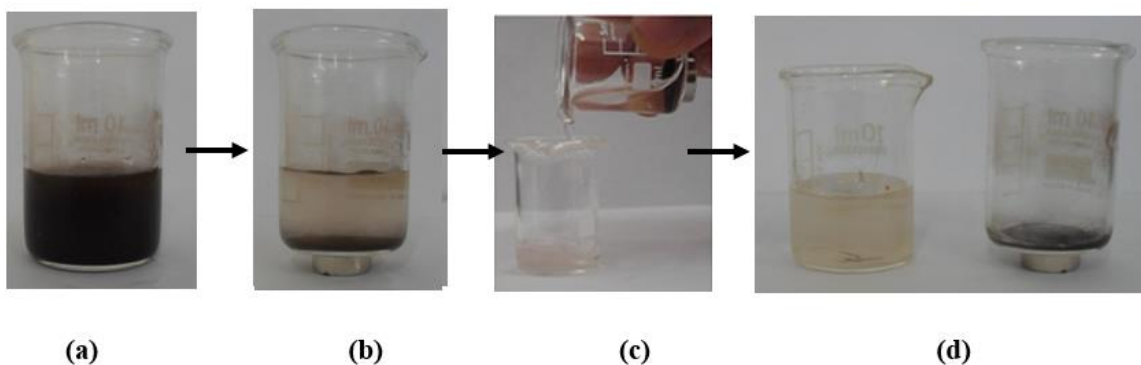


Figura 3 – Eficiência de separação da MnZn: (a) solução de PBS e MnZn, (b) aplicação do ímã, (c) separação das NPMs (d) solução PBS e NPMs separadas.

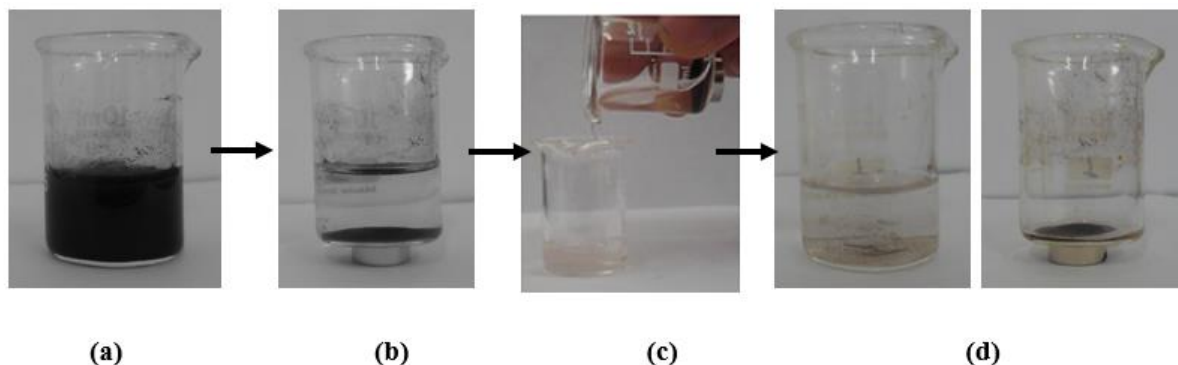


Figura 4 – Eficiência de separação da MnZnS: (a) solução de PBS e MnZnS, (b) aplicação do ímã, (c) separação das NPMs e (d) solução PBS e NPMs separadas.

Na Figura 5 ilustra a curva de histerese das amostras estudadas. Pode-se observar que o material produzido apresentou a formação completa do ciclo de histerese estreito, característico de materiais ferrimagnéticos moles. Os parâmetros magnéticos, magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercivo (H_c) calculados a partir da curva de histerese.

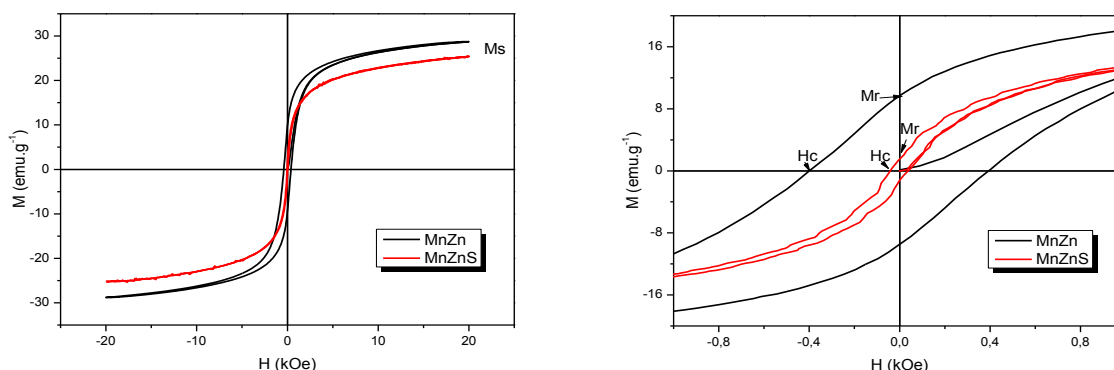


Figura 5 - (a) Curva de histerese das amostras MnZn e MnZnS e (b) ampliação da parte central da curva de histerese em x e $y = 0$.

De acordo com a Figura 5a observa-se os valores de 29 emu.g^{-1} e 25 emu.g^{-1} para M_s das amostras MnZn e MnZnS, respectivamente. Na Figura 5b os valores de M_r e H_c para MnZn foram 10 emu.g^{-1} e $0,40 \text{ kOe}$ e para a MnZnS foram 1 emu.g^{-1} e $0,05 \text{ kOe}$. Analisando estes valores, pode-se observar que a adição do agente silano causou redução correspondendo a 14%, 90%, 88% respectivamente. Essa redução é ocasionada pela presença do agente silano não magnético, de acordo com Kanimozhi e Perinbam (2013). Contudo, a redução não alterou o comportamento magnético da ferrita MnZn, podendo-se considerar que a M_s para a amostra MnZn e MnZnS tiveram o mesmo valor, isto pode ser devido ao fato de que o APTES adicionado a MnZn foi relativamente baixo. Ainda assim, o valor para o parâmetro M_s foi considerado alto e está em concordância com o encontrado na literatura para ferrita. Em Gimenes et al. (2011) a ferrita MnZn com cristalinidade de 51% apresentou parâmetros magnéticos igual a 40 emu.g^{-1} , 3 emu.g^{-1} e $0,04 \text{ kG}$, para magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo, respectivamente. A modificação da superfície da ferrita NiZn com polianilina apresentou redução da magnetização

de saturação de 63 emu.g⁻¹ para 43,7 emu.g⁻¹ no trabalho de Wang et al. (2013). Segundo esses autores, essa diminuição foi ocasionada pela presença da polianilina na estrutura da ferrita, que não possui características magnéticas igualmente ao silano.

4. CONCLUSÃO

A síntese da ferrita MnZn pelo método de Pechini foi eficiente, obtendo-se produto com partículas nanométricas e com única fase, com magnetização de saturação ($M_s = 29 \text{ emu.g}^{-1}$) adequado para aplicações biomédicas. A adição do 3-aminopropiltrietoxissilano comprovada perda de massa de 2,45% em relação a ferrita MnZn (sem silano). A presença do silano não alterou a estrutura da ferrita e manteve a característica ferrimagnética da ferrita, como observado eficiência de separação de 98% e na obtenção das curvas de histerese o que indica que foi possível obter o híbrido (MnZn/SiO₂) com características promissora para uso em biossensores.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, RENAMI-CNPq, INAMI-CNPq, ao PROCAD/NF-CAPES, pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- COSTA, A.C.F.M.; SILVA, V.J.; XIN, C.C.; VIEIRA, D.A.; CORNEJO, D.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn–Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties. *J. Alloys and Comp.*, v.495, p.503-505, 2010.
- CULLITY, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley: Reading, 1978
- FURTADO, C.M.; ARAÚJO, P.M.A.G.; SANTOS, P.T.A.; COSTA, A.C.F.M. Synthesis and characterization nanoparticles ZnAl_{1.94}(Yb:Er)_{0.06}O₄ functionalized with chitosan. *Mater. Sci. Forum*. v.727-728, p.263-268, 2012.
- GAMA, A.M. Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de curie de ferrites do tipo (Mn+Zn)_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+δ}. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- GIMENES, R.; BALDISSERA, M.R.; SILVA, M.R.A.; SILVEIRA, C.A.; SOARES, D.A.W.; PERAZOLLI, L.A.; SILVA, M.R.; ZAGHETE, M.A. Structural and magnetic characterization of Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0,2; 0,35; 0,65; 0,8; 1) ferrites obtained by the citrate precursor method. *Ceram. Int.* v. 38, p.741-746, 2012.
- KANIMOZHI, S.; PERINBAM, K. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and its application in immobilization of lipase from *Pseudomonas fluorescens* Lp1. *Mater. Res. Bull.*, v.48, p.1830–1836, 2013.

LIU, X.; XING, J.; GUAN, Y.; GUOBIN, S.; LIU, H. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. *Colloids Surf. A.*, v.238, n.1-3, p.127-131, 2004.

MESSING, R. A. Immobilized enzymes for industrial reactors, Academic Press: New York, 1975.

PATHAK, P.; KATIYAR, V. K.; GIRI, S. Cancer Research - Nanoparticles, nanobiosensors and their use in cancer research. *AZojono Journal of Nanotechnology Online*, v.3, set 2007.

PECHINI, M.P., U.S. Patent 3.330.697, 1967.

POZO LÓPEZ, G.; CONDÓC, A.M.; URRETAA, S.E.; SILVETTIA, S.P.; AGUIRRE, M.C. $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles dispersed in a SiO_2 matrix synthesized by sol-gel processing. *Mater. Charact.* v.74, p.17 - 27, 2012.

RIBEIRO, P.C.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. *Ceram. Int.* v.40, p.2035-2039, 2014.

RIBEIRO, P.C.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M.; SASAKI, J.M.; LIRA, H.L. Synthesis of TiO_2 by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. *Mater. Res.* v.16(2), p.468-472, 2013.

SANTOS, P. T. A.; SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; COSTA, A. C. F. M. Nanoferritas Ni-Zn silanized with 3- aminopropyltrimethoxysilane using the reflux method. In: COLAOB Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials, Natal, RN, 2012.

SANTOS, P.T.A.; FURTADO, C.M.; RODRIGUES, M.O.; COSTA, A.C.F.M. Characterization optical of ZnAl_2O_4 doped with Eu^{3+} functionalized with chitosan. *Mater. Sci. Forum.* v.727-728, p.1119-1124, 2012.

WANG, C.; SHEN, Y.; WANG, X.; ZHANG, H.; XIE, A. Synthesis of novel NiZn-ferrite/Polyaniline nanocomposites and their microwave absorption properties. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* v.16, p.77-82, 2013.

WANG, X. et al. Engineering Nanomaterial Surfaces for Biomedical Applications. *Exp Biol Med*, v.234, p.1128-1139, 2009.

YAO, Y.; MIAO, S.; YU, S.; MA, L. P.; SUN, H.; WANG, S. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent. *J. Colloid Interf.Sci.* v. 379, p. 20-26, 2012.

YONG, Y.; BAI, Y.; LI, Y.; LIN, L.; CUI, Y.; XIA, C. J. *Magn. Mater.* v.320, p. 2350-2355, 2008.