



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Biologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia**

**Fábio Teles Costa**

**Elaboração de nanocompósitos magnéticos  
clorometil-funcionalizados visando aplicações  
biotecnológicas e ambientais.**

**Brasília**

**2019**

**Fábio Teles Costa**

**ELABORAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS  
CLOROMETIL-FUNCIONALIZADOS VISANDO APLICAÇÕES  
BIOTECNOLÓGICAS E AMBIENTAIS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, como requisito para a obtenção do título de Doutor.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

**Brasília**

**2019**

Dedico este trabalho a Deus e as mulheres da minha vida: **Virgínia Mônica** (mãe) e **Shara Kamila** (esposa).

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo, por tudo que vem realizando em minha vida e por me fortalecer em momentos como esse. **A tudo dou glória a Ele.**

À minha amada mãe, Virgínia Mônica de Araújo Teles, por ter lutado por minha vida, por acreditar em mim quando poucos acreditavam, por ser exemplo de força e dedicação que me fez ser quem eu sou. **Tudo isso por ti!**

À minha esposa Shara Kamila, por todo apoio e pelo amor dedicado nesse momento tão importante da minha vida. **Amo-te!**

À minha avó, Benedita de Araújo Teles, pelo amor de mãe e pelo apoio familiar. **Pilar da minha família.**

Ao meu orientador Marcelo Henrique pela confiança, ajuda e orientação. **Valeu!**

Ao amigo e irmão Aedson Abdo, por ser meu “braço direito”, em todos os principais momentos importantes desses últimos anos. **De fato, “existem amigos mais chegados que parentes...”**.

À amiga Katiúscia e a seu esposo Abraham, com toda certeza o apoio de vocês foi fundamental para a conclusão desse trabalho. **Sem palavras para agradecer!**

Ao amigo Daniel Amaro de Sousa, por toda ajuda nessa caminhada científica até aqui. **Monstro!**

***A vocês o mais sincero sentimento de gratidão.***

## RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação e a caracterização de nanocompósitos à base de poliestireno clorometilado altamente magnetizável. Para isso, inicialmente, as nanopartículas magnéticas de maguema foram sintetizadas via coprecipitação e em seguida funcionalizadas com moléculas de oleato. O resultado de difração de raios-X confirmou a formação da fase de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com diâmetro cristalino médio de 8.7 nm. A caracterização morfológica realizada via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  revestidas com oleato demonstraram a formação de nanopartículas quase esféricas e monodispersas com um diâmetro médio de 10,6 nm e polidispersão de 0,22. A preparação do nanocompósito de PVBC carregado com NPMs ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PVBC) foi realizada por meio da adaptação de um procedimento de polimerização em suspensão. As microesferas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PVBC são um nanocompósito magnético que consiste de microesferas poliméricas reticuladas de tamanho de  $\sim 500 \mu\text{m}$ , incorporando nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As microesferas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PVBC foram caracterizadas por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica, Análise Porosimétrica e de Área Superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, Análise Termogravimétrica, Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente e medidas de magnetização. Os resultados obtidos por MEV revelaram a presença de uma superfície áspera relativamente uniforme e com numerosos poros. A isoterma obtida para as microesferas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PVBC pelo método de BET é do tipo IV, confirmaram a presença de mesoporos uniformes com uma área de superfície de  $\sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$  e volume de poros de  $\sim 0,085 \text{ cm}^3/\text{g}$ . As propriedades magnéticas revelaram que as microesferas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PVBC apresenta comportamento superparamagnético à 300K. Os resultados das caracterizações realizadas utilizando as técnicas de espectroscopias de infravermelho e de fotoelétrons de raios X confirmaram a presença de grupos clorometilados superficiais. As microesferas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ @PVBC exibem grupos clorometila e alta magnetização,

que as tornam adequadas para separações moleculares *in situ* e na aplicação como agente antibactericida conforme apresentado no bioensaio qualitativo realizado contra bactérias *Escherichia coli*.

**Palavras-chave:** Nanopartículas magnéticas. Nanocompósito magnético. Copolimerização. Separação de moléculas. Atividade antimicrobiana.

## ABSTRACT

The present research describes the preparation and characterization of highly-magnetizable chloromethylated polystyrene-based nanocomposite. For that, initially, magnetic nanoparticles (MNPs) of maghemite were synthesized by coprecipitation and then functionalized with oleate molecules. The result of X-ray diffraction confirmed the formation of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase with average crystalline diameter of 8,7 nm. The morphological characterization carried out by Transmission Electron Microscopy (TEM) of the oleate-coated  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles (NPMs) showed the formation of nearly spherical and monodisperse nanoparticles an average diameter of 10,6 nm and polydispersity index of 0,22. The preparation of NPMs loaded PVBC composite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ) was performed by adapting a suspension polymerization.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  microbeads are a magnetic composite consisting of ~500 nm-sized cross-linked polymeric microspheres, embedding  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. The  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  microbeads were characterized by the techniques Scanning Electron microscopy, Optical Microscopy, porosity and surface area analysis by Brunauer–Emmett–Teller (BET), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis, Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectrometry and magnetic measurements. The results obtained from SEM revealed the presence of a relatively uniform rough surface and with numerous pores. The isotherm obtained for the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  microbead is type IV, confirming the presence of uniform mesoporous channels with a surface area of ~320 m<sup>2</sup>/g and pore volume of ~0,085 cm<sup>3</sup>/g nm. The magnetic properties revealed that the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  microbeads exhibited a superparamagnetic behavior at 300K. The results of the characterizations made by techniques infrared and X-ray photoelectrons spectroscopies confirmed the presence of superficial chloromethyl groups. The  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  microbeads displaying chloromethyl groups and the high magnetization makes them suitable for *in situ* molecular separations in antibacterial applications, as shown in the bioassay performed against *Escherichia coli* bacteria.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles. Magnetic nanocomposite. Copolymerization. Separation of molecules. Antimicrobial activity



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -Representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$ .....	25
<b>Figura 2</b> -Esquema da síntese de NPMs de $(\gamma-Fe_2O_3)$ via coprecipitação alcalina.....	27
<b>Figura 3</b> -Curva de histerese .....	28
<b>Figura 4</b> -Ilustração de formas de sistemas do tipo <i>core-shell</i> .....	32
<b>Figura 5</b> -Ilustração da formação de um compósito do tipo <i>core-shell</i> .....	33
<b>Figura 6</b> -Ilustração do processo de ação antimicrobiana da nanopartícula de cobalto em uma célula bacteriana.....	36
<b>Figura 7</b> -Representação esquemática do funcionamento de um compósito magnético e sua separação magnética em meio aquoso .....	39
<b>Figura 8</b> -Estrutura química do ácido 4-aminobenzóico ou ácido para-aminobenzóico (PABA) .....	41
<b>Figura 9</b> -Esquema geral de síntese das NPMs de $\gamma-Fe_2O_3$ via coprecipitação alcalina.....	52
<b>Figura 10</b> -Modificação da superfície das NPMs de $\gamma-Fe_2O_3$ com ácido oleico. ....	53
<b>Figura 11</b> -Esquema para a obtenção do nanocompósito de $\gamma-Fe_2O_3@PVBC$ .....	54

<b>Figura 12-</b> Princípio do teste suscetibilidade pela metodologia do disco-difusão. .....	63
<b>Figura 13-</b> Difratograma de raios X (A) e gráfico de Williamson-Hall (B) obtidos para as NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ .....	68
<b>Figura 14-</b> Imagens de MET (A) e de HRTEM (B) obtidas para as nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ (escala = 100 nm).....	69
<b>Figura 15-</b> Histograma de distribuição em tamanho obtido a partir da contagem da frequência da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ em função do diâmetro.....	70
<b>Figura 16-</b> Nanocompósito magnético ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ) sob ação de um ímã permanente (A). Imagem de microscopia ótica obtida para as micropartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ (B).....	71
<b>Figura 17-</b> Micrografias eletrônicas de varredura de nanocompósito magnético ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ) com ampliação de 5000x (A), 30000x (B) e 100.000x (C).....	72
<b>Figura 18-</b> Imagem de MET obtida para o nanocompósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ .....	73
<b>Figura 19-</b> Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ obtida por BET para o nanocompósito magnético ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ) .....	74
<b>Figura 20-</b> Espectros de FTIR obtidos para as NPMs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ e os nanocompósitos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ e de PVBC.....	75
<b>Figura 21A-</b> Espectros XPS ao nível do núcleo de Fe 2p (a) obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ). .....	77

<b>Figura 21B</b> -Espectros XPS ao nível do núcleo de Fe C 1s (b) obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC). .....	78
<b>Figura 21C</b> -Espectros XPS ao nível do núcleo de Fe O 1s (c) obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC). .....	78
<b>Figura 21D</b> -Espectros XPS ao nível do núcleo de Cl 2p (d) obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC). .....	79
<b>Figura 22</b> -TGA obtida para a $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC e seus respectivos constituintes. ....	81
<b>Figura 23</b> -Curvas de magnetização obtidas para as amostras: $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @AO e $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC.....	83
<b>Figura 24A</b> -Dispersão do nanocompósito após agitação em vortex e repouso de 30 s, antes da aminação (esquerda) e após aminação (direita) com NH <sub>4</sub> OH concentrado.....	86
<b>Figura 24B</b> -Espectro de UV-Vis da mistura de ácido benzóico (BA) e ácido 4-aminobenzóico (PABA), antes da interação (linha azul completa) e após interação (linha tracejada vermelha) com o nanocompósito $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC (B). A inserção mostra um esquema de reação do $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC com BA e PABA.....	86
<b>Figura 25</b> -Efeito do tempo de contato na adsorção de PABA (esferas negras) e BA (esferas cinza) pelo adsorvente magnético $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC. A linha tracejada é a simulação do modelo de pseudoprimeira ordem e a linha sólida é a simulação do modelo de pseudosegunda ordem.....	88

**Figura 26**-Isotermas de adsorção de PABA (esferas negras) pelo solvente magnético  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ . A linha sólida corresponde à simulação do modelo de Langmuir e a linha pontilhada é a simulação do modelo de Freundlich.....90

**Figura 27A**-Bioensaio – Disco difusão - contra *Escherichia coli* ATCC 8739 - mostrando halo de inibição de crescimento bacteriano em torno da amostra sólida do nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ .....94

**Figura 27B**-Gráfico com desvio padrão sendo com a média para três placas.....94

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1**-Valores dos máximos de cada componente do pico de energia de ligação analisado e as concentrações dos elementos em % atômica para as amostras sintetizadas..... 80
- Tabela 2**-Perfis de perda de massa obtidos para todas as amostras analisadas.....82
- Tabela 3**-Valores de magnetização de saturação e concentração de ferro obtidos para as amostras:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  ..... 84
- Tabela 4**-Parâmetros cinéticos para a adsorção de PABA por meio das microesferas magnéticas ..... 89
- Tabela 5**-Parâmetros isotérmicos para a adsorção de PABA por meio das microesferas magnéticas ..... 91

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> -Equação de pseudoprimeira ordem .....	60
<b>Equação 2</b> -Equação de pseudo segunda ordem.....	60
<b>Equação 3</b> -Quantidade de adsorção em equilíbrio .....	61
<b>Equação 4</b> -Quantidade de adsorvato no adsorvente em um tempo $t$ .....	61
<b>Equação 5</b> -Equação de Langmuir .....	61
<b>Equação 6</b> -Equação de Freundlich .....	61
<b>Equação 7</b> -Equação de Bragg.....	69
<b>Equação 8</b> -Parâmetro do fator de separação.....	92

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AO	Ácido oleico
BET	Brunauer–Emmett–Teller
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DRX	Difração de Raios X
EGDMA	Etilenoglicol dimetacrilato
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N&N	Nanotecnologia e nanociência
NPMs	Nanopartículas magnéticas
MS	Magnetização de saturação
PABA	Ácido 4-aminobenzóico (ácido <i>p</i> -aminobenzóico)
PBO	Peróxido de benzoíla
PDI	Índice de Polidispersão
PVA	Poli(álcool vinílico)
rpm	Rotação por minuto
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Ultravioleta na região do visível
VBC	Cloreto de 4-vinilbenzilo
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
Å	Ångström
~	Aproximadamente
$\gamma$	Gama
$\mu$	Micro

## SUMÁRIO

### Capítulo I

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>22</b>

### Capítulo II

<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1 Nanotecnologia e Nanociência</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2 Nanopartículas magnéticas</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3 Nanocompósitos magnéticos</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4 Atividade antimicrobiana</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5 Aplicações ambientais</b> .....	<b>37</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>42</b>

### Capítulo III

<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
<b>4.1 Materiais</b> .....	<b>51</b>
<b>4.2 Métodos</b> .....	<b>51</b>
<b>4.2.1 Síntese das NPMs de maguemita (<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> .....	<b>51</b>
<b>4.2.2 Funcionalização da superfície da maguemita (<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> .....	<b>52</b>
<b>4.2.3 Síntese do nanocompósito de polímero magnético</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2.4 Técnicas de caracterização</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.4.4 Microscopia Óptica</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.4.5 Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET)</b> .....	<b>56</b>



4.2.4.6 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.2.4.7 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	58
4.2.4.8 Análise de composição química .....	58
4.2.4.9 Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
4.2.4.10 Medidas de magnetização .....	59
4.2.5 Aplicação dos nanocompósitos .....	59
4.2.5.1 Separação seletiva de moléculas.....	59
4.2.5.2 Atividade antimicrobiana.....	62
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>

## Capítulo IV

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>68</b>
5.1 Caracterização das nanopartículas magnéticas.....	68
5.2 Caracterização dos nanocompósitos magnéticos .....	71
5.2.1 Análise morfológica .....	71
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	74
5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) .....	77
5.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
5.2.5 Medidas de magnetização .....	83
5.3 Aplicação do nanocompósito magnético.....	85
5.3.1 Separação seletiva de moléculas .....	85
5.3.2 Avaliação da atividade bactericida .....	94
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>96</b>

## Capítulo V

<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>100</b>
<b>7 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>102</b>

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

As microesferas magnéticas têm atraído à atenção dos pesquisadores devido ao seu grande potencial para aplicações terapêuticas e diagnósticas na liberação magneticamente controlada de fármacos<sup>1</sup>; como agente de contraste em ressonância magnética, como dispositivos para separação de biomoléculas<sup>2</sup>, como agente antimicrobiano<sup>3</sup> e, no campo ambiental, como adsorventes para remoção de poluentes<sup>4</sup>.

Dentre os vários tipos de microesferas magnéticas, os nanocompósitos, projetados pela incorporação de nanopartículas magnéticas (NPMs) em uma matriz polimérica, destacam-se como material magnético híbrido e magneto-responsivo ideal, pois combinam as propriedades da matriz polimérica e as das NPMs<sup>5</sup>. A rede polimérica promove estabilidade mecânica e uma grande área para adsorção, enquanto que as nanopartículas inorgânicas trazem responsividade magnética. Como resultado, as microesferas magnéticas apresentam uma alta capacidade de adsorção e podem ser rápida e facilmente deslocadas pela aplicação de um campo magnético externo, substituindo formas tradicionais de separação como centrifugação e filtração<sup>6</sup>.

Além disso, uma vez que as NPMs inorgânicas são encapsuladas nos nanocompósitos, estas podem gerar calor através da interação de seus momentos magnéticos com um campo magnético alternado; Tais NPMs podem ser aplicadas em hipertermia magnética, tanto no campo biomédico<sup>7</sup> quanto ambiental<sup>8</sup>.

Nanocompósitos de polímero magnético têm características adicionais que os tornam muito atraentes no campo de separação de biomoléculas e de biotecnologia. A matriz polimérica pode ser formada por diferentes polímeros como, por exemplo, o poli(cloreto de 4-vinilbenzila - PVBC), que além de encapsular as NPMs magnéticas, tais como a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), trazem os grupos clorometila ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) altamente reativos aos nanocompósitos<sup>3</sup>.

Estes grupos retêm sua reatividade após a polimerização, podendo ser covalente e reversivelmente ligados a uma ampla variedade de moléculas orgânicas<sup>9</sup>, além de permitir a conjugação de peptídeos antimicrobianos<sup>3</sup>. Desta forma, o acoplamento covalente é frequentemente desejado para a imobilização de espécies, não lixiviáveis ao longo do tempo, na superfície do nanocompósito, a fim de mantê-las permanentemente limitada<sup>10</sup>. Além disso, após a separação magnética de biomoléculas, também é possível recuperar o adsorvato ligado covalentemente à superfície do nanocompósito por meio de protocolos de separação/clivagem<sup>11</sup>.

Já a bioconjugação do PVBC com peptídeos, em relação a outros métodos de incorporação de fármacos, apresenta a vantagem de os peptídeos se fixarem mais fortemente à superfície do suporte, com orientação predefinida, porém, com maior flexibilidade para acessar o sítio de ação<sup>3</sup>.

As NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  apresentam maior estabilidade quando comparadas às NPMs de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), comumente empregadas na elaboração de nanocompósitos de polímero magnético. Possuem toxicidade relativamente baixa e alta magnetização de saturação devido ao método sintético utilizado<sup>12</sup> e um desenho *core-shell* com uma fina camada superficial que evita a dissolução das NPMs em meio ácido<sup>13,14</sup>. Além disso, as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  podem ser recobertas com moléculas de oleato, a fim de melhorar sua afinidade com a fase orgânica durante o processo de polimerização, proporcionando a formação de um nanocompósito com uma grande quantidade de NPMs homoganeamente dispersas na matriz polimérica, podendo elevar o potencial desse junto às utilizações na área biotecnológica<sup>13</sup>.

## Referencial bibliográfico

- 1- XIAO, C. E FEI, S. Fabrication of distilled water-soluble chitosan/alginate functional multilayer composite microspheres. *Carbohydrate Polymers*.98:1366-1370, **2013**.
- 2- ZHENPING CHENG, XINLIN ZHU, Z. L. SHI, K. G. NEOH, AND E. T. KANG, Polymer Microspheres with Permanent Antibacterial Surface from Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**.
- 3- PHILIPPOVA, O.; BARABANOVA, A.; MOLCHANOV, V.; KHOKHLOV, A. Magnetic Polymer Beads: Recent Trends and Developments in Synthetic Design and Applications. *Eur. Polym. J.*, v. 47, n. 4, p. 542–559, **2011**.
- 4- NGOMSIK, A.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G.; CABUIL, V. Magnetic Nano- and Microparticles for Metal Removal and Environmental Applications : A Review. *Comptes Rendur Chimie*, v. 8, p. 963–970, **2005**.
- 5- GERVALD, A. Y.; GRITSKOVA, I. A.; PROKOPOV, N. I. Synthesis of Magnetic Polymer Microspheres. *Russ. Chem. Rev.* v. 79, n. 3, p. 219-229, **2010**.
- 6- BORLIDO, L.; AZEVEDO, A. M.; ROQUE, A. C. A.; AIRES-BARROS, M. R. Magnetic Separations in Biotechnology. *Biotechnol. Adv.*, v. 31, n. 8, p. 1374-1385, **2013**.
- 7- KAFROUNI, L.; SAVADOGO, O. Recent Progress on Magnetic Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *Prog. Biomater.* **2016**.
- 8- RODOVALHO, F. L.; CAPISTRANO, G.; GOMES, J. A.; SODRÉ, F. F.; CHAKER, J. A.; CAMPOS, A. F. C.; BAKUZIS, A. F.; SOUSA, M. H. Elaboration of Magneto-Thermally Recyclable Nanosorbents for Remote Removal of Toluene in Contaminated Water Using Magnetic Hyperthermia. *Chem. Eng. J.* 302, **2016**.
- 9- THUNHORST, K. L.; NOBLE, R. D.; BOWMAN, C. N.; Preparation of Functionalized Polymers by Reactions of Poly(Vinylbenzyl Chloride). In *Polymer Modification*; Springer US: Boston, MA, pp 97–107. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1477-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1477-4_9), **1997**.
- 10- SIIMAN, O.; BURSHTeyN, A.; INSAUSTI, M. E. Covalently Bound Antibody on Polystyrene Latex Beads : Formation , Stability , and Use in Analyses of White Blood Cell Populations. *58*, 44–58, **2001**.

- 11-TFW.SA/TFA for Chemical Syntheses of Larger Peptide and Possibly Proteins. The Usefulness of the Thioanisole-Mediated Deprotection 2,3 with TFWSA/TFA 44 (3), **1988**.
- 12- FRANCISCO, A.; VIEIRA, K.; HENRIQUE, M. In Influence of Polyelectrolyte Chains on Surface Charge and Magnetization of Iron Oxide Nanostructures. *Colloids and Surfaces*, v. 549, p. 13–24 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.070>, **2018**.
- 13- SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; RUBIM, J. C. Use of Raman Micro-Spectroscopy in the Characterization of M(II)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Zn) Electric Double Layer Ferrofluids. *J. Raman Spectrosc*, 31 (3), **2000**.
- 14- GOMES, J.D.A.; SOUSA, M.H.; TOURINHO, F.A.; AQUINO, R.; SILVA, G.J.; DEPEYROT, J.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids Chemical and magnetic analysis. *J. Phys. Chem. C*. v. 112, **2008**.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho constitui em elaborar e caracterizar nanocompósitos de polímeros magnéticos baseados em microesferas de poli (cloreto de 4-vinilbenzila) (PVBC), contendo nanopartículas magnéticas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  via copolimerização em suspensão, visando aplicações biotecnológicas e ambientais.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar as NPMs de maguemita por meio do método de coprecipitação alcalina e funcionalizar sua superfície com moléculas de oleato;
- Preparar os nanocompósitos de polímeros magnéticos baseados em microesferas de poli (cloreto de 4-vinilbenzila) (PVBC) e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  via copolimerização em suspensão;
- Avaliar a estrutura cristalina, o diâmetro e a morfologia das nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por meio das técnicas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos quanto a sua morfologia, propriedades físicas, químicas, térmicas e magnéticas;
- Realizar testes a fim de avaliar o potencial do nanocompósito desenvolvido na separação seletiva de moléculas por meio de acoplamento covalente;
- Realizar bioensaio qualitativo (*in vitro*) contra um grupo de bactéria resistente (patógeno humano), com intuito de testar a capacidade antimicrobiana dos nanocompósitos preparados.

## CAPÍTULO II

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Nanotecnologia e Nanociência

O conceito de nanotecnologia e nanociência (N&N) foi sendo aprimorado com o passar dos anos. A literatura descreve que a primeira vez que houve relatos sobre o assunto “manipulação atômica” foi em 1959, no encontro da *American Physical Society*, realizado em Pasadena – EUA. Nesse evento, o renomado físico americano, Richard Feynman, provocou os participantes de sua palestra com uma frase que marcou o início da N&N: “Há muito espaço lá embaixo”, referindo-se à possibilidade de escrever a oração do “Pai nosso” ou mesmo uma enciclopédia inteira na cabeça de um alfinete<sup>1,2</sup>. Anos se passaram, e o conceito “nano”, aplicado à “tecnologia”, foi descrito por Norio Taniguchi, em 1974, quando foi possível a obtenção de materiais a nível nanométrico<sup>1,2,3</sup>.

Contudo, o avanço e o crescimento das ciências e de suas tecnologias vêm aprimorando e modificando esse conceito. A *National Nanotechnology Initiative* realizou uma descrição mais atualizada e específica, em que conceituou a nanotecnologia como sendo a área que realiza a manipulação da matéria em uma dimensão média de 1 a 100 nm. Esta característica, definida especificamente pelo tamanho do material, foi amplamente estudada por conter propriedades que oferecem grandes vantagens. Algumas destas propriedades são peculiares, no entanto, existe muito a ser descoberto<sup>2,3</sup>.

As propriedades físicas e químicas conhecidas dos nanomateriais estão relacionadas principalmente com: grande fração de átomos superficiais; grande energia de superfície; confinamento espacial; imperfeições reduzidas<sup>4,5</sup>.

Dentre as propriedades apresentadas por materiais em nanoescala, pode-se destacar: ponto de fusão ou temperatura de transição de fase significativamente inferior e reduzida, constantes de rede, devido a uma enorme fração de átomos na superfície; propriedades ópticas significativamente diferentes dos cristais *bulk*, uma vez que o pico de absorção óptica de uma nanopartícula de semicondutores desloca-se para um curto comprimento de onda, em virtude do aumento na diferença de banda; a cor de uma nanopartícula metálica pode mudar com as dimensões devido à ressonância plasmônica de superfície<sup>5</sup>; a condutividade elétrica diminui com a dimensão reduzida em virtude do aumento da superfície de espalhamento, entretanto, a condutividade elétrica dos nanomateriais também pode ser aumentada consideravelmente quando ocorre o ordenamento da microestrutura, por exemplo, em fibrilas poliméricas<sup>6</sup>.

Estes materiais, como nanopartícula, nanoesferas e nanocompósitos, são inseridos em meio aquoso ou orgânico, a fim de desenvolver produtos com propriedades aprimoradas ou totalmente novas. Estes produtos inovadores são empregados em tecnologias industriais, como indústrias farmacêuticas, biotecnológicas, biomédicas, químicas, como também em materiais eletrônicos, na robótica e na aeronáutica<sup>7,8,9</sup>.

### **3.2. Nanopartículas magnéticas**

Os nanomateriais magnéticos são constituídos por nanopartículas magnéticas, as quais podem estar dispersas em meios sólidos (sólidos granulares) ou em meios líquidos (fluidos magnéticos ou ferrofluidos)<sup>10</sup>. No caso dos sólidos granulares, as matrizes nas quais as NPMs estão imersas podem ser condutoras ou isolantes, cristalinas ou amorfas. Já no caso dos ferrofluidos, as NPMs se encontram dispersas em um líquido carreador<sup>10</sup>.

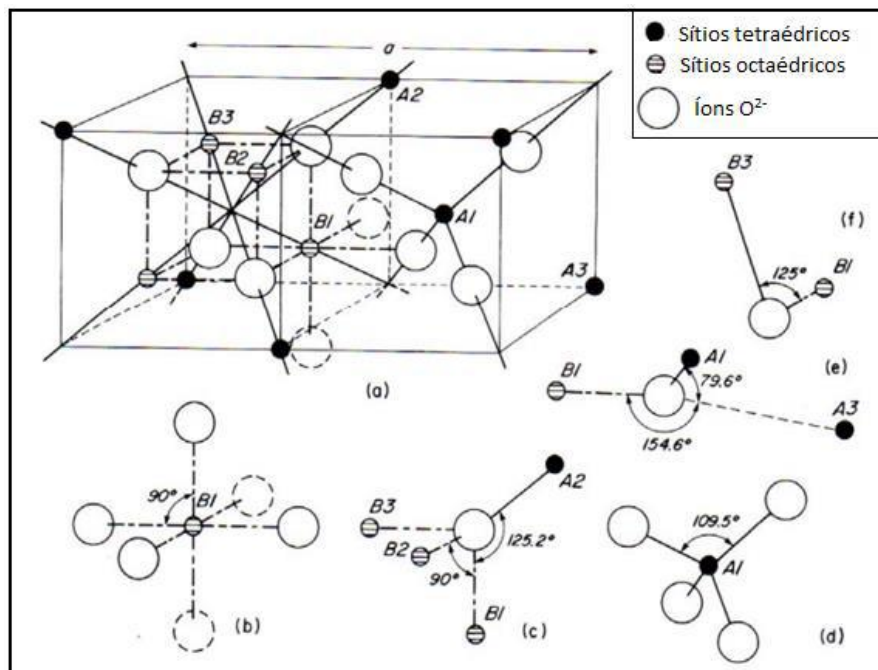


Esses materiais vêm sendo amplamente estudados, pois adquirem propriedades comuns aos líquidos e assumem as propriedades das NPMs dispersas. Além disso, sua magnetização é comparada a dos cristais magnéticos sólidos<sup>11</sup>.

As NPMs podem ter seu diâmetro controlado, de poucos nanômetros a dezenas de nanômetros, adquirindo diâmetros menores ou iguais a uma célula (10-100  $\mu\text{m}$ ), a um vírus (20-450 nm), a uma proteína (5-50 nm) ou a um gene (2 nm de largura e 10-100 nm de comprimento)<sup>12</sup>.

Podem ser formadas por diferentes tipos de ferritas cúbicas que apresentam a expressão geral  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ , em que M é um metal divalente ( $M^{2+}$ ) que compõe o óxido ( $M = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$  e etc)<sup>13</sup>. As ferritas, em geral, apresentam a configuração do tipo espinélio, pois possuem conformação cristalina semelhante ao cristal  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , conforme visualizado na Figura 1.

**Figura 1** – Representação esquemática da estrutura cristalina do espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Fonte: Adaptada de Harris *et al.*<sup>14</sup>).



Na estrutura do espinélio existem 96 interstícios entre os ânions na célula unitária cúbica, porém, o empacotamento cúbico de face centrada forma 64 interstícios com simetria tetraédrica e 32 com simetria octaédrica<sup>15</sup>. Entretanto, apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por átomos metálicos divalentes e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por átomos de ferro na sua forma trivalente<sup>15</sup>.

Em geral, as ferritas com estrutura do tipo espinélio podem ser descritas como:  $[M^{II}] \{M_2^{III}\} O_4$  (espinélio normal), em que  $[ ]$  representa os sítios tetraédricos,  $\{ \}$  representa os sítios octaédricos e M representa o íon metálico bivalente no sítios tetraédrico e o íon metálico trivalente no sítio octaédrico<sup>16</sup>.

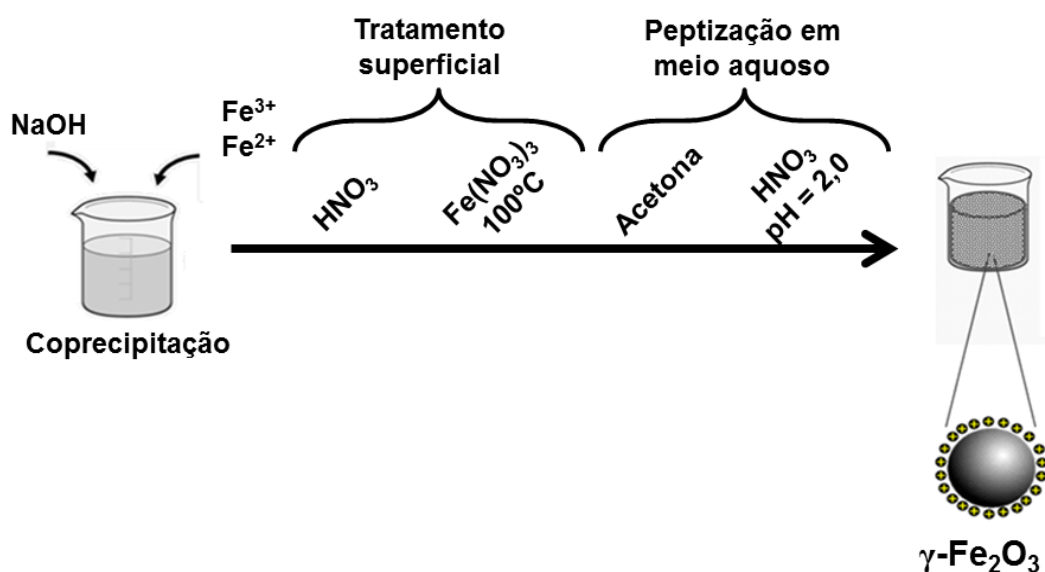
Assim, dependendo da estrutura iônica dos cátions, é possível classificar as estruturas espinélio em “espinélio normal” -  $X(Y)_2O_4$  ou  $(X^{2+}) [Y^{3+}Y^{3+}]O_4$  e “espinélio inverso” -  $Y(XY)O_4$  ou  $(Y^{3+}) [X^{2+}Y^{3+}]O_4$ . No mesmo contexto, muitos espinélios de ocorrência natural possuem a distribuição de cátions intermediária entre o tipo espinélio normal e invertida. A distribuição iônica pode ocorrer com alguma inversão  $\alpha$  -  $[M^{II}_{1-\alpha}, M^{III}_{\alpha}] \{M^{II}_{\alpha} M^{III}_{2-\alpha}\}O_4$ , em que  $\alpha$  é o grau de inversão. Para espinélio normal  $\alpha=0$  e para o espinélio invertido  $\alpha=1$ . Há ainda ferritas do tipo espinélio misto, quando as ferritas possuem dois íons divalentes diferentes<sup>16</sup>.

De maneira particular, a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) possui estrutura cristalina do tipo espinélio, sendo um dos tipos de materiais magnéticos mais utilizados em diversas aplicações biotecnológicas nos últimos anos.<sup>31</sup> Além disso, ela possui elevado potencial no tratamento com hipertermia magnética e propriedades de biocompatibilidade<sup>18,19</sup>.

Há diversos métodos de síntese das NPMs descritos na literatura. Os métodos químicos de síntese das nanopartículas distinguem-se em: decomposição térmica, microemulsão, coprecipitação alcalina, sol-gel, reações sonoquímicas, reações hidrotérmicas, precursores em termólises e hidrólises e síntese por injeção de fluxo e eletrospray<sup>20,21,22</sup>. Cada método possui inúmeras vantagens e desvantagens, sendo assim, sua utilização dependerá, certamente, da aplicação a qual as NPMs se destinam<sup>23</sup>.

O método de coprecipitação (Figura 2) é o tipo de síntese eficiente para a obtenção de NPMs. Óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) são elaborados por uma mistura estequiométrica de sais ferrosos e férricos em meio aquoso juntamente com a adição de uma base em atmosfera inerte e temperatura controlada<sup>24</sup>.

**Figura 2** – Esquema da síntese de NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  via coprecipitação alcalina (Fonte: Adaptada de Parise<sup>25</sup>).



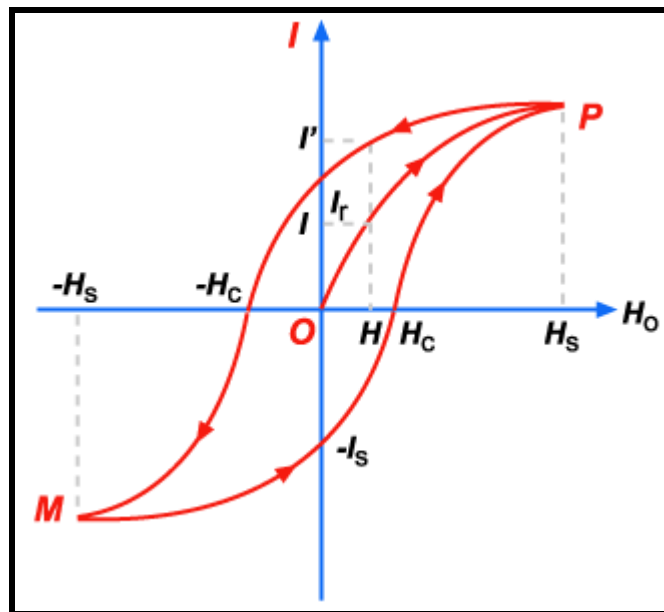
Características como a forma, a composição e o tamanho das NPMs vão depender diretamente dos tipos de sais utilizados (sulfatos, nitratos, cloretos), do controle da temperatura, da razão entre os sais, do pH e da força iônica dos meios e da velocidade de reação<sup>26</sup>. Desta forma, a síntese das NPMs consiste em uma etapa determinante para se obter sucesso nas aplicações, uma vez que no processo de elaboração, as propriedades físicas, químicas e biológicas são definidas<sup>27</sup>.

As propriedades dos nanomateriais magnéticos resultam tanto de características intrínsecas, quanto das interações entre partículas e estão correlacionadas com os seus momentos magnéticos ( $\mu$ ), oriundos da dinâmica dos elétrons presentes nos átomos e são associados ao número de elétrons desemparelhados<sup>28</sup>.

A forma como os materiais reagem na presença ou na ausência de um campo magnético indica sua susceptibilidade magnética, ou seja, sua magnetização permite classificar seu comportamento magnético em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos<sup>29</sup>.

As propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos podem ser representadas, de forma sucinta, pela curva de histerese, Figura 3.

**Figura 3** – Curva de histerese (Fonte: Adaptada de Hunter<sup>29</sup>).



A partir da curva de histerese, pode-se identificar a magnetização de saturação  $M_S$ , ou seja, o valor máximo de  $M$ ; a magnetização residual  $M_r$  em relação à intensidade de campo zero; e a coercitividade  $H_c$ , o campo externo necessário para levar a magnetização a zero<sup>29</sup>.

No entanto, o magnetismo das nanoestruturas é muito sensível aos seus diâmetros, às suas formas e à temperatura a qual são submetidas<sup>30</sup>.

Quando o diâmetro das partículas diminui, verifica-se que abaixo de um determinado valor designado por diâmetro crítico e, também por razões energéticas, ocorre a organização dos dipolos magnéticos em um único domínio magnético (um monodomínio), alterando, assim, o seu comportamento. Esta mudança nas suas propriedades físicas é designada como superparamagnetismo<sup>31</sup>.

As NPMs superparamagnéticas exibem alta susceptibilidade magnética, mas na ausência de um campo magnético não exibem magnetização espontânea. Isto se deve ao fato de que, nessas condições, as flutuações dos momentos magnéticos são suficientemente intensas para orientar aleatoriamente os momentos magnéticos individuais de cada partícula, levando a uma magnetização global nula<sup>32</sup>.

No entanto, a versatilidade das NPMs como ferramenta na área biotecnológica e ambiental surge não somente das suas propriedades superparamagnéticas<sup>33</sup>, mas também com a possibilidade de modificação de sua superfície, gerando um sistema do tipo núcleo/casca<sup>33</sup>. A modificação de sua superfície pode ser realizada utilizando-se lipossomas, oligossacarídeos cíclicos, peptídeos ou polímeros que aumentam a sua estabilidade e biocompatibilidade<sup>34</sup>.

A modificação superficial das NPMs com polímeros como o poli (cloreto de 4-vinilbenzila) (PVBC), utilizando o processo de copolimerização em suspensão com um agente reticulante adequado, associado às nanopartículas magnéticas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , revestidas com moléculas hidrofóbicas e resistentes a ácidos, vem sendo amplamente empregada, atualmente, com o intuito de elevar a interação das partículas inorgânicas com solventes ou meios que apresentam, inicialmente, baixa compatibilidade com este material inorgânico<sup>35</sup>.

O monômero de cloreto de vinilbenzila (VBC) pode ser copolimerizado com diferentes monômeros e exibe grupos clorometil muito reativos ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) que mantêm sua reatividade mesmo após a polimerização, e pode ser covalente e reversivelmente ligados a uma ampla variedade de unidades orgânicas<sup>36</sup>.

Desta forma, em aplicações ambientais, o PVBC atua como um suporte polimérico para realizar diferentes reações com múltiplas moléculas via ligação covalente e após a síntese molecular estar completa, esta pode ser separada do grupo clorometil<sup>37</sup>. O PVBC pode, ainda, ser associado aos peptídeos para atuar como agentes antimicrobianos<sup>38</sup>.

Desta maneira, o método simples de copolimerização em suspensão permite a formação de nanocompósitos de polímero magnéticos, que são materiais formados por dois ou mais componentes com o objetivo de aperfeiçoar uma propriedade pré-existente ou até mesmo desenvolver uma nova propriedade, uma vez que a combinação de características distintas podem resultar na formação de materiais com propriedades bastante singulares<sup>39</sup>.

### **3.3. Nanocompósitos magnéticos**

Materiais compósitos são formados por duas fases: a primeira delas é a fase contínua aglomerante, denominada como “matriz”, que tem como função manter a fase dispersa unida, permitindo transmitir a estas suas características; a segunda é a fase dispersa, denominada como carga, cuja principal função é suportar os carregamentos transmitidos pela matriz e/ou conferir propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, entre outras. Quando as cargas presentes nesse tipo de material forem em escala nanométrica (1 e 100 nm), esse material compósito será classificado e denominado como nanocompósito<sup>40</sup>.

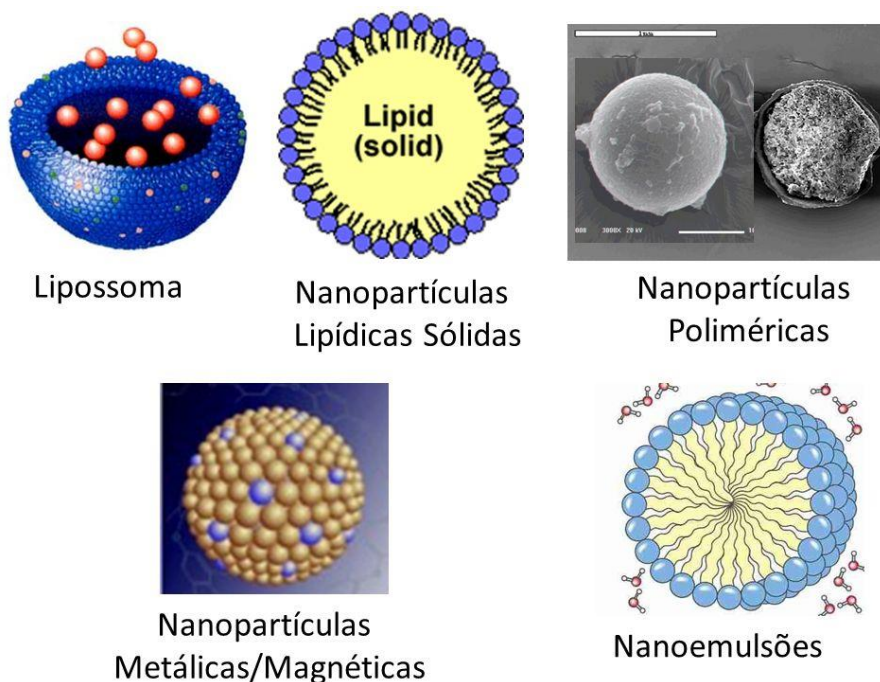
Os nanocompósitos também podem ser caracterizados por possuir estruturas com distâncias de repetições em escala nanométrica entre as diferentes fases que o compõem. Um fator de alta relevância nesse tipo de material é que suas propriedades finais não dependem somente da combinação dos diferentes elementos, mas também de outros fatores, tais como: morfologia (dispersão, tamanho e distribuição da nanopartícula na matriz) e as características interfaciais, o que lhe confere diversas propriedades com potencial para utilização em diversas áreas<sup>41</sup>.

Um modelo de nanocompósito bastante reconhecido é o sistema *core-shell*. Este sistema baseia-se no recobrimento de um determinado material que atue como núcleo (*core*), por outro material que atue como casca (*shell*). Esta combinação de dois ou mais materiais, um agindo como matriz e o outro como cápsulas, resulta em estruturas com funcionalidade e propriedades físicas e químicas diferentes das observadas nos materiais precursores de sua síntese. Desta forma, a formação do *core-shell* pode intensificar a propriedade do composto ou conferir propriedades distintas ao material<sup>42,43</sup>.

A forma com que este tipo de sistema é formado varia em cada método de síntese, seguindo o fenômeno de crescimento epitaxial. O termo epitaxia vem do grego *e**pi* = sobre e *taxia* = arranjo “arranjo sobre”, que por sua vez descreve o crescimento ou deposição de um composto sobre matrizes cristalinas que segue a orientação dos arranjos atômicos que a formam<sup>43</sup>.

Essa tendência de combinação de espécies para a formação de nanocompósitos do tipo *core-shell* pode gerar tipos diferentes de formas no material sintetizado. A Figura 4 ilustra, pelo menos, seis tipos de formas de partículas que obedecem a esse tipo de sistema<sup>44,45</sup>.

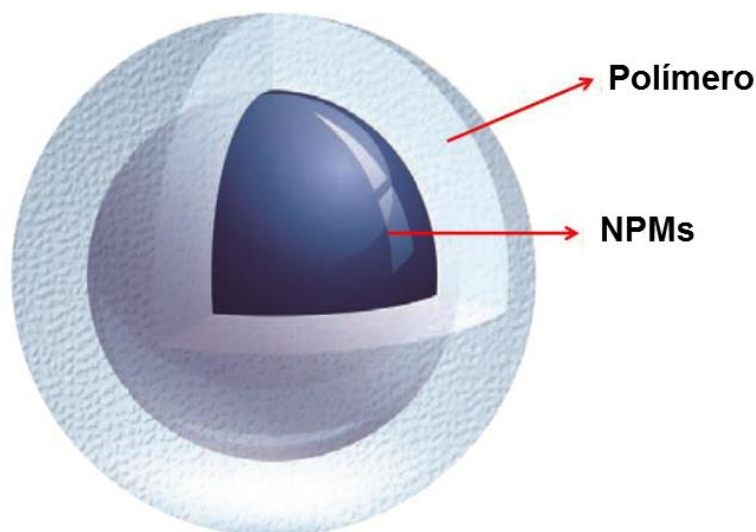
**Figura 4** – Ilustração de formas de sistemas do tipo *core-shell* (Fonte: Adaptada de Brochado<sup>88</sup>).



Em especial, uma classe desses materiais híbridos que apresenta elevado potencial tecnológico são os nanocompósitos do tipo magneto-poliméricos. Estes materiais exibem papel destacável por apresentar grande afinidade com sistemas biológicos e variação de comportamento magnético de acordo com a ação de campos magnéticos. As nanopartículas magnéticas, além de conferir comportamento magnético ao material, geralmente, conferem maior rigidez e resistência ao nanocompósito<sup>35</sup>. A Figura 5 mostra um exemplo de nanocompósito produzido por nanopartículas magnéticas e polímeros.



**Figura 5** – Ilustração da formação de um nanocompósito do tipo *core-shell* (Fonte: Adaptada de Silva<sup>89</sup>).



Embora pesquisas envolvendo materiais magneto-poliméricos sejam recentes, as NPMs, por sua vez, foram exaustivamente investigadas por vários grupos de pesquisa devido à sua versatilidade e elevada possibilidade de modificação superficial<sup>46</sup>. Elas apresentam uma ampla possibilidade de aplicações, tais como: contraste de imagem para ressonância magnética nuclear (MRI)<sup>47</sup>, liberação controlada e direcionada de fármacos<sup>41</sup>, hipertermia magnética<sup>48,49</sup>, embolização endovascular<sup>50</sup>, atividade antimicrobiana<sup>38</sup>, aplicações ambientais<sup>51</sup> e catálise<sup>52</sup>.

### **3.4. Atividade antibacteriana**

Uma forma de combater os agentes microbianos patogênicos é através de agentes chamados de biocidas. “Biocida” é um conceito genérico utilizado para se dirigir aos compostos que possuem a capacidade de inibir o crescimento de determinados microrganismos ou, até mesmo, matá-los. A utilização desse tipo de material é muito expressiva; seu uso pode ser bastante variado e em uma diversidade muito ampla de produtos e processos e, por

isso, outros termos são utilizados comumente no intuito de diferenciá-los. Antibióticos, antissépticos, desinfetantes e conservantes são alguns dos nomes utilizados com essa finalidade<sup>53</sup>.

No entanto, percebe-se a existência de uma confusão conceitual quanto o potencial e a atividade do agente antimicrobiano. A utilização do termo “biocida”, segundo a literatura, só poderá ser utilizado quando da ocorrência do processo de destruição significativa da estrutura corporal do microrganismo. Já os termos bioestático ou bacteriostático deverão ser utilizados quando da sua aplicação decorrer a inibição do crescimento dos microrganismos sem que, por isso, sejam destruídas suas estruturas corporais<sup>54,55</sup>.

Os materiais biocidas podem apresentar efeitos bacteriostáticos e também bactericidas. O que muda, no entanto, são os mecanismos de ação responsáveis por tais efeitos. Os efeitos bacteriostáticos são, geralmente, demonstrados quando causam algum tipo de dano metabólico que pode ser reversível pela neutralização do agente ou pela remoção. Já a ação bactericida é demonstrada quando resulta de danos considerados irreversíveis e irreparáveis à estrutura corporal do microrganismo e/ou a função vital do funcionamento da célula<sup>55</sup>.

A resistência de bacteriana aos antibióticos convencionais tem despertado o interesse de vários pesquisadores para a produção de produtos efetivos para combater esses organismos. As NPMs, em especial, estão sendo cada vez mais utilizadas como estratégia na busca desses novos produtos antibacterianos alternativos<sup>56,57</sup>.

Um exemplo desse tipo de trabalho foi a síntese de nanopartícula de prata (Ag-NPC) e de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) que apresentaram efeito antimicrobiano sobre espécies de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Observou-se aumento na adesão das bactérias gram-positivas tratadas com concentrações subinibitórias de Ag-NPC ou de AgNO<sub>3</sub>, em comparação com o grupo controle. Esse aumento na adesão pode ter sido desencadeado como resposta geral ao estresse. A adesão das bactérias gram-negativas, *E. coli* e *S. Typhimurium*, não foi alterada. Em contrapartida, houve redução na adesão de

*P. aeruginosa* em concentrações subinibitórias de Ag-NPC o que mostrou a atividade inibitória no crescimento desse microrganismo quando na presença dessas nanopartículas magnéticas<sup>58</sup>.

No mesmo sentido, foi realizada a síntese de nanopartículas de prata (AgNps) estabilizadas com citrato de sódio através de redução química com o uso do borohidreto de sódio, com posterior avaliação da interação destas com o peptídeo antimicrobiano Dermaseptina 01 que apresentou um potencial antimicrobiano contra cepas de *E. coli* DH5- $\alpha$  resistente<sup>59</sup>.

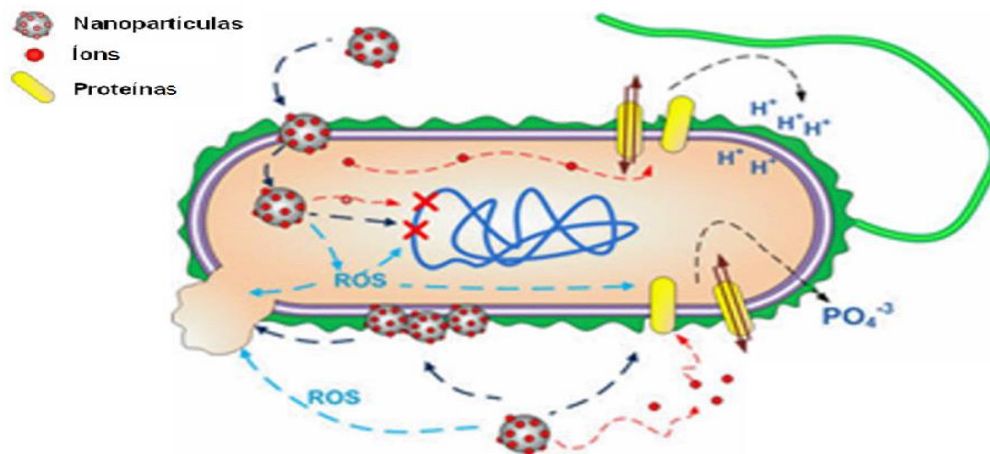
Outro trabalho de relevância nessa área foi a investigação da adsorção do triptofano (Trp), seus derivados e do 2-mercaptoetanol na superfície de nanopartículas metálica de prata. Foram sintetizados nanoprismas de prata estabilizados por citrato de sódio em diferentes condições de temperatura, envolvendo múltiplas etapas de crescimento e usando cobre como dopante indutor de geometria. A inclusão de pequena quantidade de cobre, em relação à prata, levou a maior formação de nanoprismas triangulares que o método original, o que também revelou uma atividade antimicrobiana contra *K. pneumoniae* resistente<sup>60</sup>.

As clavaninas, peptídeos catiônicos isolados do tunicado marinho *Styela clava*, apresentam uma atividade bactericida não tão expressiva quando isoladas. No trabalho realizado por Saúde A. C. M. e colaboradores, a clavanina A foi dissolvida em solução de polímerica Eudragit® L100- 55 e copolímero Eudragit® RS30D, formando um material polimérico que foi submetido a testes de bioensaios *in vitro*, demonstrando que a clavanina A nanoestruturada apresentou uma atividade bactericida aumentada em 91% contra *K. pneumoniae* e *P. aeruginosa*, mostrando que associação de peptídeos à materiais nanoestruturados pode ser uma ferramenta de alto potencial nanobiotecnológico<sup>60</sup>.

Estudos com nanopartículas de prata comprovaram que esse material pode reduzir as infecções em pacientes queimados e evitar a multiplicação bacteriana em cateteres, próteses, ambientes hospitalares e materiais odontológicos<sup>58,61</sup>.

Outros trabalhos demonstram que a utilização de nanopartículas de cobalto pode exercer sua atividade antibacteriana utilizando três mecanismos diferentes: (1) liberação de íons que podem causar desestabilização da estrutura de macromoléculas da membrana celular; (2) adsorção das nanopartículas de cobalto na membrana celular bacteriana que pode ocasionar a formação de poros que levaria ao extravasamento do conteúdo citoplasmático e, por sua vez, a morte celular; (3) produção de espécies oxigenadas reativas (ROS), que são radicais livres derivados do oxigênio, que podem causar desestabilização da estrutura do DNA e desnaturação de determinados grupos de proteínas fundamentais para a estruturação da membrana<sup>62</sup>. A Figura 6 mostra uma representação esquemática da atividade antibacteriana das nanopartículas de cobalto.

**Figura 6** – Imagem ilustrativa do processo de ação antimicrobiana da nanopartícula de cobalto em uma célula bacteriana (Fonte: Adaptada de Bettencourt<sup>63</sup>).



Recentemente, métodos de imobilização de agentes antimicrobianos em várias superfícies de substratos têm sido muito estudados. Entre as técnicas de funcionalização de superfície de nanopartículas magnéticas, a polimerização iniciada na superfície tem sido extensamente utilizada para adequar as propriedades superficiais dos substratos, entre as quais o efeito antibacteriano<sup>64</sup>.

A vantagem da imobilização sobre outros métodos de modificação de superfícies é sua resistência mecânica e química associada com um alto grau de flexibilidade sintética em relação à introdução de uma ampla variedade de grupos funcionais<sup>64</sup>. Existem várias metodologias de preparação de polímeros antimicrobianos a partir de agentes bioativos de baixos pesos moleculares. Um dos métodos mais comuns é a imobilização de um agente biocida no suporte polimérico<sup>65</sup>.

Agentes antimicrobianos que contêm grupos funcionais reativos como hidroxila, carboxila ou amino podem ser covalentemente imobilizados em uma ampla variedade de polímeros<sup>66</sup>. O Poli(estireno-alt-anidrido maleico) (SMA) pode ser convenientemente usado como um intermediário na preparação de polímeros funcionais, uma vez que os agentes ativos, contendo grupos amino ou hidroxila, podem ser imobilizados no SMA via reação de abertura de anel da unidade de anidrido succínico ou maleico<sup>65</sup>.

A literatura descreve que um polímero, para ser considerado antimicrobiano ideal, deve possuir algumas características fundamentais que sigam os seguintes parâmetros: síntese com procedimentos fáceis e viáveis economicamente; estabilidade estrutural a longo prazo e possibilidade de armazenamento na temperatura da aplicação pretendida; insolubilidade em água para aplicação; não decomposição com emissão de produtos tóxicos; possibilidade de regeneração quando ocorrer perda parcial ou total de sua atividade; possuir amplo espectro junto aos microrganismos patogênicos em pequenos espaços de tempo de contato<sup>67</sup>.

### **3.5. Aplicações ambientais**

Diversos processos de utilização da água ocasionam a geração de efluentes tóxicos ou de atividade microbiana expressiva que, por sua vez, torna-os impróprios para o processo de reutilização humana ou mesmo de atividades agrícolas. Um exemplo é o grande interesse no tratamento eficaz do efluente têxtil, pois, aproximadamente, cerca de 30% dos corantes sintéticos

utilizados nesse processo industrial são transformados em resíduos químicos por apresentarem baixa fixação em fibras celulósicas<sup>68</sup>.

Nesse mesmo sentido, outra área de grande interesse está ligada ao tratamento da água de irrigação agrícola que é contaminada por fertilizantes e pesticidas químicos. Atualmente, esses produtos são considerados as maiores fontes de contaminação da água potável nos países que possuem grande potencial comercial na área agrícola, devido à aplicação demasiada e, muitas vezes, desnecessárias destes produtos sobre as plantações e, conseqüentemente, sobre o solo e, ainda, por conta do cultivo dessas plantações próximo a mananciais ou a áreas consideradas de recarga do lençol freático<sup>69</sup>.

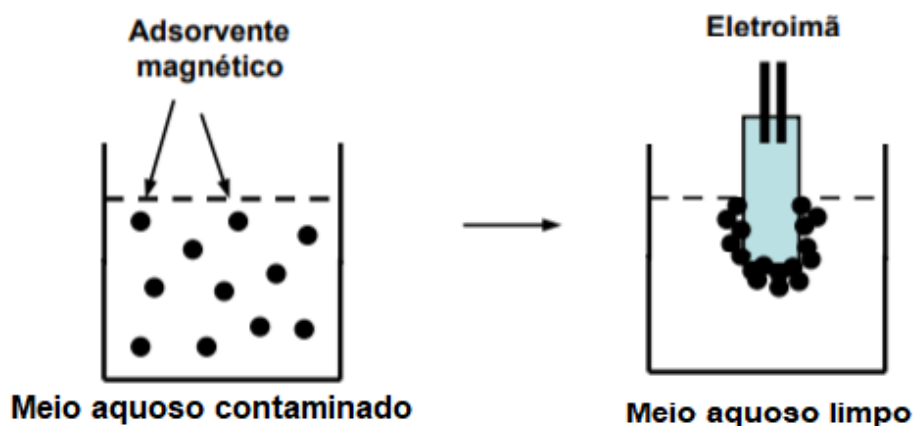
Atualmente, as técnicas de tratamento da água estão fundamentadas em processos físico-químicos, tais como, a coagulação e a floculação, seguido dos processos de separação por filtração ou por sedimentação. De fato, esses processos apresentam uma eficiência elevada na retirada de material particulado da água, contudo, são pouco eficientes na retirada de compostos orgânicos dissolvidos. Para o processo de retirada destes compostos, utiliza-se, na maioria das vezes, o processo de adsorção em carvão ativado que apresenta uma eficiência considerável. Porém, como o carvão possui uma superfície positiva, o processo de adsorção dos compostos catiônicos é limitado, o que reduz, assim, a eficiência desse processo. Importante destacar que os processos apresentados acima descrevem sistemas não destrutivos, ou seja, trazem apenas a mudança de fase dos poluentes e a disposição final das fases sólidas, contudo, ainda assim, continuará sendo uma problemática sem a devida solução<sup>69,70</sup>.

A busca por novas ferramentas para a realização do tratamento adequado dos efluentes de compostos orgânicos e inorgânicos, entretanto, vem ganhando destaque nas pesquisas atuais<sup>71</sup>.

Na remediação ambiental, de forma especial, há um crescimento na utilização de nanocompósitos magnéticos baseados, preferencialmente, em NPMs de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Uma característica atrativa é a reutilização do nanocompósito magnético que é facilitada pela possibilidade de separação deste material devido a suas propriedades magnéticas<sup>71</sup>.

Nanocompósitos magnéticos são preparados pela combinação de materiais adsorventes e magnéticos, como as NPMs que são utilizadas na elaboração dos chamados adsorventes magnéticos, os quais são utilizados na solução de problemas ambientais como o tratamento de efluentes e outros tipos de contaminação da água<sup>84</sup>. A Figura 7 representa um nanocompósito magnético e sua separação magnética do meio aquoso.

**Figura 7** – Representação esquemática do funcionamento de um compósito magnético e sua separação magnética em meio aquoso (Fonte: Adaptada de Tristão<sup>90</sup>).



Nesse sentido, Lin e colaboradores<sup>72</sup> realizaram a síntese de NPMs da ordem de 50 nm de magnetita recobertas com sílica ( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com efetiva dispersão das nanopartículas em água quando da ausência de campo magnético e com ampla captura magnética das mesmas quando da presença do campo.

Os autores evidenciaram o sucesso da estratégia de síntese através da adsorção de um corante à superfície das nanopartículas em suspensão, modificando sua coloração e eliminando seletivamente o mesmo corante através do arraste magnético das nanopartículas<sup>72</sup>.

Os chamados adsorventes magnéticos são materiais utilizados no processo de separação seletiva de moléculas e íons que podem ser removidos do meio por processo simples de separação magnética. Vários trabalhos de aplicações ambientais incluem o uso específico de adsorventes magnéticos na retirada de contaminantes orgânicos em água, entre eles a adsorção de fenol, clorofórmio, clorobenzeno<sup>73</sup> e corantes têxteis como vermelho drimarem<sup>74</sup> na adsorção de metais pesados em água como Ni<sup>2+</sup>,<sup>75,76,77</sup> Cu<sup>2+</sup>,<sup>78</sup> Cd<sup>2+</sup>,<sup>75</sup> adsorção de íons como cromato, fosfato e amônio,<sup>79,80,81</sup> absorção de óleo<sup>82</sup>.

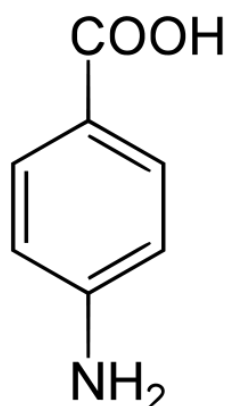
A maioria desses materiais utilizados em aplicações ambientais são elaborados por impregnação da fase magnética na fase adsorvente, após a fase magnética ser obtida, em geral, por coprecipitação de metais (por exemplo, de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) em meio alcalino. Da mesma forma, diversos trabalhos descritos na literatura utilizam como fase magnética estruturas formadas por óxidos de ferro como maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ou mesmo ferro metálico (Fe), juntamente com materiais adsorventes, como carvão ativado<sup>73</sup>, argilas como bentonita<sup>75</sup>, zeólitas<sup>83</sup> e vermiculitas hidrofobizadas<sup>81</sup>.

Apesar das potenciais aplicações destes materiais na remediação ambiental, há poucos relatos acerca da elaboração de nanocompósitos magnéticos baseados em NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVBC para separação e recuperação de moléculas, como o ácido 4-aminobenzóico (ácido *para*-aminobenzóico, PABA), via acoplamento covalente<sup>84</sup>.

O PABA é um composto orgânico com fórmula molecular C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. É caracterizado por tratar-se de um pó cristalino de cor branca ou branco-amarelado, inodoro, de sabor amargo e ligeiramente solúvel em água, porém, altamente solúvel em álcool. A sua molécula (Figura 8) consiste de um anel de benzeno ligado a um grupo amina e a um grupo carboxila<sup>84</sup>.



**Figura 8** – Estrutura química do ácido 4-aminobenzóico ou ácido *para*-aminobenzóico (PABA) (Fonte: Wang *et al.* <sup>84</sup>).



Esse composto é essencial para algumas bactérias e, às vezes, designado de vitamina B10. No entanto, como não é essencial para os seres humanos não é considerada uma vitamina. Além disto, o ácido *para*-aminobenzóico tem sido amplamente aplicado na indústria de tinturas, intermediários farmacêuticos e filtros solares<sup>84</sup>. Desta forma, desenvolver métodos eficientes para separar e purificar o PABA tem se tornado um ponto de estudo muito importante.

Nesse sentido, Rana e colaboradores<sup>85</sup>, prepararam esferas magnéticas para síntese de fase sólida e captura de reação. No seu processo, as nanopartículas de magnetita foram encapsuladas dentro do poliestireno (clorometil estireno) altamente reticulado por meio da polimerização em suspensão.

Darwish e colaboradores<sup>86</sup> relataram a elaboração de nanocompósitos com funcionalidade de cloro, preparados por dispersão de nanopartículas de magnetita revestidas com oleato em VBC por um processo de polimerização em miniemulsão de múltiplos passos.

Utilizando  $Fe_3O_4$ , Chen e colaboradores<sup>87</sup> descreveram a síntese de materiais magneto-poliméricos com núcleo de  $Fe_3O_4$  via polimerização em emulsão. As esferas  $Fe_3O_4@PVBC$  sintetizadas foram utilizadas com sucesso para potencializar a atividade catalítica e estabilidade da lipase imobilizada por ativação interfacial.

## Referencial bibliográfico

- 1- TOMA, H. E. O mundo nanométrico: A dimensão do novo século. São Paulo: Oficina de Textos, **2004**.
- 2- THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. Plymouth, UK, **2004**.
- 3- MELO, C. P; PIMENTA, M. A. Nanociências e nanotecnologia. Parcerias Estratégicas, Brasília, n. 18, p. 9-21, **2004**.
- 4- JONES, Ral. What has nanotechnology taught us about contemporary technoscience? In: ZULSDORF, T.; COENEN, C. et. Al; Quantum engagements: social reflections of nanoscience and technologies. Amsterdam: IOS, p.13-26, **2011**.
- 5- WANG, Y.; Comparison Study of Gold Nanohexapods, Nanorods, and Nanocages for Photothermal Cancer Treatment. ACS Nano, Vol. 7. Nº.3, 2068-2077, **2013**.
- 6- CAO, G. Nanostructures e Nanomaterials. Synthesis, properties e applications. London: Imperial College Press, **2004**.
- 7- DREXLER, K. Eric. Nanosistemas: Molecular Machinery, Manufacturing e Computation . Nova Iorque: John Wiley & Sons, **1992**.
- 8- DREXLER, K. ERIC. Motores da Criação: A Era da nanotecnologia. Doubleday, **1986**.
- 9- APPLY nanotech to up industrial, agri output Archived at the Wayback Machine. The Daily Star (Bangladesh), p. 04-26, **2012**.
- 10- FALLEIROS, J.P.B.; BRANDI, A.L.; DA FONSECA, A.R.A. Aplicações da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento de câncer. Nucleus, v. 8, n. 1, **2011**.
- 11- NIEMIROWICZ, K.H., WILCZEWSKA, A.Z., CAR, H. Magnetic nanoparticles as new diagnostic tools in medicine. Advances in Medical Sciences, v. 57, n. 2, p. 196–207, **2012**.
- 12- CANCINO, J. MARANGONI, V.S.; ZUCOLOTTI, V. Nanotecnologia em medicina: Aspectos fundamentais e principais preocupações. Quim. Nova, v. 37, n. 3, p. 521-526, **2014**.

- 13- LIU, L., CHEN, B., TENG, F., Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-magnetic nanoparticles on acute exercise enhanced KCNQ1 expression in mouse cardiac muscle. *International Journal of Nanomedicine*, v. 5, p. 109–116, **2010**.
- 14- HARRIS, G.V.; GEILER, A.; CHEN, Y.; YOON, S.D.; WU, M.; YANG, A.; CHEN, Z.; HE, P.; PARIMI, P.V.; ZUO, X.; PATTON, C.E.; ABE, M., ACHER, O.; VITTORIA, C. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, p. 2035-2047, **2009**.
- 15- CARNEIRO, M.L.; PEIXOTO, R.C.; JOANITTI, G.A.; OLIVEIRA, R.G.; TELLES, L.A.; MIRANDA-VELELA, A.L.; BOCCA, A.L.; VIANNA, L.M.; SILVA, I.C.; SOUZA, A.R.; LACAVA, Z.G.; BAO, S.N. Antitumor effect and toxicity of free rhodium (II) citrate and rhodium (II) citrate-loaded maghemite nanoparticles in mice bearing breast cancer. *Journal Nanobiotechnology*, v. 11, n. 4, **2013**.
- 16- VARSHNEY, D., VERMA, K., KUMAR, A. Substitutional effect on structural and magnetic properties of A<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A=Zn, Mg and x=0.0, 0.5) ferrites, *Journal of Molecular Structure*, 1006, 447-452, **2011**.
- 17- FRANCISCO, A.; VIEIRA, K.; HENRIQUE, M. Influence of Polyelectrolyte Chains on Surface Charge and Magnetization of Iron Oxide Nanostructures. *Colloids and Surfaces*, v. 549, p. 13–24 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.070>, **2018**.
- 18- SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; RUBIM, J. C. Use of Raman Micro-Spectroscopy in the Characterization of M(II)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Zn) Electric Double Layer Ferrofluids. *J. Raman Spectrosc.* 31 (3). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(200003\)31:3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(200003)31:3), **2000**.
- 19- GOMES, J. D. A.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; AQUINO, R.; DA SILVA, G. J.; DEPEYROT, J.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 16, <https://doi.org/10.1021/jp7097608>, **2008**.
- 20- ASUHA, S.; SUYALA, B.; SIQINTANA, X.; ZHAO, S. Direct Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanopowder by Thermal Decomposition of Fe-Urea Complex and Its Properties. *J. Alloys Compd.* v. 509, n. 6, p. 2870-2873, **2011**.
- 21- LU, T.; WANG, J.; YIN, J.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Surfactant effects on the microstructures of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids Surf*, v. 436, p. 675-683, **2013**.

- 22- NUNES, A. D. C.; RAMALHO, L. S.; SOUZA, A. P. S.; MENDES, E. P.; COLUGNATI, D. B.; ZUFELATO, N.; SOUSA, M. H.; BAKUZIS, A. F.; CASTRO, C. H. Manganese Ferrite-Based Nanoparticles Induce Ex Vivo, but Not in Vivo, Cardiovascular Effects. *Int. J. Nanomedicine*, v. 9, n. 1, **2014**.
- 23- JHA, D.K. SHAMEEN, M.; PATEL, A.B.; KOSTKA, A.; SCHNEIDER, P.; ERBE, A.; DOB, P. Simple synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles as highly efficient contrast agent. *Mater. Lett.*, v. 95, p. 186-189, **2013**.
- 24- PRABHU, S.; POULOSE, E.K. Silver nanoparticles: Mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int. Nano Lett.* V. 32, p. 2-10, **2012**.
- 25- PARISE, M. S. Elaboração de Fluidos Magnético à Base de Gliconanopartículas Magnéticas de  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  Funcionalizadas com ácidos Carboxílicos Polihidroxilados, Visando Aplicações em Nanobiotecnologia. 2014. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanotecnologia da Universidade de Brasília, Brasília, **2014**.
- 26- VALÉRIA S et al. The processing of polyelectrolyte-covered magnetite nanoparticles in the form of nanostructured thin films. *J Nanopart Res.* 14:140-145; **2012**.
- 27- ROOHI, F., LOHRKE, J., IDE, A., SCHUTZ, G., DASSLER, K., Studying the effect of particle size and coating type on the blood kinetics of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine*, 7, 4447-4458, **2012**.
- 28- MARANGONI, V.S., MARTINS, M.V.A., SOUZA, J.A., OLIVEIRA JR, O.N., ZUCOLOTTO, V., CRESPILO, F.N. The processing of polyelectrolyte covered magnetite nanoparticles in the form of nanostructured thin films. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 14, n. 4, p. 769-778, **2012**.
- 29- HUNTER, R.J. *Foundations of colloid science*. 2. ed. New York. Oxford University Press, **2009**.
- 30- SARGENTELLI, V., FERREIRA, A.P., Magnetic nanoparticles: The cobalto. *Eclética Química*, 35, 4; **2010**.

- 31- GALVEIN, P.; THOMPSON, D.; RYAN, K.B.; MCCARTHY, A.; MOORE, A.C.; BURKE, C.S.; DYSON, M.; MACCRAITH, B.D.; GUN'KO, Y.K.; BYRNE, M.T.; VOLKOV, Y.; KEELY, C.; KEEHAN, E.; HOWE, M.; DUFFY, C.; MACLOUGHLIN, R. Nanoparticle-based drug delivery: case studies for cancer and cardiovascular applications. *Cellular and molecular life sciences: CMLS*, v. 69, n. 3, p. 389-404, **2012**.
- 32- IVANOVA, V., PETROVA, P., HRISTOV, J., Application in the Ethanol Fermentation of Immobilized Yeast Cells in Matrix of Alginate/Magnetic nanoparticles, on Chitosan-Magnetite Microparticles and Cellulose-coated Magnetic nanoparticles. *Int. Rev. Chem. Eng.*, v. 3, p. 289-299, **2011**.
- 33- LUCINDA-SILVA, R.M.; SALGADO, H.R.N.; EVANGELISTA, R.C. Alginate–chitosan systems: In vitro controlled release of triamcinolone and in vivo gastrointestinal transit. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 260-268, **2010**.
- 34- MENDOZA-DORANTES, T., PALA, U., VEGA-ACOSTA, J.R., MÁRQUEZ-BELTRÁN, C. Encapsulation and surface charge manipulation of organic and inorganic colloidal substrates by multilayered polyelectrolyte films. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 434, p. 253-259, **2013**.
- 35- MEDEIROS, A. M. M. E S. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos Empregando Polimerização Radicalar em Meios Homogêneo (Bulk) e Heterogêneo (Miniemulsão). 2016. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília, Brasília, **2016**.
- 36- THUNHORST, K. L.; NOBLE, R. D.; BOWMAN, C. N.; Preparation of Functionalized Polymers by Reactions of Poly(Vinylbenzyl Chloride). In *Polymer Modification*; Springer US: Boston, MA, pp 97–107. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1477-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1477-4_9), **1997**.
- 37- OESTERLIN, C. Solid Phase Peptide Synthesis . I . Tetrapeptide1. *J. Am. Chem. Soc.* <https://doi.org/10.1021/ja00897a025>, **1963**.
- 38- PHILIPPOVA, O.; BARABANOVA, A.; MOLCHANOV, V.; KHOKHLOV, A. Magnetic Polymer Beads: Recent Trends and Developments in Synthetic Design and Applications. *Eur. Polym. J.*, v. 47, n. 4, p. 542–559, **2011**.
- 39- CAMPBELL, F. C. In *Structural Composite Materials*; International, A., Ed.; ASM International: p 630, **2010**.

- 40- LUO, J.-J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1607, **2003**.
- 41- MOU, X. B. A., Z. S.; LI, S.; HE, N. Y.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 15, n. 54, **2015**.
- 42- HALDAR, K. K.; SEN, T. "Shell thickness matters! Energy transfer and rectification study of Au/ZnO core/shell nanoparticles". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 484, p. 263-269, **2016**.
- 43- JULE, L.; DEJENE, F.; RORO, K. "Enhancing absorption in coated semiconductor nanowire/nanorod core-shell arrays using active host matrices". *Optics Communications*, v. 380, p. 186-194, **2016**.
- 44- LAUHON, L.J.; GUDIENSEN, M.S.; WANG, D.; E LIEBER, C.M. "Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures". *Nature*, v. 420, n. 6911, p. 57-61, **2002**.
- 45- PENG, X., SCHLAMP, M.C., KADAVANICH, A.V., E ALIVISATOS, A.P. "Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility". *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 30, p. 7019-7029, **1997**.
- 46- LU, A. S., E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International*, v. 46, n. 8, p. 1222-4, **2007**.
- 47- SHOKROLLAHI, H. *Materials Science and Engineering: C* 33, 4485, **2013**.
- 48- KOBAYASHI, T.; KAKIMI, K.; NAKAYAMA, E.; JIMBOW, K. *Nanomedicine*, v. 9, p. 1715, **2014**.
- 49- DEATSCH, A. E.; EVANS, B. A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 354, p. 163, **2014**.
- 50- FERREIRA, G. R.; SEGURA, T.; DE SOUZA JR, F. G.; UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. *European Polymer Journal*, v. 48, p. 2050, **2012**.
- 51- KAUR, M.; ZHANG, H.; MARTIN, L.; TODD, T.; QIANG, Y. *Environmental science & technology*, v. 47, p. 11942, **2013**.
- 52- MRÓWCZYŃSKI, R.; NAN, A.; LIEBSCHER, J. *Rsc Advances*, v. 4, p. 5927, **2014**.

- 53- HONG, R. Y.; FENG, B.; CAI, X.; LIU, G.; LI, H. Z.; DING, J.; ZHENG, Y.; WEI, D. Z. Doublemini-emulsion preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(methyl methacrylate) magnetic latex. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 112, n. 1, p. 89-98, **2008**.
- 54- LU, M.; BAI, S.; YANG, K.; SUN, Y. Synthesis and characterization of magnetic polymer microspheres with a core-shell structure. *China Particuology*, v. 5, p. 180-185, **2007**.
- 55- ZHAO, H.; SAATCHI, K.; HAFELI, U. O. Preparation of biodegradable magnetic microspheres with poly(lactic acid)-coated magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 321, n. 10, p. 1356-1363, **2009**.
- 56- GANDINI, A. B., M. N. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Amsterdam: Elsevier, **2008**.
- 57- ASTRUC, D. et al. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew Chem Int*. v. 44, p. 7852-72, **2005**.
- 58- C. MARAMBIO-JONES.; HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, p. 1531-1551, **2010**.
- 59- D. ROE, B.; KARANDIKAR, N. BONN-SAVAGE, B. GIBBINS, J. B. ROULLET. Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles. *The Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 61, p. 869- 876, **2008**.
- 60- L. S. ACOSTA-TORRES; MENDIETA, I; NUÑEZ-ANITA, R. E.; CAJERO-JUÁREZ, M.; CASTAÑO ,V. M. Cytocompatible antifungal acrylic resin containing silver nanoparticles for dentures. *International Journal of Nanomedicine*, v. 7, p. 4777-4786, **2012**.
- 61- LAURENT S et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem Rev.*, v. 108, p. 2064-110, **2008**.
- 62- SAÚDE, A. C. M. O uso da clavanina A nanoestruturada no controle da sepse polimicrobiana. Tese (Mestrado em Ciências Genômicas e Biotecnologia). Universidade Católica de Brasília. Brasília –DF. **2012**.
- 63- BETTENCOURT, A.; ALMEIDA, A. J. Poly (methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery. *Journal of Microencapsulation*, London, v. 29, n. 4, p. 353-367, **2012**.

- 64- XU, X.; DENG, C.; GAO, M.; YU, W.; YANG, P.; ZHANG, P.; Synthesis of Magnetic Microspheres with Immobilized Metal Ions for Enrichment and Direct Determination of Phosphopeptides by Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry. *Advanced Materials*, v.18, p. 3289– 3293, **2006**.
- 65- FAN, L-H.; LUO, Y.-L.; CHEN, Y-S.; ZHANG, C-H.; WEI, Q.-B. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite microspheres covered by a P(MAH-co-MAA) copolymer. *Journal of Nanoparticle Research*, Dordrecht, v. 11, n. 2, p. 449-458, **2009**.
- 66- KAKAR, S.; BATRA, D.; SINGH, R.; NAUTIYAL, U. Magnetic microspheres as magical novel drug delivery system: A review. *Journal of Acute Disease*, Hainan, v. 2, n. 1, p. 1-12, **2013**.
- 67- MC DONNELL, G.; RUSSELL, A. D. Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance. *Clinical Microbiology Reviews*, v. 12, n. 1, p. 147-179, **1999**.
- 68- ALMEIDA, E.; ASSALINI, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de Ozônio. *Quim. Nova*, v. 27, p. 818-824, **2004**.
- 69- LAGALY, G.; Pesticide–clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci.*, v. 18, p. 205-209, **2001**.
- 70- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, **2002**.
- 71- SILVA MF, PINEDA EAG, BERGAMASCOA R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 3, 393-398, **2015**.
- 72- LIN, Y. S.; WU, S. H.; HUNG, Y.; CHOU, Y. H.; CHANG, C.; LIN, M. L.; TSAI, C. P.; MOU, C. Y. Multifunctional composite nanoparticles: Magnetic, luminescent, and mesoporous. *Chem. Mater*, v. 18, p. 5170-5172, **2006**.
- 73- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M., Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, v. 40, n. 12, p. 2177-2183, **2002**.
- 74- GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C., 2008, Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: Effect of temperature and pH. *Quimica Nova*, v. 31, n. 3, p. 518-522, **2008**.



- 75- OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; SAPAG, K.; GARG, V. K.; LAGO, R. M., Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, v. 22, n. 4, p. 169-177, **2003**.
- 76- ZHOU, L.; WANG, Y.; LIU, Z.; HUANG, Q. Adsorption properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/poly(acrylate-methyl-ester) magnetic microspheres for metal ions. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, 23, 1, 92-96. **2007**.
- 77- RITTER, J. A.; EBNER, A. D.; SHEN, J. Development of a novel magnetite-silica gel composite adsorbent for metal ion adsorption. *Book of Abstracts, 214th ACS National Meeting, Las Vegas, NV, September 7-11 I&EC093*. **1997**.
- 78- PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I., Magnetic zeolites for removal of metals in water. *Química Nova* 28, (5), 751-755, **2005**.
- 79- DA CONCEICAO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Magnetic composites based on hydrotalcites for removal of anionic contaminants from water. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, **2007**.
- 80- SUN, D.; ZHAO, B.; CHENG, X. Study on adsorption of phosphate by magnetic hydrotalcite-like compounds in aqueous solution. *Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, 19-23, GEOC-074*. **2007**.
- 81- HWANG, K. Y.; NAH, I. W. Zeolite bonded magnetic adsorbent comprising a zeolite bonded with a magnetic substance for removal of ammonium ions from water and preparation method thereof. 2005-60094 2007005993, 20050705, **2007**.
- 82- MACHADO, L. C. R.; LIMA, F. W. J.; PANIAGO, R.; ARDISSON, J. D.; SAPAG, K.; LAGO, R. M., 2006, Polymer coated vermiculite-iron composites: novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science*, v. 31, n. 3-4, p. 207-215, **2006**.
- 83- OLIVEIRA, L. C. A.; PETKOWICZ, D. I.; SMANIOTTO, A.; PERGHER, S. B. C., Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, v. 38, n. 17, p. 3699-3704, **2004**.
- 84- WANG, X.; HUANG, J.; HUANG, K., Surface Chemical Modification on Hyper-Cross-Linked Resin by Hydrophilic Carbonyl and Hydroxyl Groups to Be Employed as a Polymeric Adsorbent for Adsorption of p-Aminobenzoic Acid from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* 162 (1), 158–163, **2010**.

- 85- RANA, S., Synthesis of Magnetic Beads for Solid Phase Synthesis and Reaction Scavenging. 40 (99), 8137–8140, **1999**.
- 86- DARWISH, M. S. A.; MACHUNSKY, S.; PEUKER, U.; KUNZ, U.; TUREK, T. Magnetite Core-Shell Nano-Composites with Chlorine Functionality: Preparation by Miniemulsion Polymerization and Characterization. J. Polym. Res. v. 18, n. 1, p. 79–88, **2011**.
- 87- CHEN, Z.; LIU, L.; YANG, R. Improved Performance of Immobilized Lipase by Interfacial Activation on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PVBC Nanoparticles. RSC Adv. v. 7, n. 56, p. 35169–35174, **2017**.
- 88- BROCHADO, P.M.D.S.C. Nanotecnologia e a sua aplicação à terapêutica oncológica. Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Escola da Ciências e Tecnologias da saúde. (Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias), Lisboa, **2013**.
- 89- SILVA, R. L. DE S. Síntese do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>:phen:Eu<sup>3+</sup>: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas. (Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão), Brasil, **2014**.
- 90- TRISTÃO J.C. Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recoberto por carbon. (Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais) Brasil, **2010**.

## CAPÍTULO III

### 4. MATERIAL E MÉTODOS

#### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: Cloreto de ferro(III) hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de ferro(II) tetra hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de ferro(III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido oleico (AO), monômero cloreto de 4-vinilbenzilo (VBC), agente de ligação cruzada etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA), estabilizador poli(álcool vinílico) (PVA, Mw 125000) e o iniciador peróxido de benzoíla (PBO) todos obtidos da Sigma-Aldrich. Os demais reagentes químicos são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia.

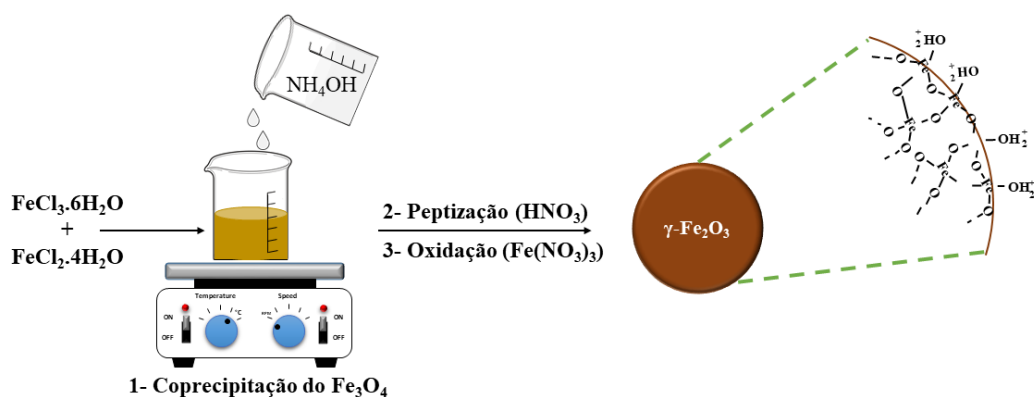
#### 4.2. Métodos

##### 4.2.1. Síntese das NPMs de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

As NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram obtidas via processo de coprecipitação alcalina conforme ilustrado na Figura 9. Esse procedimento é uma adaptação do trabalho descrito por Gomes *et al.*<sup>1</sup>. Para a realização deste, 125 mL de solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2 mol/L) foram vertidos em 150 mL de solução contendo 50 mmol de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 mmol de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 20 mmol de HCl, sob agitação constante e vigorosa (1000 rpm) à temperatura ambiente, durante 60 minutos para formação de uma magnetita precipitada ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Após esse procedimento, o precipitado foi separado magneticamente e lavado com água destilada várias vezes até a solução atingir o pH neutro. Logo em seguida, as NPMs passaram por um processo de acidificação com  $\text{HNO}_3$  (0,5 mol/L) e a amostra foi fervida com 0,5 mol/L de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  durante 30 minutos.

Este procedimento foi utilizado com intuito de oxidar a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), além de criar uma camada rica em ferro que protege as partículas da dissolução ácida<sup>2</sup>. Finalmente, o material precipitado obtido foi lavado com acetona repetidamente e seco em estufa com temperatura controlada de aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ .

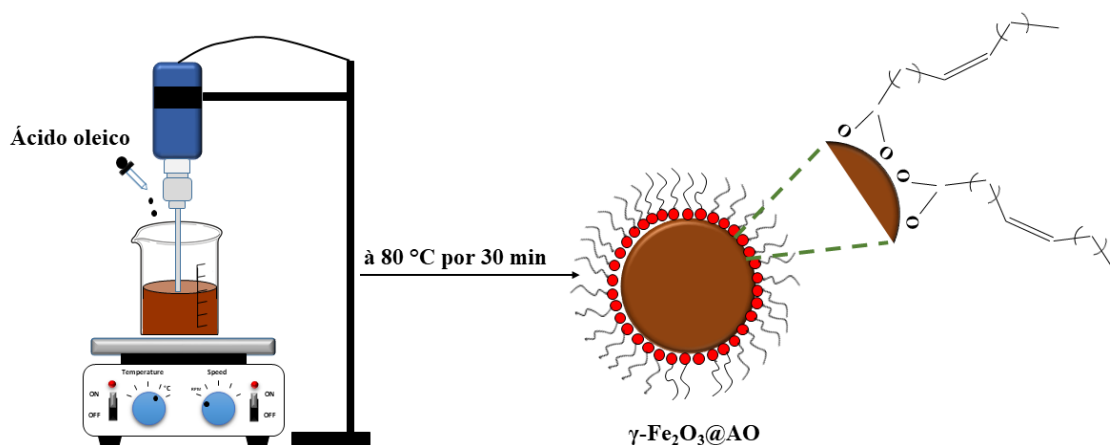
**Figura 9** – Esquema geral de síntese das NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  via coprecipitação alcalina (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>24</sup>).



#### 4.2.2. Funcionalização da superfície da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

As NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram, então, funcionalizadas com moléculas de oleato utilizando uma adaptação do método descrito por Lam *et al.*<sup>3</sup>. Em um experimento típico, as NPMs de maguemita sintetizadas foram dispersas em 200 mL de água em pH ácido (aproximadamente 3) sob agitação mecânica vigorosa. Após o aquecimento desta solução até  $80^\circ\text{C}$ , o ácido oleico (2,0 mL/g de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) foi adicionado a uma taxa de 1,0 mL/min e a mistura foi agitada durante 30 minutos. Em pouco tempo, as NPMs foram transferidas espontaneamente para a fase oleosa que, após o resfriamento, foi separada da fase aquosa incolor e lavada 5 vezes com etanol para remover a água e o excesso de surfactante presentes. Em seguida, passou por secagem a  $60^\circ\text{C}$ , conforme esquematizado na Figura 10. Esta amostra foi então denominada como  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ .

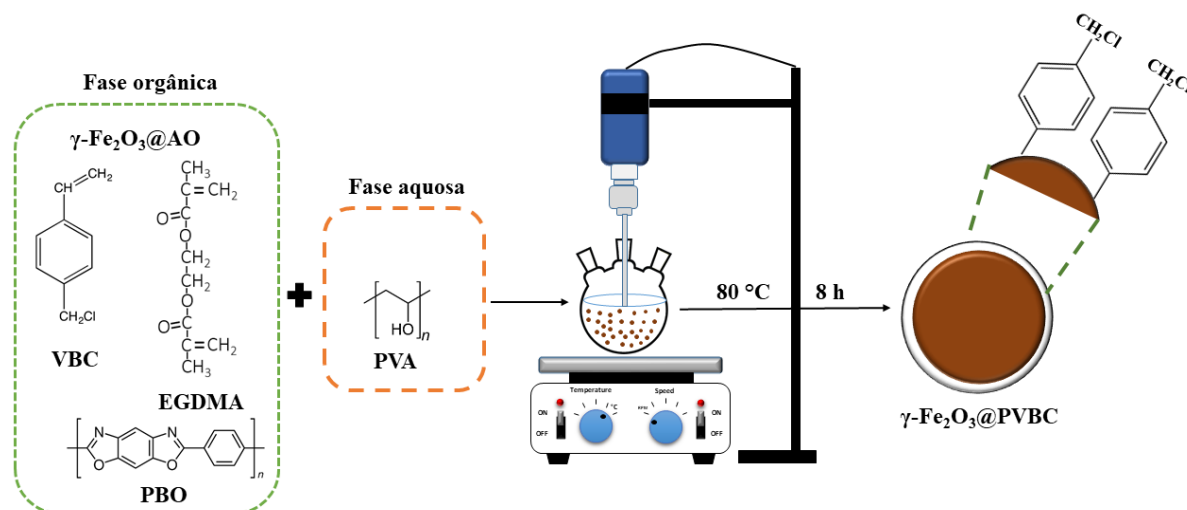
**Figura 10** – Modificação da superfície das NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com ácido oleico (Adaptada de: Costa *et al.*<sup>24</sup>).



#### 4.2.3. Síntese do nanocompósito de polímero magnético

A síntese do nanocompósito de polímero magnético baseados em microesferas de poli (cloreto de 4-vinilbenzila) (PVBC) e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi realizada via processo de copolimerização em suspensão, adaptando o procedimento experimental descrito por Cheng *et al.*<sup>4</sup>, conforme visualizado na Figura 11. Para esse procedimento, 300 mg de NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  foram dispersas em uma mistura de VBC (5,0 mL, 31,9 mmol), EGDMA (1,5 mL, 7,8 mmol), PBO (0,12 g, 0,71 mmol) e Heptano (7,2 mL). A solução resultante foi dispersa em 80 mL de uma solução aquosa de PVA (3,2 g/L) e o processo de copolimerização foi conduzida a 80°C durante 8 horas, com uma velocidade de agitação mecânica mantida constante a 800 rpm. Logo após, a polimerização o nanocompósito de PVBC carregado com NPMs foi lavado diversas vezes com etanol e com água destilada para remover o diluente e o monómero que não reagiu e rotulado como  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ . Finalmente, a amostra foi deixada na estufa a 50°C, durante 24 horas, para secagem.

**Figura 11** – Esquema para a obtenção do nanocompósito de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>24</sup>).



A síntese do nanocompósito de PVBC sem a presença das NPMs também foi realizada via copolimerização em suspensão, seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, sendo a amostra obtida denominada apenas como PVBC.

#### 4.2.4. Técnicas de caracterização

##### 4.2.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

Determinadas macromoléculas biológicas e polímeros podem formar cristais da mesma maneira que compostos inorgânicos e minerais. A técnica de difração de raios-X (DRX) realiza a utilização de espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas (nesse caso, cristais), permitindo a realização da análise morfológica de certos materiais, determinando o percentual de sua fração cristalina e estrutura<sup>5</sup>. Vários trabalhos descritos na literatura utilizaram essa técnica para descrever e avaliar, principalmente, o índice de cristalinidade dos materiais<sup>6,7,8,9,10,11,12</sup>.

A análise de DRX foi realizada com a amostra de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  previamente seca. O pó (material sólido) obtido foi triturado e finamente pulverizado com auxílio de um gral de ágata e prensado em um porta-amostra de vidro que foi analisado em um difratômetro Miniflex 600 (Rigaku), com detecção rápida DTex, operando a 40 kV e 30 mA e radiação Cu-K $\alpha$ , selecionada com um monocromador de grafite. As condições de varredura foram de 15 a 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 5°.min<sup>-1</sup>. Os dados foram tratados com o auxílio do programa Origin.

#### 4.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que fornece informações a nível superficial e/ou atômico como, por exemplo, morfologia (tamanho e forma), composição química, informações sobre a cristalografia e de algumas interrelações destas características com propriedades macroscópicas. Usualmente, temos a aplicação para a simples obtenção de imagens da microestrutura e de padrões da estrutura cristalina<sup>19</sup>. Vários trabalhos descritos na literatura utilizaram essa técnica para obtenção do comprimento e diâmetro de nanopartículas<sup>10,11,12,13,14,15</sup>.

A análise de MET das amostras  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  e da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão, modelo *JEOL JEM-2100*, equipado com EDS, *Thermo scientific*. Para isso, as suspensões coloidais foram dispersas em água ultrapura e sonicadas por 10 minutos. Após esse procedimento, uma alíquota de 5,0  $\mu\text{L}$  foi depositada sobre uma tela de cobre com 400 *mesh*, recoberta por um filme de carbono e secas à temperatura ambiente por 24 horas. O histograma com a distribuição de tamanho do material foi construído a partir da contagem de cerca de 300 partículas e tratadas com o auxílio do programa ImageJ<sup>®</sup>.

#### **4.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para a análise da microestrutura e morfologia em materiais sólidos<sup>16</sup>. Vários trabalhos descritos na literatura utilizaram esta técnica para a caracterização morfológica de nanocompósitos e compósitos<sup>11,13,15,16,17,18</sup>.

A análise da morfologia interna e externa dos nanocompósitos foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM), usando um Quanta 250 FEG. Antes da realização desta análise, as NPMs foram fixadas em *stubs* com uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

#### **4.2.4.4. Microscopia Óptica**

As microesferas magnéticas foram analisadas em um microscópio óptico Motic SMZ 168 Series, no modo de reflexão com lente objetiva de 1,5x. As fotografias foram obtidas pela digitalização instantânea, utilizando uma câmera digital, modelo DC 300.

#### **4.2.4.5. Análise porosimétrica e da área superficial por Brunauer–Emmett–Teller (BET)**

A técnica de análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ou Teoria da Adsorção Multimolecular é capaz de fornecer uma avaliação sobre a área de superfície específica e da distribuição dos tamanhos dos poros dos materiais. Para a realização desse tipo de análise, a amostra deve estar em pó e deve ser pré-condicionada para remoção das impurezas que, possivelmente, estejam fisicamente ligadas à superfície do material em um processo chamado de degaseificação ou degaseificação. Tal processo é tipicamente realizado pela aplicação de uma temperatura elevada específica à amostra em conjunto com vácuo ou gás inerte de fluxo contínuo<sup>25</sup>.



Esse processo deve ser rigorosamente monitorado para que possa gerar resultados repetíveis e com maior confiabilidade.

A determinação da área superficial e da distribuição do volume dos poros dos nanocompósitos foi realizada a 77 K, em um equipamento de marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, com os seguintes parâmetros para análise: massa da amostra por volta de 0,2 g, espaço livre quente próximo de 16 cm<sup>3</sup>, espaço livre frio por volta de 48 cm<sup>3</sup>, intervalo de equilíbrio de 10 s e nenhuma dose de baixa pressão e desgasificação automática.

#### **4.2.4.6. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise utilizada para obtenção de espectros de infravermelho com maior rapidez<sup>20</sup>. Esta técnica é utilizada para determinação, qualitativa e quantitativa, das características das ligações em moléculas orgânicas ou inorgânicas em amostras que estejam na forma sólida, líquida ou gasosa<sup>21</sup>.

Por meio da análise de FTIR é possível identificar as bandas de absorção de energia específicas para cada ligação química, como também, os grupos funcionais de cada material, pois cada grupo absorve, em frequência, característica de radiação na região do infravermelho<sup>20</sup>.

Para a obtenção dos espectros de FTIR, as amostras de PVBC,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@AO e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC foram maceradas com KBr seco e limpo, originando pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas na região de 4000–400 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se um espectrofotômetro *Bruker*, modelo Vertex-70 com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, via análise média de 32 scans.

#### 4.2.4.7. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A análise superficial do nanocompósito de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  e dos seus respectivos constituintes foi realizada por XPS, utilizando-se um espectrômetro SPECS SAGE HR 100 *System* com uma fonte de raios-X não monocromática (Mg Ka - linha de 1253,6 eV), operando a 12,5 kV e 250 W.

As medições das amostras depositadas em filmes de silício foram realizadas em uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV), a uma pressão de, aproximadamente,  $10^{-6}$  Pa e ângulo fixado em  $90^\circ$ . Os espectros para: C 1s, O 1s, Fe 2p e Cl 2p foram adquiridos empregando a energia de 30 eV e de 15 eV para análise das regiões. Os dados foram analisados no software CasaXPS 2.3, por meio da remoção por satélite e calibração das energias de ligação do pico C 1s a 285 eV. Funções de Gauss-Lorentz foram utilizadas para determinar a porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície de cada amostra e para construir a curva de montagem dos espectros de alta resolução.

#### 4.2.4.8. Análise de composição química

A análise da composição química foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Para isto, 5,0 mg das amostras de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  e de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  digeridas em 1,0 mL de HCl concentrado foram utilizadas.

Em seguida, uma alíquota de 25,0  $\mu\text{L}$  foi diluída em 10,0 mL de uma solução 100,0 mg/mL de  $\text{HNO}_3$  e analisadas pela introdução direta das amostras no espectrômetro ICP Optima 8000DV, Perkin Elmer, com modo de emissão óptica e radiofrequência de 14000 W. As condições adotadas para a análise foram: fluxo de amostra de 1,5 mL/min, fluxo de plasma de argônio de 10,0 L/min, fluxo de nebulizador de 0,7 L/min e fluxo de gás auxiliar (argônio) de 0,2 L/min, conforme descrito por Coelho *et al*<sup>2</sup>.

#### **4.2.4.9. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A realização de análise termogravimétrica (TGA) abrange um grupo de técnicas cujo objetivo é avaliar as propriedades físicas de uma substância e/ou de seus produtos de reações em função da temperatura e/ou tempo, enquanto é submetida a um controle de temperatura programado<sup>19</sup>.

A técnica de TGA tem sido utilizada na caracterização de degradação térmica ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação de temperatura<sup>9</sup>.

Com intuito de avaliar a estabilidade térmica da amostra de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  e dos seus respectivos constituintes, realizou-se a análise termogravimétrica (TGA), utilizando-se o equipamento Shimadzu TG 60. A temperatura, durante a análise, variou de 35°C a 600°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio a 50 mL/min.

#### **4.2.4.10. Medidas de magnetização**

Para a medida de magnetização de saturação, as amostras  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  foram previamente secas em estufa a 50°C, por 24h, sem prévia diluição. O pó (material sólido) obtido de cada amostra foi triturado e, finalmente, pulverizado com auxílio de um gral de ágata e, em seguida, analisado em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), em uma faixa de campo magnético de -18 kOe a +18 kOe, a temperatura ambiente.

#### **4.2.5. Aplicação dos nanocompósitos**

##### **4.2.5.1. Separação seletiva de moléculas**

O procedimento de separação seletiva de moléculas foi realizado por meio de experimentos de adsorção em tubos cônicos contendo 100 mg de NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  e 10 mL de solução de ácido 4-aminobenzóico (ácido *p*-aminobenzóico, PABA) na concentração adequada.

Para esse procedimento, os frascos foram colocados em banho-maria com agitação orbital *Dubnoff* a 25°C e 200 rpm. Para avaliar a capacidade máxima de adsorção, as concentrações de PABA inicial e residual do sobrenadante foram quantificadas utilizando um espectrômetro Hitachi 3900H UV-Vis em uma célula de quartzo, com um percurso óptico de 1,0 cm. As concentrações iniciais típicas de PABA variaram de 0 a 50 mg/L. Para determinar o tempo mínimo necessário para que a adsorção alcançasse o equilíbrio, os estudos cinéticos de adsorção foram realizados com uma concentração inicial de 10 mg/L de PABA à 25°C e agitação de ~200 rpm.

As concentrações de PABA foram medidas em diferentes intervalos de tempo de 0 a 360 min.

Os modelos cinéticos convencionais de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem expressos nas Equações 1 e 2, respectivamente, foram aplicados para analisar os dados experimentais da cinética de adsorção para uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção.<sup>5</sup>

$$q_t = q_e \ln(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que  $q_e$  é a capacidade de adsorção em equilíbrio (mg/g),  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  (mg/g),  $k_1$  (1/min) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem e  $t$  é o tempo (min).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem (g/mg·min),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g),  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  (mg/g) e  $t$  é o tempo (min).

A quantidade de adsorção em equilíbrio,  $q_e$  (mg/g), pôde ser calculada por meio da Equação 3:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad \text{(Equação 3)}$$

Em que  $C_0$  e  $C_e$  (mg/L) são as concentrações da fase líquida do adsorbato inicial e no equilíbrio, respectivamente,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente seco utilizado (g).

A quantidade de adsorbato no adsorbente em um tempo  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), foi calculada por meio da Equação 4 em que  $C_t$  (mg/L) é a concentração em fase líquida do adsorbato em um tempo  $t$ .

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad \text{(Equação 4)}$$

Para avaliar como o adsorbato e o adsorvente interagem quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio, aplicaram-se modelos isotérmicos clássicos de Langmuir e Freundlich<sup>6</sup>, empregando-se as Equações 5 e 6, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que  $q_L$  (mg/g) é a capacidade de adsorção do adsorvente e  $k_L$  (L/mg) é a constante de Langmuir, que está relacionada com a afinidade dos sítios de ligação. Em que  $K_F$  é a constante isotérmica de Freundlich e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 6)}$$

#### **4.2.5.2. Atividade antimicrobiana**

O chamado teste de “disco-difusão” em meio sólido de ágar foi descrito em 1966, por Bauer e Kirby<sup>22</sup>. Este teste fornece resultados que são de caráter qualitativo. Este é um dos mais rotineiros métodos de suscetibilidade, sendo bastante confiável e utilizado por vários trabalhos em análises microbiológicas.

Possui como princípio básico a difusão do antimicrobiano na superfície do meio ágar, a partir de um disco impregnado com o mesmo antimicrobiano.

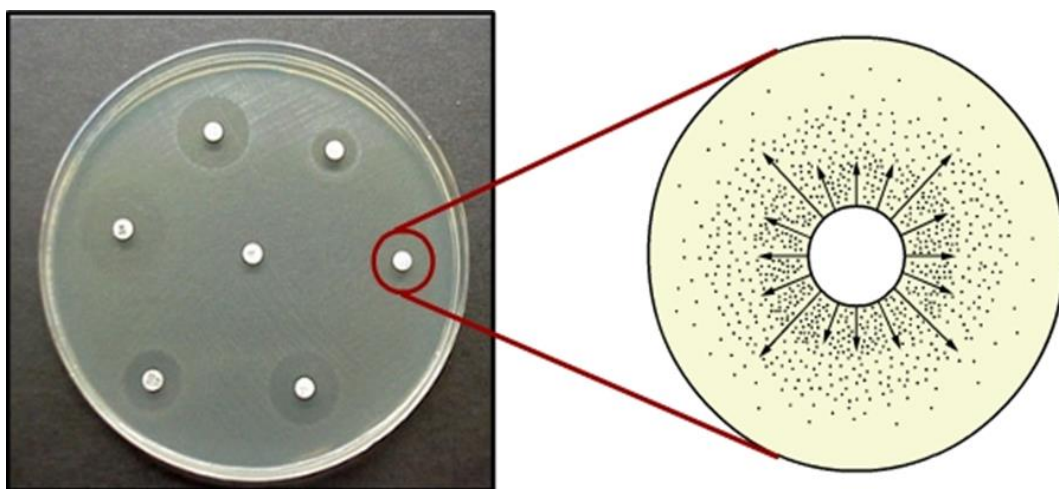
Esse teste pode ser realizado dispensando os discos de papel-filtro (impregnados com antimicrobianos), e colocando esta amostra sobre o meio de ágar diretamente.

Para garantir a confiabilidade do teste e evitar determinadas interferências que possam dificultar a leitura e a interpretação dos halos após a incubação está padronizado que, ao utilizar uma placa de 150 mm, devem ser colocados, no máximo, 12 discos e, ao utilizar uma placa de 90 mm, no máximo, 5 discos.

Dependo do tipo de microrganismos, as placas são incubadas por 18 a 24 horas em ar ambiente ou a 5 a 7% de CO<sub>2</sub>, a 35°C, antes de serem determinados os resultados.

Os diâmetros dos halos de inibição de crescimento ao redor de cada disco são mensurados em milímetros e relacionados à: sensibilidade da amostra bacteriana; e velocidade de difusão do antimicrobiano no ágar (Figura 12).

**Figura 12** – Princípio do teste de suscetibilidade pela metodologia do disco-difusão (Fonte: Adaptada de Clinical and Laboratory Standarts Institute<sup>23</sup>).



Nos testes de atividade *in vitro* foram utilizadas bactérias *Escherichia coli* ATCC 8739 (cepas resistentes). As células bacterianas foram, previamente, replicadas em meio Luria Bertani (LB), líquido contendo 50% bactotripton, 25% extrato de levedura: 35% NaCl, diluídos em água destilada, sob agitação durante 3 horas a 37° C<sup>23</sup>.

A atividade bactericida foi determinada usando o método de disco-difusão de acordo com o manual M2-A8 do Clinical and Laboratory Standarts Institute<sup>23</sup>, com algumas adaptações para a amostra desse trabalho.

Previamente, a curva de crescimento da cultura original foi estabelecida por monitoramento do crescimento bacteriano através da observação da densidade ótica a 595 nm, a cada meia hora. Assim, foi possível determinar o tempo ótimo em que o inóculo alcançou o meio da fase exponencial.

Para realizar a determinação da relação entre Unidades Formadoras de Colônias (UFC) e densidade ótica, foi aplicada a técnica de microgotas para contagem de células bacterianas viáveis em uma suspensão, em que uma alíquota foi coletada durante as leituras de meia hora, submetida a diluições de 1:10, e microgotas das suspensões foram semeadas em meio LB acrescido de ágar (15 g.L<sup>-1</sup>).

Os testes contra as bactérias foram realizados em placas de petri contendo LB-ágar; a partir da cultura original, foi espalhado um inóculo de 50  $\mu\text{L}$ , com alça de Drygalski, diluído para, aproximadamente  $5 \times 10^4 \text{ UFC.mL}^{-1}$ .

Em seguida, foram feitos quatro discos de papel filtro esterilizados, um para 20  $\mu\text{L}$  de água destilada estéril, como controle negativo; um para 20  $\mu\text{L}$  de cloranfenicol ( $80 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ), como controle positivo; e dois para amostra, sendo 0,2 mg 20  $\mu\text{L}$  de amostra na forma líquida e um para 0,2 g de amostra na forma sólida, aplicada diretamente sobre o meio ágar na placa de petri, ocupando área semelhante ao tamanho dos discos de papel filtro. Foram feitas adaptações ao protocolo descrito pelo manual M2-A8 do *Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI)*<sup>22</sup> para atender a forma física da amostra (líquida e sólida). Três réplicas foram analisadas para este resultado.

A formação e o tamanho do halo de inibição das amostras foram comparados com o diâmetro do halo ao redor do controle positivo para cada uma das 3 réplicas e o valor médio foi colocado em gráfico com o desvio padrão.



## Referencial bibliográfico

- 1- GOMES, J. A.; SOUSA, M. H.; DA SILVA, G. J.; TOURINHO, F. A.; MESTNIK-FILHO, J.; ITRI, R.; AZEVEDO, G. D. M.; DEPEYROT, J. Cation Distribution in Copper Ferrite Nanoparticles of Ferrofluids: A Synchrotron XRD and EXAFS Investigation. *J. Magn. Magn. Mater.* v. 300, n. 1, **2006**.
- 2- COELHO, B.C.P.; SIQUEIRA, E. R.; OMBREDANE, A.S.; JOANITTI, G.A.; CHAVES, S.B.; SILVA, S.W.; CHAKER, J.A.; LONGO, J.P.F.; AZEVEDO, R.B.; MORAIS, P.C.; SOUSA, M.H. *RSC Advances*, RSC Adv. v. 7, p. 11223–11232, 2017.
- 3- T. LAM, P.K. AVTI, P. POULIOT, F. MAAFI, J. TARDIF, É. RHÉAUME, F. LESAGE, A. KAKKAR, Fabricating Water Dispersible Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications through Ligand Exchange and Direct Conjugation, *Nanomaterials*. 6 1-15, **2016**.
- 4- Z. CHENG, X. ZHU, Z. L. SHI, K. G. NEOH, E. T. KANG. Polymer Microspheres with Permanent Antibacterial Surface from Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 7098, **2005**.
- 5- KUMAR, K. V. Linear and Non-Linear Regression Analysis for the Sorption Kinetics of Methylene Blue onto Activated Carbon. *J. Hazard. Mater.*, v. 137, n. 3, p. 1538-1544, **2006**.
- 6- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* v. 156, n. 1), p. 2-10, **2010**.
- 7- NETO, J. R. A. Influência da Adição de uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Fibra de Juta. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 10-15, **2007**.
- 8- CHERIAN, B. M. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1790–1798, **2011**.
- 9- KUMAR, A. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, v. 2, p.1-8, **2014**.

- 10- JIANG, F.; HSIEH, Y. L. Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*, v. 95, p. 32-40. **2013**.
- 11- MORAIS, J. P. S. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, v. 91, p. 229-235, **2013**.
- 12- ABRAHAM. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p.1468– 1475, **2011**.
- 13- LI, J. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, v. 90, p.1609– 1613, **2012**.
- 14- ARRIETA, M. O. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 107, p.16–24, **2014**.
- 15- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p.1291-1299, **2011**.
- 16- KOWALCZYK, M. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites: Part A*, v. 42, p.1509–1514, **2011**.
- 17- NAHLA, A. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, v. 124, p. 337-346, **2015**.
- 18- PRACELLA, M. Preparation and characterization of PLA nanocomposites with nanocellulose filled PVAC. The European conference on composite materials Venice, p. 24–28, **2012**.
- 19- CAMARGO, P. H. C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, v. 12, **2009**.
- 20- PICCOLI, R. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 17, **2006**.
- 21- KING, P. L. Laboratory fourier transform infrared spectroscopy methods. Department of Earth Sciences, **2002**.

- 22- BAUER, A.W.; KIRBY, W.M.M.; SHERRIS, J.C.; TURCK, M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am. J. Clin. Pathol.* v. 45, p. 493-496, **1966**.
- 23- CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE (CLSI). Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing. 28th ed. CLSI supplement M100, **2014**.
- 24- COSTA, F.T., JARDIM K.V., PALOMEC-GARFIAS, A.F., CÁCERES-VÉLEZ, R.P., CHAKER, J.A., MEDEIROS, M.M.S.A., MOYA, S. E., SOUSA, M.H. Highly Magnetizable Crosslinked Chloromethylated Polystyrene-Based Nanocomposite Beads for Selective Molecular Separation of 4-Aminobenzoic Acid, *ACS Omega* 4, 5640–5649, **2019**.
- 25- AJAY.K.A., MAHENDRA, S.K, CHANDRASHEKHAR P.P., ISHAWERDAS, L. M., Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Nickel Ions onto coal fly ash. *Asian Journal of Water*, v. 13, p. 49-53, **2016**.

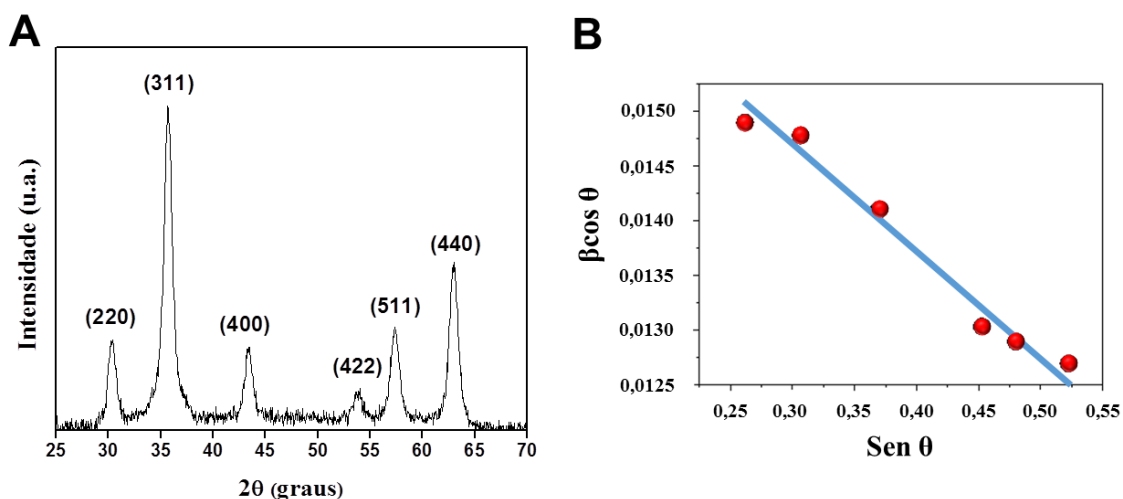
## CAPÍTULO IV

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Caracterização das nanopartículas magnéticas

Com a finalidade de investigar a estrutura cristalográfica e o diâmetro médio das NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , recobertas com moléculas de oleato, realizou-se a análise por difratometria de raios X a partir do pó (material sólido) das NPMs. O difratograma da intensidade difratada *versus* o ângulo de difração obtido para a amostra está plotado na Figura 13A.

**Figura 13** – Difratograma de raios X (A) e gráfico de Williamson-Hall (B) obtidos para as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @AO (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



Todos os picos observados puderam ser, facilmente, indexados, mostrando uma estrutura espinélica cúbica de face fechada (Fd3m) da maguemita; o parâmetro de rede calculado (0,83488nm) mostrou uma boa correlação com o valor esperado (0,83515 nm), obtido da literatura (JCPDS #39-1346)<sup>1</sup>.

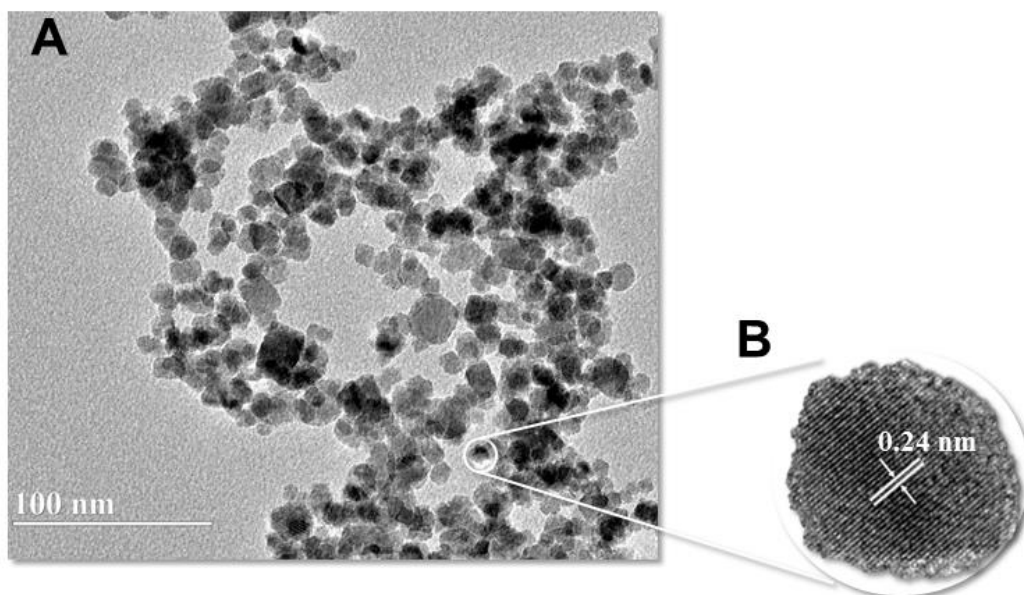
Além disso, o tamanho cristalino ( $d_{XR} = 8,7$  nm) e a deformação ( $\varepsilon = 4.9 \times 10^{-3}$ ) foram obtidos, respectivamente, a partir do intercepto no eixo y e o declive da linha no gráfico de Williamson-Hall (Figura 13B), através da Equação 7:

$$\beta \cos \theta = \frac{0,94\lambda}{D_{RX}} + 4\varepsilon \sin \theta \quad \text{(Equação 7)}$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\beta$  é o alargamento do pico de difração medido na metade da sua intensidade máxima e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg<sup>2</sup>.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão é típica para as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ ; a Figura 14A mostra a formação de nanopartículas quase esféricas e relativamente aglomeradas, o que resulta do método de síntese e de suas características magnéticas.

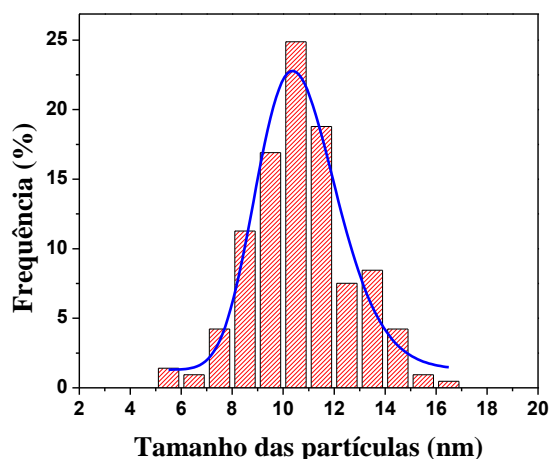
**Figura 14** – Imagens de MET (A) e de HRTEM (B) obtidas para as nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  (escala = 100 nm) (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



A imagem HRTEM da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ , Figura 14B, indica a presença de espaçamento de rede de 0,24 nm que corresponde ao espaçamento-d do plano (311) em padrões de DRX obtido para a ferrita<sup>3,4</sup>.

A dedução da distribuição do tamanho para a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  foi realizada calculando-se o perímetro de um grupamento de NPMs em diferentes micrografias, totalizando a contagem de aproximadamente 300 partículas. Esse processamento foi realizado com o auxílio do software ImageJ e o histograma de tamanho correspondente às partículas está apresentado na Figura 15.

**Figura 15** – Histograma de distribuição em tamanho obtido a partir da contagem da frequência da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  em função do diâmetro (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



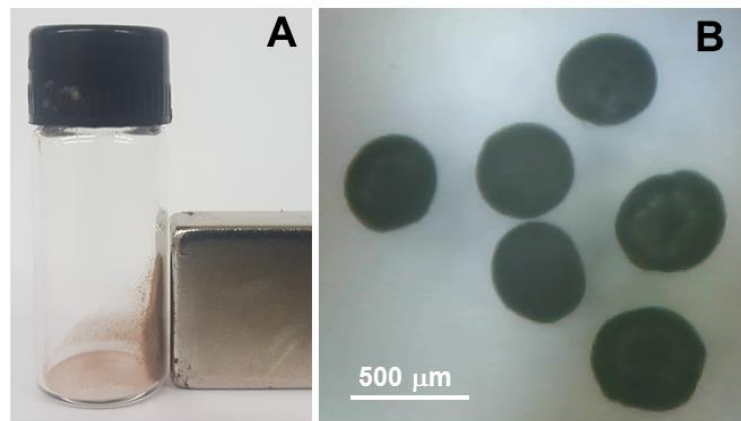
O histograma de distribuição de tamanho juntamente com o ajuste da função do tipo *log-normal* mostra que a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  possui um diâmetro médio de 10,6 nm com polidispersão de 0,22.

## 5.2. Caracterização dos nanocompósitos magnéticos

### 5.2.1. Análise morfológica

A Figura 16A mostra o nanocompósito magnético  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  sob ação de um ímã permanente. Na imagem, pode-se perceber que as esferas híbridas com as NPMs resultaram em um macroscópico composto magnetizável e homogêneo. Além disso, como observado por micrografia óptica (Figura 16B), o processo de polimerização favoreceu a formação do nanocompósito magnético  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  com micropartículas esféricas bastante uniformes com tamanhos de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ .

**Figura 16** – Nanocompósito magnético ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ) sob ação de um ímã permanente (A). Imagem de microscopia ótica obtida para as micropartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  (B) (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).

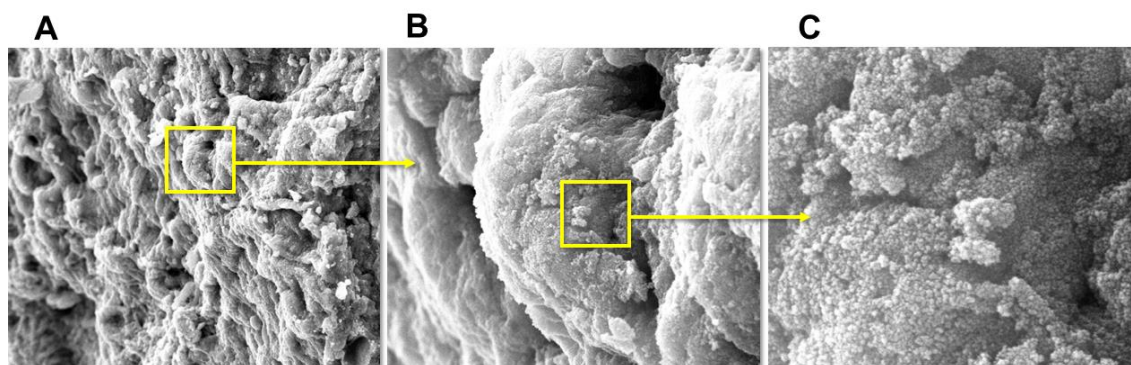


A Microscopia Eletrônica de Varredura permite a observação da superfície da amostra, isto é, permite visualizar a presença de fissuras e poros. Além disto, é possível verificar, a partir das imagens de MEV, a homogeneidade e o tamanho das microesferas formadas<sup>5</sup>.

Como observado na imagem de MEV da Figura 17A, as esferas de PVBC magnéticas apresentaram uma superfície rugosa e relativamente uniforme.

Na imagem ampliada (30000x) da Figura 17B, observa-se a presença de numerosos poros, o que provavelmente se deve à presença de uma matriz polimérica formada a partir de polímero anfifílico, parcialmente hidrolisado, capaz de reter a água, estabilizando-a no interior das gotículas de óleo e resultando na formação de poros<sup>6</sup>. Além disso, uma estrutura porosa pode permitir a fácil penetração de reagentes, especialmente na presença de diluentes<sup>7</sup> que podem ser úteis para a aplicação de nanocompósitos como suporte sólido para reações orgânicas e separações magnéticas.

**Figura 17** – Micrografias eletrônicas de varredura de nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC) com ampliação de 5000x (A), 30000x (B) e 100.000x (C) (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).

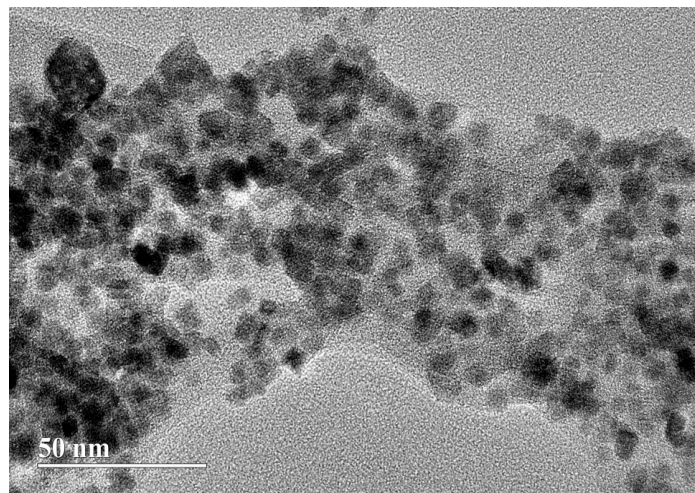


As imagens de MEV, ainda mais ampliadas (100.000x) e obtidas para o nanocompósito magnético  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC (Figura 17C), mostram também que as NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão presas na superfície e dentro dos poros das esferas de PVBC.

A imagem obtida por MET para a amostra  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC (Figura 18) indica que as NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também estão inseridas no núcleo do polímero (parte cinza claro). No entanto, para esta amostra não foi possível realizar a contagem das nanopartículas para a medida do diâmetro, uma vez que não se obteve muitos perfis com qualidade para tal finalidade.

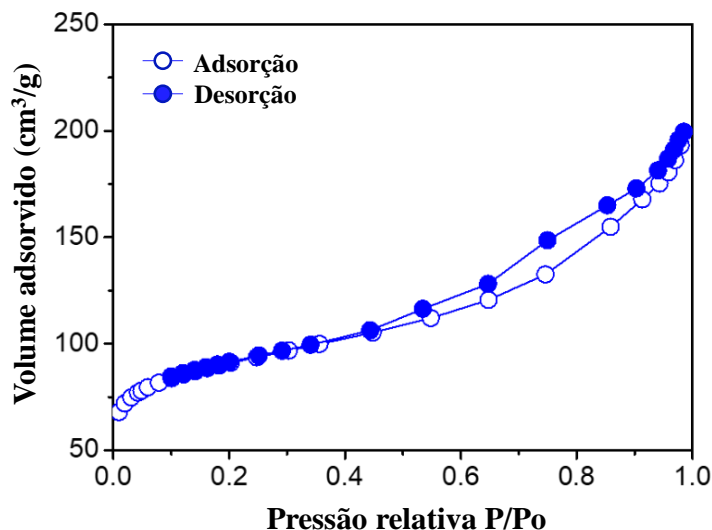


**Figura 18** – Imagem de MET obtida para o nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>37</sup>).



Na Figura 19, encontra-se o perfil da isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  obtida por BET para o nanocompósito magnético ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ). De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a isoterma obtida para o nanocompósito é do tipo IV, uma vez que apresenta um laço de histerese quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem<sup>8</sup>. A histerese ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada, principalmente, pela geometria dos poros. Neste caso, identifica-se uma histerese do tipo H3, comum em materiais mesoporosos e que apresentam distribuição de tamanho de poros e forma não muito bem definida.

**Figura 19** – Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> obtida por BET para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC); (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).

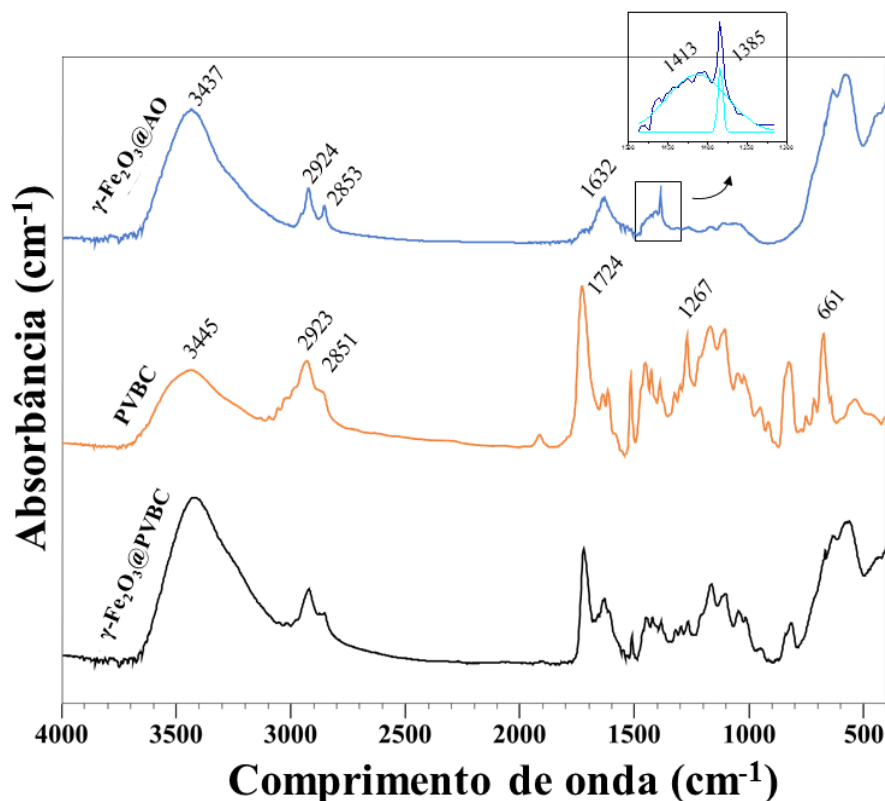


A partir da isoterma, observou-se que as esferas exibem uma área superficial de aproximadamente 320 m<sup>2</sup>/g e volume de poros de aproximadamente 0,085 cm<sup>3</sup>/g.nm. Estes dados corroboraram as medidas de MEV. Além disto, a grande área superficial e o pequeno diâmetro de poro podem ser justificados também devido a presença de partículas nanométricas, respectivamente, na superfície e nos poros das estruturas poliméricas.

### 5.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos para o nanocompósito PVBC, para as NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@AO e para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC) estão apresentados na Figura 20. As principais bandas de vibração foram representadas com a intenção de desondar a arquitetura do nanocompósito.

**Figura 20** – Espectros de FTIR obtidos para as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  e os nanocompósitos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  e de PVBC; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



No espectro de NPMs de maguema recobertas com moléculas de oleato, a ampla estrutura abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de Fe-O da rede cristalina de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>9</sup>.

O pico intenso a aproximadamente  $1385\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído aos íons  $\text{NO}_3^-$  adsorvidos durante a síntese do óxido de ferro. As bandas características de  $-\text{OH}$  apareceram em  $3437\text{ cm}^{-1}$ , o que provavelmente se deve à adsorção de água na superfície das NPMs<sup>10</sup>. Os estiramentos assimétricos e o estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$  do esqueleto de ácido oleico aparecem em  $2924$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>11</sup>.

Além disso, observa-se que as vibrações da carbonila do ácido oleico livre (normalmente em  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) estão ausentes nesta amostra e substituídas pelas vibrações assimétricas e simétricas do estiramento da carboxila ( $-\text{COO}^-$ ) em picos de  $1632\text{ cm}^{-1}$  e  $1413\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando que o ácido oléico foi adsorvido na superfície das nanopartículas por meio da coordenação do carboxilato de ferro metálico<sup>11</sup>. Esta é uma condição crucial para uma síntese bem-sucedida dos nanocompósitos magnéticos de PVBC, uma vez que as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , após a coprecipitação, têm uma superfície polar<sup>12</sup> e, portanto, não são capazes de se dispersarem-se na matriz polimérica.

Após o recobrimento com moléculas de oleato, a superfície das NPMs torna-se hidrofóbica, podendo ser dispersa em fase orgânica e, conseqüentemente, aprisionada homogênea na matriz polimérica durante o processo de copolimerização<sup>13</sup>. No espectro de FTIR do nanocompósito de PVBC puro, observa-se uma banda larga a  $3441\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento O–H, que também sugere a presença de água adsorvida no polímero e, possivelmente, a presença de PVA, utilizado na síntese<sup>14</sup>. A vibração de estiramento C–H com bandas de absorção entre  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  também aparece, indicando a presença dos componentes PVA e EGDMA. As bandas de absorção do anel aromático referente à ligação C=C aparecem entre  $1440\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a formação do nanocompósito de PVBC<sup>15</sup>. Além disso, observa-se que a banda da carbonila presente no EGDMA desloca-se para  $1724\text{ cm}^{-1}$  e as absorções da ligação C-Cl para  $1267\text{ cm}^{-1}$  e  $661\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença do grupo clorometila na superfície das microesferas.

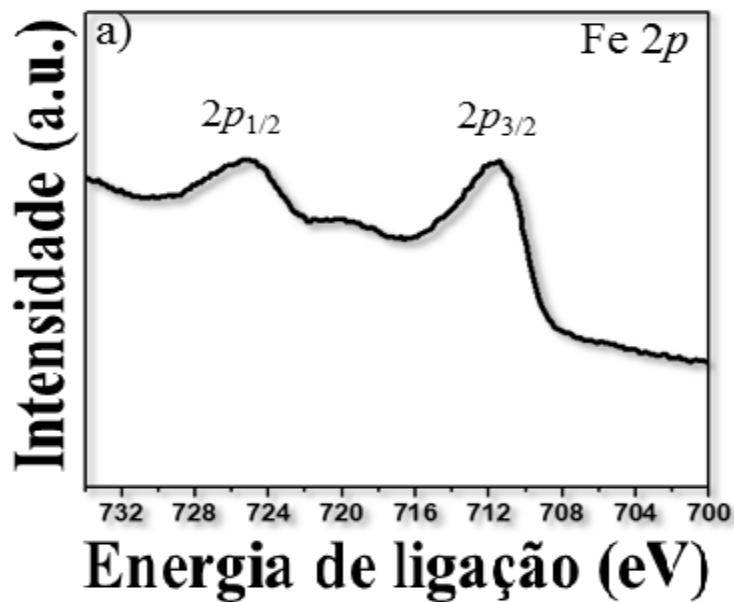
As principais vibrações observadas nos espectros de PVBC puro e das NPMs de maguemita recobertas com moléculas de oleato ainda estão presentes no espectro de esferas magnéticas de PVBC ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ), confirmando a presença de NPMs inorgânicas aderidas na matriz polimérica.

Além disso, o deslocamento de algumas bandas, quando comparado aos componentes puros, indica as interações entre as fases poliméricas inorgânicas e orgânicas.

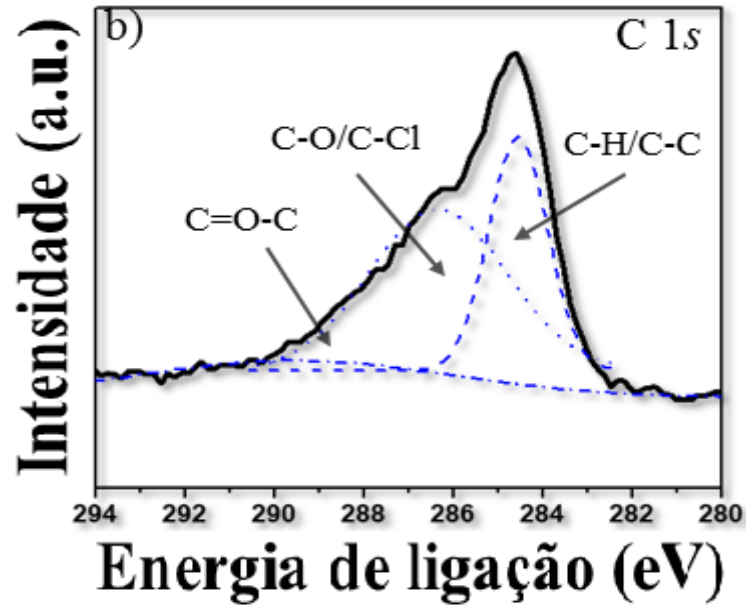
### 5.2.3. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

Para a análise da composição química da superfície foram obtidos espectros do nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC), em toda a faixa de energia, a fim de identificar os elementos presentes. Desta forma, os espectros de alta resolução para C 1s, O 1s, Fe 2p e Cl 2p foram adquiridos na região correspondente à energia de ligação do C 1s (285 eV) e estão apresentados na Figura 21A, 21B, 21C e 21D.

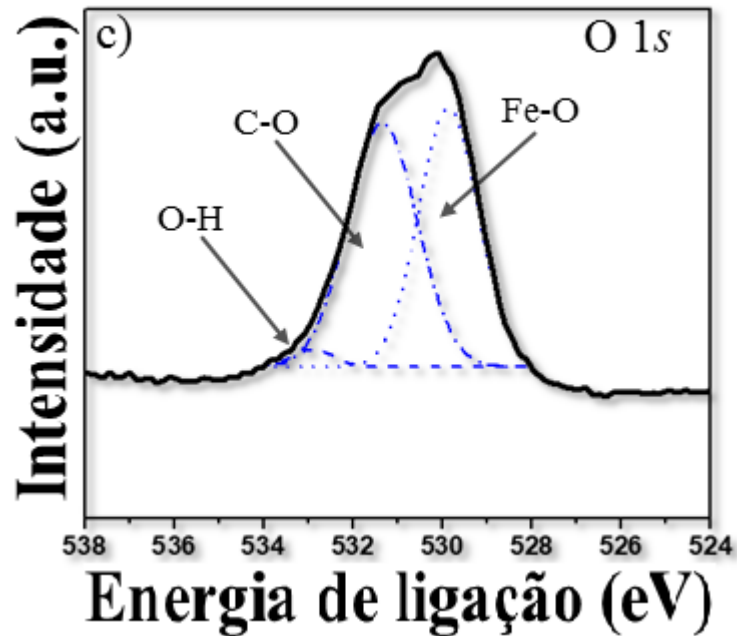
**Figura 21A** – Espectros XPS ao nível do núcleo de Fe 2p (a), obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC); (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



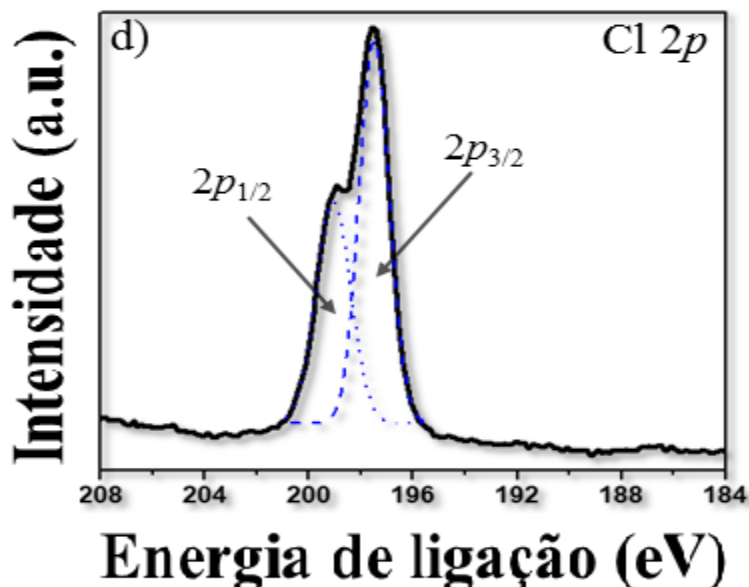
**Figura 21B** – Espectros XPS ao nível do núcleo de Fe C 1s (b), obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC); (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



**Figura 21C** – Espectros XPS ao nível do núcleo de Fe O 1s (c), obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC); (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



**Figura 21D** – Espectros XPS ao nível do núcleo de Cl 2p (d) obtido para o nanocompósito magnético ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC); (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



Os espectros de XPS forneceram uma prova adicional acerca da estrutura química e da composição superficial das micropartículas. Mais especificamente, no espectro de Fe 2p da amostra  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC (Figura 21a), os picos de Fe ( $2p_{3/2}$ ) e Fe ( $2p_{1/2}$ ) aparecem próximo de 711,7 eV e 725,2 eV, respectivamente, indicando que o ferro foi totalmente oxidado e as NPMs são compostas de maguemita<sup>16</sup>. De fato, esse pico de Fe ( $2p_{3/2}$ ) é característico dos elétrons centrais enquanto o pico de Fe ( $2p_{1/2}$ ) pode ser atribuído à ligação carboxilato-Fe<sup>17</sup>.

O pico no espectro do C 1s da superfície de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC (Figura 21b) é atribuído a interações das espécies C-H/C-C, C-O/C-Cl e O=C-O, com componentes centrados em, aproximadamente, 284,6 eV, 286,3 eV e 288,5 eV, confirmando a formação da estrutura de PVBC e a presença do revestimento de oleato<sup>18</sup>.

Além disso, a contribuição do componente O=C-O na curva ajustada também indica uma reticulação bem sucedida do EGDMA no copolímero. A ausência do pico carboxílico (-COOH) no espectro de C 1s, normalmente posicionado a 290 eV, indica a ausência de ácido oleico livre nas NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revestidos com oleato<sup>17</sup>.

O espectro de O 1s na Figura 21c foi deconvoluído em três picos de energias de ligação: 533,1 eV, 531,4 eV e 529,9 eV, respectivamente correspondentes às interações -OH, C-O e Fe-O<sup>19</sup>, reforçando a incorporação bem sucedida de NPMs maguemita revestidas com moléculas de oleato na matriz do copolímero reticulado.

Além disso, como mostrado na Figura 21, o espectro de Cl 2p da amostra  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC consiste no duplete Cl (*2p*<sub>3/2</sub>) e Cl (*2p*<sub>1/2</sub>) centrados cerca de 199,7 eV e 197,5 eV, respectivamente, atribuíveis às espécies de cloro covalentemente ligadas (C-Cl), indicando, assim, a presença dos grupos clorometila na superfície do nanocompósito.

A partir dos espectros de XPS, cada pico de energia de ligação é decomposto em um número de componentes apropriadas às possíveis ligações presentes nas amostras até alcançar o melhor ajuste. Desta forma, a Tabela 1 apresenta os valores dos máximos de cada componente do pico de energia de ligação analisado e as concentrações dos elementos em % atômica para as amostras sintetizadas neste estudo.

**Tabela 1** – Composição química da superfície em % atômica (Fonte: Costa *et al.*<sup>37</sup>).

Amostra	Fe (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	Cl (at.%)
PVBC		30,0	68,1	1,9
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @AO	5,2	44,1	50,7	
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC	1,6	43,7	53,7	1,0

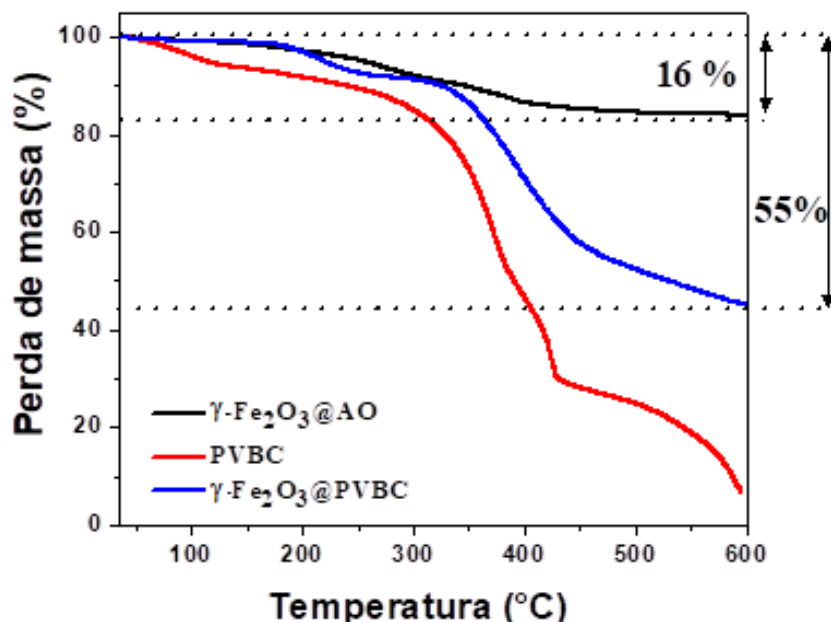


Na análise das amostras sintetizadas neste estudo, foram detectados os elementos esperados, tais como: carbono (C), oxigênio (O), ferro (Fe) e cloro (Cl). Observa-se, ainda, que na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  a porcentagem de Fe é relativamente menor quando comparado a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$ , o que indica a efetiva polimerização

#### 5.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada neste estudo como ferramenta para avaliar a estabilidade térmica da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ , bem como dos seus respectivos constituintes. Na Figura 22 e na Tabela 2 estão apresentados os perfis de perda de massa obtidos para todas as amostras analisadas.

**Figura 22** – TGA obtida para a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  e seus respectivos constituintes; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



**Tabela 2** – Dados da TGA obtidos a partir da TGA para a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC e seus respectivos constituintes (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).

Amostra	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Massa residual (%)
	T <sub>1</sub> °C	P <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> °C	P <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> °C	P <sub>3</sub>	
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @AO	35-150	1,49	150-325	7,70	325-600	6,78	84,03
PVBC	35-150	6,50	150-350	72,88	350-600	13,83	6,79
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC	35-150	1,25	150-280	6,89	280-600	46,55	45,31

Na curva de TGA obtida para a  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@AO, pode-se observar a presença de três estágios de perda de massa, sendo o primeiro correspondente à perda de moléculas de água. O segundo estágio, em torno de 150-325°C, está relacionado à perda de 7,70 % do ácido oleico absorvido fisicamente.

Já o terceiro estágio, no intervalo de temperatura de 325-600°C, pode ser atribuído a perda de massa de 6,78% do ácido oleico quimiossorvido na forma de oleato<sup>20</sup>.

A curva de TGA para o PVBC exhibe três estágios distintos de perda de massa. O primeiro corresponde à perda 6,50% de moléculas de água, o segundo e o terceiro correspondem à degradação de 86,71% da cadeia do polímero.

Para o nanocompósito  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC também foram observados três estágios de perda de massa. O primeiro ocorreu no intervalo de 35-150°C correspondente à perda de moléculas de água; o segundo e o terceiro, nos intervalos de 150-280°C e 280-600°C, respectivamente, atribuídos à decomposição do material orgânico ligado a nanopartícula.

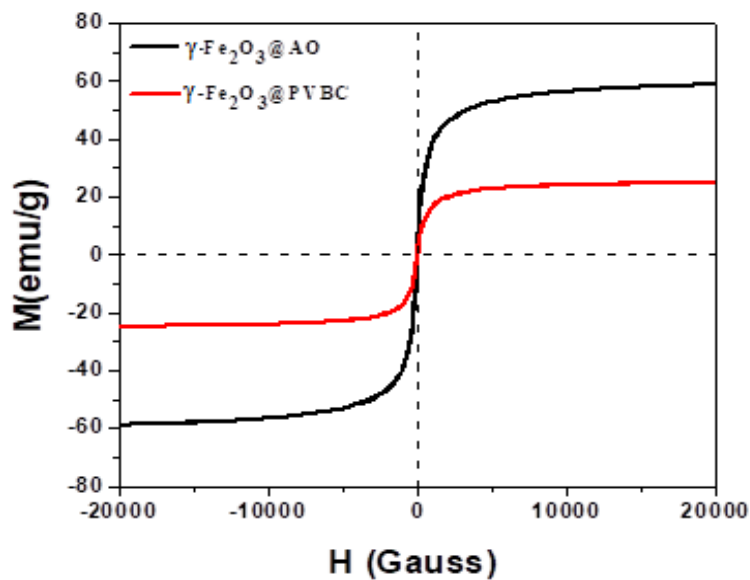
O conteúdo magnético (em termos de Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% em peso), determinado a partir de dados de TGA para as NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@AO e para o nanocompósito  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC foram ~ 16% e 55%, respectivamente. A partir do percentual de massa residual, visualizado na Tabela 2, pode-se inferir que o nanocompósito magnético  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC apresenta maior estabilidade térmica quando comparado aos seus respectivos constituintes.

Isto se deve às interações eletrostáticas que ocorrem entre o polímero e a NPMs, onde é necessária uma temperatura mais elevada para a quebra das ligações.

### 5.2.5. Medidas de magnetização

Medidas de magnetização também foram realizadas para avaliar as contrapartes da fase polimérica nas propriedades magnéticas do nanocompósito. A Figura 23 apresenta as curvas de magnetização, em temperatura ambiente em função do campo magnético aplicado, obtidas para as NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  coberto por oleato e para o nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ . Os valores de magnetização de saturação obtidos para as amostras estão apresentados na Tabela 3.

**Figura 23** – Curvas de magnetização obtidas para as amostras:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@AO}$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



**Tabela 3** – Valores de magnetização de saturação e concentração de ferro obtidos para as amostras:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@AO e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>37</sup>).

Amostras	Valores de magnetização (emu/g)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @AO	50,7
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @PVBC	24,3

A magnetização de saturação (Ms) das NPMs de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinada no campo magnético máximo aplicado foi, aproximadamente, 50,7 emu/g, inferior a magnetização volumosa reportada na literatura para a maguemita (80 emu/g)<sup>21</sup>. Esta redução pode ser causada pela coordenação superficial<sup>22</sup>, redistribuição catiônica<sup>23</sup> e efeitos de tamanho superficial e finito<sup>24,25</sup> que afetam as propriedades magnéticas dos grãos nanométricos.

Além disso, observou-se que as nanopartículas apresentaram um comportamento superparamagnético com remanescência e coercividade insignificantes<sup>26,27</sup>.

Após a copolimerização, a magnetização de saturação do nanocompósito diminuiu para 24,3 emu/g, suportando a alegação de que as NPMs estão embutidas em uma matriz polimérica “não-magnética” para formar um sistema *multicore*<sup>26</sup>.

Desta forma, considerando que o núcleo magnético é preservado após a dispersão das NPMs na matriz polimérica, a redução em Ms pode ser associada à quantidade de material polimérico em torno das NPMs<sup>28</sup>. Logo, a quantidade de material magnético pode ser estimada em 47,9% em massa, ligeiramente menor do que o determinado pelas medições de TGA. Além disso, a dosagem de ferro no nanocompósito  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PVBC utilizando ICP-OES permitiu estimar um conteúdo magnético de 44,5% em  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em estreita concordância com os dados de magnetização<sup>28</sup>.

Ainda por ICP-OES, foi possível analisar a lixiviação de ferro das NPMs e das esferas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ . A investigação foi conduzida por agitação da amostra  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  durante 60 min em água a pH 7. Após a separação magnética, a análise do sobrenadante, utilizando ICP-OES, mostrou que as NPMs foram incorporadas de forma estável no núcleo do polímero.

O tratamento do nanocompósito com 0,1 mol/L de NaOH, 0,1 mol/L de HCl e (25%) ácido trifluoroacético resultou em baixos níveis de ferro em solução (<100  $\mu\text{g/L}$ ).

Como a lixiviação de ferro não foi observada mesmo sob tratamento ácido e, relacionando os resultados obtidos por DRX, microscopia, magnetização, TGA e ICP-OES substanciados com os dados de FTIR e XPS, pode-se concluir que foi produzido um copolímero de PVBC reticulado com EGDMA e NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  firmemente aderidas, formando um nanocompósito magnético homogêneo.

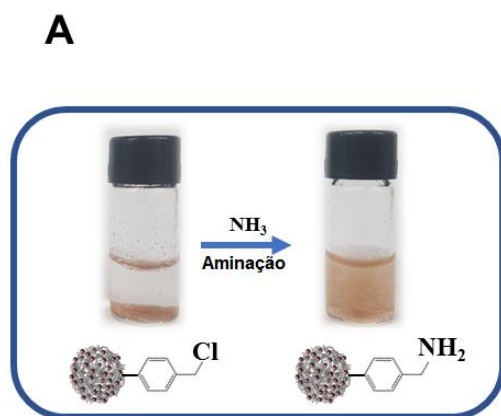
A alta estabilidade química das NPMs de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  também deve ter contribuído para a resistência do nanocompósito à dissolução.

### **5.3. Aplicação do nanocompósito magnético**

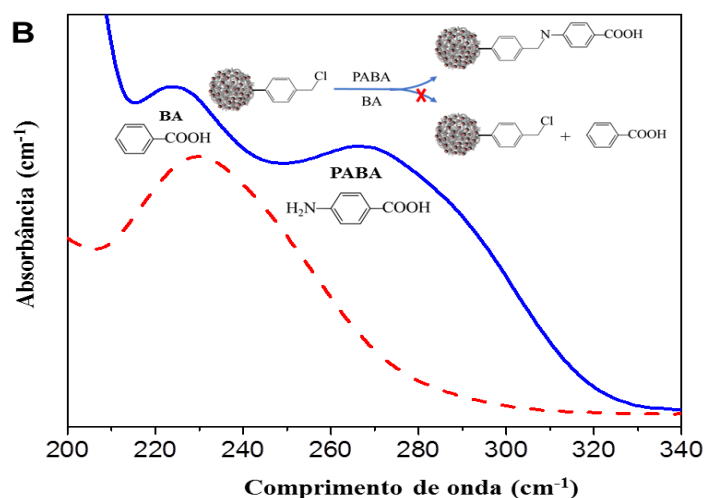
#### **5.3.1. Separação seletiva de moléculas**

O processo de copolimerização em suspensão possibilitou a produção de um material clorometilado com uma grande quantidade de grupos funcionais  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ligados à superfície das microesferas. Assim, a disponibilidade de grupos  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  na superfície do nanocompósito foi avaliada por um teste funcional, conforme esquematizado na Figura 24A e 24B.

**Figura 24A** - Dispersão do nanocompósito após agitação em vortex e repouso de 30 s, antes da aminação (esquerda) e após aminação (direita) com  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>37</sup>).



**Figura 24B** - Espectro de UV-Vis da mistura de ácido benzóico (BA) e ácido 4-aminobenzóico (PABA), antes da interação (linha azul completa) e após interação (linha tracejada vermelha) com o nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  (B). A inserção mostra um esquema de reação do  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  com BA e PABA; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>37</sup>).



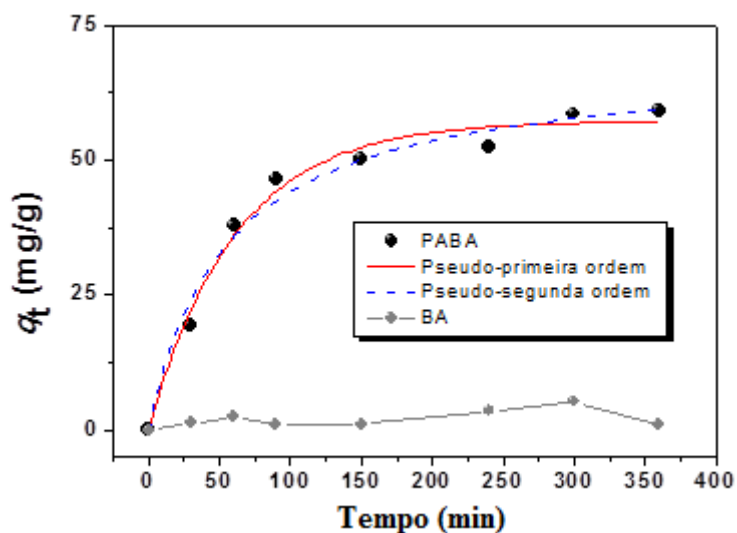
Após a síntese, devido à presença de grupos clorometila na superfície, o nanocompósito tem um caráter hidrofóbico e é pouco disperso em água. Com a mistura com hidróxido de amônio (2,0 mol/L), ocorre a aminação dos grupos clorometila superficiais e a dispersão do nanocompósito em solução aquosa é facilitada devido aos grupos mais hidrofílicos  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  formados após a reação<sup>29</sup>.

Para avaliar o potencial deste nanocompósito na separação seletiva de moléculas através de acoplamento covalente, um estudo de caso de adsorção seletiva foi realizado para a separação do ácido 4-aminobenzóico (PABA) a partir de uma mistura com ácido benzóico (BA). Em um teste qualitativo, as esferas foram suspensas em uma solução de ácido benzóico (BA) e ácido 4-aminobenzóico (ou ácido *p*-aminobenzóico, PABA), 10 mg/L em pH ~ 7 por 60 minutos sob agitação magnética. Em seguida, as microesferas magnéticas foram separadas magneticamente com o auxílio de um ímã permanente e o sobrenadante foi analisado, utilizando a técnica de espectroscopia de absorção no UV-vis.

Como mostrado nos espectros da Figura 24B, a absorvância característica de PABA a, aproximadamente, 268 nm diminuiu, enquanto a absorvância de BA próximo a 230 nm teve uma redução após a interação com microesferas magnéticas. A diminuição da absorvância do PABA deve-se à reação nucleofílica dos grupos  $-NH_2$  do PABA com as frações clorometil do nanocompósito. Desta forma, o PABA, ligado covalentemente, é removido junto com as microesferas durante a separação magnética. Em contrapartida, o BA não é removido, pois seu grupo carboxílico não forma uma ligação covalente com clorometila nessas condições experimentais<sup>30</sup>. Esse teste qualitativo sugere que as microesferas magnéticas podem ser aplicadas para, de forma seletiva, conjugar diferentes moléculas por simples variação das condições de acoplamento e ser aplicadas para remoção de molécula seletiva.

A cinética de equilíbrio e os estudos de isoterma também foram determinados para avaliar o desempenho das microesferas magnéticas e obter informações sobre os mecanismos envolvidos na adsorção seletiva. A Figura 25 mostra o efeito do tempo de contato na adsorção de PABA e BA por sorventes magnéticos.

**Figura 25** – Efeito do tempo de contato na adsorção de PABA (esferas negras) e BA (esferas cinza) pelo adsorvente magnético  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ . A linha tracejada é a simulação do modelo de pseudoprimeira ordem e a linha sólida é a simulação do modelo de pseudosegunda ordem; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



A capacidade de adsorção do PABA (esferas negras) aumentou rapidamente até aproximadamente 100 min e depois lentamente até que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado dentro de  $t > 120$  min. Ao contrário, a constante e baixa capacidade de adsorção de BA (esferas cinza) indica que este ácido não foi eficientemente adsorvido pelos nanosorbentes mesmo em tempos mais longos. Os parâmetros cinéticos e os coeficientes de correlação obtidos a partir de ajustes de dados usando os modelos descritos na parte experimental, para adsorção de PABA, estão resumidos na Tabela 4.



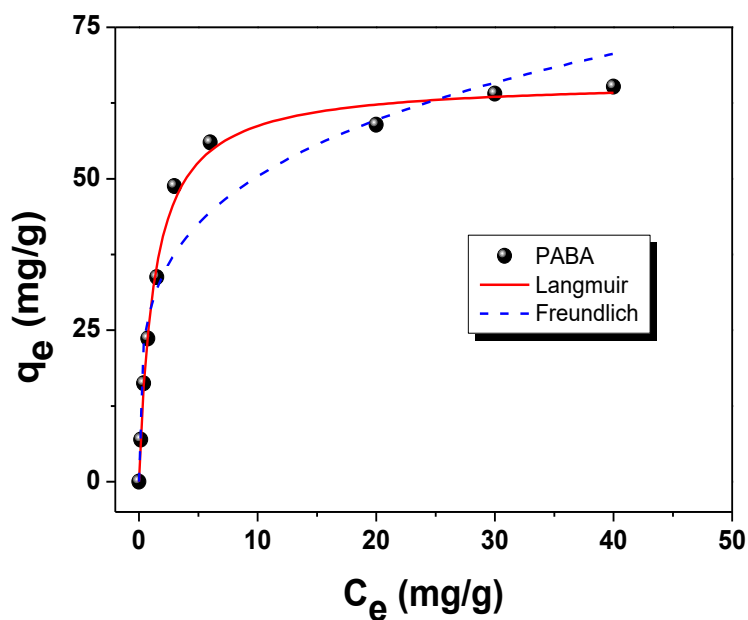
**Tabela 4** – Parâmetros cinéticos para a adsorção de PABA por meio das microesferas magnéticas; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>37</sup>).

Parâmetros cinéticos	
Pseudoprimeira ordem	Pseudosegunda ordem
$R^2 = 0.979$	$R^2 = 0.984$
$k_1 = 0.017$ (1/min)	$k_2 = 2.69$ (g/mg·min)
$q_e = 56,2$ (mg/g)	$q_e = 68.0$ (mg/g)

O modelo cinético de pseudosegunda ordem se ajusta melhor à adsorção de PABA. De fato, o coeficiente  $R^2$  para o modelo de pseudosegunda ordem excedeu ligeiramente o do modelo de pseudoprimeira ordem. Além disso, a capacidade de adsorção extrapolada do gráfico está em melhor acordo com a capacidade de adsorção obtida a partir do modelo de pseudosegunda ordem do que a obtida usando o modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Com base no resultado acima, um tempo de contato de 120 min foi selecionado para um estabelecimento seguro do equilíbrio de adsorção em estudos adicionais de adsorção.

Como observado na Figura 26, a isoterma de adsorção obtida para o PABA em  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  apresentou uma forma não linear em uma ampla faixa de concentração de PABA.

**Figura 26** – Isotermas de adsorção de PABA (esferas negras) pelo sorvente magnético  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ . A linha sólida corresponde à simulação do modelo de Langmuir e a linha pontilhada é a simulação do modelo de Freundlich; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.*<sup>37</sup>).



A capacidade de adsorção do sorvente magnético aumentou com o aumento da concentração de equilíbrio do PABA, tendendo a atingir a saturação progressivamente. As curvas simuladas usando as equações de Langmuir e Freundlich também são plotadas no gráfico da Figura 26 e seus parâmetros calculados estão listados na Tabela 5.

**Tabela 5** – Parâmetros isotérmicos para a adsorção de PABA por meio das microesferas magnéticas; (Fonte: Adaptada de Costa *et al.* <sup>37</sup>).

Parâmetros de adsorção	
Langmuir	Freundlich
$R^2 = 0.995$	$R^2 = 0.901$
$k_L = 0.78$ (L/mg)	$n = 4.1$
$q_L = 66.2$ (mg/g)	$q_F = 68.0$ (mg/g)

A isoterma de adsorção de Langmuir assume que a adsorção ideal ocorre em um número fixo de locais da superfície localizados (finitos e idênticos), com cada local que contém uma molécula de adsorvato, formando uma monocamada e nenhuma interação subsequente entre as espécies adsorvidas. Ao contrário, o modelo de Freundlich é um modelo empírico para sistemas heterogêneos que descreve adsorção reversível não restrita à formação de uma monocamada<sup>31</sup>. O coeficiente de correlação de Langmuir foi muito superior ao da isoterma de Freundlich, indicando que Langmuir é o modelo de melhor ajuste. Existe uma tendência para formar uma monocamada de PABA na superfície sorvente.

Estes resultados corroboram o modelo proposto de adsorção molecular de grupos amino do PABA pelos grupos clorometil na superfície do sorvente magnético. Uma vez que os sítios superficiais  $-CH_2Cl$  são ocupados por PABA (formando uma monocamada), a adsorção diminui uma vez que não há mais grupos clorometil disponíveis para formar camadas sucessivas de adsorção.

Além disso, no intervalo de  $C_0$  investigado, conforme o parâmetro do fator de separação (Equação 8), situado entre aproximadamente 0,03 e 0,9, indicando que a adsorção é favorável, sugerindo a aplicabilidade destes sorventes magnéticos para remoção de PABA de uma mistura com BA.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad \text{(Equação 8)}$$

Em comparação com outros materiais similares na limitada literatura disponível, aplicamos uma metodologia simples que leva a um nanocompósito homogêneo com alta saturação de magnetização não relatada anteriormente e uma alta resistência contra lixiviação mesmo sob tratamento ácido.

Partículas de magnetita, por exemplo, foram encapsuladas dentro de poliestireno altamente reticulado (clorometil estireno) através da polimerização em suspensão<sup>32</sup>.

Essas microesferas apresentaram resistência contra a lixiviação de ferro em meio ácido, porém a magnetização era muito pequena com uma resina contendo cerca de 0,6% em material magnético.

Nanocompósitos magnéticos com esta funcionalidade de cloro também foram preparados pela dispersão de nanopartículas de magnetita revestidas com oleato em VBC por um procedimento de polimerização em miniemulsão em múltiplos passos<sup>33</sup>. Neste processo, o material continha 1-2% em massa de material magnético e apresentou alguma lixiviação de ferro na presença de ácido concentrado.

Até então não há relatos sobre a preparação de esferas magnéticas clorometiladas para a remoção de compostos aminados. Além disso, alguns relatos lidam com a preparação de grânulos poliméricos funcionalizados com clorometil similares para a remoção de outras espécies de adsorvato.

Estes trabalhos aproveitam, principalmente, a capacidade de  $-CH_2Cl$  para acompanhar as reações de clique para ajuste da funcionalidade superficial das beads, aumentando sua capacidade específica de adsorção para determinada espécie.

Desta forma, pode-se inferir que as esferas de compósito apresentaram bom desempenho, tendo em vista os ensaios de adsorção para PABA, quando comparados com outras esferas não magnéticas. Wang e colaboradores<sup>34</sup> mostraram a preparação de uma resina hiper-reticulada poli (estireno-co-divinilbenzeno) clorometilada, modificada pelos grupos formaldeído carbonila, quinona carbonila e hidroxila fenólica para a adsorção de PABA.

Os autores verificaram que as isotermas seguiram o modelo de Langmuir com uma cinética de adsorção que poderia ser caracterizada por uma equação de taxa de pseudo-segunda ordem e que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos de superfície e PABA era uma das principais forças motrizes para a adsorção.

Os autores relataram uma capacidade de adsorção de, aproximadamente, 75 mg / g (e tempos de equilíbrio > 100 min) para o PABA.

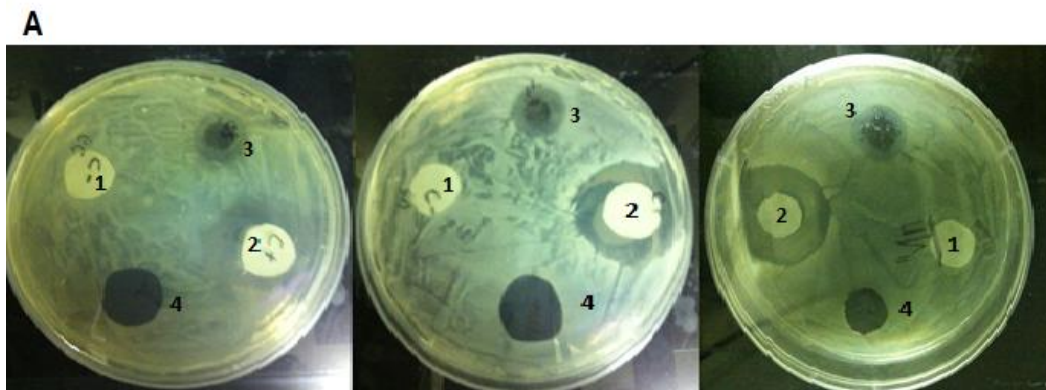
Yu e colaboradores<sup>35</sup> produziram resinas hiper-reticuladas com ácido L-málico, sintetizadas a partir de copolímero de estireno-divinilbenzeno cloroporado macroporoso por reação de Friedel-Crafts e reação de esterificação para adsorção de PABA. Os autores associaram a capacidade ótima de adsorção (> 200 mg / g) de grânulos devido à força motriz da ligação de hidrogênio e ao aumento da hidrofiliabilidade. Além disso, as curvas cinéticas foram caracterizadas pela equação de taxa de pseudo-segunda ordem (tempos de equilíbrio de, aproximadamente, 200 min) e as isotermas puderam ser ajustadas pelo modelo de Langmuir.

É possível afirmar que o bom desempenho das microesferas produzidas neste estudo está relacionado à ligação covalente estabelecida com o PABA na matriz do polímero que é mais eficaz para remover o PABA da solução. Além disso, a alta magnetização das esferas compostas torna-as adequadas para separações moleculares *in situ*, em aplicações ambientais e biológicas.

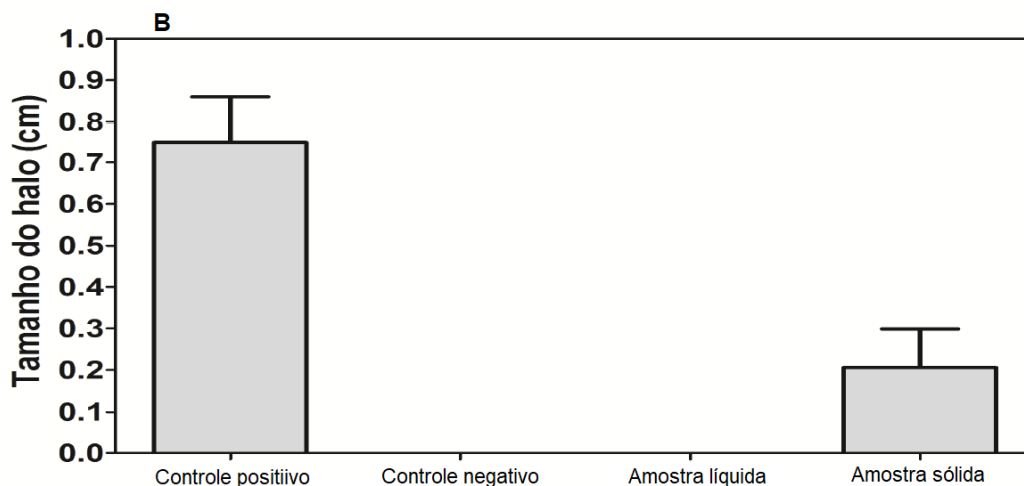
### 5.3.2. Avaliação da atividade bactericida

Os resultados obtidos a partir dos bioensaios demonstraram que o nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ , na forma sólida, apresentou atividade inibitória junto ao crescimento da *Escherichia coli* ATCC 8739. O resultado do bioensaio foi analisado realizando uma comparação do halo de inibição do controle positivo (0,8cm) junto ao halo de inibição produzido pelo nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ , (0,3cm) conforme Figura 27.

**Figura 27A** – Bioensaio – Disco difusão - contra *Escherichia coli* ATCC 8739 - mostrando halo de inibição de crescimento bacteriano em torno da amostra sólida do nanocompósito  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ .



**Figura 27B** – Gráfico com desvio padrão sendo a barra a média para 3 placas.



Esse resultado preliminar do bioensaio qualitativo mostra um provável potencial para a utilização desse nanomaterial na elaboração de um novo agente bactericida. A literatura descreve que, provavelmente, os materiais da composição do nanocompósito realizam uma adsorção à membrana das células dos microrganismos, prolongando o atraso no ciclo de crescimento. Isto acarreta um tempo menor para que a divisão celular seja realizada de maneira completa<sup>36</sup>. Outros testes devem ser realizados com intuito de demonstrar o mecanismo de ação do nanocompósito junto à estrutura bacteriana.

## Referencial bibliográfico

- 1- W. KIM, C-Y. SUH, S-W. CHO, K-M. ROH, H. KWON, K. SONG, I-J. SHON. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*. 94 – 348, **2012**.
- 2- MOTE, V. D.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. WILLIAMSON-HALL. Analysis in Estimation of Lattice Strain in Nanometer-Sized ZnO Particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 2, n. 9. **2012**.
- 3- PREDOI, D.; ANDRONESCU, E. M.; RADU, M. C. MUNTEANU, A. DINISCHIOTU. Synthesis and characterization of bio-compatible maghemite nanoparticles. *Dig J Nanomater Biostruct*. v. 5, p. 779, **2010**.
- 4- J. ZHANG, A. BYEONA, J. W. LEE. Boron-doped carbon–iron nanocomposites as efficient oxygen reduction electrocatalysts derived from carbon dioxide. *Chem. Commun*. V. 50, 6349; **2014**.
- 5- ALIAHMAD M. N; MOGHADDAM N. N. Synthesis of maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles. *Materials Science-Poland*, v. 31, n. 2, p. 264-268, **2013**.
- 6- LI, C. C.; YANG, S.; TSOU, Y. J.; LEE, J. T.; HSIEH, C. J. Newly Designed Copolymers for Fabricating Particles with Highly Porous Architectures. *Chem. Mater*, v. 28, n. 17, p. 6089–6095. **2016**.
- 7- OESTERLIN, C. Solid Phase Peptide Synthesis . I . Tetrapeptide. **1963**.
- 8- SING KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*. p. 603. **1985**.
- 9- SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; RUBIM, J. C. Use of Raman Micro-Spectroscopy in the Characterization of  $\text{M(II)Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) Electric Double Layer Ferrofluids. *J. Raman Spectrosc.*, 31- 3. **2000**.
- 10- FRANCISCO, A.; VIEIRA, K.; HENRIQUE, M. Influence of Polyelectrolyte Chains on Surface Charge and Magnetization of Iron Oxide Nanostructures., 549, 13–24; **2018**.



- 11- BRONSTEIN, L. M.; HUANG, X.; RETRUM, J.; SCHMUCKER, A.; PINK, M.; STEIN, B. D.; DRAGNEA, B. Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation. *Chem. Mater.* v. 19, n. 15, p. 3624–3632, **2007**.
- 12- RODOVALHO, F. L.; CAPISTRANO, G.; GOMES, J. A.; SODRÉ, F. F.; CHAKER, J. A.; CAMPOS, A. F. C.; BAKUZIS, A. F.; SOUSA, M. H. Elaboration of Magneto-Thermally Recyclable Nanosorbents for Remote Removal of Toluene in Contaminated Water Using Magnetic Hyperthermia. *Chem. Eng. J.* 302, **2016**.
- 13- MEDRANO, J. J. A.; ARAGÓN, F. F. H.; LEON-FELIX, L.; COAQUIRA, J. A. H.; RODRÍGUEZ, A. F. R. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Evidence of Particle-Particle Interaction Quenching in Nanocomposite Based on Oleic Acid-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles after over-Coating with Essential Oil Extracted from Croton Cajucara Benth. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 466, p. 359–367, **2018**.
- 14- CHEN, Z.; LIU, L.; YANG, R. Improved Performance of Immobilized Lipase by Interfacial Activation on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PVBC Nanoparticles. *RSC Adv.* 7 (56), 35169–35174, **2017**.
- 15- DARWISH, M. S. A.; MACHUNSKY, S.; PEUKER, U.; KUNZ, U.; TUREK, T. Magnetite Core-Shell Nano-Composites with Chlorine Functionality: Preparation by Miniemulsion Polymerization and Characterization. *J. Polym. Res.* v. 18, n. 1, p. 79–88, **2011**.
- 16- ZHANG, L.; HE, R.; GU, H. C. Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 253 (5), 2611–2617, **2006**.
- 17- ZHANG, L.; HE, R.; GU, H. C. Oleic Acid Coating on the Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*;253 (5), 2611–2617,**2014**.
- 18- Z. CHENG, X. ZHU, Z. L. SHI, K. G. NEOH, E. T. KANG. Polymer Microspheres with Permanent Antibacterial Surface from Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 7098, **2005**.
- 19- CUENCA, J. A.; BUGLER, K.; TAYLOR, S.; MORGAN, D.; WILLIAMS, P.; BAUER, J.; PORCH, A. Study of the Magnetite to Maghemite Transition Using Microwave Permittivity and Permeability Measurements. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 28, **2016**.

- 20- M. GONZALEZ, I. MARTIN-FABIANI, J. BASELGA, J. POZUELO. Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin. *Materials Chemistry and Physics*. 132 – 618, **2012**.
- 21- NUNES, A.D.C., RAMALHO, L.S., SOUZA, A.P.S., MENDES, E.P., COLUGNATI, D.B., ZUFELATO, N., SOUSA, M.H., BAKUZIS, A.F., CASTRO, C.H., Manganese ferrite-based nanoparticles induce ex vivo, but not in vivo, cardiovascular effects. *International Journal of Nanomedicine*, v. 9, p. 3299-3312, **2014**.
- 22- PALOMEC-GARFIAS, A. F.; JARDIM, K. V; SOUSA, M. H.; MARQUEZ-BELTRAN, C. Influence of Polyelectrolyte Chains on Surface Charge and Magnetization of Iron Oxide Nanostructures. *Colloids Surfaces a-Physicochemical Eng. Asp.* v. 549, p. 13–24, **2018**.
- 23- GOMES, J. A.; SOUSA, M. H.; DA SILVA, G. J.; TOURINHO, F. A.; MESTNIK-FILHO, J.; ITRI, R.; AZEVEDO, G. D. M.; DEPEYROT, J. Cation Distribution in Copper Ferrite Nanoparticles of Ferrofluids: A Synchrotron XRD and EXAFS Investigation. *J. Magn. Magn. Mater.* 300 - 1, **2005**.
- 24- SOUSA, E. C.; ALVES, C. R.; AQUINO, R.; SOUSA, M. H.; GOYA, G. F.; RECHENBERG, H. R.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J. Experimental Evidence of Surface Effects in the Magnetic Dynamics Behavior of Ferrite Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 289, **2005**.
- 25- SOUSA, E. G.; SOUSA, M. H.; GOYA, G. F.; RECHENBERG, H. R.; LARA, M. C. F. L.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J. Enhanced Surface Anisotropy Evidenced by Mössbauer Spectroscopy in Nickel Ferrite Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, **2004**.
- 26- H-Y. HUANG, Y-T. SHIEHB, C-M. SHIHA, Y-K. TWUA. Magnetic chitosan/iron (II, III) oxide nanoparticles prepared by spray-drying. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 906–910, **2010**.
- 27- M. M. LAKOURAJ, F. MOJERLOU, E. N. ZARE. Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, v. 106, p. 34-41, **2014**.
- 28- VIEIRA, K.; FRANCISCO, A.; YASMIN, B.; ANDRADE, G.; ALEXANDRE, J.; NAIR, S.; MÁRQUEZ-BELTRÁN, C.; ENRIQUE, S.; LUIS, A.; HENRIQUE, M. Materials Science & Engineering C Novel Magneto-Responsive Nanoplatfoms Based on MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Layer-by-Layer Functionalized with Chitosan and Sodium Alginate for Magnetic Controlled Release of Curcumin. 92 184–195, **2018**.

- 29- CHEN, Z.; LIU, L.; YANG, R. Improved Performance of Immobilized Lipase by Interfacial Activation on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PVBC Nanoparticles. *RSC Adv.* 7 - 56, 35169–35174, **2017**.
- 30- ANDRIANOV, K. A.; VOLKOVA, L. M. Reactions of (Chloromethyl) Ethoxysilanes with Amines. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* v. 8, n. 2, p. 255–259, **1959**.
- 31- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* 156 1, 2–10. **2010**.
- 32- RANA, S. Synthesis of Magnetic Beads for Solid Phase Synthesis and Reaction Scavenging, 40 (99), 8137–8140, **1999**.
- 33- DARWISH, M. S. A.; MACHUNSKY, S.; PEUKER, U.; KUNZ, U.; TUREK, T. Magnetite Core-Shell Nano-Composites with Chlorine Functionality: Preparation by Miniemulsion Polymerization and Characterization. *J. Polym. Res.* v. 18, n. 1, p. 79–88, **2011**.
- 34- WANG, X.; HUANG, J.; HUANG, K. Surface Chemical Modification on Hyper-Cross-Linked Resin by Hydrophilic Carbonyl and Hydroxyl Groups to Be Employed as a Polymeric Adsorbent for Adsorption of p-Aminobenzoic Acid from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* 162-1, 158–163, **2010**.
- 35- YU, W.; SUN, W.; XU, C.; WANG, C.; JIA, Y.; QIN, X.; XIE, C.; YU, S.; XIAN, M. Effective Adsorption toward P-Aminobenzoic Acid from Aqueous Solution by a L-Malic Acid Modified Hyper-Crosslinked Resin: Equilibria and Kinetics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 89, 105–112, **2018**.
- 36- NOPPAKUN SANPO, JAMES WANG AND CHRISTOPHER C. BERNDT, Influence of Chelating Agents on the Microstructure and Antibacterial Property of Cobalt Ferrite Nanopowders. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 49, n. 84-91, **2013**.
- 37- COSTA, F.T., JARDIM K.V., PALOMECA-GARFIAS, A.F., CÁCERES-VÉLEZ, R.P., CHAKER, J.A., MEDEIROS, M.M.S.A., MOYA, S. E., SOUSA, M.H. Highly Magnetizable Crosslinked Chloromethylated Polystyrene-Based Nanocomposite Beads for Selective Molecular Separation of 4-Aminobenzoic Acid, *ACS Omega* 4, 5640–5649, **2019**.

## CAPÍTULO V

### 6. CONCLUSÃO

O estudo realizado nesse trabalho teve como objetivo a obtenção de um nanocompósito à base de poliestireno clorometilado magnético.

Na primeira parte do desenvolvimento, foi realizada a síntese de nanopartículas magnéticas de maguemita via processo de coprecipitação. Em seguida, essas nanopartículas foram funcionalizadas com moléculas de oleato. O resultado da análise por difração de raios-X confirmou a formação da fase de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com diâmetro cristalino médio de 8.7 nm. A caracterização morfológica das nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , revestidas com oleato, foi realizada via MET e confirmou-se a formação de nanopartículas quase esféricas e monodispersas com um diâmetro médio de 10,6 nm e polidispersão de 0,22.

Já a preparação do nanocompósito de PVBC, carregado com NPMs ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ ), foi realizada por meio da adaptação de um procedimento de polimerização em suspensão. As microesferas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  obtidas, foram microesferas poliméricas reticuladas de tamanho, aproximado a 500  $\mu\text{m}$ , incorporando nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Essas microesferas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  foram caracterizadas por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica, Análise Porosimétrica e de área superficial por Brunauer–Emmett–Teller, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, Análise Termogravimétrica, Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente e Medidas de Magnetização.

Os resultados obtidos por MEV revelaram a presença de uma superfície áspera relativamente uniforme e com numerosos poros. A isoterma obtida para as microesferas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$ , pelo método de BET, é do tipo IV, confirmando a presença de mesoporos uniformes com uma área de superfície de 320  $\text{m}^2/\text{g}$  e volume de poros de, aproximadamente, 0,085  $\text{cm}^3/\text{g.nm}$ .

Após a análise magnética realizada, revelou-se que as microesferas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@PVBC}$  apresentam comportamento superparamagnético à 300K.

Os resultados das caracterizações realizadas utilizando as técnicas de espectroscopias de infravermelho e de fotoelétrons de raios X confirmaram a presença de grupos clorometilados superficiais.

Para avaliar o potencial desse nanocompósito na separação seletiva de moléculas através de acoplamento covalente, um estudo de caso de adsorção seletiva foi realizado para a separação do ácido 4-aminobenzóico (PABA) a partir de uma mistura com ácido benzóico (BA). Esse teste qualitativo sugere que as esferas magnéticas podem ser aplicadas para, seletivamente, conjugar diferentes moléculas por simples variação das condições de acoplamento e ser aplicadas para remoção de molécula seletiva.

Ainda dentro do contexto da aplicabilidade do nanocompósito, foi realizado um bioensaio qualitativo em que se obteve resposta inibitória do crescimento da bactéria *Escherichia coli*, o que demonstra um provável potencial no desenvolvimento de um agente bactericida.

Por fim esta pesquisa demonstrou que o nanocompósito desenvolvido nesse trabalho possui potencial para remoção seletiva de moléculas e também como provável agente bactericida.

## 7. PERSPECTIVAS

Como sugestão para a continuação desse trabalho, propõem-se a realização de:

- Bioensaios para análises que comprovem o mecanismo de ação do nanocompósito junto às células bacterianas;
- Funcionalização das nanopartículas magnéticas com peptídeos antibactericidas ou antimicrobianos;
- Testes que comprovem o potencial desse nanocompósito, como suportes magnéticos sólidos para separação, imobilização ou para síntese de biomoléculas na área biomédica.
- Outros testes que possam identificar o potencial desse nanocompósito no processo de limpeza de águas contaminadas.