



Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Planaltina - FUP
Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais (PPG-CiMa)

Estudo do envelhecimento das amostras de nanocápsulas contendo nanopartículas magnéticas

Clemencia Huepp Yvonet

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Aquino
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Cynara Kern

2026

Estudo do envelhecimento das amostras de nanocápsulas contendo nanopartículas magnéticas

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência de Materiais da Faculdade
UnB Planaltina, da Universidade de
Brasília, como requisito parcial para
obtenção do Título de Mestre em
Ciência de Materiais.

Clemencia Huepp Yvonet

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Renata Aquino da Silva – FUP – UnB (Orientadora)

Prof. Dr. Guilherme Martins Geofuso – FS – UnB (Examinador Interno)

Prof. Dr. Franciscarlos Gomes da Silva Univ Oviedo – ES (Examinador Externo)

Prof. Dr. Guilherme Siqueira Gomide – IF – UnB (Suplente)

“Os benefícios da ciência não são para os cientistas, e sim para humanidade”!

Louis Pasteur

FICHA CATALOGRÁFICA

HUEPP YVONET, CLEMENCIA

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DAS AMOSTRAS DE NANOCÁPSULAS

CONTENDO NANOPARTICULAS MAGNETICAS

2026, (52) p., 201x297 mm.

Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais,

Universidade de Brasília, Faculdade UnB Planaltina, Brasília, DF

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

HUEPP YVONET, CLEMENCIA (2025). Estudo do envelhecimento das Amostras de nanocápsulas contendo nanopartículas magnéticas; Dissertação de Conclusão de Mestrado em Ciências de Materiais, Publicação Feb /2026, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Universidade, Faculdade UnB Planaltina, Brasília - DF, (52) p;201x297 mm.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR (A): Clemencia Huepp Yvonet

TÍTULO: Estudo do envelhecimento das amostras de nanocápsulas contendo nanopartículas magnéticas. GRAU: Mestre em Ciências de Materiais Ano: 2026. É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste trabalho de conclusão de curso e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor se reserva a outros direitos de publicação e nenhuma parte deste trabalho de conclusão de curso pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Clemencia Huepp Yvonet

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio, amor e carinho que me deram em todas as escolhas que fiz durante a trajetória no curso de Ciências de Materiais.

Senhor, tu és meu guia, meu refúgio e minha salvação. Te agradeço por teus planos em minha vida e por semear em mim a vontade de ser teu servo.

À minha orientadora Renata Aquino, Jérôme pelo comprometimento, confiança, críticas, discussões e conhecimentos trocados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais professores do Grupo de Fluidos Complexos, pelos ensinamentos e conversas que ajudaram no desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço também aos demais colegas do Laboratório de Fluidos Complexos que de alguma forma contribuíram para minha formação. Aos meus amigos pelo apoio e incentivo a sempre continuar seguindo em frente. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

Ao corpo docente do PPG-CIMA e aos funcionários da secretaria de pós-graduação, todos profissionais competentes e comprometidos com o melhor desenvolvimento do Programa e concretização de mais este sonho. À minha família e aos meus amigos, muito obrigado pela lealdade e companheirismo. A existência de vocês dá mais sentido à vida e me faz mais feliz.

RESUMO

Este trabalho investiga os efeitos do envelhecimento em sistemas de nanocápsulas poliméricas constituídas por maltodextrina e polietilenoglicol (PEG), empregadas como matrizes encapsulantes de nanopartículas magnéticas. As amostras foram submetidas a diferentes condições de armazenamento (temperatura, umidade e tempo) com o objetivo de avaliar a estabilidade coloidal, a degradação físico-química dos componentes poliméricos e as alterações nas propriedades magnéticas induzidas pelo envelhecimento. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada por meio de técnicas: curva de magnetização medida pelo magnetômetro do tipo SQUID e espalhamento de luz dinâmica medido com o instrumento (DLS). E a composição elementar foi empregada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados demonstram que o envelhecimento promove alterações significativas na integridade das nanocápsulas, afetando a eficiência de encapsulamento e a resposta magnética do sistema. Tais modificações têm implicações diretas nas validades de uso desses materiais em sistema de liberação controlada, dispositivos magnéticos funcionais e aplicações biomédicas. O estudo contribui para o entendimento dos mecanismos de degradação em sistemas nanoestruturados e para o desenvolvimento de estratégias de estabilização em nanotecnologia aplicada

Palavra-Chave: processo de envelhecimento; nanopartícula magnéticas; maltodextrina e polietilenoglicol (PEG)

ABSTRACT

This work investigates the effects of aging in polymeric nanocapsule systems composed of maltodextrin and polyethylene glycol (PEG), used as encapsulating matrices for magnetic nanoparticles. Samples were subjected to different storage conditions including variations in temperature, humidity, and time, aiming to evaluate colloidal stability, physicochemical degradation of polymer components, and changes in magnetic properties induced by aging. Structural and morphological characterization was performed using techniques such as magnetization curves measured by a SQUID magnetometer and dynamic light scattering (DLS). The results demonstrate that aging causes significant alterations in the integrity of the nanocapsules, affecting encapsulation efficiency and the magnetic response of the system. These modifications have direct implications for the usability of these materials in controlled release systems, functional magnetic devices, and biomedical applications. This study contributes to understanding degradation mechanisms in nanostructured systems and to developing stabilization strategies in applied nanotechnology.

Keywords: aging process; magnetic nanoparticles; maltodextrin; polyethylene glycol (PEG).

Sumário

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
Lista de Tabelas	9
Lista de Figuras	10
Lista de Abreviações de Siglas	11
INTRODUÇÃO.....	13
1. ELABORAÇÃO DE FLUIDO MAGNÉTICAS	15
1.1. Síntese de Nanopartículas Magnéticas	16
2. Elaboração de Microcápsulas contendo Nanopartículas magnéticas	18
2.1. A Técnica de Spray Drying.....	18
2.1.1. Atomização	20
2.1.2. Câmara de secagem	21
2.1.3. Recolhendo o produto seco	22
2.2. Microencapsulação	23
2.2.1. Amostras previamente elaboradas em estoque no GFC-UnB.....	25
3. DISPERSÃO DAS MICROCÁPSULAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS – Fluidos Magnéticos Solúveis?	32
3.1. Redispersão de microcápsulas recém preparadas.....	32
3.1.1. Obtenção de Fluido Magnético utilizando pó de microcápsulas	32
3.1.2. Caracterização coloidal por SAXS	32
3.1.3. Curvas de espalhamento das amostras redispersas logo após o spray dring 36	
3.2. Redispersão de microcápsulas em estoque durante a pandemia	39
3.2.1. Obtenção de Fluido Magnético utilizando pó de microcapsulas armazenado em estoque por 5 anos.	39
3.2.2. Caracterização coloidal por DLS.....	40
3.2.3. Caracterização Magnética a temperatura ambiente.do Ferrofluido redisperso após armazenamento	44
4 Conclusões e Perspetivas.....	48
REFERÊNCIAS	50

Lista de Tabelas

Tabela 1: Sintetiza as atribuições vibracionais para as três amostras, integrando os dados visuais da figura com os dados obtidos da literatura	29
Tabela 2: Valores de diâmetro hidrodinâmico (D_h) das amostras investigadas em pH 2,2, obtidas pelas técnicas de DLS e ELS, respectivamente.....	42

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama esquemático da síntese de fluidos magnéticos	16
Figura 2: Bicos atomizadores (adaptados da ref.: [14]	19
Figura 3: Formação de partículas por secagem por aspersão (adaptado da ref.: [15]).	20
Figura 4: Diagrama de difração de raio X para a amostra: a) nanopartículas de ferrita de cobalto; b) ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina; c) ferrita de cobalto encapsulada com PEG	26
Figura 5: Espectro de FT-IR para as amostras: SCo1 (ferrita de cobalto); Sco1-SDM (ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina); Sco1-SDPEG (ferrita de cobalto encapsulada com PEG).	28
Figura 6: Imagem de micrografia por meio de técnica de microscopia MEV-FEG para a amostra ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina	30
Figura 7: Imagem de micrografia por meio de técnica de microscopia MEV-FEG para a amostra ferrita de cobalto encapsulada com PEG.....	31
Figura 8: Princípio de uma experiência de espalhamento. $\vec{K}_0$ define a direção do raio incidente, $\vec{K}$ a direção do raio espalhado e $\vec{q}$ é o vetor de espalhamento	33
Figura 9: Fator de forma para diferentes estruturas (Fef H. Schnablegger, Y. SinghGuide SAXSGetting acquainted with the principles. Anton Paar. 2011.)	35
Figura 10: Espectro de espalhamento da amostra de ferrita de cobalto, normalizada pelo Fit da amostra com função de forma esférica ponderada com uma distribuição em tamanho	37
Figura 11: Espectro de espalhamento das amostras: SCo1 (ferrita de cobalto); SCo1-SDM (ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina); SCo1-SDPEG (ferrita de cobalto encapsulada com PEG).	37
Figura 12: Fator de estrutura para as amostras SCo1-SDM (ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina) e SCo1-SDPEG (ferrita de cobalto encapsulada com PEG).	38
Figura 13: Curvas de correlação da intensidade por tempo para as amostras PEG (a) e Malto (b) e as respectivas curvas de distribuição de intensidade por tamanho (c) e (d) obtidas pelo ajuste com o modelo SBL.....	43
Figura 14: Curvas de Magnetização a 300 K para amostra (a) SCo1 PEG e (b) SCo1	47

Lista de Abreviações de Siglas

DLS – Espalhamento Dinâmica de Luz.

ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado.

SQUID – Superconducting Quantum Interference Device (magnetômetro de alta sensibilidade).

ELS – Espalhamento Eletroforético de Luz (também chamado de eletroforese por efeito Doppler com laser).

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível.

ZetaSizer / Nano-ZS – Equipamento comercial (Zetasizer Nano-ZS, Malvern) para medidas de tamanho por DLS e potencial zeta.

Ms – Magnetização de saturação.

M – Magnetização.

H – Campo magnético aplicado.

χ – Suscetibilidade magnética.

H_c – Coerência magnética (campo de coerência).

T – Temperatura.

PDI – Índice de polidispersidade.

D_h – Diâmetro hidrodinâmico.

ζ – Potencial zeta.

CMC – Concentração micelar crítica.

NR – Nanorreator.

nm – Nanômetro.

μm – Micrômetro.

mm – Milímetro.

g – Grama.

mg – Miligrama.

mL – Mililitro.

mol – Mol.

mol L⁻¹ – Mol por litro.

emu – Unidade eletromagnética de magnetização.

Oe – Oersted.

T – Tesla.

kHz – Quilohertz.

Hz – Hertz.

PEG – Polietilenoglicol.

Malto – Maltodextrina.

FF – Fluido ferrofluido.

Core – Núcleo magnético.

Shell – Casca.

Magh / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – Maghemita.

Mag / Fe_3O_4 – Magnetita.

Co – Cobalto.

Cu – Cobre.

Fe – Ferro.

HCl – Ácido clorídrico.
HNO₃ – Ácido nítrico.
H₂O – Água.
Ar – Argônio.
He – Hélio líquido.
Citrato – Citrato de sódio (ligante na superfície das nanopartículas).
PBS – Tampão fosfato salino.
DP – Desvio padrão.
R – Coeficiente de correlação.
R² – Coeficiente de determinação.
p – Valor de significância (nível de significância).
IC – Intervalo de confiança.
RMS – Raiz do erro quadrático médio.
RSD – Desvio padrão relativo.
CV – Coeficiente de variação.
Fig. – Figura.
Tab. – Tabela.
Eq. – Equação.
Seç. – Seção.
Cap. – Capítulo.
Ap. – Apêndice.
Ref. – Referência.
et al. – “e outros” (forma abreviada de “et alii”).

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem revolucionado o desenvolvimento de sistemas com liberação controlada, especialmente por meio do uso de nanocápsulas poliméricas que oferecem proteção e funcionalidade a compostos bioativos [1]. Dentre os polímeros utilizados, a maltodextrina e o polietileno glicol (PEG) destacam-se por sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e capacidade de formar matrizes eficientes para encapsulamento de agentes terapêuticos e funcionais.

A incorporação de nanopartículas magnéticas em nanocápsulas poliméricas amplia o potencial desses sistemas, permitindo aplicações em teranóstica, hipertermia magnética, rastreamento por imagem e liberação direcionada. No entanto, a estabilidade pode comprometer a integridade estrutural, alterar propriedades magnéticas e reduzir a eficiência de encapsulamento.

Estudos recentes têm demonstrado que o envelhecimento de nanocápsulas está associado à degradação físico-química dos polímeros, à agregação coloidal e à oxidação das nanopartículas, afetando diretamente a funcionalidade do sistema [3]. A compreensão desses processos é essencial para garantir a viabilidade de uso em ambientes clínicos e industriais, onde a estabilidade durante o armazenamento é fundamental. Nanopartículas magnéticas têm atraído grande interesse devido às suas propriedades únicas, incluindo respostas a campos magnéticos externos, biocompatibilidade ajustável e potencial para aplicações em liberação controlada de fármacos, imageamento biomédico e terapias direcionadas [4; 5]. A incorporação dessas nanopartículas em matrizes poliméricas visa combinar as vantagens magnéticas com a versatilidade e funcionalidade dos sistemas poliméricos.

Entretanto, a estabilidade das propriedades magnéticas pode ser comprometida durante o envelhecimento, devido à interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica, bem como à oxidação das partículas [6]. Portanto, o estudo da integridade magnética após períodos variados de armazenamento sob diferentes condições ambientais é fundamental para garantir a funcionalidade dos sistemas nanoestruturados.

Por outro lado, o envelhecimento de sistemas nanoestruturados contendo polímeros representa um desafio significativo para a sua aplicação prática, especialmente em áreas biomédicas e tecnológicas, onde a estabilidade das propriedades físico-químicas é essencial para a funcionalidade prolongada. O

processo de envelhecimento compreende alterações físicas, químicas e estruturais que ocorrem ao longo do tempo sob a ação de fatores ambientais, tais como temperaturas, umidade e exposição a agentes oxidantes. Esses fatores podem promover a degradação da matriz polimérica, afetando a integridade estrutural, a estabilidade coloidal e as propriedades funcionais das nanocápsulas [7; 19; 8].

Em particular, para sistemas que empregam polímeros hidrofílicos, como maltodextrina e PEG, o envelhecimento pode resultar em alterações nas ligações intermoleculares e na cristalinidade, levando à fragilização ou reorganização da matriz [9]. A compreensão dos mecanismos envolvidos nesse processo é crucial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de estabilização e melhoria da vida útil dos nanomateriais.

A caracterização detalhada das alterações induzidas pelo envelhecimento exige uma abordagem multidisciplinar, envolvendo técnicas como: curva de magnetização medida pelo magnetômetro do tipo SQUID; tamanho das nanopartículas pela técnica de espalhamento de luz dinâmica (DLS) e composição elementar empregada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Essas ferramentas permitem avaliar a evolução das propriedades físico-químicas e magnéticas das amostras ao longo do tempo.

Diante desse cenário, este trabalho propõe uma investigação do estado coloidal de amostras de dois tipos de nanocápsulas a base de Maltodextrina ou PEG contendo nanopartículas magnéticas estocadas durante a pandemia, com o objetivo de identificar os mecanismos de degradação, correlacionar os dados obtidos com a performance do sistema e propor estratégias de estabilização para aplicações futuras em nanotecnologia aplicada à saúde e materiais funcionais.

Os resultados obtidos nesta dissertação serão apresentados e discutidos ao longo de três seções, organizadas da seguinte forma: A primeira apresenta o trabalho realizado no GFC/UnB sobre a elaboração de micropartículas, contendo nanopartículas magnéticas, encapsuladas por material polimérico, usando a técnica de *Spray Drying*.

Na segunda, são abordadas a redispersão das amostras estocadas e as caracterizações química, estrutural e magnéticas dos coloides obtidos, tendo como foco a comparação do estado coloidal do fluido magnético após mais de 2 anos em estoque das micropartículas solúveis. Por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho e propostas para trabalhos futuros envolvendo o tema.

1. ELABORAÇÃO DE FLUIDOOS MAGNÉTICOS

Fluidos magnéticos ou ferrofluidos (FM) são dispersões ultraestáveis de nanoestruturas magnéticas num líquido carreador específico. Graças à conjunção original de propriedades líquidas e magnéticas, estes podem ser confinados, deslocados, deformados e controlados por aplicação de um campo magnético externo e esta é a grande peculiaridade dos FM em relação aos fluidos comuns [10]. Produtos resultantes de um trabalho de síntese coloidal de ponta, as nanopartículas magnéticas assim como os colóides magnéticos também têm um futuro promissor em biomedicina enquanto vetores de drogas [9], para dosagens antígeno-anticorpo em diagnóstico [10], ou ainda no caso de terapias magneto-térmicas de certos cânceres. Por outro lado, do ponto de vista fundamental, a redução do tamanho das partículas na escala nanométrica ressalta efeitos de interface e tamanho finito que se manifestam nas propriedades desses materiais [13]. Nesse aspecto, os FM constituem também sistemas extremamente interessantes para a nanociência e nanotecnologia.

Nessa seção relatamos a obtenção de micropartículas poliméricas ou encapsulas usando a técnica de *Spray Drying* rica em nanopartículas magnéticas. A técnica de *Spray Drying* é um processo que pode ser realizado em uma única etapa, permite o controle da forma e tamanho dos materiais e é rápido e reprodutivo, por estas características, se tornou o processo preferencial de fabricação industrial de microesferas na indústria médica e farmacológica [15]. Esta metodologia envolve o processo de secagem por pulverização e tem sido considerado como um método possível para o tratamento de materiais e nanomateriais (nanopartículas, nanocatalisadores, nanomedicamentos). Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa têm se envolvido no estudo do potencial da técnica para estabilizar suspensões aquosas de materiais e nanomateriais convertendo-as em pó. Entre outras aplicações está a preparação de nanopartículas nanoencapsuladas, sendo inovadores, na área farmacêutica, para controlar a liberação de drogas.

1.1. Elaboração de Fluidos Magnéticos.

O processo de elaboração de um fluido magnético por uma via química é composto fundamentalmente por três etapas (figura1): síntese de nanopartículas, tratamento químico da superfície das NPs e sua peptização em um líquido carreador.

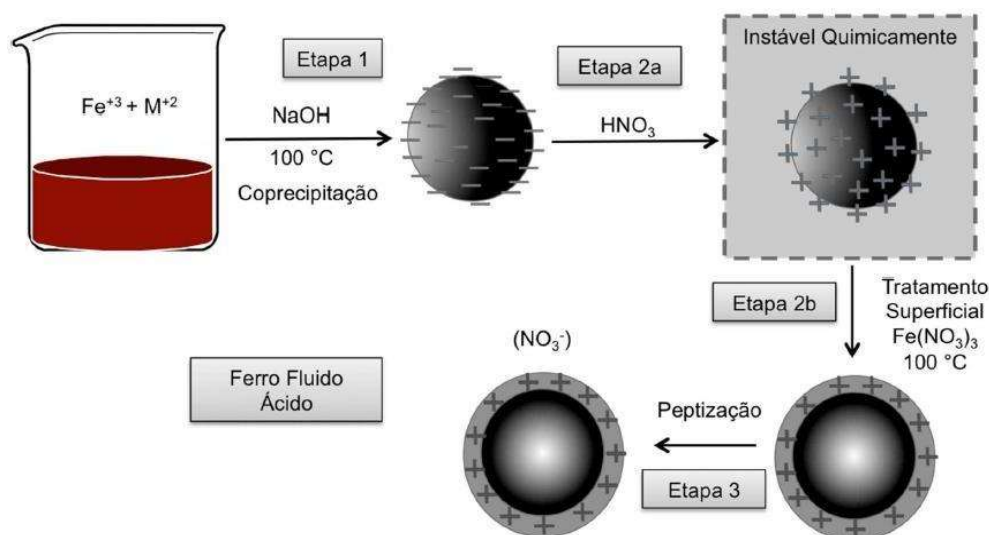


Figura 1: Diagrama esquemático da síntese de fluidos magnéticos

Para se obter partículas em dimensões nanométricas, efetua-se o processo de síntese hidrotérmica em meio alcalino por condensação (etapa 1). Inicialmente proposta por (*Massart et. al* 30) na elaboração de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), a reação consiste numa precipitação hidrotérmica em meio alcalino de uma mistura estequiométrica de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . No caso específico de elaboração de nanopartícula de ferrita (MFe_2O_4), neste trabalho utilizamos fundamentalmente os cátions Fe^{3+} e M^{2+} (sendo M^{2+} o metal divalente: Mn^{2+}).

O produto da reação de coprecipitação hidrotérmica é um aglomerado de partículas nanoestruturadas em meio fortemente alcalino. A aglomeração se deve à excessiva força iônica do precipitado, que comprime a dupla camada elétrica e promove o feito. Dessa forma, adiciona-se uma solução ácida (HNO_3) para neutralizar o excesso de base e para remover os íons adsorvidos na superfície das nanopartículas (etapa 2a). O pH fortemente ácido do sistema faz com que as

partículas fiquem carregadas positivamente. Todavia, faz-se necessário aplicar outro tratamento de superfície, que é o enriquecimento da superfície, pois o pH ácido promove a degradação espontânea das nanopartículas de ferrita. Neste sentido, utiliza-se o tratamento hidrotérmico com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (etapa 2b). Durante o tratamento com a solução de nitrato férrico, os íons Fe^{3+} sofrem hidrólise formando espécies insolúveis na superfície das nanopartículas. Esse procedimento garante a estabilidade das nanopartículas frente a um ataque ácido e suscita uma inomogeneidade na composição das nanoestruturas. O modelo núcleo/superfície de composição química das nanopartículas é conhecido na literatura como modelo *core-shell* [11].

Após o tratamento de superfície, o sistema coloidal possui uma grande força iônica, o que ainda impede a dispersão das partículas em meio aquoso. Portanto, com o auxílio de um ímã e de um sistema de sucção, são realizadas sucessivas lavagens do precipitado com uma mistura de solventes com o intuito de reduzir a força iônica do meio. Dessa forma, as nanopartículas podem ser peptizadas (etapa 3) em uma solução aquosa de pH aproximadamente 3.

Ainda é possível obter Fluidos magnéticos estáveis em meios neutros, para $\text{pH} > 7$, neste caso, as partículas são encobertas com ligantes que possuem funções químicas capazes de quimiossorver aos metais superficiais das partículas de ferrita, por exemplo a função carboxilato (COO^-), via reação ácido-base de Lewis. Os sítios metálicos superficiais tendem a formar ligações covalentes coordenadas com grupos doadores de elétrons do ligante – ponte. Estes agentes comportam-se como bases de *Brönsted*, que ionizam diversas espécies em meio aquoso, cujas quantidades variam drasticamente com o pH.

A simples adsorção de moléculas às superfícies das partículas não é suficiente para a preparação do fluido. As moléculas adsorvidas devem ser do tipo polieletrólitos, ou seja, devem possuir mais de um grupo funcional, encarregados de fornecer cargas elétricas, através de equilíbrios químicos, na maioria dos casos do tipo ácido-base de *Brönsted*, a fim de peptizar as partículas em um meio escolhido. O modelo de peptização para polieletrólitos baseia-se principalmente na repulsão eletrostática entre as partículas, proveniente da densidade de cargas elétricas gerada pelo polieletrólito na superfície das partículas. Neste trabalho serão empregadas moléculas de citrato como ligante, esse possui três grupos carboxilatos em suas extremidades

sendo que um deles, referente à primeira constante de dissociação, será o grupo ligante à superfície da partícula e os demais grupos carboxilatos fornecerão a carga necessária para manutenção da estabilidade coloidal do ferrofluido. A superfície da partícula passa a ser carregada, nesse novo modelo, pelas extremidades das moléculas ligantes à superfície.

Para garantir a estabilidade do ferrofluido a complexação das nanopartículas com o ligante citrato ocorre adicionando uma quantidade de ácido cítrico (H_3Cit) a um determinado volume de ferrofluido ácido aquoso (HNO_3) respeitando a proporção

$$\frac{n_{Cit^{-3}}}{n_{Fe}} = 0,1 \quad (1)$$

Esta relação corresponde ao máximo que a superfície pode ser revestida com citrato seja qual for o tamanho da nanopartícula. Após a adição do ácido cítrico, a mistura é agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, o precipitado é lavado várias vezes com uma solução aquosa de ácido cítrico 0.02 mol/L para garantir a eliminação dos íons nitrato do sistema. Nesse estágio, as partículas já estão adequadamente complexadas pelos íons de citrato, mas ainda se encontram fortemente acidificadas. Por essa razão, uma base contendo os contraíons desejados (NaOH) é adicionada ao sistema até que o pH neutro seja atingido e as partículas dispersas, produzindo um ferrofluido estável.

2. Elaboração de Microcápsulas contendo nanopartículas magnéticas.

2.1. A Técnica de *Spray Drying*

A ideia de secagem por pulverização ou por aspersão, mais conhecida por *Spray Drying*, consiste a preparação de micro/nanomateriais a partir de um estado fluido para uma forma de pó seco, tem sido utilizada há bastante tempo. A primeira menção do método foi na *metade* do século 18 e a secagem por atomização com sua primeira patente na operação de secagem de ovos, em 1865 [12]. Como os dispositivos da época eram primitivos, e houve problemas com a eficiência, desempenho do processo contínuo e segurança do processo, o desenvolvimento e a evolução dos estudos para este método foram interrompidos até a década de 20.

Após este período, os dispositivos de *Spray Drying* foram submetidos a um grau de evolução que permitiu a sua utilização na produção de leite em pó. Sendo a primeira utilização industrial do método de secagem por pulverização, permanecendo uma das mais importantes nos dias de hoje [41].

O avanço tecnológico da técnica de *Spray Drying* surgiu na segunda guerra mundial, pois houve a necessidade de transportar grandes quantidades de comida. Neste sentido, a busca por novos métodos para reduzir o volume e o peso dos alimentos, bem como melhorar as técnicas de conservação fez com que a atomização fosse a técnica ideal para satisfazer esses requisitos. Após os anos de guerra, a utilização da técnica de atomização foi ampliada e aplicada em outras frentes de pesquisa, como na indústria farmacêutica [13].

A eficácia da técnica é baseada no princípio do aumento de área de contato entre o material a ser seco e o agente dessecante, ou seja, o ar quente. Como este princípio atua na secagem por nebulização pode ser entendido se for considerado uma esfera como a forma que o material toma quando é atomizado por um bico de “*spray*”. Para esferas, quando é diminuído o seu diâmetro pela metade, obtém-se um aumento de oito vezes na sua área superficial. Esta característica de gerar na nebulização uma alta área superficial por grama do líquido é inigualável no *Spray Drying* [42].

O processo de secagem por pulverização é realizado em três etapas principais. A primeira etapa é a atomização da corrente de líquido por um bico atomizador (figura 2). Em seguida, na câmara de secagem, as gotas finas da alimentação são submetidas à intersecção com um gás de secagem à temperatura adequada (geralmente maior do que a alimentação). Durante a etapa de secagem, o solvente contido dentro das gotículas de dispersão é vaporizado, o que resulta na formação de partículas de produto sólido [14].



Figura 2: Bicos atomizadores (adaptados da ref.: [14].

Na última etapa, as partículas secas devem ser separadas do gás de secagem, e são recolhidas. Cada uma das etapas mencionadas acima, bem como as condições sob as quais são conduzidas, tem efeito significativo sobre a eficácia do processo de secagem e das propriedades do produto final (figura 2) [15].



Figura 3: Formação de partículas por secagem por aspersão (adaptado da ref.: [15]).

2.1.1. Atomização

Na atomização o material líquido é pulverizado e forma gotículas que são disparadas em uma câmara fechada. Assim que as gotículas entram em contato com uma corrente de ar aquecido (em fluxo concorrente ou contracorrente), onde é suprido o calor necessário à evaporação, há a formação de partículas secas. Sendo realizado em uma única etapa.

O tamanho da gotícula obtida na atomização é um dos fatores mais importantes na secagem por aspersão. Na secagem por pulverização, a dispersão é formada dentro de um gás de secagem. Isto provoca a formação de grandes áreas de superfície que estão expostas ao gás de secagem. Esta grande área superfície facilita a transferência de calor a partir da secagem do gás aquecido para o fluido de partículas atomizadas que resulta na evaporação do solvente em segundos, e a transferência de massa de volta para a fase gasosa. Como resultado, o material de secagem nunca atinge a temperatura da entrada do gás de secagem. A etapa de atomização torna o processo de secagem por pulverização não apenas um método de secagem para secagem de substâncias sensíveis ao calor, mas também, mais importante ainda, um único método de secagem que permite a formação de partículas

com propriedades físico-químicas e morfológicas desejadas [14].

Os parâmetros críticos da secagem por atomização são [15].

- ✓ Temperatura de entrada de ar – quanto maior a temperatura de ar de entrada, mais rápida é a evaporação da umidade, mas o pó é submetido a temperaturas mais elevadas, o que pode distorcer as propriedades químicas/físicas do produto sensível ao calor.
- ✓ Temperatura de saída do ar – isto governa o dimensionamento dos equipamentos de recuperação de pó. Quanto mais elevada é a temperatura do ar de saída maior será o tamanho do equipamento de recuperação do pó. Temperaturas do ar de saída controla o teor de umidade final do pó.
- ✓ Viscosidade – viscosidade elevada dificulta a formação da gota corretamente. À medida que a viscosidade é reduzida, menos energia, ou pressão, é necessária para formar um padrão de pulverização em particular.
- ✓ Teor de sólidos – deve-se tomar cuidado com elevadas cargas de sólidos (acima de 30%) para manter a atomização adequada, assegurando, assim, a formação de gotículas corretamente.
- ✓ Tensão superficial – adição de uma pequena quantidade de agente tensoativo pode diminuir significativamente a tensão superficial. Isto pode resultar em um teste padrão de pulverização mais larga, o tamanho das gotas menores, e uma velocidade de queda mais elevada.
- ✓ Volatilidade do solvente – uma volatilidade elevada é desejável em qualquer processo de secagem. Infelizmente, as escolhas são limitadas hoje. Em muitos casos, estes restringem a escolha de solvente para água.

2.1.2. Câmara de secagem

Imediatamente após a atomização, as gotículas da alimentação são expostas à ação do gás de secagem. O termo gás de secagem refere-se principalmente para o ar atmosférico. O ar é aspirado diretamente a partir da atmosfera através de um sistema de filtros e, subsequentemente, pré-aquecido. Nitrogênio e outros gases inertes são usados raramente, e considerando o custo do próprio e o custo da instalação do gás, é necessário, nestes casos, a utilização de um sistema de

circulação fechada Dependendo da instabilidade da substância a ser seca é preciso a utilização de gases inerte [16].

Na câmara, as gotículas de dispersão se movem em várias correntes de ar, sendo que cada gota é submetida a diferentes condições de temperatura e umidade do ar. Isto é devido ao fluxo não laminar de gás através da câmara. Assim, é razoável concluir que cada gotícula perde o seu solvente sob condições diferentes e podem, dessa forma, formar um tipo específico de partícula seca. A temperatura de entrada do ar de secagem tem um efeito importante sobre o processo de remoção de líquido a partir da dispersão. Esta temperatura é ajustada para permitir a melhor eficiência térmica possível do processo, sem o risco de queimar o produto. A temperatura e a umidade do ar de secagem afeta, simultaneamente, o conteúdo final de solvente no produto. No entanto, a temperatura é a única variável que pode ser alterada a qualquer momento. A umidade do ar de entrada tem um efeito significativo sobre o desempenho e a eficácia do processo de secagem. As condições de secagem são alteradas de acordo com a estação, dependendo da umidade do ar atmosférico [14].

2.1.3. Recolhendo o produto seco

Seguindo o processo de secagem, as partículas de produto descem para o fundo da câmara. As partículas podem assentar sobre a parte inferior e ser recolhido num frasco receptor, ou podem sair da câmara em conjunto com o ar de saída. Neste último caso, a separação tem lugar em ciclones ou filtros de saco, enquanto que o anterior requer a aplicação de dispositivos raspadores internos. A utilização de dispositivos de raspagem é necessária quando a câmara de secagem não está equipada com a parte em forma de cone, ou de suas paredes convergem a um ângulo muito obtuso para permitir o livre fluxo do produto. Dispositivos vibratórios, escovas mecânicas, e um fluxo de ar comprimido são alguns dos dispositivos utilizados como raspadores. No entanto, a aplicação de dispositivos de raspagem interna pode causar problemas relacionados com a mistura do produto seco com outras partes da alimentação que não estão completamente secas [44].

Por outro lado, apenas as partículas secas, em particular as menores, são transferidas para dispositivos externos de separação. Partículas maiores, aglomeradas com as que não foram completamente secas, podem não ser levadas para fora da câmara pela corrente de ar. A solução para este problema é a aplicação

de um dispositivo adicional que aspira o ar de exaustão ao lado do dispositivo de fornecimento de ar quente para dentro da câmara. Esta solução é bastante comum em secadores de pulverização utilizado na escala de laboratório. As aplicações farmacêuticas de secagem por pulverização exigem muitas vezes partículas com menos de 10 µm de diâmetro. Isto cria a necessidade de dispositivos externos altamente eficazes para recolher o produto seco [17, 18].

2.2. Microencapsulação

O termo encapsulação é derivado do latim *cápsula*, que significa *pequena caixa*. Basicamente, a encapsulação consiste em isolar do meio externo, por uma barreira material, ou molécula química ou biológica, ou uma partícula sólida, líquida ou gasosa, por um tempo determinado. A diferença entre encapsulação, microencapsulação e nanoencapsulação esta no tamanho da cápsula [19].

O conceito de microencapsulação tem como base o modelo celular, no qual o núcleo é envolvido por uma membrana semipermeável, que protege o conteúdo do meio externo, permitindo trocas pela membrana, modulando a entrada e a saída de substâncias na célula. Similar a uma parede que isola o material ativo e controla a liberação, sob estímulo específico [19].

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para microencapsulação, contudo a seleção do método é dependente da aplicação que será dada à microcápsula, do tamanho desejado, do mecanismo de liberação e das propriedades físico-químicas, tanto do material ativo, quanto do agente encapsulante. A técnica de *Spray Drying*, citada no item acima, é uma das técnicas utilizada para encapsular matérias líquidos e sólidos produzindo estruturas na faixa de tamanho 5-150 µm [17,18].

Há uma grande variedade de agentes encapsulantes disponíveis para a microencapsulação. A escolha do agente encapsulante determina as propriedades físicas e químicas das microcápsulas. A composição das matérias encapsulantes depende do tipo de aplicação a que se destinam e podem variar de comestíveis, como carboidratos e proteínas, a polímeros biodegradáveis ou sintéticos. Assim, para a formação de microcápsulas com particular eficiência e propriedades de liberação no método de formação escolhido, existe uma variedade de matérias de parede a serem

utilizados. Dentre as matérias que podem ser utilizados como encapsulantes estão os carboidratos, celuloses, gomas, lipídeos e proteínas e algumas fontes alternativas como a quitosana. [21].

Ao selecionar um polímero deve-se considerar a estabilização, volatilidade reduzida, características de liberação, condições ambientais, etc. O polímero deve ser capaz de formar uma película que seja coesiva com o material do núcleo. Deve ser quimicamente compatível, não reagir com o material do núcleo e fornecer as propriedades de revestimento desejada, tais como resistência, flexibilidade, impermeabilidade, propriedades ópticas e estabilidade [22]. Neste trabalho foi utilizado como agente encapsulante a maltodextrina e o polietilenoglicol (PEG).

As maltodextrinas são produtos da hidrólise parcial do amido formado de cadeias de D-glicose conectadas por ligações α -(1,4). São produzidas por hidrólise ácida, enzimática ou, ainda, pela combinação de ambos os processos sobre o amido. Os hidrolisados são descritos em relação à sua dextrose equivalente (DE), que é a medida do total do número de unidades de α -D-glicose anidro e esta ligada ao seu grau de polimerização (DP), ou seja, ao número de unidades monoméricas em uma molécula de polímero, de forma que $DE=100/DP$. Para serem chamados de maltodextrina, eles devem ter dextrose equivalente menor que 20. Maltodextrinas de diferentes valores de DE têm diferentes propriedades físico-químicas, incluindo solubilidade, temperatura de congelamento e viscosidade. Dessa forma, a maltodextrina é uma das principais matérias de aplicação utilizando a técnica de *Spray Drying* [21].

Os Polietilenoglicóis são polímeros de baixo peso molecular, obtidos a partir da reação de polimerização do Óxido de Etileno em presença de um iniciador (Etileno Glicol, Álcool ou Água) e também um catalisador. Os produtos obtidos desta reação são desde líquidos viscosos até materiais sólidos [49].

O Polietilenoglicol (PEG) é um homopolímero sintético, linear que apresenta como fórmula molecular $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$, onde n é o número médio de grupos de óxido de etileno presentes na molécula, chamado grau de polimerização [50].

São caracterizados por uma larga variedade de propriedades. A presença de pares eletrônicos isolados na molécula de oxigênio sugere a possibilidade de ligações

posteriores e, como o hidrogênio possui a capacidade de formar pontes entre os dois outros átomos, quando o produto é adicionado em água, ocorre a adição de moléculas de água por intermédio de pontes de hidrogênio, resultando na hidratação do polímero. A hidratação é responsável pela solubilidade do polímero em água. Por outro lado, a energia das ligações de hidrogênio são insuficientes para reter as moléculas de água no produto quando este é aquecido e ocorre uma gradativa turvação, até a separação total de fases.

Os polietilenoglicóis são solúveis também em muitos solventes orgânicos polares tais como: acetona, alcoóis e solventes clorados, porém são insolúveis em solventes apolares como hidrocarbonetos. Do mesmo modo, uma larga faixa de substâncias são solúveis em polietilenoglicóis, o que faz com que estes, tenham uma grande utilidade na fabricação de produtos formulados. Uma característica importante que os polietilenoglicóis apresentam é a higroscopicidade, ou seja, a habilidade de absorver e reter umidade, que é devida a presença do grupo funcional hidroxila. Outras características importantes são: alto ponto de fulgor, boa estabilidade térmica e baixa volatilidade [24].

2.2.1. Amostras previamente elaboradas em estoque no GFC-UnB.

As microcápsulas foram elaboradas a partir de duas soluções de alimentação, que foram preparadas misturando-se ferrofluido à base de ferrita de cobalto, estabilizado em pH 7 pela funcionalização das nanopartículas com moléculas de citrato, com concentração de 1%, e os encapsulantes maltodextrina (DE 17,44) e PEG (35000), com concentração 1%.

O processo foi conduzido em fluxo co-corrente, utilizando-se um atomizador duplofluido de 0,7 mm de diâmetro, fluxo de ar de secagem de $35 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, fluxo de ar comprimido de 473 L.h^{-1} e pressão relativa de atomização de 5 bar. As temperaturas de entrada e saída do ar foram monitoradas, sendo a temperatura do ar de secagem 170°C para as duas soluções. Já a temperatura de saída foi de $80 \pm 05^\circ\text{C}$ para a maltodextrina e de $100 \pm 5^\circ\text{C}$ para o PEG. As amostras obtidas foram inicialmente caracterizadas utilizando as técnicas de Difração de raios X, FTIR e MEV com intuito de comprovar o encapsulamento das nanopartículas magnéticas no pó obtido.

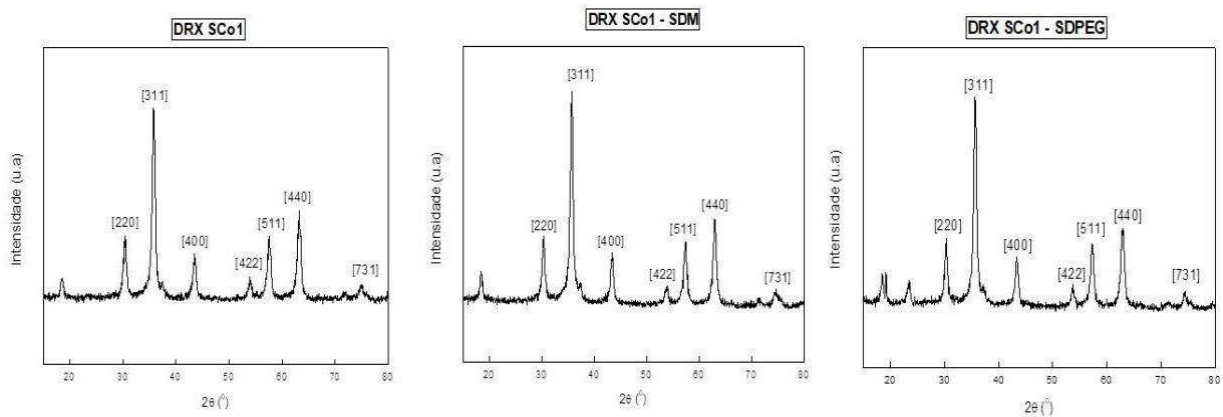


Figura 4: Diagrama de difração de raio X para a amostra: a) nanopartículas de ferrita de cobalto; b) ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina; c) ferrita de cobalto encapsulada com PEG.

A figura 4 apresenta os difratogramas para amostra a base de ferrita de cobalto, e para as amostras microencapsuladas obtidas. A difração de Raios-X é a técnica usual para determinação das estruturas cristalinas de um sólido. Permite determinar aspectos como simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais etc. O fenômeno de difração só é possível porque o comprimento de onda utilizado é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os átomos. A relação entre o ângulo de difração medido (θ), o comprimento de onda utilizado (λ) e as distâncias interplanares (d_{hkl}) da estrutura cristalina é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

onde n é a ordem de interferência. Uma vez calculados os valores das distâncias interplanares e de posse das respectivas intensidades relativas, estes são comparados aos valores das tabelas ASTM (*American Society for Testing Materials*) para a ferrita de Cobalto. Dessa maneira se consegue indexar os picos característicos associados as famílias de planos reticulares (hkl) da estrutura cristalina. No caso das ferritas do tipo espinélio (estruturas de simetria cúbica) a relação entre a distância inter-reticular e os índices de Miller é dada pela seguinte equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Com o difratograma indexado é possível determinar o parâmetro de malha cúbico (a) que deve ser comparado com o valor de referência das fichas ASTM para confirmar a estrutura cristalina obtida no processo de síntese. Podemos destacar da Figura 4 que os picos apresentados nos três difratogramas correspondem a estrutura cristalina do tipo espinélio característica das ferritas de cobalto de fórmula química CoFe_2O_4 , indicando que o componente cristalino de todas as amostras é apenas as nanopartículas magnéticas utilizadas na elaboração da amostra SCo1.

Ainda a técnica de raios-x também permite estimar o diâmetro médio das partículas através da equação de Scherrer:

$$D_{\text{RX}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

onde β é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e k é uma constante relacionada à geometria das partículas (no caso das nanopartículas esféricas $k = 0,9$). Assim, para as amostras da figura 4 em questão o diâmetro médio encontrado para cada uma é: SCo1 DRX= 12,86 nm; SCo1 SDM DRX= 13,08 nm e SCo1 SDPEG DRX= 13,28 nm, estes valores estão em bom acordo entre si, considerando o erro intrínseco da difração de raios X que é da ordem de 10%. Ainda esses valores corroboram que nas amostras microencapsuladas permanecem o mesmo tipo de partículas magnéticas da amostra “Mãe” SCo1.

Complementarmente as amostras foram analisadas utilizando espectros na região de infravermelho obtidos por um equipamento da marca PerkinElmer modelo FT-IR Spectrometer Frontier. O Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise que se baseia no estudo do comportamento espectral na região do infravermelho médio e termal. A radiação IR é passada através da amostra, sendo que parte dela é absorvida e parte é transmitida. Esta última é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O resultado da interação radiação-amostra gera um espectro molecular de absorção e transmissão, ou seja, a criação de uma impressão digital molecular do alvo estudado. Os espectros produzidos terão diferenças, mesmo que mínimas, tornando desta forma a espectroscopia no infravermelho útil para vários tipos de análise.

Assim, as informações que o FT-IR pode fornecer através da interpretação espectral são: identificar constituintes desconhecidos, determinar a qualidade ou a

consistência de uma amostra, determinar a quantidade de componentes em uma mistura.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica rápida, que utiliza uma quantidade mínima de amostra. Esta técnica, aplicada para estudos de análises químicas estruturais é baseada na absorção de radiação infravermelha pelos modos de vibração das ligações entre os átomos. A região de 4000 a 400 cm^{-1} , foco dessa etapa do estudo, permite observar vibrações envolvendo grupos de átomos (estiramento e deformação de ligações) [51]. Foram preparadas amostras em forma de pastilha com aproximadamente 1,5mg de amostra com 50 mg de brometo de potássio puro (KBr) previamente seco à 130° C na mufla, sendo as frequências de absorção expressas em cm^{-1} os espectros assim colhidos são apresentados na Figura 5.

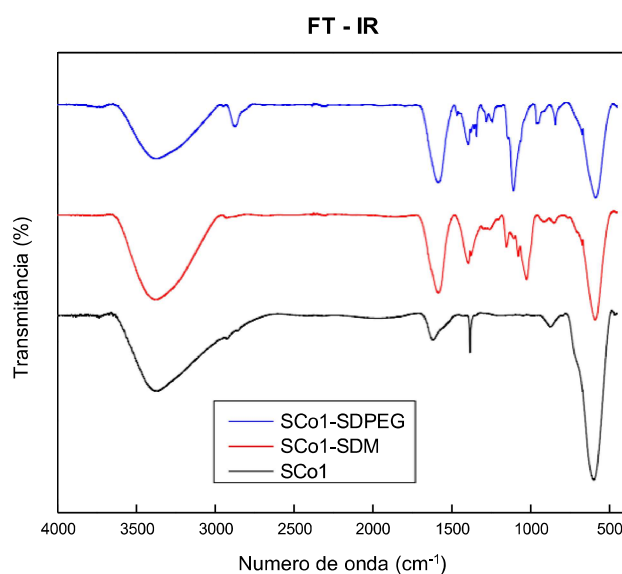


Figura 5: Espectro de FT-IR para as amostras: SCo1 (ferrita de cobalto); SCo1-SDM (ferrita de cobaltoencapsulada com maltodextrina); SCo1-SDPEG (ferrita de cobalto encapsulada com PEG).

Tabela 1: Sintetiza as atribuições vibracionais para as três amostras, integrando os dados visuais da figura com os dados obtidos da literatura.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição Vibracional (Modo)	Origem Molecular (Material)	Observação na Figura / Contexto
3200 – 3500	Estiramento O-H (ν_{OH}) e N-H (ν_{NH})	Água, Hidroxilas Superficiais, Grupo Amina da SDM	Banda larga em todas as amostras. Mais estruturada em SCo1-SDM devido à contribuição N-H da sulfonamida [23].
3000 – 3100	Estiramento C-H Aromático (ν_{C-H})	Anéis Benzênicos/Heterocíclicos (SDM)	Pequenos ombros visíveis nas curvas vermelha e azul acima de 3000 cm ⁻¹ .
2850 – 2950	Estiramento C-H Alifático (ν_{C-H})	Grupos Metil (SDM), Cadeia polimérica (PEG)	Fraco em SCo1, moderado em SCo1-SDM, mais intenso/definido em SCo1-SDPEG devido à cadeia do polímero.[24].
1630 – 1660	Deformação δ_{HOH} / Estiramento C=N	Água adsorvida / Anel Heterocíclico	Presente em SCo1 (água). Em SCo1-SDM, sobrepõe-se com bandas C=N da pirimidina [25].
1580 – 1600	Estiramento C=C Aromático ($\nu_{C=C}$)	Esqueleto Carbono da Sulfadimetoxina	Bandas novas e distintas que aparecem nas curvas vermelha e azul, ausentes na preta (SCo1) [23].
1050 – 1150	Estiramento C-O-C (ν_{C-O-C})	Ligação Éter (PEG)	Banda larga e dominante na amostra SCo1-SDPEG (azul), característica da espinha dorsal do polímero [25].
< 800	Vibrações de Rede M-O (ν_{M-O})	Ligações Metal-Oxigênio (Co-O, Fe-O)	Absorção massiva em todas as amostras, confirmando o núcleo inorgânico "SCo1" [25].

A figura 5 em conjunto com os dados da Tabela 1 refletem a engenharia passo-a-passo de um sistema nanoestruturado complexo. As bandas FTIR identificadas contam a história de um núcleo inorgânico (SCo1, bandas < 800 cm⁻¹) sendo funcionalizado diferentemente por dois encapsulantes: na amostra SCo1-SDM utilizamos a Maltodextrina como um agente bioativo (SDM, bandas em 1150-1600 cm⁻¹) e na amostra SCo1-SPEG as nanopartículas são encapsuladas por uma matriz polimérica (PEG, bandas em 1100 e 2880 cm⁻¹). Este resultado valida a integridade química de cada componente no compósito final, fornecendo a base espectroscópica necessária para garantir o controle de qualidade e a compreensão da composição destes materiais encapsulados.

Utilizamos um MEV-FEG para obter imagens das amostras encapsuladas, O

MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de microestruturais e texturas de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos com filamentos de tungstênio e/ou hexaborato de lantânio, enquanto instrumentos com fonte geradora de elétrons por fonte de emissão de campo (FEG) são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm, em materiais de alta condutividade. Este último, pelas suas características de alto brilho e coerência, são desejados quando é necessária ultra-alta resolução de imagem e microscopia analítica.

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da interação de elétrons com a superfície das amostras. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco. Neste trabalho as amostras foram fixadas em tinta de carbono em porta amostras de alumínio. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) JEOL JSM-7100F. Para cada amostra foram registradas duas sequências de imagens com magnificações crescentes. Devido a fragilidade da amostra ao feixe de elétrons, as imagens foram adquiridas com energia de no máximo 2 kV. As figuras 6 e 7 apresentam imagens típicas obtidas para as amostras encapsuladas SCo1-SDM e SCo1-SDPEG

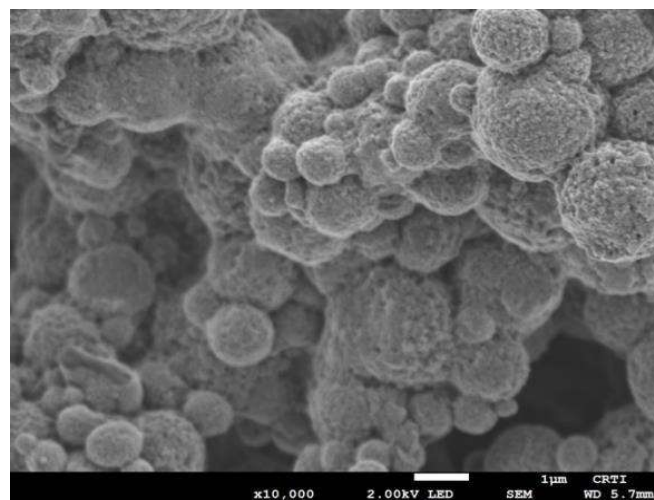


Figura 6: Imagem de micrografia por meio de técnica de microscopia MEV-FEG para a amostra ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina.

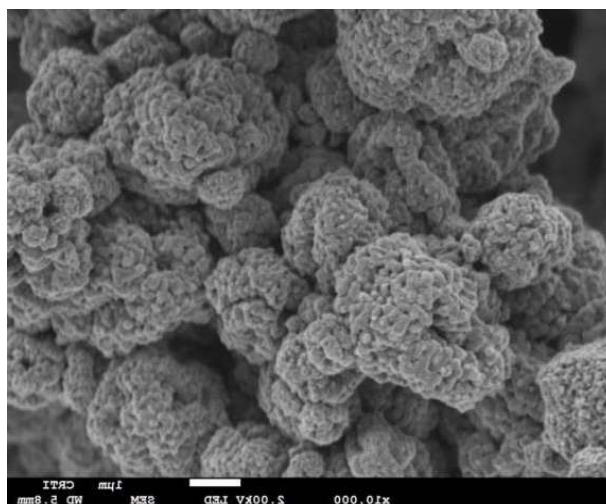


Figura 7: Imagem de micrografia por meio de técnica de microscopia MEV-FEG para a amostra ferrita de cobalto encapsulada com PEG.

As Imagens de MEV-FEG apresentadas nas figuras 6 e 7, típicas para as amostras exibem cápsulas esféricas ou nano-microcápsulas esféricas, com tamanho variável e dispersão em tamanhos.

Observando que como as nanopartículas magnéticas apresentariam maior contraste pois sua densidade eletrônica é muito maior, podemos inferir que elas não se localizam na parte externa das cápsulas, mas sim estão internalizadas. Essa característica é interessante quando consideramos a possibilidade de aplicação e redispersão dessas cápsulas.

3. DISPERSÃO DAS MICROCÁPSULAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS – Fluidos Magnéticos Solúveis?

Em geral, Fluidos Magnéticos (FM) são resultados de uma síntese coloidal de ponta, e são disponibilizados para estudos e aplicações na forma de soluções que em geral são mais complexas de armazenar e transportar. Neste contexto, nessa seção apresentamos a aplicação das microcápsulas magnéticas como forma de obtenção de dispersões coloidais do tipo fluido magnético, iniciando a possibilidade de desenvolver materiais conhecidos como Ferrofluidos solúveis.

3.1. Redispersão de microcápsulas recém preparadas

Inicialmente as amostras SCo1-SDM e SCo1-PEG, preparadas e caracterizadas na seção anterior, são utilizadas em teste de dispersão das microcápsulas nas mesmas condições físico químicas da amostra de FM SCo1.

3.1.1. Obtenção de Fluido Magnético utilizando pó de microcápsulas

Considerando que a amostra SCo1 consiste em um FM à base de nanopartículas de ferrita de cobalto que se encontram funcionalizadas com moléculas de citrato o que garante a dispersão em meio aquoso. Assim as microcápsulas são redispersas em solução de ácido cítrico 0,02 mol/L, na proporção em massa de 100 mg de microcápsulas dispersas com etapa de banho de ultrassom em 1mL de solução de ácido cítrico. Qualitativamente as amostras apresentaram aspecto macroscópico de se uma dispersão estável sem separação de fase, as amostras então são estudadas quanto ao estado coloidal utilizando a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

3.1.2. Caracterização coloidal por SAXS

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) fornece informações sobre a geometria das partículas (tamanho e forma) além de informações sobre a posição das partículas em relação umas às outras. É uma técnica bastante adequada para o estudo das interações entre as partículas em sistemas coloidais em função das condições impostas.

No SAXS a medida se limita ao intervalo angular de pequenos ângulos¹ frequentemente entre 0.1° a 10°. Esse método é bastante preciso, não destrutivo e

geralmente requer apenas o mínimo de preparação da amostra. Permitindo uma ampla área de aplicação que incluem materiais biológicos, polímeros, coloides, produtos químicos, nanocompósitos, metais, alimentos e produtos farmacêuticos. Fornece importantes informações sobre heterogeneidade na densidade eletrônica de materiais quando o tamanho desses domínios está compreendido em um intervalo de 0,5 a 50 nanômetros. As medidas de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) foram realizadas no próprio GFC-UnB. Os experimentos foram realizados utilizando o equipamento Xenus 2.0 da Xenocs.

O princípio da experiência de espalhamento, é descrito pela figura 6. Consiste em enviar sobre uma amostra um feixe de raios x e medir a distribuição espacial do espalhamento produzida amostra. A direção incidente do feixe é determinada por um vetor, chamado vetor de onda $\vec{K}_0$, tal que $|\vec{K}_0| = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda do feixe utilizado. A direção do feixe espalhado é determinada pelo vetor $\vec{K}$.

Se a interação do feixe com a matéria é de natureza elástica, sem transferência de energia, o vetor $\vec{K}$ terá o mesmo módulo que o vetor de onda incidente $\vec{K}_0$. O ângulo entre $\vec{K}_0$ e $\vec{K}$, chamado ângulo de espalhamento, é notado como θ de tal maneira que podemos definir o vetor de espalhamento $\vec{q} = (\vec{K} - \vec{K}_0)$, por $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$

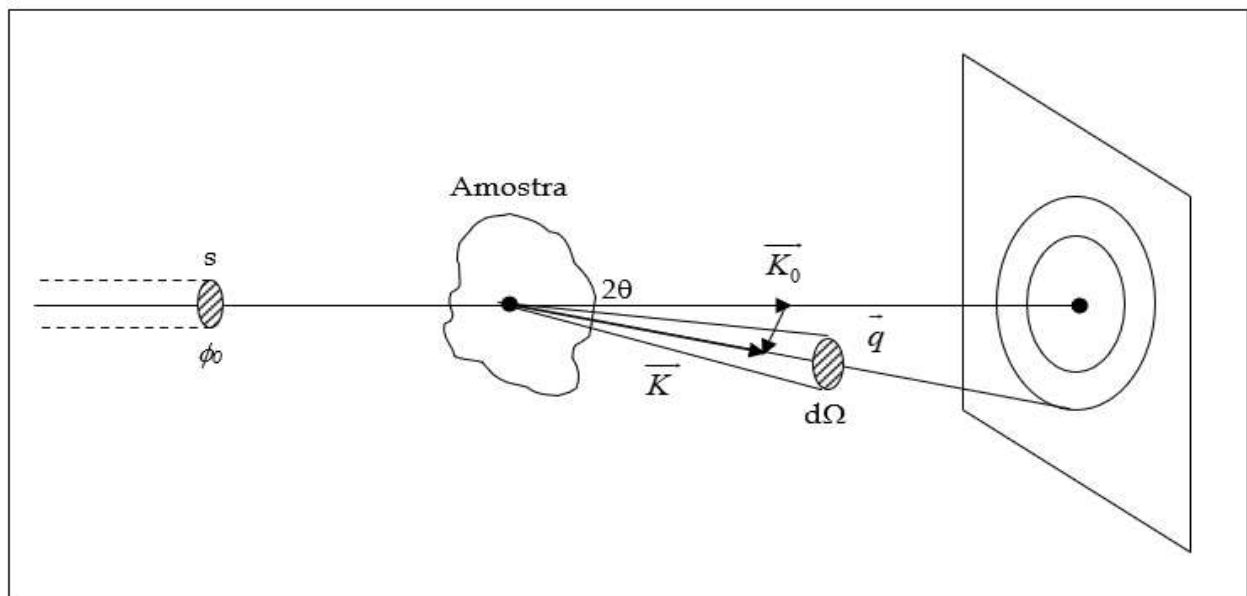


Figura 1: Princípio de uma experiência de espalhamento. $\vec{K}_0$ define a direção do raio incidente, $\vec{K}$ a direção do raio espalhado e $\vec{q}$ é o vetor de espalhamento.

3.1.2.1 Intensidade espalhada por uma solução diluída

Em uma solução diluída temos o caso mais simples do espalhamento de um sistema de partículas, podendo, portanto, considerar que não há correlações entre as partículas. Desta forma, o sinal contém somente informações intrapartícula e a intensidade espalhada é a soma das intensidades de cada objeto dentro do sistema e pode-se então, obter informações importantes sobre a forma e o tamanho das partículas. Assim as interações interpartículas podem ser desprezadas e $I(q)$ depende principalmente da forma e tamanho das partículas.

$$I(q) = N F(q)^2 \quad (5)$$

A função $F(q)$ é a soma das amplitudes de espalhamento dos centros dispersão individuais de uma partícula. $F(q)$ é dado pela transformada de Fourier da distribuição de densidade eletrônica (ρ). Para as medidas de SAXS, a densidade eletrônica pode ser aproximada como uma função contínua e assim, a amplitude de espalhamento de uma partícula é definida como:

$$F(q) = \int \rho_p(r) e^{iqr} dV_p \quad (6)$$

Sendo V_p o volume da partícula. Quando as unidades de dispersão são inseridas em um meio (por exemplo, solvente), a densidade relativa comprimento de espalhamento, ou a densidade de comprimento de contraste ($\Delta\rho = \rho - \rho_M$) é o parâmetro importante que determina a intensidade de espalhamento.

Nos estudos utilizando SAXS, há duas restrições importantes: o sistema é estatisticamente isotrópico e não existe correlação de longo alcance. Isto significa que não há correlação entre dois pontos muito separados. Como consequência, tem-se que a distribuição no espaço recíproco depende somente do módulo da distância r . O fator de fase deve ser substituído pela fórmula fundamental de Debye, e com a aplicação da transformada de Fourier reduz para a forma unidimensional:

$$F(q) = \int_0^\infty \Delta\rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (7)$$

Os sistemas diluídos são considerados não interagente, ou seja, $S(q) = 1$, quando o sistema analisado é composto por um maior número de partículas teremos agora contribuição tanto de $P(q)$ quanto $S(q)$, sendo o primeiro o fator de forma (característico da geometria dos objetos) e o segundo denominado fator estrutura (proveniente de interações entre partículas).

Portanto em sistemas concentrados há maior quantidade de partículas espalhadoras consequentemente esse sistema começa a apresentar interação entre as partículas. Para um sistema monodisperso com N partículas, a intensidade espalhada pode ser expressa pela equação:

$$I(q) = N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (8)$$

Portanto o fator de forma, proveniente das partículas, é característico de suas estruturas. A inclinação do fator de forma em ângulos pequenos é determinada primeiramente pelo tamanho global e a inclinação final em ângulos grandes carrega a informação de superfície. Para partículas esféricas a inclinação da curva é da ordem de q^{-4} como é possível verificar na figura 9.

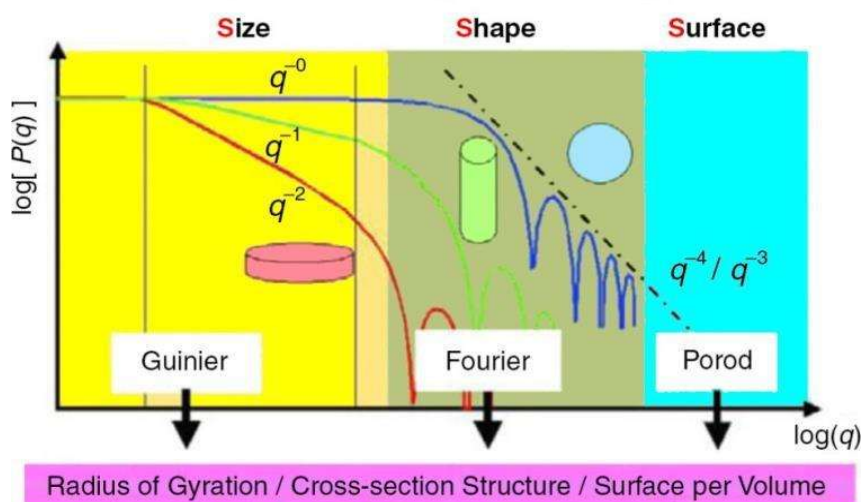


Figura 9: Fator de forma para diferentes estruturas (Fef H. Schnablegger, Y. SinghGuide SAXSGetting acquainted with the principles. Anton Paar. 2011.)

A figura 9 esquematiza as regiões e informações a serem obtidas a partir de uma curva de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) para sistemas diluídos, onde as interações entre partículas são desprezíveis, está pode ser dividida em três regiões, que fornecem diferentes parâmetros estruturais:

Região de Baixíssimo Ângulo (Guinier), intensidade de espalhamento em Ângulo Zero é proporcional à massa molar (ou volume) das partículas e à concentração da amostra, da extrapolação para $\theta = 0$ é possível calcular o Raio de Giração (R_g) através da inclinação da curva em um gráfico de Guinier ($\ln(I) vs q^2$). O raio de giro se correlaciona ao tamanho médio da partícula (distância quadrática média do centro de densidade eletrônica).

Região Intermediária (Dominância do Fator de Forma) carrega informações sobre a Morfologia e Simetria dos objetos espalhadores: O formato da curva nesta zona indica se a partícula é esférica, cilíndrica (bastão), lamelar (disco) ou um polímero flexível. Ainda pode indicar transições de fase quando mudanças na inclinação podem indicar alterações estruturais, aglomerações ou formação de clusters.

Região de Alto Ângulo (Porod) relaciona-se superfície e/ou interface, nesta região a queda da intensidade (lei de potência) fornece informações sobre a rugosidade da superfície da partícula, sendo fortemente influenciada pela área superficial específica, em sistemas bem definidos, caracteristicamente monodispersos, o ajuste dessa região permite calcular a razão área/volume.

3.1.3. Curvas de espalhamento das amostras redispersas logo após o spray drying

Com o objetivo de investigar o balanço global das interações nos colóides redispersos experimentos de SAXS foram realizados utilizando o Xeuss 2.0, produzido pela empresa francesa Xenocs. O comprimento de onda utilizado foi o da linha $K\alpha$ do Cu $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$, que equivale a uma energia de 8.04 KeV. As amostras foram contidas em tubos capilares de políimida (Kapton) com 0.7 mm de diâmetro interno. O padrão 2D de espalhamento é coletado num detector bidimensional PILATUS3 R 200K-A produzido pela empresa Dectris, com 200 mil pixels e capacidade de detecção de até 107 fótons por segundo por pixel.

A figura 8 apresenta o espectro experimental para a amostras de fluido magnético SCo1 funcionalizada com citrato e estabilizada pH = 7, em regime diluído com $f = 0,4\%$ (fração volumétrica em Nps). Podemos verificar que os dados experimentais correspondem, grosso modo, ao esperado para partículas esféricas, a curva experimental é bem ajustada por um fator de forma esférico ponderado por uma distribuição em tamanho, com tamanho característico das NPs no coloide de 7,26 nm

e índice de polispersão de 0,5. A região de Guinier ($q < 0,01$) não apresenta divergência com o FIT indicando pouca interação entre as partículas e baixa estatística de aglomeração. Os dados da Figura 8 serão usados como comparação para as amostras obtidas após o microencapsulamento e redispersão.

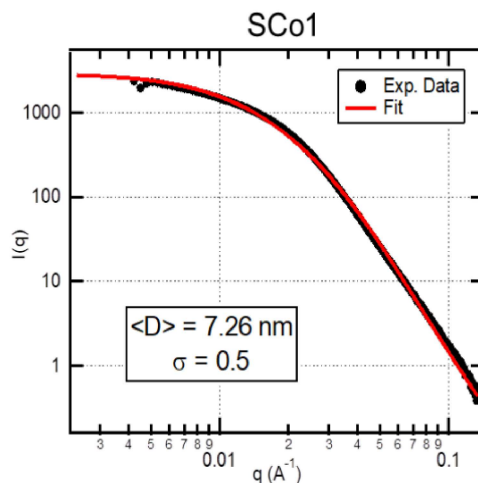


Figura 2: Espectro de espalhamento da amostra de ferrita de cobalto, normalizada pelo Fit da amostra com função de forma esférica ponderada com uma distribuição em tamanho.

A figura 10 apresenta os espectros de SAXS obtidos, podemos verificar que as curvas corroboram as dispersões como sendo compostas de partículas esféricas. Para as amostras, SCo1SDPEG e SCo1SDM no entanto, vê-se que em valores pequenos de q , ocorre uma ligeira fuga do que se espera para uma dispersão sem efeito visível das interações interpartículas. Podemos analisar melhor esse comportamento por meio do fator de estrutura, que será aqui obtido através da divisão da intensidade obtida experimentalmente pelo valor calculado através do FIT com o fator de forma esférico obtido na figura 8, onde a região de maiores valores de q foi utilizada como parâmetro para o ajuste.

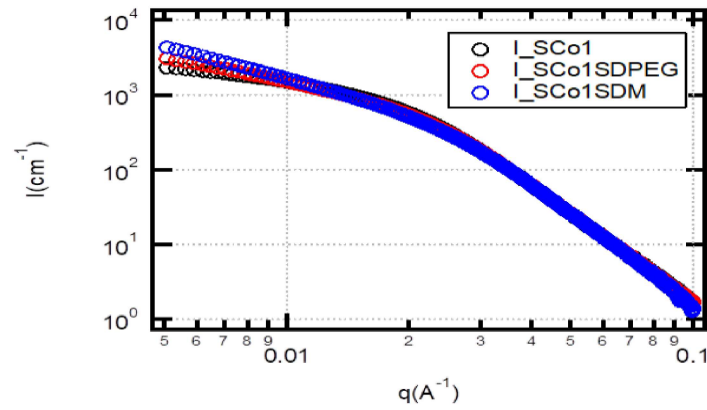


Figura 3: Espectro de espalhamento das amostras: SCo1 (ferrita de cobalto); SCo1-SDM (ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina); SCo1-SDPEG (ferrita de cobalto encapsulada com PEG).

A figura 11 apresenta os fatores de estrutura obtidos para as amostras redispersas, em ambas verifica-se que quando q tende a 0 os valores de $S(q)$ são

positivos e aumentam esse comportamento e característico de sistemas atrativos, sendo mais fortemente atrativos no caso da amostra SCo1SDM, provavelmente a amostra SCo1SDPEG terá repulsão mais facilitada pela maior extensão das cadeias do PEG. Ainda, para q intermediários é esperado um pico no fator de estrutura $S(q)$, assinalado na figura 12 pelas setas vermelha e azul, esse pico se relaciona a distância média entre as partículas a partir da relação $d = 2\pi/q_{Max}$, para as amostras deste trabalho estes valores de distância média são: 20,9 nm para SCo1SDPEG e 130 nm para SCo1SDM.

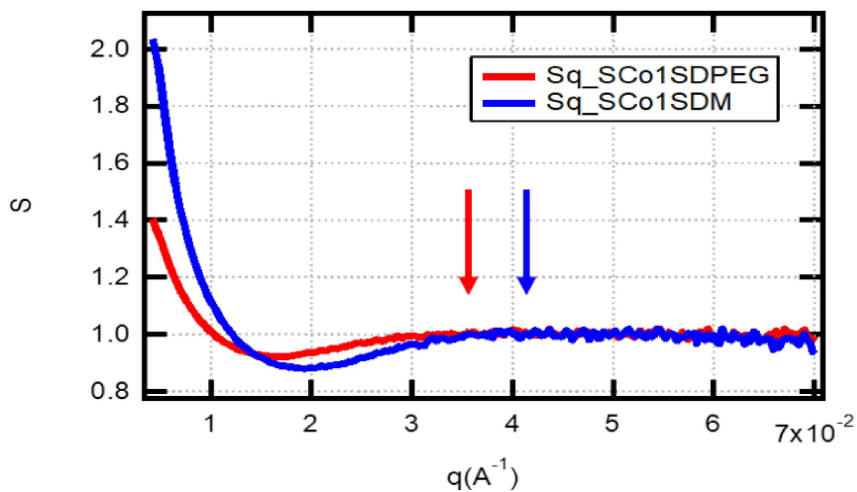


Figura 4: Fator de estrutura para as amostras SCo1-SDM (ferrita de cobalto encapsulada com maltodextrina) e SCo1-SDPEG (ferrita de cobalto encapsulada com PEG).

3.2. Redispersão de microcápsulas em estoque durante a pandemia

3.2.1. Obtenção de Fluido Magnético utilizando pó de microcapsulas armazenado em estoque por 5 anos.

Neste trabalho, recuperamos as amostras SCo1SDM e SCo1SDPEG em estoque, armazenadas em dessecador sem incidência de luz, e redispersamos nas mesmas condições da seção 1.1. As amostras foram dispersas em solução de ácido cítrico 0,02 mol/L, na proporção em massa de 100 mg de microcápsulas dispersas com etapa de banho de ultrasom em 1mL de solução de ácido cítrico. Qualitativamente as amostras apresentaram aspecto macroscópico se uma dispersão estável sem separação de fase, com a amostra SCo1SDM apresentando cor mais opaca podendo ser indício de existência de aglomerados. Nesta etapa as amostras então são estudadas do ponto de vista coloidal utilizando a técnica de DLS e do ponto de vista do comportamento de fluido magnético pela caracterização das curvas de magnetização a temperatura ambiente.

3.2.1.1. Dosagem química e Determinação da Fração Volumétrica em Nanopartículas.

Utilizamos neste trabalho, a espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente – ICP-OES modelo 5100 Agilent. O ICP-OES é uma técnica de análise multielementar que tem como principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização, que confere uma ionização mais eficiente em relação à ionização por chama. Essa técnica de análise tem por principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização ($\approx 10000\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que confere uma ionização mais eficiente em relação à ionização por chama. Esse plasma é formado no interior de uma tocha que consiste em 3 tubos de quartzo. As altas temperaturas formadas pelo plasma exigem um isolamento térmico eficiente que é conferido por um fluxo de argônio. Na parte superior desse tubo fica localizado uma bobina alimentada por um gerador de radiofrequência.

Em uma dispersão coloidal a concentração é definida pela relação com a fração volumétrica. Considerando a particularidade das nanopartículas do tipo core@shell, a soma das frações volumétricas relativas é dada pelas frações volumétricas de cada parte, ou seja, referente ao núcleo e a superfície, que pode ser obtida pela equação a seguir:

$$\phi = \phi_{\text{núcleo}} + \phi_{\text{superfície}} \quad (9)$$

É esperado que a estequiometria da partícula tenha como base a proporção (1:2), então a equação acima pode ser reescrita em função da concentração molar dos íons metálicos de [Co] e [Fe] e seus respectivos valores molares (V_m):

$$\phi = [Co]V \cdot m_{\text{núcleo}} + ([Fe] - 2[Co])/2 \cdot Vm_{\text{superfície}} \quad (10)$$

As concentrações são obtidas pelo equipamento ICP-OES e os volumes molares da ferrita de Cobalto e da maghemita são encontrados na literatura, sendo respectivamente $V_m(\text{CoFe}_2\text{O}_4) = 43,53(\text{cm}^3/\text{mol})$ e $V_m(\text{g-Fe}_2\text{O}_3) = 32,00(\text{cm}^3/\text{mol})$.

3.2.2. Caracterização coloidal por DLS

Objetivando-se avaliar e investigar o comportamento coloidal das amostras elaboradas, foram conduzidos estudos de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). As medidas de DLS foram realizadas no Laboratório Phenix da Sorbonne Université utilizando o equipamento VascoKin da Cordouan Technologies. O laser opera em um comprimento de onda de 638 nm, e o detector é configurado no modo de retroespalhamento, em um ângulo de 170°. Esse equipamento, diferente da maioria dos instrumentos comerciais disponíveis, permite a análise de amostras concentradas. No caso, as amostras deste trabalho foram ajustadas para a concentração de 2,5% (w/w) e o pH mantido em 2,2.

3.2.2.1. Técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O princípio físico da técnica de DLS baseia-se no movimento browniano, que resulta de colisões entre partículas coloidais estáveis e moléculas do solvente. Nessa interação, há transferência de energia, induzindo o movimento das partículas, que se movimentam mais rapidamente quanto menor for seu tamanho, o que indica um coeficiente de difusão mais elevado. No equipamento, um laser de frequência constante é direcionado à amostra, e a luz espalhada pelas partículas é detectada em um ângulo específico ao longo do tempo. O equipamento mede a função de correlação

de intensidade $G(t)$, que pode então ser convertida na função de correlação $G_1(t)$ utilizando a equação:

$$G_1(t) = [G(t)]^{1/2} - offset \quad (11)$$

Os resultados foram ajustados utilizando o modelo SBL (Stretched-Exponential Brownian-Limited), que descreve a função de correlação de campo utilizando uma forma estendida da exponencial, permitindo capturar de maneira robusta a heterogeneidade dinâmica presente em sistemas coloidais complexos. Diferentemente do método de cumulantes, que assume distribuição estreita de tamanhos, o modelo SBL incorpora um parâmetro de alongamento que reflete a presença de populações polidispersas e possíveis microestruturas transitórias. Com isso, ele oferece maior sensibilidade a contribuições de partículas maiores ou agregados, ao mesmo tempo em que quantifica com precisão o coeficiente de difusão efetivo associado ao movimento browniano.

Em um cenário onde as interações são desprezíveis, o diâmetro hidrodinâmico (D_h) pode ser obtido utilizando a Equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_h} \quad (12)$$

em que D é o coeficiente de difusão translacional, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade do solvente.

3.2.2.2. Resultados de DLS para as amostras redispersas

As figuras 11(a) e (b) exibem curvas de correlação da intensidade para as amostras PEG e Malto, respectivamente. A inclinação das curvas é similar, indicando que a polidispersidade média em tamanho é compatível nas duas amostras. Deve-se destacar o patamar de correlação mais elevado em tempos longos para a amostra Malto, característica comum de sistemas com agregação significativa. O ajuste das curvas de correlação com o modelo SBL permitiu expressar as curvas distribuição de intensidade em função do tamanho para as amostras PEG e Malto, figuras X(c) e (d), respectivamente. Os resultados do ajuste estão listados na Tabela 2, assim como os valores do potencial zeta.

Tabela 2: Valores de diâmetro hidrodinâmico (D_h) e potencial zeta das amostras investigadas em pH 2,2, obtidas pelas técnicas de DLS e ELS, respectivamente.

Amostra	D_h (nm) – Pico 1	D_h (nm) – Pico 2	ζ (mV)
PEG	34	97	-16,9 ± 0,6
Malto	47	205	-16,4 ± 0,4

A distribuição de intensidade em função do tamanho para a amostra PEG apresenta dois picos, sendo que primeiro pico (correspondente a ~34 nm) mostra uma intensidade moderada e é relativamente sobreposto ao segundo (~97 nm), que, por sua vez, apresenta uma intensidade ligeiramente maior. Ambos os picos se encontram em regiões relativamente distintas da distribuição, indicando duas populações

relativamente bem separadas. Para a amostra Malto, a distribuição também é tipicamente bimodal, com picos bem resolvidos em ~47 nm e ~205 nm. Um pequeno ombro entre 10 nm e 20 nm também é observado, indicando a presença de nanopartículas praticamente isoladas. Todavia, como a intensidade varia com a sexta potência do raio da partícula, a fração dessas nanopartículas não é representativa. Diferentemente da amostra PEG, a separação entre os picos é muito mais pronunciada devido à maior diferença em diâmetro (razão de ~4,4 versus ~2,9). O primeiro pico (~47 nm) mostra uma intensidade ligeiramente inferior que o segundo pico (~205 nm), contudo, ambos são bem pronunciados. A maior amplitude do segundo pico sugere que uma fração considerável das partículas está envolvida em estruturas maiores. O conjunto de nanopartículas está distribuído ao longo de uma faixa mais ampla, refletindo maior heterogeneidade de tamanhos.

A diferença mais marcante entre as curvas de distribuição de intensidade em função do tamanho é a extensão da distribuição de tamanhos secundários. A amostra PEG produz agregados apenas moderadamente maiores (cerca de 3 vezes), enquanto a amostra Malto produz agregados significativamente maiores (cerca de 4 vezes). Isso sugere que a essa última não apenas promove agregação, como também facilita a formação de estruturas de tamanho superior. Alguns possíveis mecanismos de agregação incluem:

- Bridging coloidal: a camada de maltodextrina pode atuar como uma ponte entre as nanopartículas, promovendo agregação por mecanismo de depleção ou bridging direto.
- Modificação da estrutura de hidratação: a maltodextrina, sendo mais hidrofílica

que o PEG linear, pode alterar a camada de moléculas de água ao redor das partículas, facilitando a aglomeração.

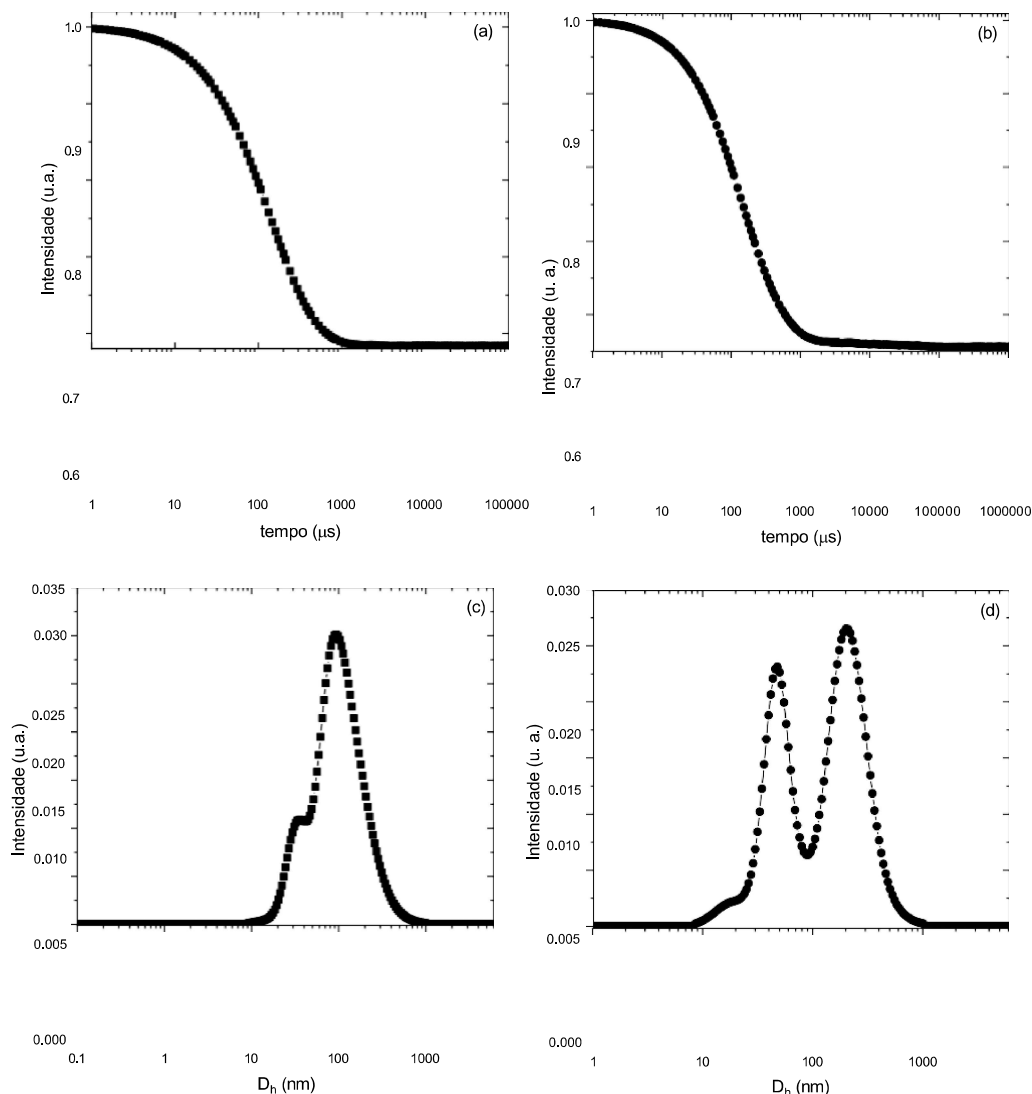


Figura 13: Curvas de correlação da intensidade por tempo para as amostras PEG (a) e Malto (b) e as respectivas curvas de distribuição de intensidade por tamanho (c) e (d) obtidas pelo ajuste com o modelo SBL.

Com relação à estabilidade coloidal, a análise integrada dos resultados de DLS sugerem que o revestimento polimérico fornece a barreira primária à coagulação, sendo que a diferença de comportamento entre as amostras PEG e Malto em termos

de agregação se relaciona principalmente a barreira estérica oferecida por cada polímero. No caso do PEG, por ser linear e flexível, permite se criar uma barreira estérica volumosa que impede a aproximação de partículas até distâncias onde forças atrativas começam a dominar. Já no caso da maltodextrina, trata-se de um oligossacarídeo mais rígido e com grupos hidroxila expostos, podendo formar uma camada menos volumosa, com menor alcance estérico. Além disso, as interações de ligação de hidrogênio da maltodextrina com a água podem resultar em uma camada de hidratação mais robusta, permitindo maior aproximação interpartícula antes que repulsões estéricas significativas se manifestem.

Com relação a comparação entre a amostra redispersa logo após a microencapsulamento (seção 1.1) e as amostras redispersas pós armazenamento por 5 anos (seção 2.1) verificamos que a amostra estabilizada com PEG (SCo1SDPEG) manteve características coloidais mesmo após o armazenamento, indicando que o uso do PEG nestas formulações é mais adaptado e pode produzir amostras reproduzíveis e com possibilidade de aplicações em maior escala e comerciais.

3.2.3. Caracterização Magnética a temperatura ambiente do Ferrofluido redisperso após armazenamento.

Amostras redispersas foram também caracterizadas magneticamente a 300 K, usando o modelo de Langevin, que assume nanopartículas sem interações entre si, sendo o que na amostra PEG (SCo1-SDPEG) seguiu bem o modelo, com curva sigmoide sem histerese, confirmando pouca interação mesmo após 5 anos armazenada. Já a maltodextrina (Sdo1-SDM) desviou do modelo em baixos campos e mostrou leve histerese, devido aos aglomerados grandes (~205 nm por DLS) que deixam nanopartículas muito próximas (~13 nm por SAXS), criando interações dipolo-dipolo fortes.

3.2.3.1. Comportamento Superparamagnético – Modelo de Langevin

O magnetismo é uma propriedade fundamental derivada da estrutura atômica da matéria, originando-se nos dipolos magnéticos gerados pelos elétrons livres, especificamente através de seu movimento orbital e de seu spin (rotação sobre o próprio eixo). Enquanto em materiais volumosos (sólidos macroscópicos) os spins

tendem a se agrupar em vastas regiões de convergência chamadas "domínios magnéticos" — separados por paredes de transição (como a parede de Bloch) —, esse comportamento altera-se em escalas reduzidas. Quando se trata de **partículas de tamanho nanométrico**, o volume físico é tão reduzido que não comporta a formação de múltiplos domínios. Consequentemente, a nanopartícula inteira passa a atuar como um **monodomínio** magnético, funcionando como um único dipolo permanente gigante. Neste estado de monodomínio, o momento magnético total (μ) da partícula é definido diretamente pela relação $\mu = m_s V$, onde m_s é a magnetização de saturação e V é o volume da nanopartícula.

No meio líquido, as partículas sintetizadas se comportam como grãos que podem agora utilizar graus de liberdade de rotação mecânica no líquido carreador para se orientar. Portanto estas são totalmente livres para orientar seus momentos magnéticos μ ao longo de um campo aplicado. O modelo que melhor descreve o comportamento magnético de um FM a base de nanopartículas monodomínios é o formalismo proposto por Langevin [27] para substâncias paramagnéticas. A orientação dos momentos magnéticos é decorrente do equilíbrio da agitação térmica e da energia magnética, podemos descrever a magnetização como um conjunto de momentos magnéticos e escrever por meio de uma distribuição de Boltzmann.

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1 \xi \quad (13)$$

onde $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ o parâmetro de Langevin.

Entretanto, este modelo não é suficiente para interpretar o comportamento magnético observado experimentalmente para os Fluidos Magnéticos, pois a polidispersão modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição de momentos magnéticos $P(d)$ do tipo log-normal, de largura s . A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica ϕ é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho d escreve-se:

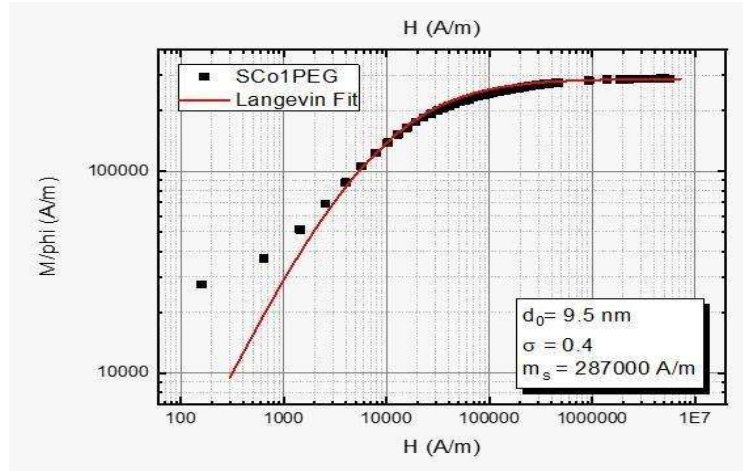
$$\frac{\langle M \rangle}{M_s \Phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, \sigma)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (14) b$$

Assim, se o ferrofluido corresponder a um coloide estável, o sistema apresentara um comportamento superparamagnético, com a magnetização crescente com o campo aplicado, apresentando saturação em altos valores de campo e sem histerese magnética.

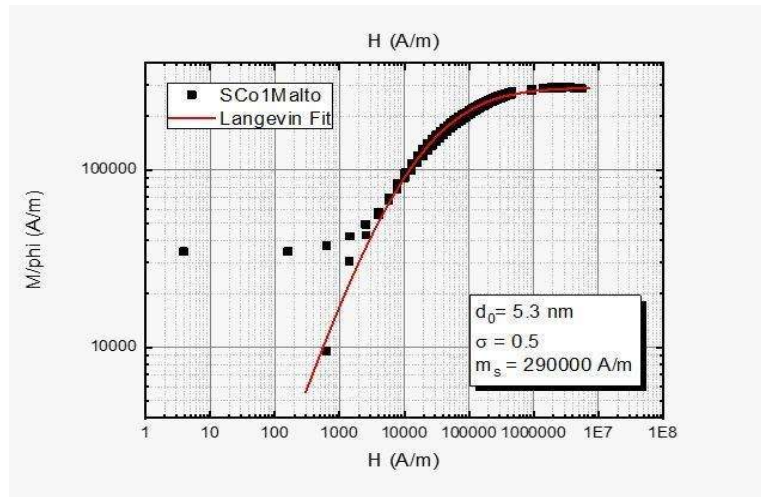
3.2.3.1. Curvas de magnetização das amostras

As amostras obtidas na secção 2.1 e rotuladas de SCo1-SDM e SCo1-SDPEG (redispersas) de concentração em fração volumétrica em partículas, calculada após dosagens de ICP-OES, como respectivamente $\phi = 0,53\%$ e $\phi = 0,32\%$ foram utilizadas para medidas de magnetometria a temperatura ambiente. Utilizamos um magnetômetro do tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), da Quantum Design, foi utilizado para obtenção dos dados. O equipamento está localizado no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília, no qual o módulo do campo magnético pode chegar até 7T.

As curvas obtidas são apresentadas na figura 12 (a) e (b), para ambas as amostras. Do ponto de vista qualitativo ambas apresentam pequena separação entre as curvas de subida e descida com o campo, que é mais pronunciada na amostra SCo1-Malto. Esta pequena histerese provavelmente pode indicar que alguma separação de fase aconteceu após a passagem pela condição de campo magnético. Do ponto de vista quantitativo as curvas foram ajustas com o modelo de Langevin apresentando na secção 2.3.1. em que a linha mais alta, a curva vermelha representa o melhor ajuste do modelo de Langevin.



(a)



(b)

Figura 14: Curvas de Magnetização a 300 K para amostra (a) SCo1 PEG e (b) SCo1

As amostras apresentam comportamento macroscópico típico de um fluido magnético diluído, considerando os resultados dos ajustes com modelo de Langevin podemos corroborar que a amostra produzida utilizando o PEG como agente encapsulante apresenta maior estabilidade e os valores de tamanho magnético e polidispersão são compatíveis com um ferro fluido estável. Por outro lado, a amostra SCo1-Malto apresenta valores de tamanho magnético muito diferente do tamanho cristalino das partículas e elevada índice de polidispersão, o que pode ser relacionado com a existência de dois tipos de populações em tamanho de grão magnético análogo ao resultado de DLS para essa amostra.

4 Conclusões e Perspetivas

O presente trabalho alcançou seu objetivo principal de investigar os efeitos do envelhecimento em sistemas de nanocápsulas poliméricas constituídas por maltodextrina e polietilenoglicol (PEG), contendo nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, submetidas a um longo período de estocagem (incluindo o período pandêmico).

A maltodextrina mostrou instabilidade em pH ácido (2,2), formando agregados maiores (~205nm por DLS), o que exige controle de pH para sua aplicação. Diferentemente, o PEG foi estável mesmo em acidez, com agregados menores (~97 nm) e bom comportamento magnético. Essa aglomeração da maltodextrina pode ser reversível ajustando o pH na dispersão, sugerindo otimizações futuras para diferentes condições. Em contrapartida a mostra com maltodextrina SCo1-SDM sofreu uma degradação significativa da estabilidade coloidal, isso reforça as perspectivas já mencionadas, como otimização das condições de dispersão e estudos de pH.

Ainda a técnica de Spray Drying demonstrou-se eficaz para a produção das microcápsulas, permitindo a obtenção de pós secos a partir dos fluidos magnéticos iniciais.

As caracterizações iniciais por Difração de Raios X (DRX) e FTIR confirmaram a preservação da estrutura cristalina do tipo espinélio e a integridade química dos componentes após o processo de encapsulamento. As imagens de MEV-FEG corroboraram a formação de cápsulas esféricas com as nanopartículas internalizadas, validando o método de síntese.

A análise comparativa do envelhecimento e da redispersão das amostras (SCo1-SDM e SCo1-SDPEG) após 5 anos de armazenamento revelou comportamentos coloidais e magnéticos distintos, levando às seguintes conclusões específicas.

Estabilidade Coloidal e Agregação: A amostra encapsulada com PEG (SCo1-SDPEG) apresentou desempenho superior na redispersão. Os dados de DLS indicaram que, embora haja uma distribuição bimodal, os agregados formados são moderados (~97 nm), sugerindo que o polímero linear e flexível oferece uma barreira estérica eficiente. Em contrapartida, a amostra com maltodextrina (SCo1-SDM) sofreu uma degradação significativa da estabilidade coloidal, evidenciada pela formação de grandes agregados (~205 nm) e opacidade macroscópica, atribuídos a mecanismos de bridging coloidal e alterações na hidratação.

Propriedades Magnéticas: A caracterização via SQUID confirmou a manutenção do comportamento superparamagnético na amostra com PEG, cujos dados se ajustaram bem ao modelo de Langevin, indicando a preservação de um fluido magnético estável. Já a amostra com maltodextrina apresentou histerese e dificuldade de ajuste ao modelo teórico, reflexo da separação de fases e da polidispersidade acentuada.

Conclui-se que o PEG é o agente encapsulante mais adequado para o desenvolvimento de "ferrofluidos solúveis" que demandem longos períodos de prateleira, garantindo reprodutibilidade e integridade das propriedades físico-químicas. A partir dos resultados obtidos e das limitações identificadas neste estudo, sugerem-se as seguintes propostas para a continuidade da pesquisa:

Estudos mais aprofundados do envelhecimento, realizar um monitoramento periódico (ex: mensal ou semestral) das amostras para identificar o momento exato em que a degradação coloidal se inicia, permitindo estabelecer prazos de validade mais precisos para aplicação comercial.

Otimização das condições de redispersão, neste caso será preciso investigar a influência de diferentes pHs e solventes na redispersão das microcápsulas de maltodextrina, visando testar se alterações na força iônica ou na acidez podem reverter ou minimizar o efeito de bridging observado.

Ainda estudos da química da superfície permitirão explorar a funcionalização da superfície das cápsulas de PEG com biomoléculas específicas, visando aplicações de drug delivery direcionado, aproveitando a estabilidade demonstrada pelo sistema.

REFERÊNCIAS

- [1] SOUTO, E. B. et al. Nanocápsulas poliméricas em sistemas de liberação controlada: avanços recentes. *International Journal of Pharmaceutics*, v.635, p.121 -- 134, 2023.
- [2] GUTERRES, S. S. et al. Nanocápsulas magnéticas para aplicações pernósticas: avanços e desafios. *Revista Brasileira de Nanotecnologia Aplicada*, v.9, n.2, p.45 - 61, 2024.
- [3] GIACOMELLI, C. et al. Estabilidade de nanocápsulas poliméricas sob condições ambientais: implicações para aplicações biomédicas. *Química Nova*, v.48, n.1, p.33 -- 41, 2025.
- [4] GONZALES, M. et al. Magnetic nanoparticles for biomedical applications: synthesis, characterization and functionalization. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.130, p.77–99, 2018.
- [5] KUMAR, A.; SINGH, R. Magnetic nanoparticles: synthesis, surface engineering and applications. *Materials Today: Proceedings*, v.49, p.123–131, 2022.
- [6] MENDES, R. G. et al. Oxidação de nanopartículas magnéticas em matrizes poliméricas: efeitos sobre propriedades funcionais. *Journal of Applied Polymer Science*, v.137, n.12, p.484 -- 492, 2020
- [7] SANTOS, D. F. et al. Avaliação do envelhecimento de nanomateriais em ambientes simulados. *Revista de Ciência dos Materiais*, v.14, n.4, p.201 -- 210, 2019.
- [8] LEE, H.; PARK, J. Environmental aging of polymeric nanostructures: mechanisms and mitigation strategies. *Polymer Degradation and Stability*, v.190, p.109–117, 2021
- [9] ALEXIOU, C. et al. Magnetic drug targeting—biodistribution of the magnetic carrier and the chemotherapeutic agent mitoxantrone after locoregional cancer treatment. *Journal of drug targeting*, Taylor & Francis, v. 11, n. 3, p. 139–149, 2003.
- [10] Winter, P. M.; Caruthers, S. D.; Kassner, A.; Harris, T. D.; Chinen, L. K.; Allen, J. S.; Lacy, E. K.; Zhang, H.; Robertson, J. D.; Wickline, S. A.; Lanza, G. M.; *Cancer Res.* **2003**, 63, 5838.
- [11] TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on man- ganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990.
- [12] Rosa, E. D.; Tsukada, M.; Freitas, L. A. P. Secagem por Atomização na Indústria Alimentícia: Fundamentos e Aplicações http://www2.fcfar.unesp.br/Home/Pos-graduacao/AlimentoseNutricao/deise_tanaka-completo.pdf (accessed Jan 7, 2017).
- [13] PERZYNSKI, R.; RAIKHER, Y. L. Effect of surface anisotropy on the magnetic reso- nance properties of nanosize ferroparticles. In: *Surface effects in magnetic nanoparticles*. [S.l.]: Springer, 2005. p. 141–187.
- [14] GHARSALLAOUI, A. et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of

- food ingredients: An overview. *Food Research International*, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, 2007.
- [15] FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. d. Spray drying of blackberry pulp using maltodextrin as carrier agent. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 15, p. 157–165, 2012.
- [16] ANANDHARAMAKRISHNAN, C. *Spray Drying Techniques for Food Ingredient Encapsulation*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015.
- [17] BROADBENT, A.; BENNETTE, N. *Fundamentals of Spray-Dried Dispersion Technology*. [S.l.], 2015. Whitepaper sobre fundamentos da tecnologia de dispersões spray-dry para formulações farmacêuticas. Disponível em: <<https://vertassets.blob.core.windows.net/download/fb643d8c/fb643d8c-29f7-431d-bc96-65f1d589d14a/capsugeldfsddwhitepaperjune2015.pdf>>.
- [18] CARNSE-ÁNCHEZ, A. et al. A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal-organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. *Nature Chemistry*, v. 5, n. 3, p. 203–211, 2013.
- [19] TANAKA, D. L. *Influência da desidratação por spray drying sobre o teor ácido ascórbico no suco de acerola (Malpighia spp)*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, Araraquara, SP, Brazil, 2007. 56 f. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/88672>>.
- [20] PATEL, R. P.; PATEL, M. P.; SUTHAR, A. M. Spray drying technology: an overview. *Indian Journal of Science and Technology*, v. 2, n. 10, p. 44–47, 2009.
- [21] COSTA, J. M. G. d. *Eficiência de diferentes encapsulantes e condições operacionais de secagem por atomização na produção e aplicação de micropartículas de bioaroma de queijo suíço*. 40 p. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brazil, 2013.
- [22] FENG, B. et al. Synthesis of Fe₃O₄/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 328, n. 1–3, p. 52–59, 2008.
- [23] GOMES, P. B. et al. Polietilenoglicol na constipação intestinal crônica funcional em crianças. *Revista Paulista de Pediatria*, v. 29, n. 2, p. 245–250, 2011. Artigo original. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=406038937017>>.
- [24] SADIA, Maria et al. Carbon-supported nanocomposite synthesis, characterization, and application as an efficient adsorbent for ciprofloxacin and

amoxicillin. ACS omega, v. 9, n. 6, p. 6815-6827, 2024.

- [25] MOSCONI, N. et al. Antifungal, phyto, cyto, genotoxic and lipophilic properties of three complexes of sulfadimethoxine (HSDM) with Ag (I). Synthesis and characterization of $[Ag_3SDM(SCN)_2] \cdot H_2O$ and $[Ag_2(SDM)_2o\text{-phenanthroline}] \cdot H_2O$. Polyhedron, v. 195, p. 114965, 2021.
- [26] AN, Yumei et al. Electrospun Nanofiber Scaffolds Loaded with Copper Oxide for Repairing Traumatic Brain Injury through Restoring Copper Homeostasis and Regulating Pyroptosis pathway. Burns Trauma, p. tkaf030, 2025.
- [27] SHCHUKIN, Eugene D. et al. **Colloid and surface chemistry**. Elsevier, 2001.