

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO UTILIZANDO ÓLEO DE UCUÚBA

Bruno S. Corrêa¹, Ana P. S. Silva¹, Renato M. Cordeiro², Izabela T. Matos³, Eduardo L. Corrêa³, Fernando B. Effenberger³, Cleidilane Sena¹, Raul N. Carvalho Junior², Mitiko Saiki³, Artur W. Carbonari³

¹Universidade Federal do Pará – Campus de Abaetetuba
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - FACET
Rua Manuel de Abreu, s/n
68440-000 Abaetetuba, PA
cleidilane@ufpa.br
bruno27ni@hotmail.com
anapaula-eng@hotmail.com

² Universidade Federal do Pará
Rua Augusto Corrêa 01
66075-110 Belém, PA
raulncj@ufpa.br
renatomacedoc@gmail.com

³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
carbonar@ipen.br, mitiko@ipen.br
izabelamatos@usp.br
educorrea1905@gmail.com
fernandobe@fei.edu.br

RESUMO

A necessidade de melhorar a qualidade dos nanomateriais para aplicações biomédicas, tais como, confecção de biosensores, tratamento via hipertermia magnética, imobilização e separação de enzimas; vem gerando uma grande demanda por materiais de alta qualidade, de 1 a 20 nm, tornando a utilização de nanopartículas de diferentes materiais objeto de estudos por muitos cientistas. Devido a necessidade de revestir as nanopartículas e torná-las biocompatíveis, neste trabalho foi utilizado o óleo de Ucuúba (*Virola surinamensis*), uma árvore original da floresta Amazônica, cujo fruto é rico em ácidos graxos presentes em diferentes proporções, tais como ácido láurico, mirístico e palmítico. O óleo, utilizado com sucesso na medicina popular no tratamento de reumatismo, artrite, cólicas, anti-inflamatório e cicatrizante, foi obtido através do método de extração com dióxido de carbono no estado supercrítico, e adicionado ao processo de síntese das nanopartículas de óxido de ferro. A síntese das nanopartículas consiste na variação do método de decomposição térmica que, segundo a literatura, é um método muito eficiente na produção de partículas uniformes, com auto grau de cristalinidade, controle de tamanho e forma. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), onde foi possível verificar a formação de nanopartículas de magnetita. Além disso, análises por ativação com nêutrons foram realizadas para determinarmos a concentração de Fe presente na solução comparando com os resultados obtidos utilizando uma amostra de Fe padrão.

1. INTRODUÇÃO

Os chamados nanomateriais magnéticos envolvem dimensões na faixa de 1 até 100 nm [1]. Tal classe de materiais recebe atualmente grande atenção de pesquisadores de diversas áreas (química, física, engenharia e medicina), que vêm estudando suas propriedades e as aplicações biomédicas, tais como entrega controlada de drogas, contraste para exames de ressonância magnética, imobilização e separação de biomoléculas, hipertermia e biossensores, gerando uma grande demanda por materiais de alta qualidade (distribuição uniforme de tamanho, reprodutibilidade, alta cristalinidade, controle de morfologia e boa dispersão sobre substratos e em soluções) [2-4].

Algumas publicações [2,3,5] vem mostrando resultados promissores de grupos de pesquisa, que utilizaram ácidos graxos como solventes na síntese e no revestimento das nanopartículas, tornando-as mais biocompatíveis e estáveis. A utilização de ácidos graxos de óleos vegetais é devido serem extraídos de fontes de recursos renováveis que, em sua maioria, são biocompatíveis e não tóxicos [5]. O óleo de Ucuúba, extraído do fruto da árvore de Ucuúba (*Virola surinamensis*), a qual é encontrada na floresta Amazônica, é rico em ácidos graxos, tais como, ácido mirístico, láurico e palmítico, em diferentes proporções.

A magnetita se destaca entre os nanomateriais magnéticos como candidato promissor para tais aplicações. Esta possui estrutura cúbica e grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com parâmetro de rede de 8,394 Angstrom, com os íons Fe^{2+} e metade dos íons Fe^{3+} distribuídos no cristal em sítios octaédricos (sítio O) e a outra metade dos íons Fe^{3+} ocupa os sítios tetraédricos (sítio T) [6].

Amostras de óxido de ferro foram sintetizadas através de modificação do método de decomposição térmica [7], utilizando óleo de Ucuúba. A caracterização de tais amostras foi realizada através da técnica de Difração de Raios X (DRX), para verificar a formação da estrutura cristalina do óxido de ferro, e o método de Análise por Ativação com Nêutrons (NAA), para determinação de concentração de Fe na amostra.

2. METODOS

2.1. Processo de extração do óleo de Ucuúba.

A extração do óleo de sementes de ucuúba foi realizada no Laboratório de Extração da Universidade Federal do Pará (LABEX/UFPA) pelo método de extração com fluido supercrítico, utilizando uma unidade de extração SPE-ED Applied modelo 7071, Allentown, PA. O volume da célula de extração utilizada foi de $5 \times 10^{-5} \text{cm}^3$. O solvente utilizado foi o dióxido de carbono (99,9% de pureza). Após sair do cilindro, o dióxido de carbono passa pelo *cooler*, onde o gás é resfriado e passa do estado gasoso para o estado líquido, e segue para *Booster*, onde fica com alta pressão, e é empurrado para o resto do sistema, onde ocorre a elevação da temperatura, que ao passar pela célula de extração irá empurrar o óleo contido na amostra até o coletor, onde o dióxido de carbono volta a ser gás ao entrar em contato com o ambiente, ficando somente o óleo extraído. A condição operacional da extração foi de 40 °C e 350 bar, o que levou a uma densidade do CO_2 de 935,6 kg/m³. A taxa de fluxo do solvente utilizado foi de 2,7 L / min. O tempo de extração foi de 0,5 h em operação estática e 3 h em operação dinâmica.

2.2. Síntese das amostras

As amostras de nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas por modificação do método de decomposição térmica [2], o qual consistiu na dissolução de 2mmol de acetilacetato de ferro (III) em 20 mL de um solvente de alto ponto de ebulição (éter difenílico), 2 mL de óleo de Ucuúba, 4 mmol de oleilamina e 10 mmol de 1,2 octanodiol. A mistura permaneceu sob agitação em um balão de três bocas de 100 mL, sob atmosfera de nitrogênio e em refluxo por algumas horas, com a utilização de uma manta aquecedora e um condensador de bolas. Após resfriamento em temperatura ambiente, as partículas foram purificadas por centrifugação em etanol 30 minutos. Este processo de purificação foi realizado por 3 vezes. Em seguida, as partículas são obtidas em pó após secagem em vácuo.

2.3. Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

2.3.1. Análise do precipitado

Após todo o processo de síntese e secagem a vácuo, a massa de 0,05205 g da amostra na forma de pó foi pesado em uma cápsula de polietileno de alta pureza da VrijeUniversiteit Amsterdam usando uma balança analítica da marca Shimadzu com uma precisão de 0,00001 g. A amostra foi irradiada juntamente com o padrão sintético de Fe no reator nuclear IEA-R1. Este padrão sintético foi preparado pipetando na capsula de polietileno uma alíquota de 100 microlitros da solução padrão de Fe ($10009 \pm 30 \text{ mg L}^{-1}$) certificada da SpexCertprep, USA, seguida de secagem da alíquota a temperatura ambiente no interior de um dessecador. A ausência da impureza de Fe nestas capsulas de polietileno foi verificada por meio da análise do branco. O tempo de irradiação utilizada foi de 16 h sob fluxo de nêutrons térmicos de $5,4 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após uma semana de decaimento, as atividades gama da amostra irradiada e do padrão de Fe foi medida no detector de Ge hiperpuro ligado a um Analisador de Espectro Digital DSA 1000, ambos da marca Canberra. A aquisição dos dados de espectro gama e seu processamento foi efetuado usando o software Genie 2000, Versão 3.1 também da Canberra. O elemento Fe foi identificado pela medida do ^{59}Fe pelas energias de raios gama de 1099,25 e 1291,60 keV e meia vida de 44,5 d. A concentração de Fe foi calculada pelo método comparativo [9], por meio da seguinte relação (1) dada por:

$$C_a = \frac{[m_p \cdot A_a \cdot e^{\frac{0,693(tda-tdp)}{t_{1/2}}}]}{[M_a \cdot A_p]} \quad (1)$$

onde os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente; M_a = massa total de amostra; m_p = massa do elemento no padrão; C_a = concentração do elemento na amostra; $t_{1/2}$ = meia vida do radioisótopo considerado; td = tempo de decaimento.

2.3.2. Análise da amostra na forma de solução

Após a primeira centrifugação da solução resultante do processo de síntese da amostra, 24 mL de solução, retirada após a precipitação da parte sólida, foi separada para a análise por ativação com nêutrons. Trezentos microlitros desta solução foi pipetado em tira de papel de filtro Whatmam no 42 a qual foi colocada num dessecador para secagem da alíquota. O

padrão sintético de Fe foi preparado secando 100 microlitros da solução padrão de Fe ($10009 \pm 30 \text{ mg L}^{-1}$) certificada da SpexCertprep, USA, sob tira de papel de filtro. Esta tira de papel de filtro, após a secagem, foi dobrada e colocada em um invólucro de polietileno. A amostra e o padrão foram envoltos em folha de Al e colocados em um dispositivo para irradiação no reator por 16 h e sob fluxo de nêutrons térmicos de $5,0 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ do reator nuclear IEA-R1. Após uma semana de decaimento, as medições das atividades gama e da amostra irradiada e do padrão de Fe foi medida no detector de Ge hiperpuro ligado a um Analisador de Espectro Digital DSA 1000, ambos da marca Canberra. As condições e quantificação do Fe foi feita nas mesmas condições usadas na análise do Fe no precipitado descrito no item 2.3.1.

2.4. Análise por Difração de Raios X (DRX)

A medida de difração de raios X (DRX) da amostra em pó foi obtida por um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda\alpha_1 = 0.154060 \text{ nm}$ e $\lambda\alpha_2 = 0.154443 \text{ nm}$) e operando com tensão de 40kV e corrente de 40mA. Para a coleta dos dados foi utilizado um tamanho do passo de $0,05^\circ$.

3. RESULTADOS

A Figura 1 mostra o resultado de DRX da amostra de óxido de ferro sintetizada com óleo de Ucuúba, que comparando as posições dos picos de intensidades difratadas com os resultados da literatura [2,4,8], podemos concluir que formou-se nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita).

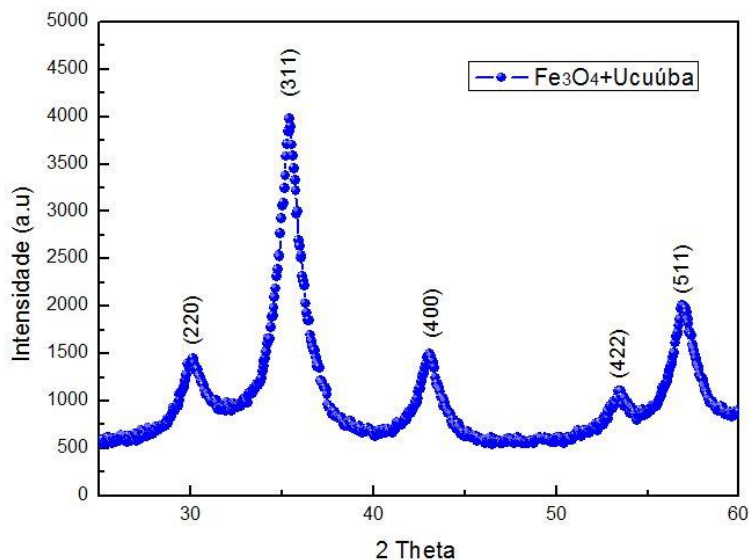


Figura 1: Gráfico da intensidade difratada em função de 2Theta da amostra de óxido de ferro sintetizada com óleo de Ucuúba.

A Tabela 1 mostra a concentração de Fe contida na solução e no precipitado de Fe_3O_4 obtida através do método de Análise por Ativação com Nêutrons. A solução analisada foi obtida após primeira centrifugação da solução resultante do processo de síntese da amostra e o precipitado de Fe_3O_4 é o pó obtido após todo o processo de síntese e secagem a vácuo. Os

dados mostrados são os valores calculados através da equação (1) de uma única medida e a incerteza da determinação foi calculada considerando erros nas medidas das taxas de contagens da amostra e padrão.

Tabela 1: Concentração de Fe na solução e pó de óxido de ferro obtida pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons.

Descrição das amostras	Concentração de Fe
Solução após primeira centrifugação	365,1 ± 1,3 µg /mL
Precipitado de Fe ₃ O ₄	461,9 ± 2,2 mg/g

Analisando o resultado vemos que, para cada mL de solução há uma quantidade de Fe de aproximadamente 365,10 µg, e para o volume de 24 mL temos uma massa total, de Fe na solução, próxima de 8,76 mg, revelando a possível permanência de nanopartículas de óxido de ferro na solução após a primeira centrifugação. Para a amostra em pó, o resultado mostra a presença de aproximadamente 461,9 mg para cada grama de amostra. Assim, para uma amostra de 0,05205 g, temos uma massa total de Fe de aproximadamente 24,042mg. O cálculo da percentagem de Fe no precipitado (73,9%) mostra que 26,1% da massa restante pode ser de material orgânico, oriundos das cadeias carbônicas que constituem os ácidos graxos que devem estar recobrando as nanopartículas.

4. CONCLUSÕES

Os resultados de DRX e Análise por Ativação com Nêutrons mostram a formação de nanopartículas de óxido de ferro, sintetizadas com a utilização de óleo de Ucuúba, e que aproximadamente 26 % de amostra, na forma de pó, poderá ser constituída de cadeias carbônicas as quais constituem os ácidos graxos que provavelmente estão revestindo as nanopartículas. Porém, uma caracterização mais detalhada sobre sua estrutura, cristalinidade, morfologia e propriedades magnéticas e elétricas deverá ser realizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

1. Y. Cheng, L. Yin, S. Lin, M. Wiesner, E. Bernhardt, J. Liu, "Toxicity Reduction of Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles by Sunlight". *The Journal of Physical Chemistry*, **115**, pp.4425-4432 (2011).
2. F. C. C. Oliveira, F. B. Effenberger, M. H. Sousa, R. F. Jardim, P. K. Kiyohara, J. Dupont, J. C. Rubim, L. M. Rossi. "Ionic liquids as recycling solvents for the synthesis of magnetic nanoparticles". *PCCP. Physical chemistry chemical physics*, **13**, pp.13558-13564 (2011).
3. L. Zhou, J. Yuan, Y. Wei, "Core-shell structural iron oxide hybrid nanoparticles: from controlled synthesis to biomedical applications". *Journal of Materials Chemistry*, **21**, pp.2823-2840 (2011).
4. M.R. Mauricio, H.R. Barros, M.R. Quilherme, G.M. Carvalho, "Synthesis of highly hydrophilic magnetic nanoparticles of Fe₃O₄ for potential use in biologic systems". *Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects*, **417**, pp. 224-229 (2013).
5. S. F. A. Morais, M. G. A. da Silva, E. C. da Silva, A. M. F. de Melo, L. H. Pacheco, M. R. Meneghetti, "Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Ouro em Óleo de Mamona". *Revista Virtual de Química*, **5**, pp. 95-105 (2013).
6. M. E. Fleet, "The structure of magnetite". *Acta Crystallographica Section B*, **37**, pp. 917-920, (1981).
7. S. H. Sun, H. Zeng, "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles". *Journal of the American Chemical Society*, **124**, pp. 8204-8205, (2002).
8. I.T. Matos, B. B. Santos, G. A. C. Pasca, A. W. Carbonari, "Magnetic behavior of La-doped Fe₃O₄ studied by perturbed angular correlation spectroscopy with ¹¹¹Cd and ¹⁴⁰Ce". *Journal of Applied Physics*, **117**, pp. 17d511.1-17d511.4 (2015).
9. D. De Soete, R. Gijels, J. Hoste, *Neutron activation analysis*, London, Wiley-Interscience, 1972.