

**AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA POR
MEIO DO RECOBRIMENTO COM MALTODEXTRINA**

Yasmin Milena Loth Bueno, UTFPR- Campus Pato Branco - yasminbueno@alunos.utfpr.edu.br

Dr Rodrigo Brackmann - rodrigobrackmann@utfpr.edu.br

Marcel Guimarães Martins - marcelguimaraes@id.uff.br

RESUMO

Visando melhorar a estabilidade e dispersão de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), este trabalho propõe a síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 recobertas com maltodextrina pelo método de coprecipitação química. As nanopartículas foram caracterizadas por difratometria de raios X e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. As técnicas empregadas evidenciaram que o recobrimento das nanopartículas pela maltodextrina foi eficaz e que a mesma atuou como um agente estabilizante, diminuindo o tamanho dos cristalitos de magnetita. Ademais, não foi identificada a presença de outra fase inorgânica nas amostras, além da magnetita.

Palavras-chave: Fe_3O_4 , recobrimento de magnetita; estabilização de magnetita.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a ciência de estudo de materiais de tamanho nanométrico, cujas características peculiares permitem sua utilização em diferentes áreas, tais como na agricultura, meio ambiente, cosméticos, biomedicina, nanomedicina (MARTINS, 2017).

Nesse cenário de nanomateriais, há diferentes estruturas sendo amplamente sintetizadas por diferentes métodos. Neste trabalho, daremos foco às nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), que fazem parte do grupo das ferritas. As nanopartícula de magnetita apresentam alto ordenamento e momento magnético, boa estabilidade química, e, pelo tamanho reduzido, podem apresentar propriedades superparamagnéticos. Tal comportamento magnético das ferritas é devido à organização dos cátions na rede cristalina, além de estar associado à morfologia, estrutura e estequiometria durante a síntese dessas nanopartículas. A magnetita pode ser sintetizada por diferentes metodologias, tais como, sol-gel, solvotérmica, pirólise, porém a metodologia via coprecipitação é mais simples e mais barata, gerando nanopartículas com excelentes propriedades (RAJAN; SHARMA; SAHU, 2020).

No entanto, devido ao seu tamanho reduzido, as nanopartículas de magnetita possuem a tendência de reduzir a energia existente entre elas, por meio da sua coalescência e consequente aumento de tamanho, além disso, devido a sua alta reatividade, podem vir a oxidar, comprometendo suas propriedades originais. Para mitigar a agregação e a oxidação, uma alternativa é recobrir as nanopartículas. A literatura apresenta diferentes materiais que são utilizados para esse fim, como materiais inorgânicos ou orgânicos (MARTINS, 2017).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar nanopartículas de magnetita recobertas e não recobertas com maltodextrina pelo método coprecipitação, caracterizá-las via técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e, dessa forma, verificar como a presença da maltodextrina pode afetar as propriedades das nanopartículas.

METODOLOGIA

Sínteses das nanopartículas: Prepararam-se separadamente soluções aquosas de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com água ultra pura. Verteu-se a solução 50 mL de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sobre a solução de 50 mL $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a mistura foi então filtrada em sistema de filtração a vácuo. O produto de interesse é a solução aquosa após o final da filtração. A Equação 1 apresenta a reação de formação do FeCl_2 :



Preparou-se também uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Na sequência, as soluções de 100 mL FeCl_3 e 100 mL FeCl_2 foram misturadas em um mesmo béquer, que foi disposto sobre chapa de aquecimento até atingir $60 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação com auxílio da barra magnética. Após atingir a temperatura, foi adicionada a maltodextrina, e então gotejaram-se lentamente 20 mL de NH_4OH (28-30% p/v) sobre a mistura reacional, que permaneceu 15 minutos adicionais sob agitação. O pH do meio reacional após esse procedimento foi de 11. Dessa forma, fizeram-se necessárias diversas lavagens do precipitado produzido (Fe_3O_4) com água destilada para que o mesmo atingisse o pH 7. As amostras foram armazenadas em solução para evitar a oxidação das nanopartículas. Os mesmos procedimentos foram realizados para a síntese de magnetita sem maltodextrina.

Técnicas de Caracterização: Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no modo Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos em espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, em intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em modo *step* na faixa de ângulo de Bragg de 3 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de leitura de 1 s por passo, em equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600, operado a 40 kV e 15 mA com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418$ Å). A técnica teve como objetivo identificar a alteração da cristalinidade das nanopartículas de Fe_3O_4 quando recobertas e não recobertas com maltodextrina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao final das sínteses observava-se um precipitado preto, indicativo de que foram geradas nanopartículas de magnetita. Também foi realizado um teste simples de aproximação de ímã, em que as nanopartículas foram fortemente atraídas, o que é característico da magnetita. A Equação 2 apresenta a equação global envolvida na obtenção da magnetita (Fe_3O_4) pelo método de coprecipitação (MARTINS, 2017).



A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com e sem maltodextrina.

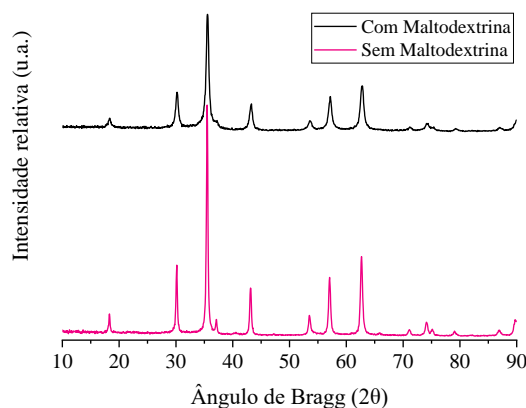


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras com maltodextrina (linha preta) e sem maltodextrina (linha rosa) Fonte: Autoria própria.

Ambos os perfis de difração foram típicos de Fe_3O_4 . Verifica-se que a amostra sem maltodextrina apresentou picos mais definidos e intensos, ou seja, se apresentou mais cristalina. Foi possível estimar os diâmetros médios dos cristalitos a partir do pico de maior intensidade por meio da equação de Scherrer. A amostra sem adição de maltodextrina apresentou tamanho médio de cristalito de 20,3 nm, ao passo que, com a adição da maltodextrina, o tamanho de cristalito foi de 10,0 nm.

A técnica de FTIR visou analisar os grupamentos presentes nas nanopartículas e, dessa forma, ter um indicativo se houve o recobrimento pela maltodextrina na superfície das nanopartículas. Verificam-se bandas, por volta de 560 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à ligação Fe-O de alongamento dos sítios tetraédricos e sítios octaédricos, típico da estrutura espinélio da magnetita (STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016).

Observa-se que muitas das bandas da amostra de maltodextrina (linha azul) estão presentes também nos espectros da amostra que teve a maltodextrina adicionada durante a síntese (linha preta), o que permite inferir que o recobrimento das nanopartículas com maltodextrina foi realizada com êxito. É possível verificar que, no espectro da maltodextrina e das nanopartículas recobertas com maltodextrina, há uma banda larga próxima a 3350 cm^{-1} , que possivelmente é devido ao alongamento O-H. No espectro da maltodextrina, verifica-se uma banda em aproximadamente 2938 cm^{-1} , provavelmente devido à vibração de estiramento da ligação C-H. Na amostra de magnetita recoberta com maltodextrina, observa-se uma banda por volta de 2992 cm^{-1} possivelmente proveniente do alongamento assimétrico $-\text{CH}_2$, o que indica a presença de maltodextrina nas nanopartículas de magnetita (RAJAN; SHARMA; SAHU, 2020).

Muito se discute na literatura sobre o fato de os difratogramas de raios X da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e da magnetita serem muito semelhantes. Dessa forma, apenas pela técnica de DRX não é possível confirmar se a estrutura formada corresponde à magnetita ou à maghemita. Com a técnica de FTIR, essa distinção é possível. De acordo com a literatura, a maghemita apresenta bandas por volta de 630 cm^{-1} e 590 cm^{-1} e, conforme apresentado na Figura 2, as amostras com e sem maltodextrina não apresentam bandas nesse intervalo, podendo assim ser um indicativo da formação apenas da fase de magnetita nas amostras (MARTINS, 2016; STOIA; ISTRATIE; PĂCURARIU, 2016).

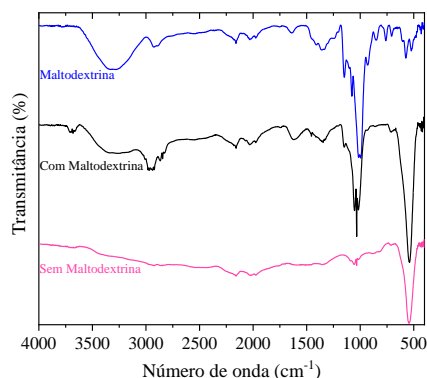


Figura 2: Espectros de FTIR da maltodextrina (linha azul), amostra de magnetita com maltodextrina (linha preta) e sem maltodextrina (linha rosa) Fonte: Autoria própria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho, sintetizaram-se nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) revestidas e não revestidas com maltodextrina por meio do método de coprecipitação. As técnicas de caracterização empregadas nesse trabalho (DRX e FTIR) permitiram inferir que a síntese foi eficaz, obtendo-se o composto de interesse, a magnetita. Tais análises também forneceram um indicativo de que a maltodextrina de fato se ligou quimicamente ou fisicamente às nanopartículas. A diminuição de tamanho de cristalito da magnetita revestida por maltodextrina revela que esta pode estar agindo como um agente estabilizante, impedindo a coalescência das nanopartículas e o seu consequente aumento de tamanho.

Agradecimentos pelo apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). e as análises para a Central de Análise UTFPR, Pato Branco. E a todos que veem contribuindo para o desenvolvimento desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- HABIBI, N. Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 131, p. 55–58, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.039>>.
- MARTINS, M. G. Encapsulamento de nanopartículas magnéticas em polímeros acrílicos e avaliação de hipertermia para potencial tratamento de câncer. 2017. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- RAJAN, A.; SHARMA, M.; SAHU, N. K. Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe_3O_4 nanoparticles for hyperthermia. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, p. 1–15, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71703-6>>.
- STOIA, M.; ISTRATIE, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 125, n. 3, p. 1185–1198, 2016.