



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**NATÁLIA DANTAS GOMES DE SOUZA**

**OBTENÇÃO DE NANOBIOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS CONSTITUÍDOS DE  
GALACTOMANANA, GLICEROL E FERRITA DE NÍQUEL E ZINCO**

**FORTALEZA**

**2014**

NATÁLIA DANTAS GOMES DE SOUZA

OBTENÇÃO DE NANOBIOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS CONSTITUÍDOS DE  
GALACTOMANANA, GLICEROL E FERRITA DE NÍQUEL E ZINCO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

FORTALEZA

2014

NATÁLIA DANTAS GOMES DE SOUZA

OBTENÇÃO DE NANOBIOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS CONSTITUÍDOS DE  
GALACTOMANANA, GLICEROL E FERRITA DE NÍQUEL E ZINCO

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e  
Ciências de Materiais, da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Mestre.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Karlo David Alves Saboia  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

A Deus.

Ao Natanael e David Souza.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, minha gratidão vai ao único, maravilhoso, conselheiro e príncipe da paz nosso “Deus Pai”. A Ele toda honra e toda glória pelo que Ele é e pelo seu cuidado e amor. Nunca me deixou desviar o caminho, me confortando nos momentos difíceis, através do seu Espírito Santo, e me alegrando com suas promessas e bênçãos infinitas.

Aos meus pais, Damião e Mariza, pela vida e por todo amor, carinho, respeito, educação, exemplo, enfim, por existirem em minha vida. Aos meus irmãos Rafael e Kamylla, pelo carinho e amor sempre muito presentes.

Ao meu querido e amado esposo, David Souza, neguinho lindo, amor da minha vida, pai do meu filho, a quem tenho grande orgulho e admiração por tudo que representa em minha vida. Devo a ele minhas maiores e menores conquistas, pois foi e é meu maior incentivador. Agradeço, principalmente, pela vida do Natanael, nosso presente de Deus, que ainda está no meu ventre, te amo meu filho. Aos meus sogros Moacyr e Edna pelo incentivo e oração. A minha vizinha, Laura, que sempre intercede com orações e louvores a Deus por minha vida.

Ao meu querido professor, amigo e orientador Pierre Basílio a quem devo a concretização desse trabalho. Foi um *gentleman* em todas as horas, sempre com entusiasmo, delicadeza e paciência. Ao Rafael Freire um agradecimento especial, pelo acompanhamento sempre a pronto para me ajudar com muito carinho e dedicação. Um exemplo de aluno, homem, filho, pai e esposo.

Estendo os agradecimentos à banca que aceitou o convite, Prof. Ricardo e Prof. David, e a importante colaboração da profa. Nágila Ricardo em disponibilizar um dos materiais em estudo e pela contribuição de suas alunas, Arcelina e Carolina do laboratório LPIM. Ao Marcelo e ao Prof. Sombra por ceder o laboratório Locem. Aos colegas do GQMat, Rafael, Victor, Davino, Tiago, Jéssica, Amanda, Bruno, Yale, Paulo, Eduardo, Manuela, Wesley, Denis e Anderson pelas suas contribuições e amizade. Ao querido Lucivaldo pela atenção e ajuda nas horas difíceis. A Tereza pela contribuição nas técnicas de DSC e TG e pela amizade sincera. Aos meus amigos Victor e Elsine Falcão, Carolina Moura, André Luis pelo apoio, incentivo e amizade. Aos meus colegas de mestrado pela convivência e

conhecimento compartilhado em especial ao Luís Paulo. Aos professores do programa por sua contribuição no conhecimento adquirido. À Funcap pela contribuição financeira.

“Louvai ao Senhor! Bem aventurado o homem que teme ao Senhor e que tem prazer em seus mandamentos. Seus filhos serão poderosos na terra e a geração dos retos será abençoada”

1 112:1-2

## RESUMO

Nos últimos anos, um grande interesse na associação de materiais magnéticos e biológicos tem sido relatado na literatura. A obtenção de novos compósitos constituídos de galactomanana (GM), nanopartículas magnéticas (MNPs) de NiZn e glicerol (GL) foram produzidos em diferentes proporções com finalidade de potencializar as características individuais de cada material para futuras aplicações. Sendo assim, as propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas dos nanobiocompósitos foram investigadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Medidas Magnéticas e Medidas Dielétricas. A estrutura de espinélio da ferrita de NiZn foi confirmada por DRX e TEM e a amostra GMGL apesar de ser um material amorfo apresentou em seus nanobiocompósitos picos característicos da fase de NiZn. As bandas características para as amostras foram confirmadas por FTIR. Estas por sua vez seguiram um perfil de degradação de acordo com as quantidades de NiZn incorporados, confirmados nos termogramas de DSC. A caracterização por MEV foi importante para avaliação da morfologia. Os resultados das medidas dielétricas apresentaram baixas perdas dielétricas e das medidas magnéticas mostraram comportamento magnético para todos os nanobiocompósitos. Portanto, os resultados da caracterização dos nanobiocompósitos foram satisfatórios para possíveis aplicações como biomateriais, dispositivos eletrônicos ou em áreas afins.

**Palavras chave:** Galactomanana. Glicerol. Ferritas. Compósitos.



## ABSTRACT

In recent years, a great interest in the association of magnetic and biological materials has been reported in the literature. New composite consisting of galactomannan (GM), magnetic nanoparticles (NPs) of NiZn and glycerol (GL) were produced in different proportions with the purpose of enhancing the individual characteristics of each material for future applications. Thus, the structural, magnetic and dielectric properties of nanobiocomposites were investigated by Absorption Spectroscopy in the Region of Infrared (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Thermal Analysis (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Magnetic Measurements and Dielectric Measurements. The structure of spinel NiZn ferrite was confirmed by XRD and TEM. Sample GMGL despite being an amorphous material presented in their nanobiocomposites characteristic peaks of phase NiZn. The characteristic bands in the samples were confirmed by FTIR. These in turn followed a degradation profile in accordance with the amounts of NiZn incorporated, which was confirmed in the DSC thermograms. The characterization by SEM was important to assess the morphology. The results of dielectric measurements showed low dielectric loss and magnetic measurements showed magnetic behavior for all nanobiocomposites. Therefore, the results of the characterization of nanobiocomposites were satisfactory for potential applications as biomaterials, electronic devices or related areas.

**Keywords:** Galactomannan. Glycerol. Ferrites. Composites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do monossacarídeo, dissacarídeo/oligosacarídeo e polissacarídeo.....	17
Figura 2 - Estrutura da galactomanana com unidades de manose em ligação $\beta$ -(1-4) e unidades de galactose em ligação $\alpha$ -(1-6).....	19
Figura 3 - Folha, flores, vagem e sementes de <i>Caesalpinia ferrea</i> .....	21
Figura 4 - Estrutura do glicerol. ....	22
Figura 5 - Ciclo de histerese para um material magnético. ....	24
Figura 6 - Representação da estrutura de Espinélio ( $AB_2O_4$ ).....	26
Figura 7 - Bandas de absorção na região do infravermelho de GM.....	36
Figura 8 - Perfil de degradação da amostra GM.....	38
Figura 9 - Termograma por DSC da amostra GM.....	39
Figura 10 - Micrografias da amostra GM com ampliação 120x (a) e 600x (b).....	40
Figura 11 - DRX da amostra NiZn. ....	41
Figura 12 - Bandas de absorção na região do infravermelho de NiZn.....	43
Figura 13 - Curva de magnetização da amostra NiZn.....	44
Figura 14 - Micrografia da amostra NiZn com ampliação em uma dada região.....	45
Figura 15 - Filmes de GMGL nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 com a massa fixa de 0,1g de NiZn.....	46
Figura 16 - DRX dos nanobiocompósitos 0,06NP, 0,14NP, 0,20NP, GMGL e NiZn.....	47
Figura 17 - Bandas de absorção na região do infravermelho do NiZn, GMGL e dos nanobiocompósitos.....	48
Figura 18 - Perfil de degradação das amostras GMGL, NiZn e dos nanobiocompósitos. ....	51
Figura 19 - Curvas de DSC da amostra GMGL e dos nanobiocompósitos.....	53
Figura 20 - Micrografias das amostras GMGL (a), 0,06NP (b), 0,14NP (c) e 0,20NP (d).....	55
Figura 21 - Curvas de magnetização das amostras NiZn, 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP.. ....	56
Figura 22 - Comportamento da perda ( $tg\delta$ ) e constante ( $\epsilon'$ ) dielétrica das amostras GMGL, 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação taxonômica da <i>Caesalpinia ferrea</i> .....	21
Tabela 2 - Principais vantagens do método hidrotérmico .....	28
Tabela 3 - Valores de massa bem como as proporções em percentual utilizada nos testes de composição para GM e GL.....	32
Tabela 4 - Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra GM.....	37
Tabela 5 - Bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições.....	49
Tabela 6 - Bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições .....	50
Tabela 7 - Eventos relativos à degradação das amostras NiZn, 0,20NP, 0,14NP, 0,06NP e GMGL.....	52
Tabela 8 - Eventos térmicos ocorridos nas curvas de DSC para as amostras GMGL, 0,06NP, 0,14NP e 0,2NP.....	54
Tabela 9 - Espessura dos compósitos, constantes e perda dielétricas com faixa de frequência em 7GHz.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFC	Cúbica de Face Centrada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
H	Campo magnético externo aplicado
H <sub>c</sub>	Coercividade
GL	Glicerol
GM	Galactomanana
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MNPs	Nanopartículas magnéticas
M <sub>r</sub>	Magnetização remanescente
M <sub>s</sub>	Magnetização de Saturação
NPs	Nanopartículas
TG	Termogravimetria
RWP	Concordância entre os perfis calculado e observado
S	Progresso do Refinamento
MRI	Imagens por Ressonância Magnética

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	13
2.	OBJETIVOS .....	15
	<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	15
	<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
	3.1 Polissacarídeos .....	16
	<b>3.1.1 Galactomananas</b> .....	18
	3.2 Glicerol.....	22
	3.3 Materiais Magnéticos .....	24
	<b>3.3.1 Ferritas: estrutura e propriedades</b> .....	26
	3.4 Biocompósitos.....	29
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
	<b>4.1 Materiais e reagentes</b> .....	30
	<b>4.2 Extração e purificação das Galactomananas</b> .....	30
	<b>4.3 Síntese das nanopartículas magnéticas</b> .....	31
	<b>4.4 Síntese dos Nanobiocompósitos</b> .....	32
	<b>4.5 Técnicas de caracterização</b> .....	33
	4.5.1 Difração de Raios-X.....	33
	4.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho .....	33
	4.5.3 Análise Térmica.....	34
	4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	34
	4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	34
	4.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	34
	4.5.7 Medidas dielétricas .....	35
	4.5.8 Medidas magnéticas .....	35
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
	5.1 Caracterização da Galactomanana.....	35
	5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .....	35
	5.1.2 Análise Térmica.....	37
	5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	38
	5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
	5.2 Caracterização da nanopartícula NiZn .....	40

5.2.1	<i>Difração de Raios-X</i> .....	40
5.2.2	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i> .....	42
5.2.3	<i>Medidas Magnéticas</i> .....	44
5.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	45
5.3	Caracterizações dos nanobiocompósitos .....	46
5.3.1	<i>Características macroscópicas dos filmes</i> .....	46
5.3.2	<i>Difração de Raios-X</i> .....	47
5.3.3	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i> .....	48
5.3.4	<i>Análise Térmica</i> .....	50
5.3.5	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i> .....	53
5.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	54
5.3.7	<i>Medidas Magnéticas</i> .....	56
5.3.8	<i>Medidas Dielétricas</i> .....	57
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	61
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	63
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64

## 1. INTRODUÇÃO

Estudos envolvendo materiais biológicos e magnéticos têm sido investigados devido suas aplicações em vários segmentos da indústria [1]. Sendo assim, materiais naturais como os polissacáridos, que podem ser encontrados com abundância na natureza em animais, plantas e microrganismos são bastante empregados na obtenção de novos materiais por suas propriedades físico-químicas. Dentre suas vantagens, podemos citar: biodegradabilidade, abundância na natureza, por possuírem ação sinérgica com outros polissacarídeos, além de geralmente serem atóxicos [2].

Os polissacarídeos são gomas naturais encontrados em sua maioria em plantas superiores obtidas de exsudatos de tronco de árvore, atuando como mecanismo de proteção da planta, sementes, frutos, tubérculos, algas ou por fermentação microbológica. Os polissacarídeos quando em água fria ou quente podem formar dispersões coloidais, ou seja, soluções altamente viscosas ou até mesmo géis, o que apresenta uma alternativa bastante viável em suas aplicações. Na biomedicina, eles são aplicados em engenharia de tecidos, imobilização de enzimas, biossensores, e como veículo de liberação de fármacos etc [3]. Os polissacarídeos também podem formar filmes como, por exemplo, temos a quitosana, galactomananas e carboximetilcelulose vêm sendo usados para fins variados [4-6]. Galactomanana e quitosana são usados na fabricação de filmes finos que tem importantes funções na imobilização de biomoléculas e no desenvolvimento de biossensores [7].

Neste contexto, a busca por novas fontes de galactomananas constitui uma tarefa de grande importância, uma vez que essa goma pode representar uma alternativa barata, renovável e natural de matérias primas para a indústria [8]. Alguns componentes são importantes na formação dos filmes, como os plastificantes, que são substâncias que quando adicionadas a outros materiais, provocam mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas [9]. Pesquisas revelam que filmes constituídos de galactomanana e glicerol podem ser usados como revestimentos comestíveis em alguns frutos, melhorando sua qualidade de conservação [10].

A literatura reporta que nanopartículas magnéticas, termo que se refere a partículas na escala nanométrica na faixa entre 1 a 100 nm, podem ser incorporadas a materiais poliméricos na formação de biocompósitos. Esses materiais apresentam várias características interessantes, tais como alta quantidade de átomos na superfície e elevada área por unidade de

volume. O uso desses materiais pode proporcionar alta reatividade, diferentes propriedades magnéticas, condutividade, dentre outras [11]. Devido a estas características únicas proporcionadas pelo tamanho reduzido, os mesmos podem ser usados em diversas áreas, como engenharia, medicina, tecnologia da informação etc. Na área da biomedicina, as nanopartículas magnéticas são bastante estudadas para aplicações com fins terapêuticos e de diagnóstico [12].

Dentre as nanopartículas magnéticas podemos destacar as ferritas mista de  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  que apresentam 50% dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  substituídos pelos cátions  $\text{Ni}^{2+}$  para a formação da estrutura de espinélio. As ferritas são materiais cerâmicos que têm sido amplamente aplicados na fabricação de componentes eletrônicos. Dessa forma, no presente trabalho, o desenvolvimento de novos compósitos constituídos de galactomanana, glicerol e ferrita de NiZn tornam-se materiais com grandes possibilidades de aplicação na área tecnológica.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a obtenção de novos nanobiocompósitos magnéticos constituídos de galactomanana, glicerol e ferritas de NiZn e avaliar suas propriedades físico-químicas, magnéticas e dielétricas para possíveis aplicações nas áreas biológicas e tecnológicas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Extrair e purificar a galactomanana das sementes de *Caesalpinia ferrea*;
- Síntese da nanopartícula magnética de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ferrita de NiZn).
- Obtenção dos novos compósitos constituídos de galactomanana, glicerol e ferrita de NiZn.
- Caracterização dos materiais investigados por:
  - Difração de Raios-X (DRX)
  - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)
  - Análise Térmica (TG)
  - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
  - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
  - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)
  - Medidas Magnéticas
  - Medidas Dielétricas

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polissacarídeos

Polissacarídeos são macromoléculas naturais encontradas em todos os organismos vivos, constituindo um grupo de compostos dos mais abundantes e importantes da biosfera. Pode-se citar, como exemplo, celulose e amido nas plantas e glicogênio nos animais [13]. São polímeros naturais, constituídos de unidades básicas chamadas de monossacarídeos unidas por ligações glicosídicas. Essas unidades diferem entre si na unidade, no grau de ramificação, tipo de ligações que as unem e no comprimento de suas cadeias, apresentando diferentes composições e funções. São classificados como homopolímeros ou heteropolímeros [14].

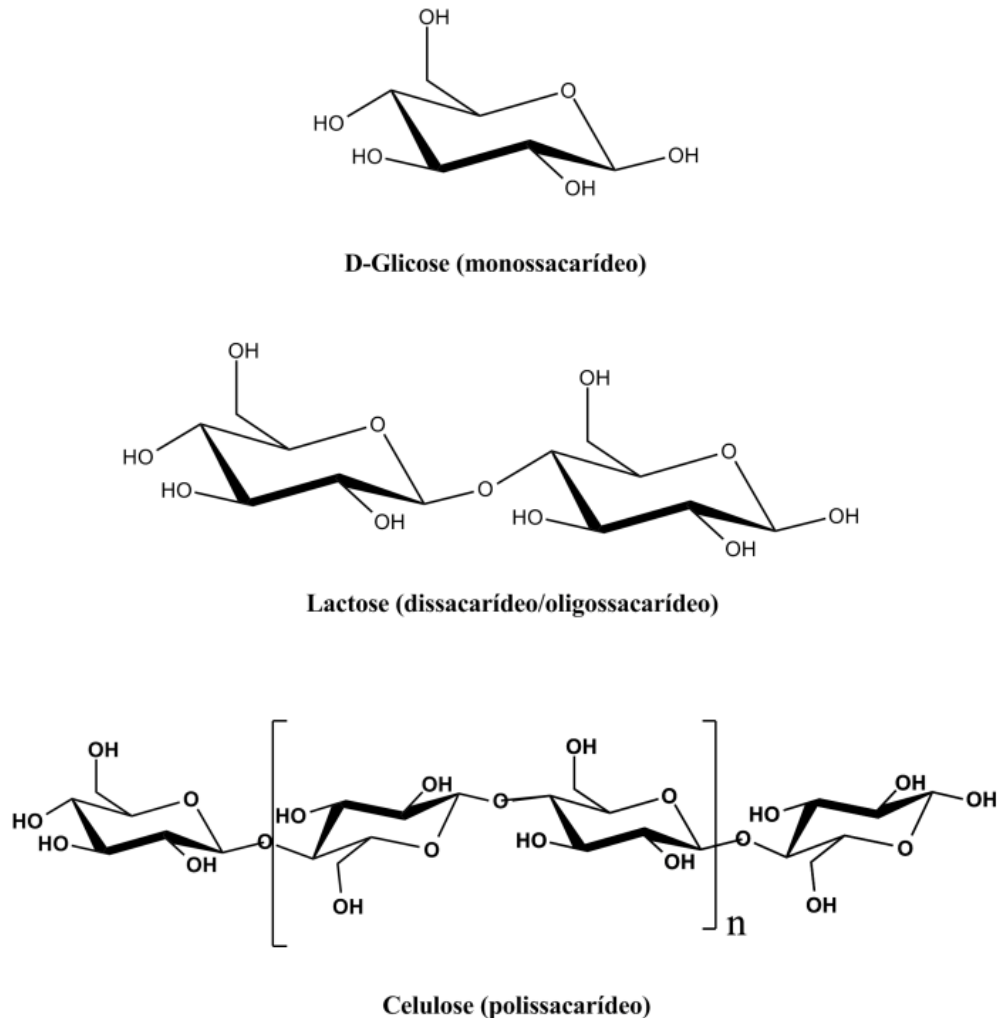
Os homopolímeros possuem um único tipo de unidade monomérica, como por exemplo, amido e glicogênio, os quais servem como forma de armazenamento de glucose, celulose e quitina. Estes atuam como elementos estruturais das paredes das células vegetais e de exoesqueletos de animais. Os heteropolímeros contêm duas ou mais unidades monoméricas diferentes, como os peptidoglicanos, que fazem parte da camada rígida da parede celular das células bacterianas e fornecem um suporte extracelular para os organismos de todos os reinos naturais [15].

Essas macromoléculas são constituídas de glícidos que de acordo com a sua complexidade podem ser agrupados em três tipos principais: os monossacarídeos, os oligossacarídeos e os polissacarídeos. Os glícidos mais simples são os monossacarídeos (oses), que quimicamente são poliálcoois que contêm um grupo aldeído ou um grupo cetônico. Os monossacarídeos mais importantes são os que contêm cinco átomos de carbono, denominados pentoses (ribose e desoxirribose), e seis átomos de carbono, chamados hexoses (glicose ou glucose, frutose e galactose). Os oligossacarídeos são glícidos hidrolisáveis que resultam da ligação glicosídica de dois, os dissacarídeos, sacarose, maltose e lactose, a dez monossarídeos.

Os polissacarídeos são glícidos constituídos por mais de dez moléculas de monossacarídeos ligados entre si através de ligações glicosídicas. Constitui longas cadeias lineares ou ramificadas como, por exemplo, amido, glicogênio e celulose. A hidrólise destes compostos origina elevadas quantidades de monossacarídeos, e ao contrário dos mono- e dissacarídeos, estas moléculas são insolúveis em água, não interferindo no equilíbrio

osmótico celular [16]. A Figura 1 representa a cadeia estrutural do monossacarídeo, dissacarídeo/oligossacarídeo e polissacarídeo, respectivamente.

Figura 1 - Estrutura do monossacarídeo, dissacarídeo/oligossacarídeo e polissacarídeo.



Fonte: [17].

O uso de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de vital importância nos avanços das ciências e apresentam várias vantagens como ser de fácil obtenção, ser biocompatível, biodegradável, abundante na natureza e geralmente atóxico [18]. Outras vantagens da utilização de biopolímeros estão em processos biológicos que incluem as características seguintes: não-carcinogênica, mucoadesividade, alta capacidade de encapsulamento e liberação do fármaco de forma prolongada e a estabilidade térmica [19].

Existem polissacarídeos que são obtidos de exsudatos de tronco de árvore, como resposta do mecanismo de proteção da planta, sementes, algas ou por fermentação

microbiológica [20]. Os polissacarídeos de sementes podem ser divididos em de reservas ou estruturais. Os de reservas são os mais utilizados industrialmente e incluem galactomananas, xiloglucanas, glucanas e mananas. Dentre esses as galactomananas e xiloglucanas se destacam em aplicações na indústria [21] [22]

Os principais polissacarídeos de reserva em plantas são o amido, os frutanos e os polissacarídeos de reserva de parede celular. Estes últimos ocorrem principalmente em sementes e podem ser classificados de acordo com suas estruturas em três grupos: mananas, que inclui as mananas puras, galactomananas e glucomananas, xiloglucanas e galactanas. Esta classificação é baseada essencialmente na estrutura química desses polímeros. Os polissacarídeos podem ser chamados de gomas e, em sentido amplo, são conhecidos pela indústria por ser materiais que podem, quando hidratados em água fria ou quente, formar dispersões coloidais, soluções altamente viscosas em baixas concentrações ou até mesmo géis [23, 24].

As gomas solúveis em água são também conhecidas como hidrocoloides e na indústria de alimentos são largamente utilizadas como ingredientes funcionais atuando como modificadores de textura, agentes gelificantes, espessantes, estabilizadores, emulsionantes, agentes de revestimento, fibras dietéticas e filmes comestíveis [25, 26]. Atividades biológicas como, por exemplo, antivirais, antitumorais, antioxidantes, anticoagulantes e antitrombóticas também vêm sendo investigadas para polissacarídeos extraídos de diversas fontes [27, 28].

A principal importância dessas macromoléculas está na habilidade de controlar características reológicas de sistemas aquosos por meio de estabilização de emulsões, suspensão de partículas, histerese e controle de cristalização [29, 30].

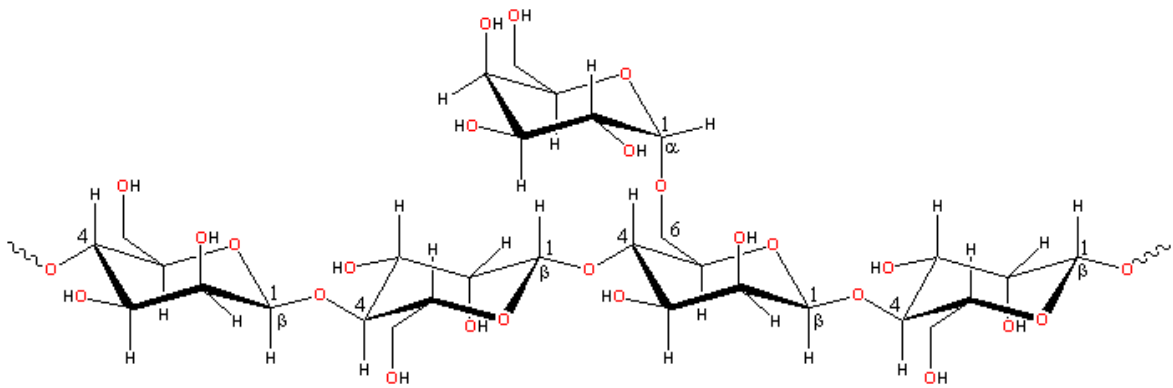
### ***3.1.1 Galactomananas***

As galactomananas são polissacarídeos neutros, comumente encontrados no endosperma de sementes onde desempenham papel de reserva. São normalmente catabolizados para fornecer energia e esqueletos de carbono da planta, durante a germinação [31-33].

As galactomananas são encontradas em maiores quantidades nas sementes da família Leguminosae e em menor quantidade, no endosperma de sementes das famílias Palmae, Annonaceae, Convulvolaceae e Loganiaceae, podendo ainda ser provenientes de líquens, leveduras e fungos [34].

Esses biopolímeros são assim denominados por apresentarem como estrutura genérica uma cadeia linear de resíduos de manose unidas por ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), a qual os resíduos de galactose estão unidos por ligações do tipo  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) em graus de substituição variados, dependendo da espécie [21, 35, 36]. A Figura 2 representa a estrutura genérica da galactomanana.

Figura 2 – Estrutura da galactomanana com unidades de manose em ligação  $\beta$ -(1-4) e unidades de galactose em ligação  $\alpha$ -(1-6).



Fonte: [37].

Sendo uma das maiores famílias do reino vegetal, as leguminosas possuem um número elevado de espécies estudadas. As propriedades físico-químicas e a conformação das galactomananas estão estreitamente relacionadas com a razão manose/galactose e a distribuição estatística das unidades de galactose ao longo da cadeia de manose que varia de espécie para espécie e três subfamílias das leguminosas (Caesalpinioideae, Mimosoideae e Faboideae) podem ser diferenciadas por esta razão e ocupam um papel importante na composição do polímero [38, 39].

A razão M/G são fatores extremamente importantes para estabelecer uma relação entre a estrutura do polímero e suas propriedades em solução, principalmente quanto à sua capacidade de solubilização e interação molecular [40].

As Galactomananas verdadeiras possuem mais de 5% de galactose. Entretanto as reservas polissacarídeas das sementes maduras de espécies da família Palmae apresentam proporções pequenas de D-galactose, mas mesmo assim são consideradas galactomananas [41, 42].

Há uma tendência ao aumento de solubilidade em água com o aumento de galactose, mas devido às grandes interações internas (ligações de hidrogênio), isso normalmente não é verificado. Assim, a eficiência de extração aquosa depende da composição das galactomananas e seu rendimento pode variar como método de extração e como tempo envolvido no processo. Devido à sua estrutura, as galactomananas são hidrofílicas e formam soluções de alta viscosidade [43].

As galactomananas mais comuns são as de alfarroba (goma de alfarroba), a tara (goma tara) e a de guar (goma de guar), que possuem razões de M/G com pequenas variações, já que a razão M/G depende do tipo de planta e das condições de extração [44].

As diversas aplicações da galactomanana decorrem de suas propriedades reológicas em solução aquosa, formando soluções de alta viscosidade em baixas concentrações (0,5 a 1%) o que as torna comercialmente úteis principalmente como agentes espessantes, estabilizantes, emulsificantes, floculantes e inibidores sinérgicos o que os fazem um material de escolha em indústrias alimentícias, cosméticas, farmacêuticas, têxteis e para fins de liberação oral controlada de fármacos [37, 45, 46].

Todas essas propriedades são diretamente dependentes das características químicas, físicas e estruturais de cada polímero: como peso molecular, configuração anomérica ( $\alpha$  e  $\beta$ ), conformação (linear, ramificada, helicoidal, agregação entre cadeias), presença de grupos funcionais (carboxila, aminas e sulfatos, por exemplo), grau de substituição dos monômeros e a posição das ligações glicosídicas entre as unidades. Dessa maneira, a caracterização química é necessária para o direcionamento de suas aplicações industriais [47-50].

A família Leguminosae ou Fabaceae é a terceira maior entre as angiospermas. Ocorre em todos os continentes, exceto Antártica, e em diversos habitats, exceto marinho e epifítico [51]. A família é representada por 19.325 espécies, reunidas em 727 gêneros e 36 tribos [52]. No Brasil, há 2.100 espécies reunidas em 188 gêneros e tem importância econômica, principalmente na indústria de fármacos e na construção civil [53, 54]. Sua casca é muito usada na medicina popular, tendo propriedades antiinflamatórias e analgésicas, anticancerígenas e anti-úlceras [55-57].

Um das fontes de galactomanana estão nas sementes da espécie *Caesalpinia ferrea*, onde são conhecidas vulgarmente como Pau-ferro, Jucá, Ibirá-obi, Jucaína, Muiarobi e Muiré-itá, Pau-ferro-do-ceará. A classificação taxonômica da planta *Caesalpinia ferrea* encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação taxonômica da *Caesalpinia ferrea*.

Taxonomia	
Divisão	Magnoliophyta (Angiospermae)
Classe	Magnoliopsida (Dicotyledonae)
Subclasse	Rosidae
Ordem	Fabales
Família	<i>Caesalpinaceae (Caesalpinioideae, Leguminosae)</i>
Espécie	<i>Caesalpinia ferrea</i> Martius ex Tulasne var. <i>ferrea</i>

Fonte: [58].

As árvores da *Caesalpinia ferrea* atingem de 10 a 15 m de altura, com tronco curto de 40 a 60 cm de diâmetro. Folhas compostas bipinadas de 15 a 19 cm de comprimento, com 5 a 11 pinas opostas; folíolos em número de 8-24 por pina. Fruto/legume na forma de vagem indeiscente (não se abre quando maduro), muito duro e de cor escura [59].

As árvores crescem em grande parte do Brasil, apresentando três variedades. A variedade *ferrea* (sinônimo: *Caesalpinia ferrea* var. *cearensis*) tem ocorrência predominante na Região Nordeste, sendo mais comum em regiões da Caatinga, onde é conhecida principalmente por Jucá. As outras duas variedades, *parvifolia* e *leiostachya*, são formas características da Mata Atlântica, onde é espontânea no Rio de Janeiro [60, 61]. Folha, vagem e semente estão representadas na Figura 3.

Figura 3 – Folha, flores, vagem e sementes de *Caesalpinia ferrea*.



Fonte: [62].

A busca de novas fontes de galactomananas constitui uma tarefa de grande importância, uma vez que essa goma pode representar uma alternativa barata, renovável e natural de matéria primas para a indústria [63]. Países tropicais, como o Brasil, apresentam grande potencial como produtores de recursos renováveis que ainda não foram suficientemente explorados, tendo vastas regiões apropriadas ao cultivo de leguminosas [21].

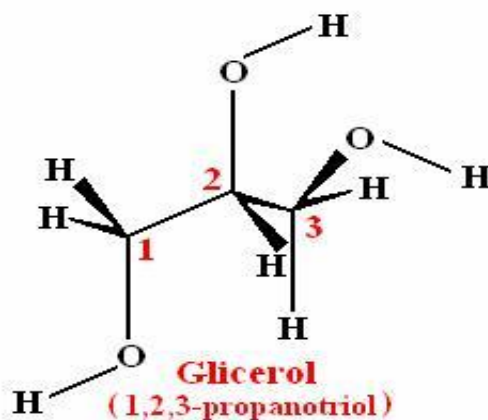
Comercialmente, as galactomananas se destacam devido à sua facilidade de obtenção e industrialização. Embora muitas galactomananas tenham sido isoladas nos últimos anos, somente as sementes de goma-guar (*Cyamopsis tetragonolobus*, manose/galactose 2:1), de alfarroba ou “locust bean” (*Ceratonia siliqua*, manose/galactose 2:1) e de goma “tara” (*Caesalpinia spinosa*, manose/galactose 3:1) são utilizadas comercialmente [64].

As galactomananas podem ser aplicada na indústria como matéria-prima em produtos alimentícios, cosméticos, sequestrantes de metais e sistemas farmacêuticos, a partir de diferentes fontes vegetais, com a vantagem da disponibilidade das sementes o ano todo, considerando que a produção (sazonalidade) é diferente para cada espécie e local [65].

### 3.2 Glicerol

A estrutura química do glicerol, representada na Figura 4, tem como nome comum o composto orgânico 1,2,3-propanotriol, comercialmente é conhecido como glicerina.

Figura 4 – Estrutura do glicerol



Fonte: Próprio autor.



Dentre as características físico-químicas do glicerol destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos [66].

Na natureza, o glicerol existe em vegetais (soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão manso) e animais em formas combinadas de glicerina com ácidos graxos. O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, correspondendo a aproximadamente 10 % do volume total de biodiesel produzido correspondem a glicerol [67].

Devido à combinação de propriedades físico-químicas, como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações. Na indústria química, farmacêutica, alimentícia, têxtil, aplicações terapêuticas e etc. Na indústria de alimentos o glicerol é utilizado como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes [68].

O glicerol também pode ser usado como plastificante, onde possui a função de diminuir as forças intermoleculares entre as cadeias, melhorando, assim, a flexibilidade, a força tensil e as propriedades de adesão do filme formado. Essa melhor coalescência é atribuída à capacidade dos plastificantes em reduzir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros a eles associados, o que aumenta, como consequência, a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando a propriedade mecânica dos filmes [69].

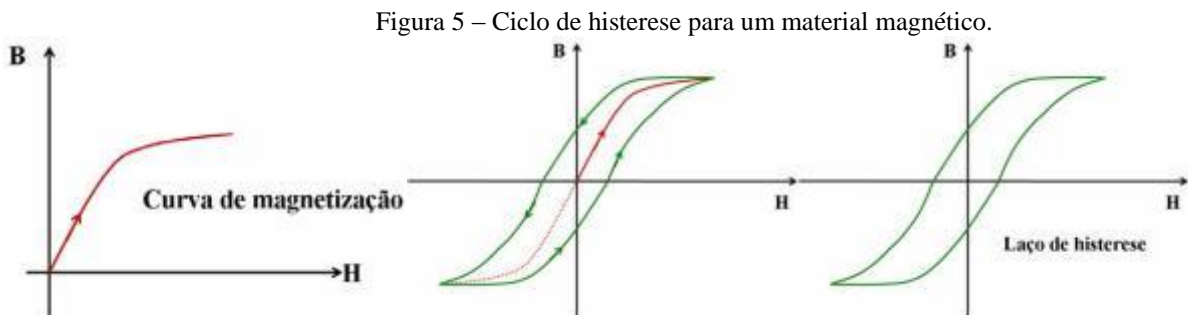
Na produção dos filmes a base de polímeros, geralmente é adicionada materiais plastificantes como o glicerol, a fim de melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos compósitos obtidos [70]. Sendo assim, a incorporação de plastificante em biopolímeros é uma ótima alternativa para resolver problemas como: baixa elasticidade, pouca resistência, que o deixa quebradiço, pois modifica a organização molecular tridimensional da rede polimérica, diminuindo as forças de atração intermoleculares e aumentando o volume livre do sistema. Consequentemente, melhora a flexibilidade e extensibilidade dos filmes [9].

Devido a grande produção, e as inúmeras aplicações desse subproduto, é que se fez necessário a aplicação desses em nanobiocompósitos.

### 3.3 Materiais Magnéticos

O magnetismo é o fenômeno que está relacionado com a força de atração ou repulsão que atua entre os materiais magnéticos. Os materiais podem pertencer magneticamente ao grupo dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Além destes, o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo são consideradas subclasses do ferromagnetismo [71, 72]. Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Essa classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado que tem seus dipolos atômicos orientados na direção desse campo [71-73].

A Perda por histerese é proporcional à área do laço, por exemplo, em materiais magnéticos duros, o laço de histerese é largo, enquanto em materiais magnéticos macios, o laço de histerese é estreito. A Figura 5 representa a curva de magnetização, o efeito da variação de sentido do campo magnético e o laço de histerese, respectivamente.



Fonte: [74].

A curva começa na origem e à medida que o valor de H aumenta, campo externo aplicado, M, magnetização, aumenta até alcançar um valor máximo que é chamado de magnetização de saturação ( $M_s$ ), onde retorna quando atinge a magnetização de saturação máxima reduzindo H até o valor nulo inicial, observando-se que os valores de magnetização obtidos não coincidem com os valores iniciais da curva ( $M=0$ ), ou seja, existirá um magnetismo remanescente ( $M_r$ ). Um efeito de histerese é produzido, onde o campo M se defasa em relação ao H aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa [71, 72].

Os fenômenos magnéticos são utilizados em várias áreas, dentre as quais é possível citar o sistema de geração e distribuição de energia (hidrelétricas, entre outros),

sistemas de conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis, aviões), eletrônicos e de telecomunicações, transdutores, sensoriamento, prospecção geológica, informática, automação industrial, medicina e a engenharia biomédica [71, 75, 76]. Como exemplo de materiais magnéticos pode-se citar o ferro, alguns aços e a magnetita, onde toda substância é influenciada, em maior ou menor grau, pela presença de um campo magnético [71].

Nas últimas décadas, nanopartículas magnéticas têm sido alvo de extensivos estudos devido sua interação com um campo magnético externo. Tal propriedade as torna um material atrativo para aplicações que exijam um direcionamento, como em operações de transporte e separação [77].

Esses materiais ganharam destaque nas aplicações biológicas, onde diferentes formas de óxido de ferro para procedimentos diagnósticos, como ressonância magnética nuclear (RMN), carreador magnético de drogas e hipertermia magnética tem ganhado ampla aceitação em vários tipos de práticas, embora as aplicações terapêuticas ainda estejam sob investigação. Tais aplicações exploram as duas maiores vantagens dos óxidos de ferro: sua baixa toxicidade em seres humanos e a possibilidade de se controlar sua magnetização [78, 79].

A eficácia das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro como agente de contraste em vários tecidos depende de suas propriedades físico-químicas, tais como, tamanho, carga e revestimento. E pode ser aumentada através de modificações na superfície por substâncias biológicas ativas (antibióticos, polissacarídeos, ligantes receptores, proteínas e etc) [80].

Materiais magnéticos podem ser classificados de acordo a interação intrínseca destes com um campo magnético externo. Uma propriedade característica utilizada para tal fim é a susceptibilidade magnética [81]. Os valores encontrados para susceptibilidade magnética servem de parâmetro para avaliar o comportamento magnético do material bem como para classificá-lo em diamagnético, paramagnético, ferromagnéticos, antiferromagnético ou ferrimagnético [12]. Materiais com estrutura de espinélio, como as ferritas, são um grande exemplo de partículas com este comportamento magnético [82].

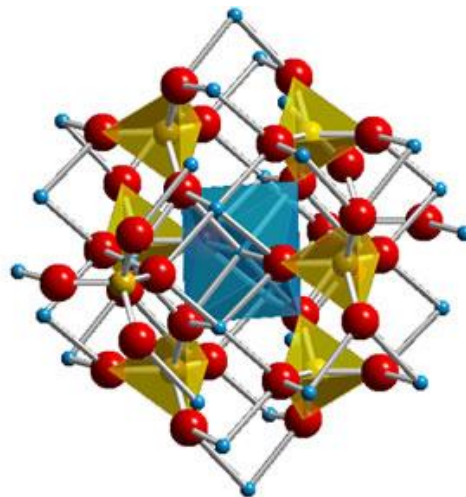
Além de todos os comportamentos magnéticos relatados até o presente momento, temos o superparamagnetismo, fenômeno intimamente relacionado ao tamanho da partícula magnética [83]. Nesta, os átomos estão organizados em regiões magnéticas na qual seus momentos serão orientados na mesma direção e sentido, onde estas regiões são denominadas domínios magnéticos [84]. Em uma mesma partícula, podemos ter vários domínios. Assim, o

comportamento superparamagnético se manifesta quando o tamanho da partícula é comparável ao tamanho do domínio magnético.

### 3.3.1 Ferritas: estrutura e propriedades

Ferritas são materiais cerâmicos que apresentam em sua composição óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) combinado com outros metais. Genericamente, a estrutura de espinélio pode ser representada pela fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , onde A é o metal com estado de oxidação 2+ e B é o metal com estado de oxidação 3+. O cristal deste material também pode ser representado por  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , onde M geralmente é um metal de valência 2+, como por exemplo,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  etc [81]. A célula unitária de uma ferrita do tipo espinélio está representada na Figura 6 com os átomos de oxigênio formando uma estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) [85].

Figura 6 – Representação da estrutura de Espinélio ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ).



Fonte: [86].

Os átomos de oxigênio são fixados por simetria sobre o eixo  $C_3$  (esferas vermelhas) enquanto que a distribuição dos cátions, onde a esfera amarela representa A e a esfera azul representa B, podendo variar de acordo com o balanço de cargas [1]. A célula unitária de um espinélio é composta por 32 átomos de oxigênio formando 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos. Destes, apenas 24 são ocupados, sendo 16 octaédricos e 8 tetraédricos devido ao balanceamento de cargas [82]. Assim, cátions metálicos presentes na estrutura de espinélio podem ocupar sítios tetraédricos ou octaédricos. Dependendo da

posição dos cátions na rede cristalina, a estrutura espinélio é definida como normal. No caso de  $M^{2+}[Fe^{3+}]O_4$  e inversa, no caso de  $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$  [82].

Para um espinélio do tipo normal, o sítio tetraédrico é ocupado por um cátion de valência 2+, enquanto que o sítio octaédrico é ocupado pelo cátion com valência 3+, por exemplo, podemos citar a ferrita  $ZnFe_2O_4$  [87]. No caso de um espinélio inverso ocorre o contrário, ou seja, cátions 2+ ocupam sítios octaédricos e cátions 3+ ocupam os sítios tetraédricos. Um exemplo é a ferrita  $NiFe_2O_4$  [88].

Os materiais com estrutura de espinélio também podem apresentar uma mistura entre as estruturas normal e inversa. Além das ferritas “puras”, também é possível obter ferritas “misturadas”, ou seja, ferritas na qual a estrutura é formada por dois cátions divalentes. Sendo assim, materiais tais como  $MnZnFe_2O_4$  e  $NiZnFe_2O_4$  podem ser classificados como ferritas “mistas”. Os mesmos apresentam 50% dos íons  $Zn^{2+}$  substituídos pelos cátions  $Mn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  para a formação da estrutura de espinélio. No caso da ferrita  $NiZnFe_2O_4$ , os cátions  $Zn^{2+}$  presentes na estrutura ocupam os sítios tetraédricos, enquanto que 80% dos cátions  $Ni^{2+}$  ocupam os sítios octaédricos e apenas 20% sítios tetraédricos [82].

As ferritas apresentam propriedades extrínsecas e intrínsecas [89]. As intrínsecas são definidas como as propriedades elétricas e magnéticas que dependem somente da estequiometria, tais como magnetização de saturação, anisotropia magnetocristalina, magnetoestricção, temperatura de Curie. Já as extrínsecas dependem do tamanho e contorno de grão, porosidade e densidade. Devido a essas propriedades extrínsecas se fez necessário o desenvolvimento de vários métodos de obtenção de ferritas com o intuito de controlar variáveis tais como tamanho de grão, porosidade etc [81]. Estas por sua vez podem ser frequentemente empregados em indutores de alta frequência, transformador de núcleos de dispositivos eletrônicos, como gravação magnética, barras para antenas, componentes de micro-ondas, dispositivos magnéticos permanentes, gravação de alta velocidade e disquetes, entre outros [81, 90-92].

A capacidade para produzir nanopartículas ultrafina de ferrita resulta em novas aplicações, devido às propriedades únicas destes materiais magnéticos que dependem de vários fatores, tais como o método de preparação, a composição, a temperatura de sinterização, o tempo de sinterização, atmosfera de sinterização, etc [93].

Assim, vários métodos químicos podem ser utilizados na síntese de microemulsões de ferrita magnética [94], tais como estado sólido [95], sol-gel [96], microemulsão [97], reação de combustão [81, 98], reações hidrotermais [99] e co-precipitação

[100], dentre outros. Esses métodos foram desenvolvidos, visando trazer contribuições valiosas na otimização dos processos de fabricação e das propriedades de tais materiais.

As ferritas, materiais com estrutura de espinélio, são amplamente estudadas por apresentarem propriedades estruturais, magnéticas e elétricas que dependem do processo de fabricação, composição química e microestrutura tornando-se importantes para aplicações principalmente na tecnologia de materiais nanoestruturados [101].

No devido trabalho, utilizou-se a síntese hidrotérmica devido as suas vantagens como, por exemplo, obter principalmente o controle da homogeneidade química, morfológica e granulométrica dos pós, garantindo, assim, o controle da microestrutura e propriedades finais do material [102].

A síntese de materiais cerâmicos envolvendo processos hidrotérmicos baseia-se no aquecimento da suspensão formada pelos precursores metálicos sob condições de elevadas temperatura e pressão. O termo hidrotérmico implica a ocorrência de reações em meio aquoso submetidas a elevadas temperaturas ( $T > 25^{\circ}\text{C}$ ) e pressões ( $P > 100 \text{ kPa}$ ) [103]. Desta forma, os processos de nucleação e crescimento são conduzidos a formarem partículas com tamanho reduzido além do controle da forma [104].

Nessas condições, podemos ter materiais cerâmicos com elevada cristalinidade com uma série de vantagens sobre métodos convencionais e não-convencionais devidos a sua versatilidade no preparo, sendo possível regular a taxa e a uniformidade da nucleação, crescimento e envelhecimento, para promover o controle do tamanho e morfologia do cristal, além de reduzir os níveis de agregação dos mesmos [105].

As principais vantagens do método hidrotérmico, em detrimento das outras tecnologias de preparo de materiais, estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais vantagens do método hidrotérmico.

<b>Principais Vantagens</b>
Pó formado diretamente em solução
Pó sintetizado pode ser anidro, cristalino ou amorfo
Controle do tamanho da partícula
Controle da forma da partícula
Controle de composição e estequiometria
Pós altamente reativos para sinterização
Em alguns casos, não há necessidade de calcinação

Fonte: [102].

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foram desenvolvidas como agente de contraste para MRI e aumentaram a sensibilidade e a especificidade dos diagnósticos, devido às modificações do tempo de relaxação dos prótons. Esses agentes de contraste têm uma vantagem de produzir um aumento na relaxação dos prótons em MRI em comparação com os paramagnéticos. Conseqüentemente, doses em quantidades menores destes agentes de contraste com nanopartículas de óxido de ferro magnéticas são necessárias no corpo humano do que as paramagnéticas [80, 106, 107]. Tais aplicações exploram as duas maiores vantagens dos óxidos de ferro: sua baixa toxicidade em seres humanos e a possibilidade de se controlar sua magnetização [108].

A nanotecnologia biomédica, que se baseia na construção de nanopartículas puras ou na combinação de materiais inorgânicos e orgânicos, está assumindo um papel de grande importância para aplicações em diagnóstico, terapêutica, biologia molecular e bioengenharia [109].

### **3.4 Biocompósitos**

Os biocompósitos são materiais heterogêneos formados por dois ou mais constituintes distintos, combinando diferentes biomateriais para produzir um único dispositivo com desempenho superior à de seus componentes formadores. Os biomateriais são definidos como qualquer substância ou combinação de substâncias, naturais ou sintéticas, metais, cerâmicas, macromoléculas naturais e compósitos que são utilizados em aplicações biomédicas e que interagem com sistemas biológicos [110].

A combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido muito usada nas últimas duas décadas para produzir compósitos de elevado desempenho. Sendo assim, tendo em vista as propriedades inerentes dos materiais envolvidos, onde estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais, como ligações químicas primárias e arranjo atômico, é que dentro deste contexto, os materiais cerâmicos, híbridos cerâmico-polímeros e compósitos cerâmico-cerâmicos apresentam grande versatilidade no desenvolvimento de novos materiais com aplicações biotecnológicas [109].

Os biocompósitos são produzidos no intuito de melhorar as propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas e reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação [111].

Filmes de polissacarídeos podem ser obtidos a partir de derivados hidrossolúveis de celulose, amido, pectina, alginatos, carragena, dextrinas e outras gomas. São exemplos de biomateriais, metais, cerâmicos, polímeros, compósitos e semicondutores [112].

A busca por um material que possa funcionar como uma interface entre o biológico e o eletrônico é um grande incentivo para o estudo de novos compósitos [113]. Uma blenda polimérica é uma mistura de polímeros, cuja finalidade é a obtenção de um material que apresente características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas, combinadas de modo a conservar as vantagens de cada polímero [114-117].

Para solucionar as desvantagens das cerâmicas e polímeros, novos estudos têm sido realizados no intuito de desenvolver nanobiocompósitos que possuam propriedades satisfatórias para aplicações em diversas áreas [110].

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais e reagentes**

Todos os reagentes e materiais utilizados no procedimento com o objetivo de isolar e purificar a galactomanana foram os seguintes: sementes de Jucá e álcool etílico comercial ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Cequimica, 96%).

Na síntese da nanopartícula de NiZn, todos os reagentes foram de grau analítico sendo: cloreto de ferro III hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica, 97%), cloreto de níquel II hidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Vetec, 97%), cloreto de zinco II ( $\text{ZnCl}_2$ , Dinâmica, 97%) e hidróxido de sódio (NaOH, Cinética Química, 97%). Na preparação dos nanobiocompósitos, acrescentou-se o glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , Vetec, 96%) utilizado como plastificante na formação dos filmes.

### **4.2 Extração e purificação das Galactomananas**

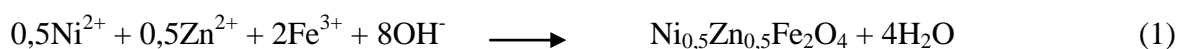
Uma amostra de 112g de sementes de jucá da espécie *Caesalpinia ferrea* foi colocada em 900 mL de água destilada a 80°C durante 1 hora para inativação enzimática e despigmentação. Após o intumescimento das sementes, os endospermas foram coletados e



posteriormente uma amostra de 10g foram liofilizados. A referida coleta se deu através de separação manual do tegumento a partir do embrião. Tal procedimento evita as principais impurezas nas galactomananas, eliminando as substâncias presentes nos revestimentos da semente e do embrião como proteínas, lipídios, fibras brutas, xilose e pentoses. Após a obtenção dos endospermas, estes foram submetidos a quatro extrações aquosas com 900 mL de água milli-Q por 4 horas, a 80°C, sobre agitação constante. Ao final de cada extração uma solução viscosa era retirada e reservada. Posteriormente, a referida solução oriunda do procedimento anterior, foi adicionada uma solução aquosa de álcool etílico na proporção 1:3 (v/v). Um precipitado foi observado após a adição obtendo, assim, a galactomanana. Esta, por sua vez, foi retirada e resolubilizada em 900 mL de água milli-Q e liofilizada [8, 118]. Ao final do processo verificou-se um rendimento de 59,5% (m/m) de galactomanana, valor consideravelmente favorável em escala maior de produção. A amostra de galactomanana obtida neste trabalho foi nomeada GM.

### 4.3 Síntese das nanopartículas magnéticas

Neste trabalho, utilizou-se o método de reações hidrotérmicas, uma vez que este possibilita um pequeno tamanho de grão, homogeneidade e em alguns casos a eliminação do processo de calcinação. A síntese das nanopartículas ocorreu em meio básico de acordo com a reação (1).



As nanopartículas foram sintetizados de acordo com Freire et al [119]. As quantidades estequiométricas dos precursores metálicos foram dissolvidos em água destilada obedecendo a relação molar de  $0,5\text{Ni}^{2+} + 0,5\text{Zn}^{2+} : 2\text{Fe}^{3+}$ , ou seja, na proporção 1 : 2 para os cátions com nox igual a 2+ e 3+, respectivamente. Posteriormente, os sais foram misturados em um béquer de 250 mL sob agitação de 6000 rpm. Adicionou-se cerca de 10 mL de NaOH. A solução permaneceu sob agitação por alguns minutos e foi levada para reatores de teflon com camisa de aço inoxidável, Estes, por sua vez, foram levados a mufla por 30 minutos a uma temperatura de 250°C. Ao término do tempo, a solução foi naturalmente resfriada até a temperatura ambiente. Após esse procedimento o material foi filtrado e precipitado. O

precipitado foi lavado seguidas vezes com água destilada e metanol. O produto resultante foi colocado em uma mufla a 100°C, por 3, horas para secagem. Posteriormente, o produto seco foi macerado em cadinho de porcelana para a obtenção da nanopartícula magnética de fórmula  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Esta amostra foi denotada NiZn.

#### 4.4 Síntese dos Nanobiocompósitos

Os nanobiocompósitos constituídos de galactomanana (GM), glicerol (GL) e nanopartícula magnéticas (MNPs) de NiZn foram preparados em proporções diferentes a fim de encontrar a melhor composição para os mesmos. Desta forma, em um primeiro momento, somente as composições de GM e GL foram testadas. Todas as massas utilizadas bem como as proporções em percentual são mostradas na Tabela 3.

No intuito de produzir filmes de aspectos relativamente homogêneos foram realizados testes com os materiais galactomanana e glicerol. Sendo assim, as composições de GM e GL foram preparadas com as seguintes porcentagens: 90/10, 80/20 e 70/30 (GMGL). As massas de GM e GL foram pesadas conforme mostrado na Tabela abaixo. Foram adicionados 50 mL de água mili-Q e as amostras permaneceram sob agitação até a total solubilização.

Tabela 3 - Valores de massa bem como as proporções em percentual utilizada nos testes de composição para GM e GL.

GM		GL		GMGL
Massa (mg)	Percentual (%)	Massa (mg)	Percentual (%)	
$4,5 \times 10^{-4}$	90	$0,5 \times 10^{-4}$	10	90/10
$4,0 \times 10^{-4}$	80	$1,0 \times 10^{-4}$	20	80/20
$3,5 \times 10^{-4}$	70	$1,5 \times 10^{-4}$	30	70/30

Fonte: Próprio autor.

Após a síntese das referidas proporções, foi escolhida a composição de melhor homogeneidade, estabilidade e flexibilidade do filme obtido. Com esta escolha, três filmes foram preparados na proporção escolhida de GMGL e variadas massas de NiZn (0,06g, 0,14g e 0,20g).

Inicialmente, quantidades de GM e GL foram pesadas na proporção escolhida. Foram adicionados 50 mL de água mili-Q e o sistema permaneceu em agitação até total solubilização. Com GM e GL devidamente solubilizadas, acrescentou-se requerida quantidade de NiZn para cada amostra preparada. Essas soluções foram homogeneizadas utilizando o aparelho Sonifier W450D Branson nas seguintes condições: 50% de amplitude por 5 minutos, variando 2s de pulso ON e 1s de pulso OFF sob banho de gelo para que não ocorra a degradação do polímero. Após o término do procedimento anterior, as soluções foram colocadas em placas de Petri e mantidas em temperatura ambiente por cinco dias para secagem dos filmes.

## **4.5 Técnicas de caracterização**

### ***4.5.1 Difração de Raios-X***

As análises de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um aparelho Rigaku (Laboratório de Raio-X / Departamento de Física – UFC) equipado com tubo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ), utilizando voltagem de 40 kV com uma corrente de 25mA. Os filmes foram fixados sobre uma placa de vidro recortadas retangularmente, com medidas de 2,0 cm x 1,5 cm e a análise para o pó da nanopartícula de Ni-Zn foi realizada para determinação dos valores de tamanho de partícula, parâmetros de rede e as fases. Estes foram calculados a partir do tratamento matemático do difratograma obtido através do refinamento de materiais cristalinos utilizando o Método de Rietveld.

### ***4.5.2 Espectroscopia na região do Infravermelho***

Os dados de Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) foram obtidos em um aparelho Espectrômetro Perkin Elmer FTIR (Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – UFC). As amostras de GM, NP e seus respectivos filmes foram analisados utilizando pastilha de KBr misturada e triturada ao material. Os espectros foram coletados na faixa  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas utilizadas para caracterização da galactomanana e nanopartículas magnéticas sendo, portanto, de fundamental importância à utilização desta técnica.

#### ***4.5.3 Análise Térmica***

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TG) em equipamento modelo TGA Q50 V20.13 Build 39 da TA Instruments. As amostras foram colocadas em cadinhos de platina na faixa de temperatura usada foi de 0 a 700°C. A razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> e vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Análises Térmicas, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica na Universidade Federal do Ceará.

#### ***4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial***

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC Q20 V24.9 Build 121, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, em cadinhos herméticos de alumínio, razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> até atingir 400°C. As medidas foram realizadas no laboratório de Análises Térmicas, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica na Universidade Federal do Ceará.

#### ***4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura***

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento TM3000 Tabletop Microscope. As amostras dos filmes foram colocadas sobre uma superfície adesiva de carbono, sem a necessidade de recobrimento da amostra por outro metal. As análises foram realizadas em colaboração com o laboratório de análise de MEV no departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará.

#### ***4.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão***

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada para amostra da nanopartícula de NiZn em um equipamento Jeol JEM – 1011 operando em 100 kV e equipado com uma câmera CCD Orius 831 da Gatan. A amostra foi diluída, depositadas em grades de carbono e revestidas com cobre. Posteriormente a amostra depositada foi seca completamente a 60°C por uma noite, antes da análise. Esta análise foi realizada em parceria com a Università del Salento - Itália.

#### ***4.5.7 Medidas dielétricas***

As medidas dielétricas foram realizadas abrangendo um intervalo de frequência entre 0,4 e 7,0GHz, a temperatura ambiente de 300K. No aparelho Agilent E4991A (RF Impedance / MaterialAnalyzer). As amostras foram analisadas através do contato dos eletrodos do aparelho.

#### ***4.5.8 Medidas magnéticas***

As medidas magnéticas foram realizadas por J. C. Denardin (Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile) a temperatura ambiente com magnetômetro (vibrating sample magnetometer - VSM) previamente calibrado com um fio de níquel. Após a medida da massa de cada amostra, a magnetização foi dada em emu/g.

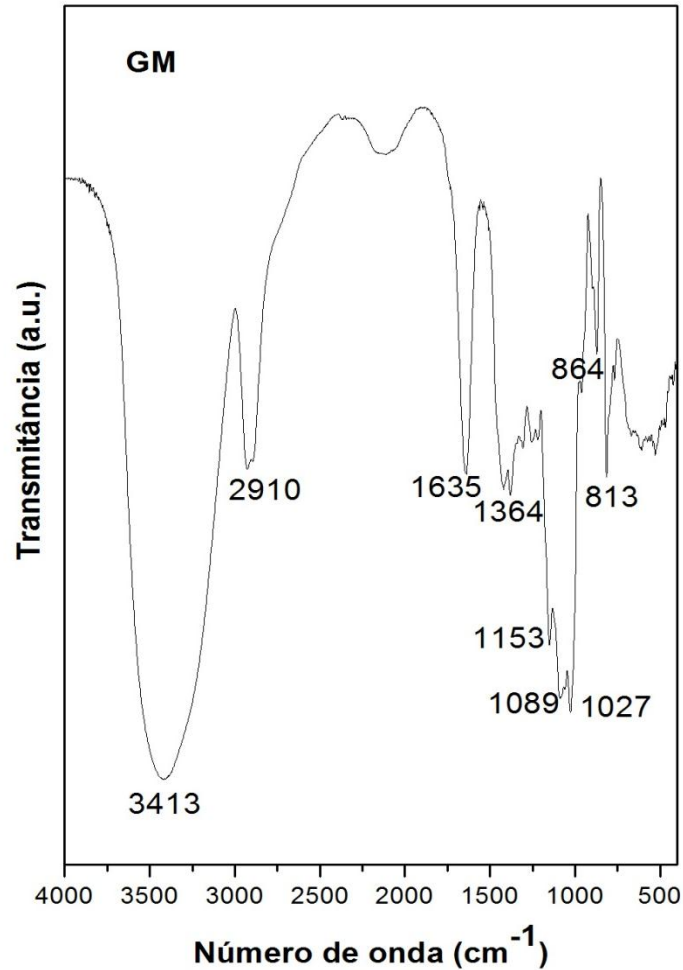
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Caracterização da Galactomanana**

#### ***5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho***

O processo de extração e purificação da amostra GM foi confirmado através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. O espectro da amostra GM está representado na Figura 7.

Figura 7- Bandas de absorção na região do infravermelho de GM.



Fonte: Próprio autor.

Na região anomérica, frequências entre  $950$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$ , exibiram absorções característica da galactomanana. Bandas evidenciadas em  $864$  e  $813 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à presença de unidades  $\alpha$ -D-galactopiranosose e unidades de  $\beta$ -D-mannopiranosose, respectivamente [4, 120]. A banda em  $1027 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento vibracional do  $\text{CH}_2$ , enquanto que a banda em  $1089 \text{ cm}^{-1}$  surgiu a partir do estiramento do álcool primário  $\text{CH}_2\text{OH}$  presente na estrutura [121]. Outra banda em  $1153 \text{ cm}^{-1}$  também foi observada. Esta, por sua vez, pode ser atribuída à ligação vibracional  $\delta(\text{C-O})$  devido ao anel de piranosose [4]. A região entre  $1364$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada a deformações simétricas dos grupos  $\text{COH}$  e  $\text{CH}_2$ . A banda em  $1635 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento do anel de galactose e de manose. Em  $2910 \text{ cm}^{-1}$ , pode estar relacionada ao grupamento  $\text{CH}$ , em especial do grupo  $\text{CH}_2$ . Bandas acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  tais como a observada em  $3413 \text{ cm}^{-1}$  fazem referência ao estiramento vibracional de grupos  $\text{OH}$  [122, 123].

As principais atribuições das bandas de absorção da amostra GM estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Bandas de absorção na região do infravermelho da amostra GM.

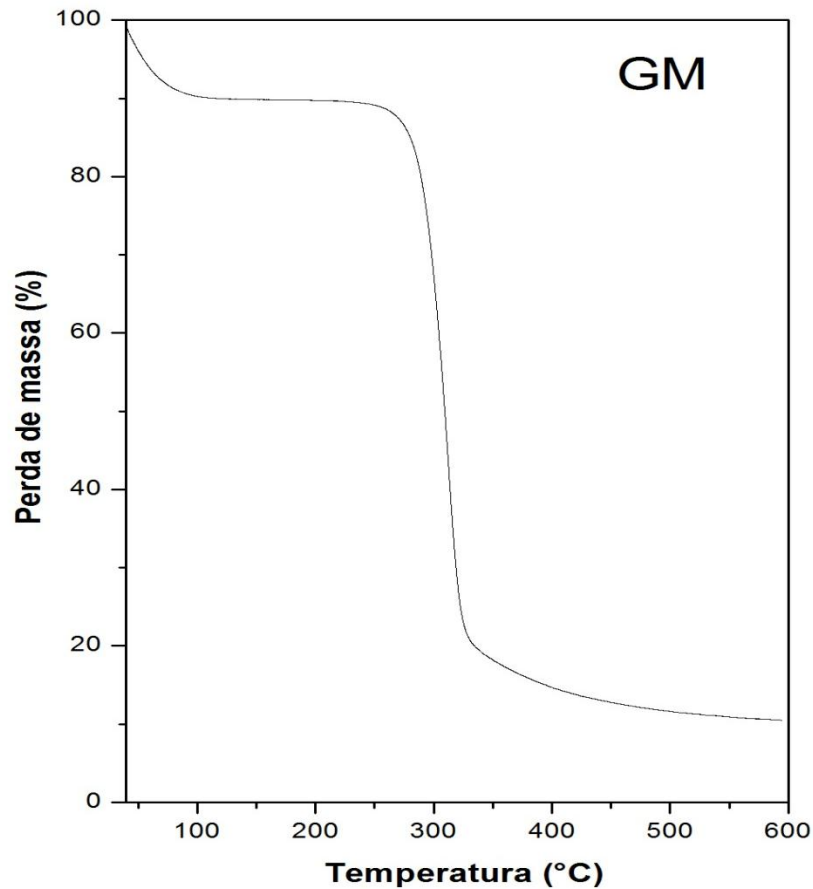
Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3413	v (OH)
2910	v (CH <sub>2</sub> )
1635	δ (OH) de H <sub>2</sub> O adsorvida
1364	δ (C-H) de CH <sub>2</sub>
1153	δ (C-O)
1089	v (C-O) de álcool primário
1027	v (CH <sub>2</sub> )
864	v (C1-H) em configuração α
813	v (C1-H) em configuração β

Fonte: Próprio autor

### 5.1.2 *Análise Térmica*

O perfil de degradação para GM está representado na Figura 8. Conforme o perfil de degradação da amostra GM, dois característicos eventos de perda de massa foram observados. O primeiro, em torno de 100°C, apresentou 10,17% de perda de massa e pode ser explicado pela desidratação da amostra bem como água adsorvida na superfície da amostra. O segundo evento, próximo a 300°C, exibiu perda de massa por volta de 78,97% e pode ser atribuído à degradação do polissacarídeo [124, 125].

Figura 8 – Perfil de degradação da amostra GM.



Fonte: Próprio autor.

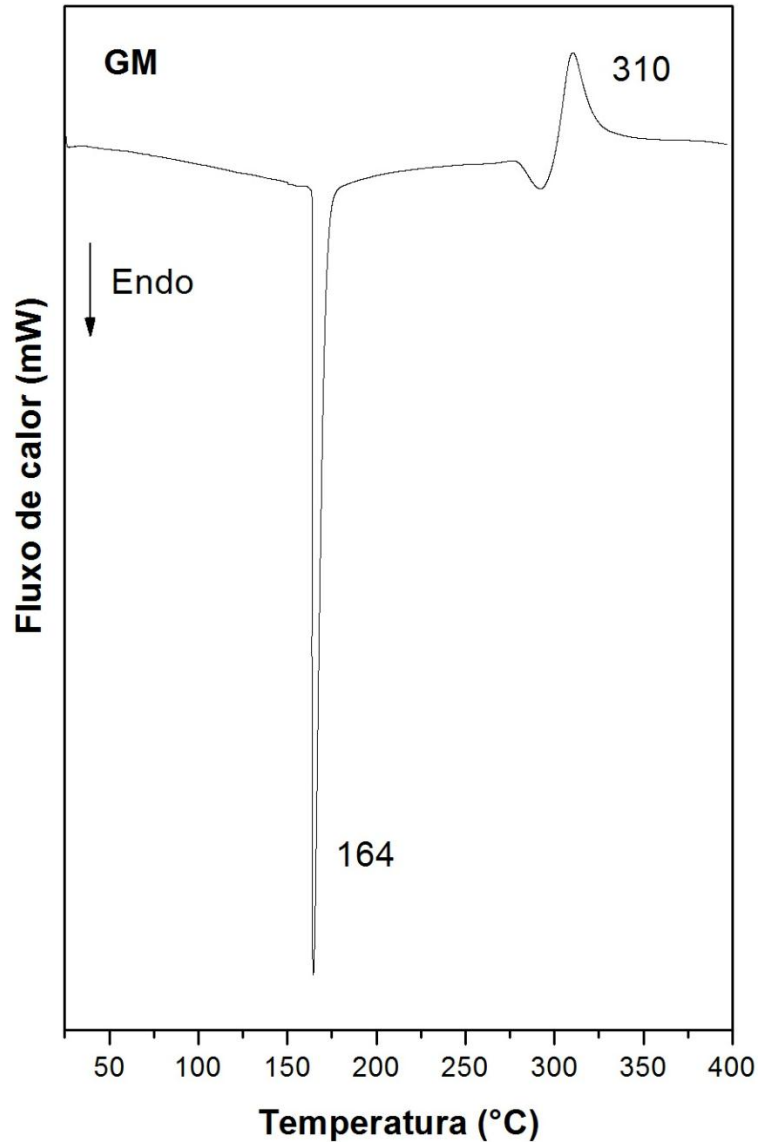
O resultado do perfil de degradação de GM mostrado na Figura 8 está de acordo com dados encontrados na literatura para galactomanana [126-128]

### 5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), ao lado de outras técnicas termoanalíticas permite, o fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo. Na literatura, existem muitos trabalhos que exploram as técnicas de calorimetria como, por exemplo, na separação de fase de misturas de glucomananas, galactomananas e gelatinas [129]. A curva de estabilidade térmica por DSC para a amostra GM está representada na Figura 9 e colaboram com os resultados encontrados na análise térmica (TG).



**Figura 9** – Termograma por DSC da amostra GM



Fonte: Próprio autor.

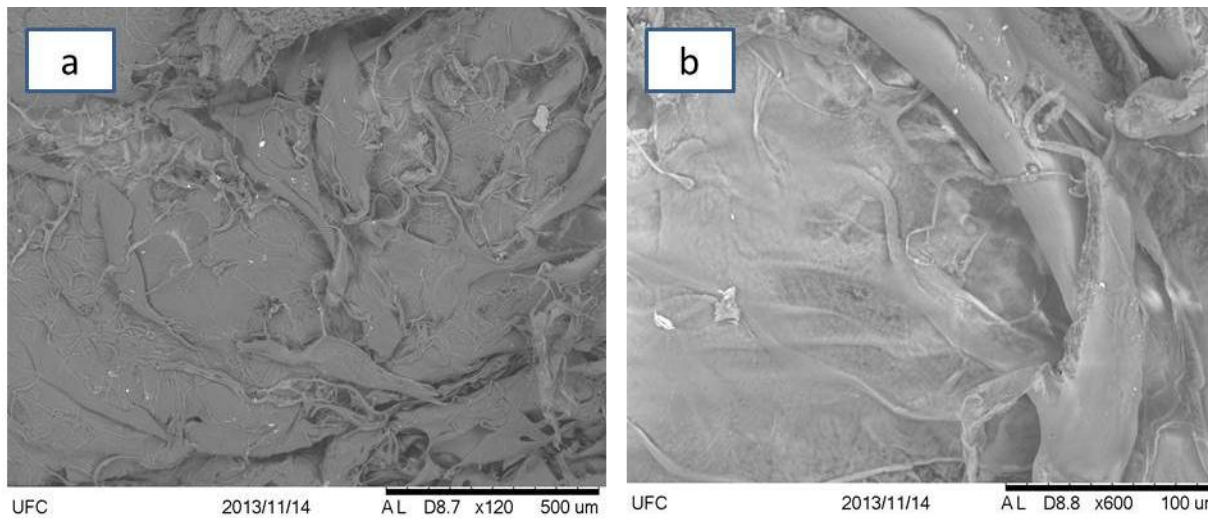
O termograma mostra duas transições para a amostra GM. A primeira, entre 160 e 165°C, resulta da desidratação da amostra com evento endotérmico exibindo um evento em 164,57°C e entalpia de 184.6 J/g. O segundo evento, corresponde à decomposição do material orgânico em transição exotérmica com evento em 309,95 °C, gerando uma entalpia de 105.5 J/g.

#### **5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos como, por exemplo,

polissacarídeos. As microscopias da amostra GM com ampliação 120X (a) e 600X (b) estão representadas na Figura 10. Nesta amostra visualizou-se uma malha constituída basicamente por fibras. Ou seja, observou-se nas duas micrografias o comportamento fibrilar com um padrão interno de polimerização heterogêneo. Tal fato torna-se mais evidente quando a amostra é ampliada em “b”. Sendo assim, duas regiões são observadas, uma com superfícies lisas e a outra com fibras entrelaçadas.

Figura 10 - Micrografias da amostra GM com ampliação 120X (a) e 600X (b).



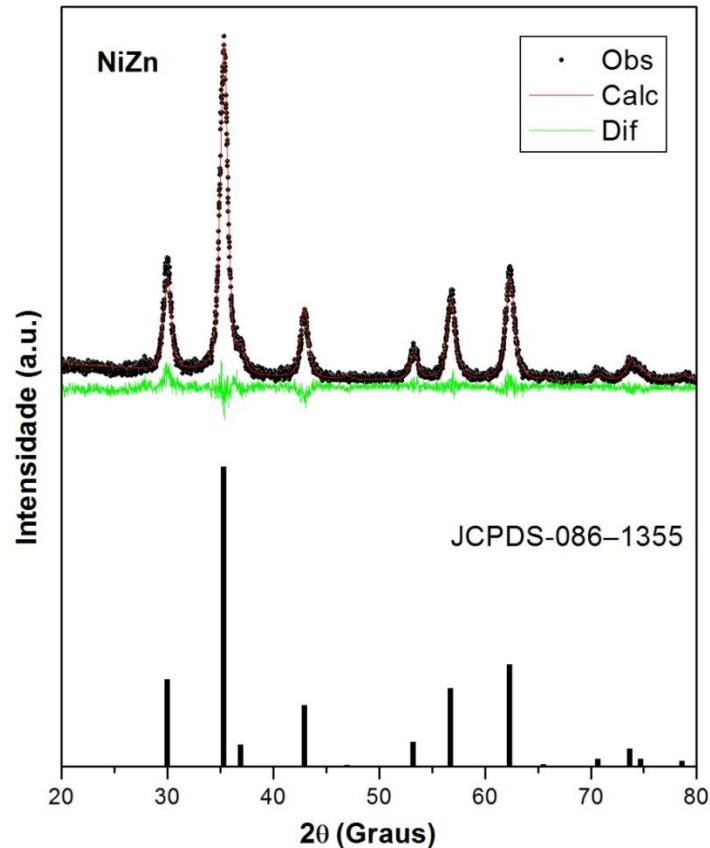
Fonte: Próprio autor.

## 5.2 Caracterização da nanopartícula NiZn

### 5.2.1 Difração de Raios-X

O difratograma, representado na Figura 11, mostra o padrão de DRX realizado através do método de Rietveld para a amostra NiZn.

Figura 11 - DRX da amostra NiZn



Fonte: Próprio autor.

Os picos de difração observados em  $29,9^\circ$ ,  $35,3^\circ$ ,  $42,8^\circ$ ,  $53,3^\circ$ ,  $56,7^\circ$  e  $62,2^\circ$  podem ser atribuídos à fase cúbica (JCPDS n° 086-1355) das ferritas com grupo espacial  $O_h^7$ , indicando a formação da estrutura espinélio. Além disso, nenhum vestígio de NaCl foi encontrado evidenciando o excelente processo de lavagem realizado. O difratograma mostra que não há a presença de picos associados a fase secundária. Os dados estruturais provenientes do DRX da amostra NiZn foram tratados com o auxílio do programa DBWTools, versão 2.3 [130], através do método de Rietveld, onde foram obtidos alguns parâmetros como: tamanho de partícula, parâmetro de rede, quantificação das fases etc. Neste método, alguns dos parâmetros mais importantes a serem avaliados são o Rwp (porcentagem de erro obtido) e o S (razão do erro previsto pelo erro esperado), uma vez que estes se referem à concordância e ao progresso do refinamento [131]. Desta forma, foram observados alguns dados estruturais obtidos pelos ajustes, bem como parâmetro de rede, Rwp e S.

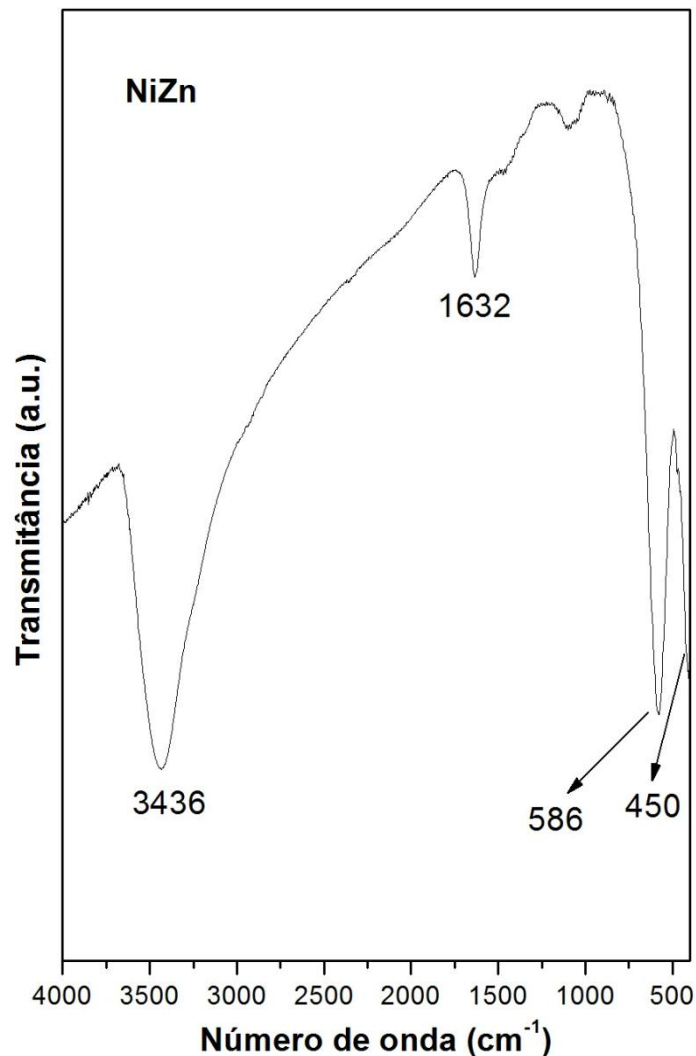
Os resultados mostraram a formação do espinélio com parâmetro de rede (Å) de 8,411 bem como tamanho de partícula calculado pela equação de Scherrer em aproximadamente

10 nm. Os parâmetros Rwp e S apresentaram valores de 17,56 (%) e 1,05, respectivamente. Tais valores demonstram a boa qualidade do refinamento, pois valores na faixa 10 a 20 % para Rwp e menores que 1,3 para S evidenciam um refinamento confiável de caráter satisfatório [98].

### ***5.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho***

O espectro de FTIR da amostra NiZn está representado na Figura 12 e permite identificar a presença de grupos OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O adsorvida na superfície das nanopartículas, uma vez que foi possível observar bandas em 3436 e 1632 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A formação da estrutura de espinélio também foi evidenciada através de bandas observadas entre 750 e 400 cm<sup>-1</sup> e estas podem ser atribuídas às vibrações de íons metálicos em sítios com determinadas simetrias (Tetraédrica e Octaédrica) na rede do cristal [98, 132].

Figura 12 – Bandas na região do infravermelho de NiZn.



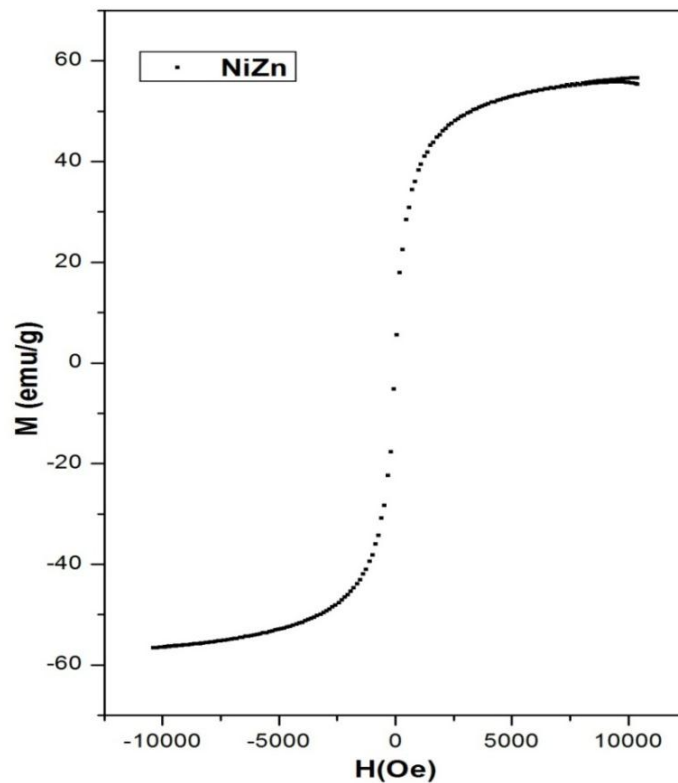
Fonte: Próprio autor.

Observou-se uma banda em  $586\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a vibração do metal no sítio tetraédrico, ou seja, oriunda de um sítio com simetria  $T_d$  e que contribui com 1 dos 5 modos  $T_{1u}$  que são ativos na região do infravermelho. Outra banda em  $450\text{ cm}^{-1}$  foi identificada e é característica da vibração do metal no sítio “octaédrico”, pois aparece entre  $385$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda é proveniente de um sítio com simetria  $D_{3d}$  que contribui com mais 1 modo  $T_{1u}$ . De acordo com a literatura, é previsto a aparição de 5 modos vibracionais  $T_{1u}$ . Entretanto, a faixa de número de onda estudada, somente foi possível observar 2 modos. As demais bandas correspondentes aos outros modos vibracionais aparecem em números de onda menores que  $400\text{ cm}^{-1}$  [133, 134].

### 5.2.3 Medidas Magnéticas

A susceptibilidade magnética em materiais depende da temperatura e também do campo, fornecendo uma curva com forma sigmoideal característica onde é possível investigar as propriedades magnéticas das nanopartículas. Materiais magnéticos, de maneira geral, apresentam curvas abertas de M-H, chamadas de laços (loops) de histerese. A Figura 13 apresenta a curva de magnetização para amostra NiZn que foi realizada a temperatura ambiente.

Figura 13 – Curva de magnetização da amostra NiZn



Fonte: Próprio autor.

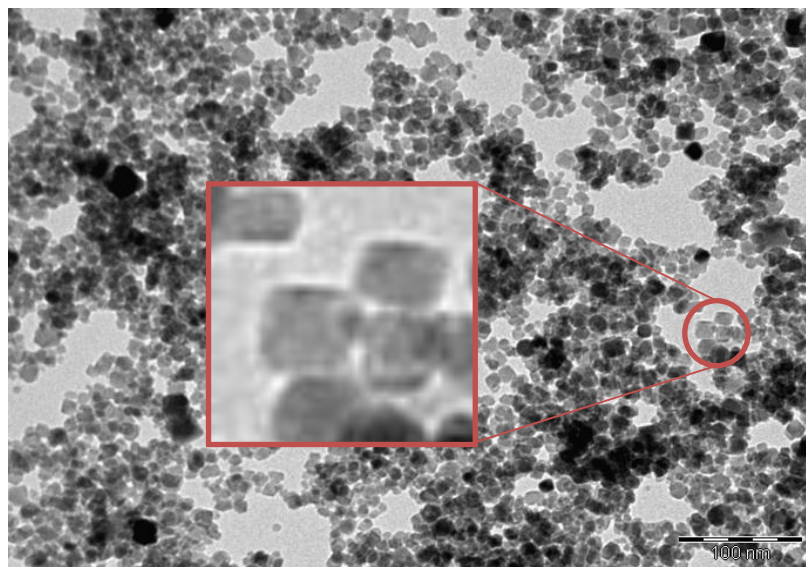
Em geral encontram-se laços de histerese em materiais ferra e ferromagnéticos. A forma desses laços é determinada, em parte, pelo tamanho da partícula, em que partículas grandes levam a um laço de histerese estreito e em partículas pequenas a um amplo laço de histerese. Sendo assim, observou-se pelo estudo de corrente contínua caracterizado pela variação da magnetização (M) versus o campo de polarização (H) que a amostra NiZn apresenta uma ampla curva de histerese, confirmando a magnetização da nanopartícula.

O perfil de magnetização sugere a obtenção de um material com caráter superparamagnético, pois não se observou histerese na curva de magnetização obtida. Logo, a amostra estudada apresentou coercividade nula com bastante susceptibilidade a um campo magnético externo atingindo sua magnetização de saturação ( $M_s$ ) com a aplicação de campos magnéticos relativamente pequenos. O valor  $M_s$  para a amostra NiZn foi registrado em torno de 56 emu/g.

#### 5.2.4 *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

A imagem obtida no Microscópio Eletrônico de Transmissão para a amostra NiZn com ampliação em uma dada região está representada na Figura 14.

Figura 14 – Micrografia da amostra NiZn com ampliação em uma dada região.



Fonte: Próprio autor.

Através da micrografia mostrada acima foi possível determinar o tamanho médio da partícula. O valor encontrado foi aproximadamente 10,8 nm. Tal valor confirma o resultado encontrado por DRX. Além do referido parâmetro retirado da micrografia. O TEM também pode ser empregado para avaliar a morfologia da partícula. Para este trabalho, tal fator merece destaque uma vez que o processo de síntese aplicado para a síntese da amostra pode resultar em partículas com diferentes morfologias dependendo das condições aplicadas (temperatura, tempo etc.). Deste modo, conforme as condições do tratamento hidrotérmico

realizado durante a síntese da amostra NiZn, foi possível verificar pela micrografia ampliada dentro da Figura sua morfologia cúbica.

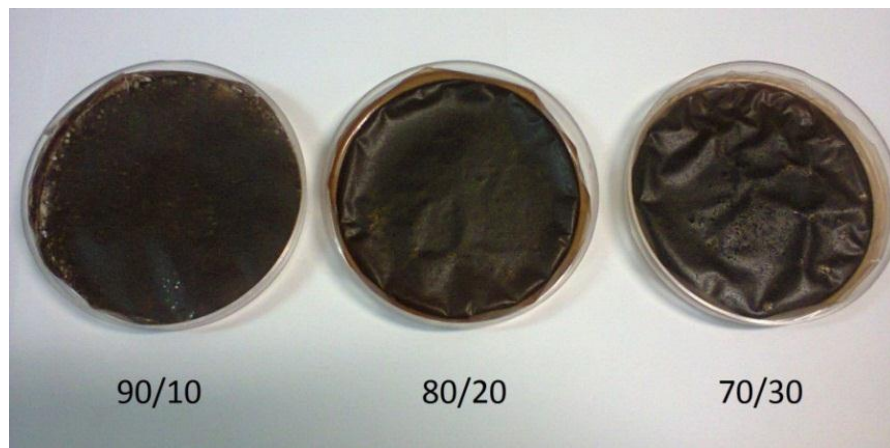
### 5.3 Caracterizações dos nanobiocompósitos

#### 5.3.1 Características macroscópicas dos filmes

Na busca de preparar nanobiocompósitos com aspectos satisfatórios foi realizado um teste para avaliar a melhor composição de GM e GL nas seguintes proporções mássicas: 90/10, 80/20 e 70/30 de GMGL com massa fixa de 0,1g de NiZn.

A imagem dos filmes nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 com a massa fixa de 0,1g de NiZn está apresentada na Figura 15, onde a massa fixa de NPs foi adicionada para identificar sua magnetização incorporada nos filmes. Estes, por sua vez foram analisados quanto as suas características macroscópicas referentes à homogeneização.

Figura 15 - Filmes de GMGL nas proporções 90/10, 80/20 e 70/30 com a massa fixa de 0,1g de NiZn.



Fonte: Próprio autor.

Em uma análise superficial, observou-se que o melhor resultado obtido dos filmes foi o GMGL na proporção 80/20, uma vez que para este filme foi evidenciada visualmente uma melhor homogeneidade. Sendo assim, esta proporção foi considerada a mais apropriada para a incorporação de diferentes massas de NPs mencionadas anteriormente. Deste modo, foram preparados quatro filmes onde um deles, denominado GMGL 80/20, foi sintetizado sem a composição de NPs e foi utilizado para comparação, enquanto os outros três filmes foram sintetizados com 0,06, 0,14 e 0,2g de nanopartículas de NiZn.

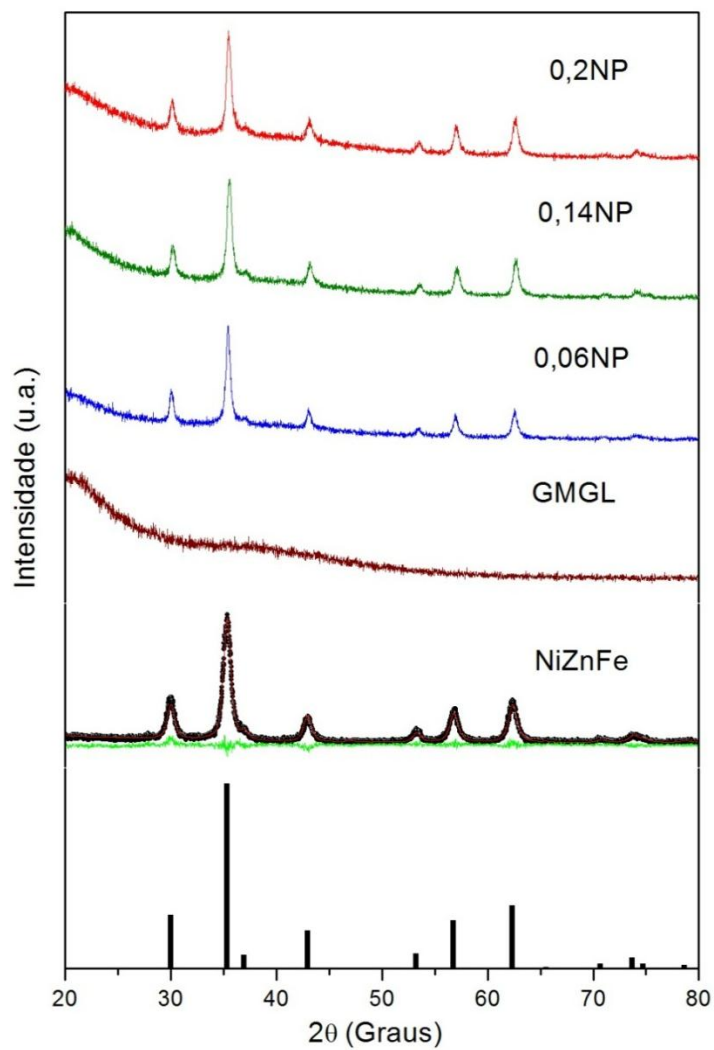


### 5.3.2 Difração de Raios-X

O padrão e as fases cristalinas dos picos característicos da amostra NiZn, GMGL e os respectivos nanobiocompósitos estão mostradas na Figura 16.

Como relatado anteriormente, os dados estruturais provenientes do DRX para a amostra NiZn foram tratados com o auxílio do programa DBWTools, versão 2.3 [130], através do método de Rietveld, e foi evidenciado somente a presença da estrutura de espinélio sem qualquer impureza.

Figura 16 - DRX dos nanobiocompósitos 0,06NP, 0,14NP, 0,20NP, GMGL e NiZn



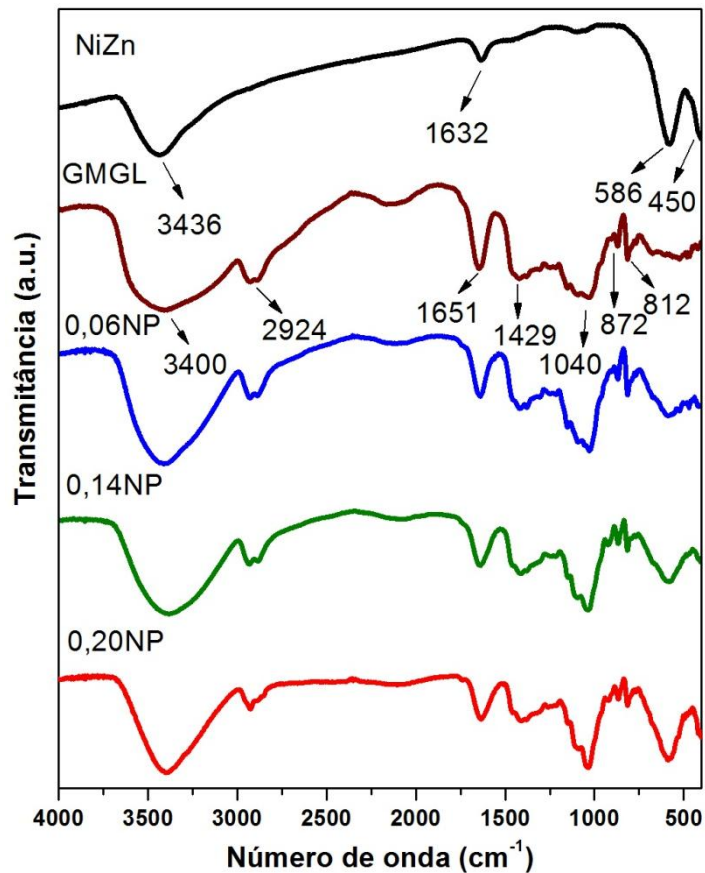
Fonte: Próprio autor.

Com a amostra de NiZn devidamente refinada foi possível comparar os difratogramas das amostras. A amostra contendo Galactomanana e glicerol foi chamado no texto de GMGL e as nanoparticulas magnéticas de NP. Observa-se que o difratograma da amostra GMGL não indica nenhuma fase cristalina, já que este não apresenta NPs e dispõem de uma quantidade maior da galactomanana que é um material amorfo. No entanto, mesmo sendo um material amorfo, as fases cristalinas referentes a ferrita de NiZn foram evidenciadas nos difratogramas dos nanobiocompósitos, 0,2NP, 0,14NP e 0,06NP, confirmando a presença de NiZn compósitos sintetizados.

### 5.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de FT-IR da amostra de NiZn, GMGL e dos nanobiocompósitos estão representados na Figura 17.

Figura 17 – Bandas de absorção na região do infravermelho do NiZn, GMGL e dos nanobiocompósitos.



Como relatado anteriormente, o espectro da amostra NiZn permite identificar a presença de grupos OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O adsorvida com bandas em 3436 e 1632 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, a formação da fase de espinélio com bandas de absorção entre 750 – 400 cm<sup>-1</sup> também foi evidenciada [98, 132].

Por outro lado, o compósito GMGL apresenta bandas de absorção em 3400 e 1651 cm<sup>-1</sup> características de glicosídicos relativos aos grupos OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O adsorvida [106, 135]. Outras bandas detectadas em 2924, 1429 e 1040 cm<sup>-1</sup> indicam, respectivamente, o estiramento dos grupos CH<sub>2</sub>, CH e CO presentes na estrutura dos polissacarídeos [123, 136]. Atribuições das principais bandas de absorção das amostras de GMGL e NiZn estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições.

Amostras	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
GMGL	3400	v (OH)
	2924	v (CH <sub>2</sub> )
	1651	δ (OH) de H <sub>2</sub> O adsorvida
	1429	δ (C-H) de CH <sub>2</sub>
	1040	v (C-O) de álcool primário
	872	v (C1-H) em configuração α
	818	v (C1-H) em configuração β
NiZn	3436	v (OH)
	1632	δ (OH) de H <sub>2</sub> O adsorvida
	586	v (Fe-O)
	450	v (Fe-O)

v - estiramento, σ - deformação angular.

Fonte: Próprio autor.

De acordo com as bandas características apresentadas para as amostras de NiZn e GMGL podemos verificar através dos espectros dos nanobiocompósitos (0,06NP, 0,14NP e 0,2NP) a incorporação das nanopartículas de NiZn na matriz GMGL. Os espectros mostraram também que houve a homogeneização dos compósitos e um aumento de intensidade da banda observada em  $586\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com o esperado para as proporções de NPs. Ou seja, existe um aumento na intensidade da referida banda à medida que há um aumento na massa de nanopartícula. A Tabela 6 representa as bandas de absorção das amostras dos nanobiocompósitos e suas respectivas atribuições.

Tabela 6 - Bandas de absorção na região do infravermelho e suas respectivas atribuições.

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			Atribuições
0,06NP	0,14NP	0,20NP	
3410	3391	3408	v (OH)
2924	2920	2923	v ( $\text{CH}_2$ )
1651	1651	1639	$\delta$ (OH) de $\text{H}_2\text{O}$ adsorvida
1432	1400	1397	$\delta$ (C-H) de $\text{CH}_2$
1032	1047	1047	v (C-O) de álcool primário
586	586	586	v (Fe-O)

v - estiramento,  $\sigma$  - deformação angular.

Fonte: Próprio autor.

Portanto, de acordo com os espectros de FT-IR pode-se confirmar a presença de NiZn nos nanobiocompósitos atribuídos ao processo de extração, purificação e síntese dos materiais envolvidos, bem como a homogeneização dos mesmo pelo processo de preparação.

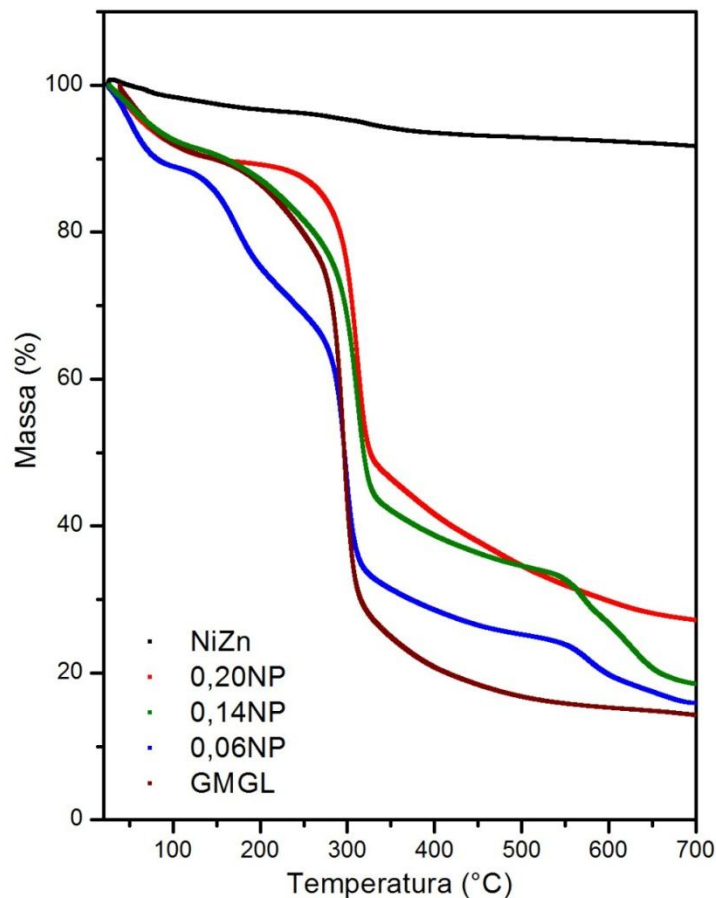
#### 5.3.4 Análise Térmica

O perfil de degradação de todas as amostras está representado na Figura 18. Os termogramas apresentam um perfil das amostras através de eventos de perda de massa (%), conforme o aumento de temperatura. A adição de GL ao polímero GM melhorou a flexibilidade e as propriedades mecânicas do filme formado GMGL. No entanto, o compósito GMGL (13,45 %) deixou uma quantidade maior de resíduos do que a amostra GM (10,61 %),

anteriormente discutida. Isso se deve ao maior número de cadeias formadas na incorporação do glicerol ao compósito.

Já a amostra GMGL apresenta maior perda de massa no 2º evento quando comparada aos nanobiocompósitos e a amostra NiZn maior quantidade de resíduo. Não foram identificados eventos significativos em NiZn já que materiais cerâmicos apresentam-se bastante resistentes a temperaturas elevadas [137].

Figura 18 – Perfil de degradação das amostras GMGL, NiZn e dos nanobiocompósitos



Fonte: Próprio autor.

As amostras GMGL e 0,20NP apresentaram somente dois eventos enquanto que as amostras 0,06NP e 0,14NP três eventos. Os eventos de degradação tiveram comportamento semelhante para todas as amostras com exceção de NiZn. Tal fato pode ser explicado por sua alta estabilidade térmica. Para GMGL e os nanobiocompósitos, pode-se afirmar que o experimento revelou curvas de degradação cujos comportamentos estão de acordo com os dados da literatura [138].

O 1º evento apresentou um intervalo que variou de 100 a 200°C para todas as amostras referentes à desidratação das amostras e perda solvente residuais nos filmes. O 2º

evento de degradação para a amostra 0,06NP foi observado na temperatura entre 80 e 200°C com perda de massa de 17,43%. No entanto, o 3º evento da amostra 0,06NP e os 2º eventos das amostras GMGL, 0,14NP e 0,20NP apresentaram perdas de massa semelhantes em 46,32%, 75,44%, 56,46% e 63,16% respectivamente. Contudo ainda foi observado um 3º evento da amostra 0,14NP entre 500 e 700°C com perda de massa de 15,53%. Esses valores de perda de massa estão associados à incorporação das NPs ao polímero com diferentes magnitudes de interação. Isto, por sua vez, explica o aparecimento de novos eventos de perda de massa nos compósitos quando comparados somente a amostra GMGL. Dessa forma, os resultados mostram que a adição de NPs pode aumentar a estabilidade térmica da matriz polimérica. A Tabela 7 apresenta os dados relativos às perdas de massa e as temperaturas em que ocorreram os eventos de degradação, bem como a massa residual.

Tabela 7 – Eventos relativos à degradação das amostras NiZn, 0,20NP, 0,14NP, 0,06NP e GMGL

Amostras	1º evento		2º evento		3º evento		Massa residual M <sup>R</sup> (%)
	T <sup>E</sup> (°C)	M <sup>P</sup> (%)	T <sup>E</sup> (°C)	M <sup>P</sup> (%)	T <sup>E</sup> (°C)	M <sup>P</sup> (%)	
NiZn	100 – 200	8,0	-	-	-	-	92,0
0,20NP	50 – 200	10,41	175 - 700	63,16	-	-	20,90
0,14NP	50 – 150	8,963	200 – 500	56,48	500 - 700	15,53	19,02
0,06NP	50 – 100	11,22	80 - 200	17,43	500 - 700	46,32	15,34
GMGL	50 – 150	10,04	150 - 650	75,44	-	-	13,45

T<sup>E</sup> – Temperatura do evento, M<sup>P</sup> – Perda de massa, M<sup>R</sup> – Massa residual.

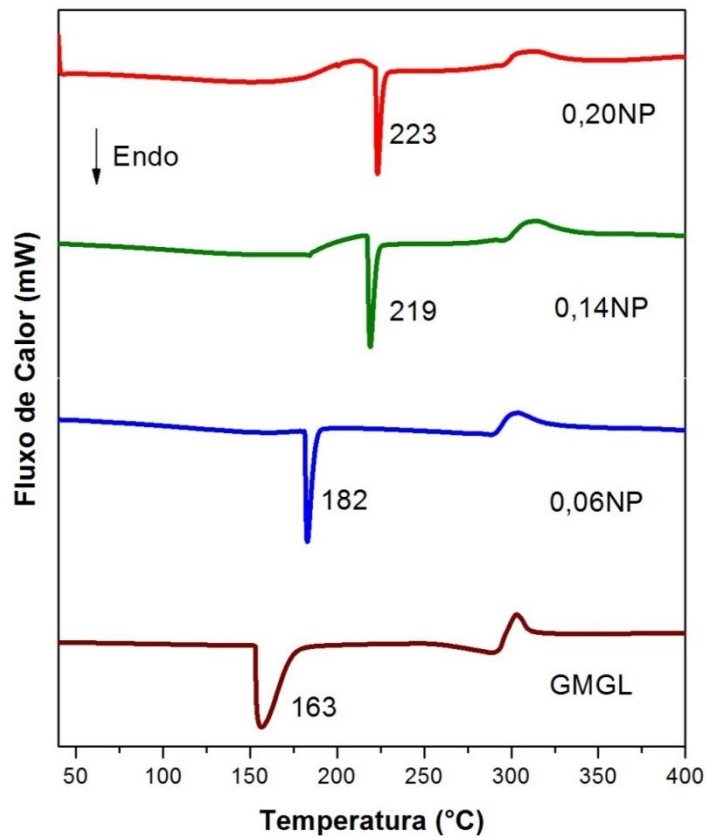
Fonte: Próprio autor.

Dentre os nanobiocompósitos a amostra 0,2NP apresentou a maior quantidade de resíduo. Tal fato era esperado, pois esta amostra apresentou maior quantidade de material cerâmico que é mais resistente ao tratamento térmico do que outras películas. De maneira geral, pode-se afirmar que o comportamento das amostras reflete o que se esperava para os nanobiocompósitos.

### 5.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

A caracterização por análise térmica de compósitos que avaliam a pureza, desidratação, estabilidade e decomposição térmica são descritos na literatura [139]. Os nanobiocompósitos foram caracterizados termicamente através de DSC. As curvas para a amostra GMGL e os nanobiocompósitos estão representadas na Figura 19.

Figura 19 – Curvas de DSC da amostra GMGL e dos nanobiocompósitos



Fonte: Próprio autor.

Os termogramas de DSC mostram em todas as amostras dois eventos característicos do polímero em estudo, um endotérmico e outro exotérmico. Eles confirmam os valores encontrados na análise térmica (TG), onde o primeiro está associado à desidratação da amostra e o segundo a decomposição do polímero.

Foi possível observar também que nos primeiros processos apresentados sofreram deslocamentos nos valores de transição dos nanobiocompósitos quando comparadas a amostra GMGL. As curvas de estabilidade térmica das amostras (GMGL, 0,06NP, 0,14NP e 0,2NP) em transição endotérmica seguem uma sequência de temperatura de 163, 182, 219 e 223°C,

respectivamente. Em transição exotérmica a temperatura entre 300 e 315°C foi mantida muito próxima em todas as amostras. Os eventos térmicos ocorridos nas curvas de DSC com suas temperaturas e entalpias de transição estão representados na Tabela 8. Através dos deslocamentos de transição das amostras podemos confirmar que a presença de NiZn na matriz polimérica aumentam a estabilidade térmica dos nanobiocompósitos, confirmando a interação dos mesmos.

Tabela 8 - Eventos térmicos ocorridos nas curvas de DSC para as amostras GMGL, 0,06NP, 0,14NP e 0,2NP

Amostras	Evento endotérmico		Evento exotérmico	
	T <sup>t</sup> (°C)	E <sup>t</sup> (J/g)	T <sup>t</sup> (°C)	E <sup>t</sup> (J/g)
GMGL	153,10 – 156,51	678,8	293,17 – 302,89	369,2
0,06NP	181,51 – 182,85	45,50	291,26 – 303,04	57,85
0,14NP	217,43 – 218,95	31,03	297,88 – 313,46	34,50
0,20NP	222,02 – 223,21	30,59	296,12 – 311,09	30,23

T<sup>t</sup> - Temperatura de transição, E<sup>t</sup> - Entalpia de transição.

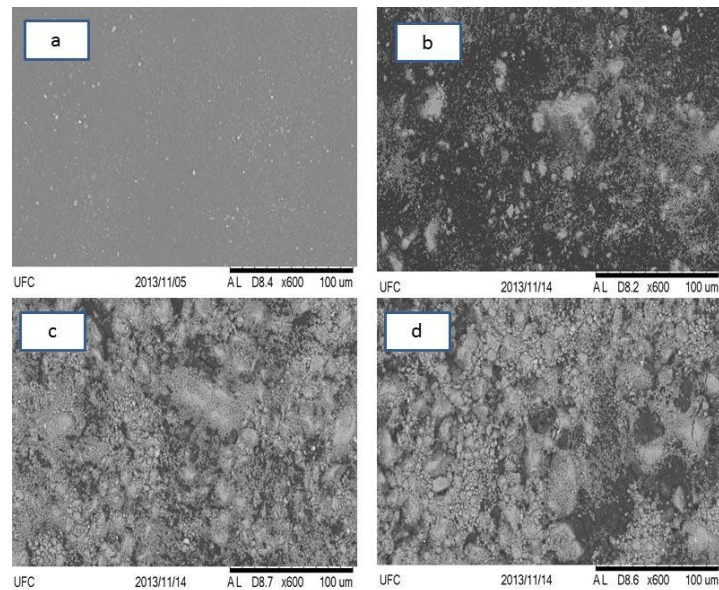
Fonte: Próprio autor.

### 5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Técnicas de microscopia eletrônica são ferramentas ideais para a investigação da morfologia superficial e da estrutura de poros de materiais sólidos. As micrografias da amostra GMGL foram analisadas e comparadas com as dos nanobiocompósitos. As características morfológicas de todas as amostras podem ser observadas através das imagens “a”, “b”, “c” e “d” na Figura 20.



Figura 20 - Micrografias das amostras GMGL (a), 0,06NP (b), 0,14NP (c) e 0,20NP (d).



Fonte: Próprio autor.

A microscopia eletrônica de varredura representada na imagem “a”, amostra GMGL, quando em solução com o glicerol apresenta uma morfologia lisa sem a presença de fibras em sua morfologia. O compósito GMGL, apesar de preparado na proporção 80/20, teve uma influencia maior do glicerol, plastificante adicionado, uma vez que a interação das ligações deste é maior em solução, confirmando sua homogeneização.

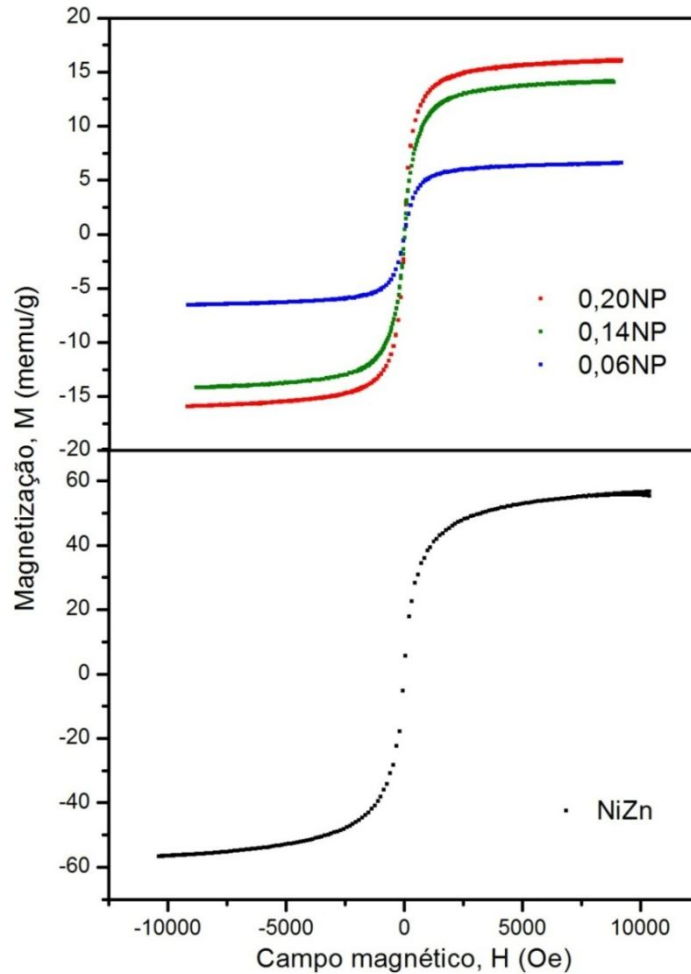
Dependendo da organização desses nanomateriais, eles podem apresentar morfologia tubular, esférica ou fibrosa. As imagens das micrografias dos nanobiocompósitos, “b”, “c” e “d”, revelam a dispersão das NPs nos filmes poliméricos em 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP, respectivamente. Os resultados mostraram que é possível identificar a presença dos aglomerados de NiZn expostos nos compósitos, pois uma grande área da micrografia evidencia a presença de grãos espalhados de forma definidas e outras indefinidas ao longo da superfície dos nanobiocompósitos, onde prevalece regiões com circunvoluções e com aspecto mais rugoso.

Comparando a superfície dos grãos presentes na matriz polimérica, nas imagens “b”, “c” e “d”, pode-se observar que a quantidade de grãos de NiZn aumenta conforme sua proporção adicionada. No entanto, é possível observar um acúmulo irregular que se deve a não homogeneidade dispersiva dos grãos de NiZn no filme, ocasionada pela reticulação no momento em que a solução dos nanobocompósitos estava sendo preparada.

### 5.3.7 Medidas Magnéticas

As curvas que demonstram o perfil de magnetização das amostras em função de um campo externo aplicado estão ilustradas na Figura 21, realizadas a temperatura ambiente.

Figura 21 - Curvas de magnetização das amostras NiZn, 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP.



Fonte: Próprio autor.

Analisando as curvas da amostra NiZn com as curvas dos nanobocompósitos podemos verificar que todas as amostras apresentaram caráter superparamagnético, pois coercividade nula foi observada. A amostra NiZn apresenta uma ampla curva de magnetização com  $M_s$  em torno de 56 emu/g, como relatado anteriormente. Já para os nanobiocompositos podemos observar que a magnetização de saturação ocorreu conforme a incorporação das NPs. Sendo assim, é possível verificar a magnetização semelhante nas amostras 0,20NP e 0,14NP com 16,32 e 14,16 emu/g, respectivamente. Uma vez que a

amostra 0,06NP foi muito menor com 6,46 meu/g devido à menor massa de NPs adicionada e a eficiente homogeneização com o polímero. Esses valores confirmam que houve a incorporação assim como sua magnetização crescente em termos de NPs.

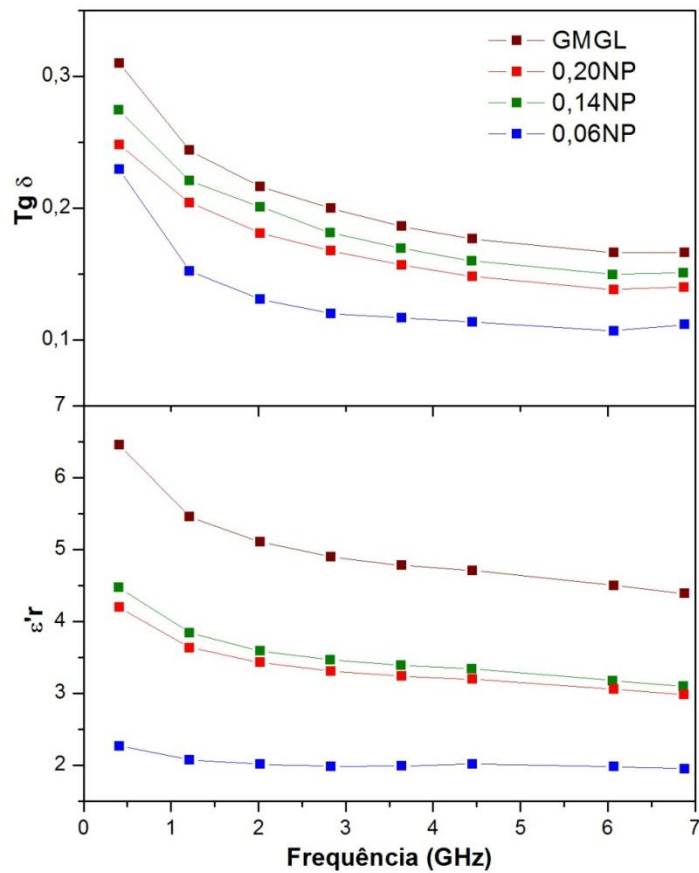
Quando tal valor é comparado a  $M_s$  das amostras 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP, pode-se observar e confirmar através das curvas de histerese um aumento contínuo de magnetização em função da quantidade de material magnético incorporado na matriz polimérica.

### ***5.3.8 Medidas Dielétricas***

Foram feitas medidas dielétricas nos compósitos para verificar como a permissividade e a perda dielétrica se comporta. Na Figura 22 e Tabela 9 são mostrados os resultados obtidos para as propriedades dielétricas dos compósitos na região de micro-ondas, obtidas pelo método de Kent.

Ao analisar o perfil das medidas dielétricas apresentado na Figura 23, constatou-se um perfil padrão da constante dielétrica das amostras onde esta variou em função das frequências do campo elétrico aplicado sem apresentar nenhum fenômeno de relaxação dielétrica, apresentando um decréscimo do valor da permissividade dielétrica. Sendo assim, pode-se dizer que esses nanobiocompósitos possuem permissividade dielétrica variando de 2 a 6,5 na faixa de frequência analisada. O comportamento da  $\text{tg}\delta$  e  $\epsilon'_r$  para as amostras GMGL, 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP estão representados na Figura 22.

Figura 22 – Comportamento da perda ( $\text{tg}\delta$ ) e constante ( $\epsilon' r$ ) dielétrica das amostras GMGL, 0,06NP, 0,14NP e 0,20NP.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23 acima é possível observar que os valores das constantes e perdas dielétricas sofrem um decréscimo quando a frequência aumenta. A amostra GMGL apresentou maior valor de constante dielétrica, enquanto a amostra 0,06NP apresentou o menor valor. Geralmente, compósitos poliméricos apresentam-se com constantes dielétricas nessa faixa de valores de acordo com a literatura [71, 140].

A adição de NiZn na matriz polimérica não resultou em grandes constantes dielétricas, no entanto as perdas dielétricas foram consideradas pequenas. A Tabela 9 apresenta a espessura dos compósitos bem como os valores das constantes e as perdas dielétricas.

Tabela 9- Espessura dos compósitos, constantes e perda dielétricas com faixa de frequência em 7GHz.

Frequência (7GHz)			
Amostras	Espessura (mm)	$\epsilon'_r$	$\tan\delta$
GMGL	0,0615	4,389	0,166
0,06NP	0,0967	1,954	0,112
0,14NP	0,1368	3,104	0,151
0,20NP	0,1563	2,988	0,140

Fonte: Próprio autor.

Observou-se que as perdas e as constantes dielétricas das mostras apresentam valores próximos em 0,14NP e 0,2NP e distintos para GMGL e 0,06NP. A amostra GMGL foi a que apresentou a maior perda e a maior constante dielétrica. Geralmente, materiais poliméricos apresentam menores valores de constante dielétrica e a maiores perdas dielétrica. Sendo assim, uma possível causa para o aumento da perda e constante dielétrica da amostra GMGL está na reticulação da galactomanana com glicerol.

Dentre os nanobocompósitos a amostra 0,06NP apresenta os menores valores de constante e perda dielétrica de 1,954 e 0,112, respectivamente à medida que as amostras 0,14NP e 0,20NP apresentaram valores muito próximos de 3,104 e 2,988 para constantes e 0,151 e 0,140 para perdas dielétricas. A morfologia apresentada na análise de MEV reforça esses resultados para as amostras dos nanobiocompósitos.

A estabilidade dielétrica dos nanobiocompósitos ao longo da frequência é uma característica que pode ser incorporada aos materiais cerâmicos. A literatura reporta que o aumento e a diminuição da constante dielétrica dependem do agente de reticulação e o material polimérico utilizado [4, 141].

As amostras dos nanobiocompósitos analisados não seguem uma sequência de perda dielétrica quanto a quantidade de NiZn adicionados ao polímero, sendo justificado pela não homogeneização das NPs no processo de preparação dos compósitos.

Segundo Mallmann e colaboradores [142] amostras de compósitos poliméricos de YIG foram selecionadas para testes em dispositivos de antena de micro-linha em uma faixa de operação entre 0,5GHz a 6,2GHz. A aplicação desses materiais em antenas de micro linha requer baixa perda dielétrica em sua frequência de operação. Sendo assim, os valores apresentados nesse trabalho com faixa de frequência de 0,4 a 7GHz e com baixos valores de

perda dielétrica podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos como em antenas de micro-linha.

## 6 CONCLUSÃO

A obtenção da galactomanana e a síntese de NiZn, bem como a preparação dos nanobiocompósitos foram realizados com sucesso. O método de extração da galactomanana foi bastante viável com rendimento de 59,5% (m/m), indicando que essas fontes podem ser exploradas para obtenção em uma escala maior. Já a síntese de NiZn foi realizada pelo processo hidrotérmico sem necessidade de calcinação, tornando a síntese de baixo custo e comercialmente sustentável.

O difratograma da amostra NiZn mostrou a presença da fase de espinélio e, a partir do refinamento, foi possível calcular o tamanho médio de partícula em torno de 10 nm, confirmado posteriormente pela microscopia eletrônica de transmissão. A síntese da amostra NiZn realizada através do processo hidrotérmico também foi confirmada pelas bandas ativas no FTIR bem como suas atribuições características.

A partir do estudo espectroscópico a amostra GMGL apresentou bandas características que confirmaram a presença da galactomanana e sua homogeneização com o glicerol. A amostra GMGL apresentou total amorficidade evidenciada pelo DRX através da ausência de picos.

Para todos os nanobiocompósitos sintetizados, pôde-se observar picos característicos de NiZn evidenciando sua incorporação. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura também mostraram que é possível identificar a presença dos grãos de NiZn expostos no compósito. As bandas atribuídas a amostra NiZn foram observadas com intensidades relativas às quantidades adicionadas, caracterizando a incorporação do mesmo aos compósitos em seu processo de preparação. Além disso, diferentes perfis térmicos foram observados para os compósitos. O perfil de degradação da amostra NiZn e as dos nanobiocompósitos apresentam valores bem distintos. A amostra NiZn apresentou-se com maior quantidade de resíduo e sem eventos significativos, por ser um material cerâmico, e as amostras dos nanobiocompósitos seguiram um perfil de degradação de acordo com as quantidades de NiZn adicionados, devidamente justificada pela sua massa residual. Esses resultados são confirmados nos termogramas de DSC quando mostram os picos característicos do polímero em endotérmico e exotérmico, uma vez que os picos das amostras 0,06NP, 0,14NP e 0,2NP aparecem com valores de transição deslocados quando comparados a GMGL. Fato esse atribuído ao aumento de estabilidade térmica da amostra de NiZn mais uma vez confirmando a interação dos mesmos.

As medidas magnéticas e dielétricas apresentaram resultados satisfatórios para futuras aplicações biológicas e em biosensores eletrônicos, respectivamente. O perfil de magnetização das amostras de NiZn e dos nanobiocompósitos apresentaram curvas de histerese acentuadas, onde a magnetização seguiu um comportamento crescente conforme a adição NPs ao compósito. Nas medidas dielétricas os nanobiocompósitos obedeceram a um padrão coerente de baixos valores de perdas dielétricas mesmo não seguindo uma sequência nas constantes e perdas dielétricas quanto à adição do NiZn. Esse fator se deve à dispersão não homogênea das partículas no processo de preparação. No entanto, as medidas dielétricas nessa faixa podem ser aplicadas em antenas de microlinha e em outros dispositivos eletrônicos, como proposto nesse trabalho.



## **7 PERSPECTIVAS**

No intuito de dar continuidade ao trabalho, sugere-se inicialmente realizar os testes dos nanobiocompósitos para uso em antenas de microlinha e simulação numérica. Posteriormente, obter outros materiais biopoliméricos como matriz para a incorporação da ferrita de NiZn com intuito de encontrar o melhor resultado para aplicações biomédicas e tecnológicas.

## REFERÊNCIAS

1. ANTONIO, S.G. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni- $\delta$ Co $\delta$ Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por Reação de Combustão.** Ciências e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, São Paulo. 2006.
2. SELBMANN, L., et al. **Production and structural characterization of the exopolysaccharide of the Antarctic fungus *Phoma herbarum* CCFEE 5080.** Research in Microbiology, 2002. 153(9): p. 585-592.
3. Mestechkina, N.M.; Shcherbukhin, V.D. **Sulfated polysaccharides and their anticoagulant activity: A review.** Applied Biochemistry and Microbiology, 2010. 46(3): p. 267-273.
4. FIGUEIRÓ, S.D., et al. **On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan–collagen films.** Carbohydrate Polymers, 2004. 56(3): p. 313-320.
5. IOST, R.M.; CRESPILO, F.N. **Layer by layer self assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics.** Biosensors and Bioelectronics, 2012. 31(1): p. 1-10.
6. EIRAS, C., et al. **Nanocompósitos eletroativos de poli-o-metoxianilina e polissacarídeos naturais.** Química Nova, 2007. 30: p. 1158-1162.
7. VALENGA, F., et al. **Galactomannan thin films as supports for the immobilization of Concanavalin A and/or dengue viruses.** International Journal of Biological Macromolecules, 2012. 50(1): p. 88-94.
8. CERQUEIRA, M.A., et al. **Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources.** Carbohydrate Polymers, 2009. 75(3): p. 408-414.
9. BODMEIER, R.P., O. **Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms.** International. Journal of Pharmaceutics, Amsterdam, 1997. 152.
10. CERQUEIRA, M.A., et al. **Suitability of novel galactomannans as edible coatings for tropical fruits.** Journal of Food Engineering, 2009. 94(3–4): p. 372-378.
11. MCNEIL, S.E. **Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery.** New York: Springer. 2011.
12. VARANDAN, V.C.; XIE, X. **Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors and Nanosystems First.** Wiltshire: Wiley. 2008.
13. GLAZER, A.N.; NIKAIDO, H. **Microbial biotechnology: fundamentals of applied microbiology.** Cambridge University Press, 2007.
14. GONZALES, R.A., **Plant cell culture: a practical approach.** Oxford University Press, 1994.

15. SILVA, M.D.L.C.D. et al. **Caracterização química de glucanas fúngicas e suas aplicações biotecnológicas.** Química Nova, 2006. 29: p. 85-92.
16. DE SÁ CARNEIRO, M.S. **INTRODUÇÃO À QUÍMICA ORGÂNICA.** 2010.
17. BRÁS, N., **WikiCiências**, 2(01):0248. Disponível em: [http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Hidratos\\_de\\_carbono](http://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Hidratos_de_carbono). Acessado em 01/02/2014. 2011.
18. SANTOS, N.F.A., L. M.; SILVA, R. V. A. **Quitosana: obtenção, propriedade e aplicações relacionada a indústria alimentícia.** JEPEX 2010. UFRPE – Universidade Federal de Recife- PE. 2010.
19. SUMATHI, S.A., R.R. **Release behaviour of drugs from Tamarind Seed Polysaccharide tablets.** Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences., 2002. 5.
20. TAVARES, R.O. **Galactomanana de Adenantha pavonina L. Aplicação para o isolamento de lectinas galactose-específicas.** Dissertação (Mestrado em bioquímica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. . 1998.
21. CUNHA, P.L.R.P., R.C.M; FEITOSA, J.P.A. **Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico.** Química Nova, No. 3, 649-660, 2009. 32.
22. EDWARDS, M.B., P. V.; DEA, I. C. M.; REID, J. S. G. **Planta.** 1989.
23. AMID, B.T. MIRHOSSEINI, H. **Influence of different purification and drying methods on rheological properties and viscoelastic behaviour of durian seed gum.** Carbohydrate Polymers, 2012. 90 (1): p. 452-461.
24. SINGH, V., A. SRIVASTAVA, TIWARI, A. **Structural elucidation, modification and characterization of seed gum from Cassia javahikai seeds: A non-traditional source of industrial gums.** International Journal of Biological Macromolecules, 2009. 45(3): p. 293-297.
25. MIRHOSSEINI, H., & TAN, C. P. **Effect of various hydrocolloids on physicochemical characteristics of orange beverage emulsion.** Journal of Food Agriculture and Environment, 2010.
26. KOOCHKEKI, A.K., R.; MORTAZAVI, S. A.; SHAHIDI, F. & TAHERIAN, A. R., **Influence of Alyssum homolocarpum seed gum on the stability and flow properties of O/W emulsion prepared by high intensity ultrasound.** Food Hydrocolloids, 2009.
27. CHRESTANI, F., et al., **In vitro antiherpetic and antirotaviral activities of a sulfate prepared from Mimosa scabrella galactomannan.** International Journal of Biological Macromolecules, 2009. 45(5): p. 453-457.
28. WASSER, S.P., Appl. Microbiol. Biotechnol. 2002.
29. CERQUEIRA, M.A., et al., **Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications.** Trends in Food Science & Technology, 2011. 22(12): p. 662-671.

30. LUCCA, P.A.; TEPPER, B.J. **Fat replacers and the functionality of fat in foods.** Trends in Food Science & Technology, 1994. 5(1): p. 12-19.
31. FERREIRA, A.L. **Propriedades Vibracionais de Polissacarídeos Naturais.** Curitiba. Dissertação (Mestrado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 2008.
32. ANDRADE, C.T.A., E.G.; LUCIANO, L.; GONÇALVES, M.P. **Solution properties of the galactomannans Extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum.** International Journal of Biological Macromolecules, 1999.
33. SOARES, G.A. **Biomateriais.** Anais. FÓRUM DE BIOTECNOLOGIA BIOMATERIAIS. Rio de Janeiro: UFRJ. 2005.
34. MESTECKINA, N.M.S., V.D. **Sulfated Polysaccharides and Their Anticoagulant Activity: A Review.** Applied Biochemistry and Microbiology. 2010. v. 46.
35. VENDRUSCOLO, C.W.A., I. F.; GANTER, J. L. M. S.; FERRERO, C.; BRESOLIN, T. M. B. **Xanthan and galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline.** International Journal of Pharmaceutics., 2005. 296.
36. DEA, C.M.M.A. **Chemistry and interactions of seed galactomannans.** Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 1975. 31.
37. SITTIKIYOTHIN, W.T., D.; GONÇALVES, M. P. **Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions.** Carbohydr. Polymers., 2005. 58.
38. AZERO, E.Z.A., C. T. **Testing procedures for galactomannan purification.** Polymer Testing, 2002.
39. BUCKERIDGE, M.S.S., H. P.; TINÉ, M. A. S. **Mobilisation of estorage cell wall polysaccharides in seeds Plant physiol.** Biochem, 2000.
40. AZERO, E.G.R. **Galactomananas de fontes não-tradicionais e sua utilização em misturas.** Tese de doutorado apresentada no Instituto de macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ), Rio de Janeiro. . 1999.
41. RUPEREZ, P.B., L. **Oligofructanos e gomas.** In: Fibra Diética In Iberoamérica: tecnologia y salud. São Paulo: Sarvier. 2001.
42. WHISTLER, R.L., BEMILLER, J. N. **Polysaccharides and Their Derivatives.** In: Industrial Gums. New York. Academic Press, 1993.
43. MATOS, V.C. **Gomas Endospérmicas de *Delonix regia* e *Schizolobium parahybae*.** Tese (Doutorado em Bioquímica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. . 2000.
44. DRESSLER, M.F., P. **Rheological characterization and modeling of aqueous guar gum solutions.** International Symposium on Food Rheology and Struture., 2003.

45. SHOBHA, M.S.V.K., A.B.; THARANATHAN, R.N.; KOKA, R.; GAONKAR, A.K. **Modification of guar galactomannan the aid of *Aspergillus niger* pectinase.** Carbohydr. Polym., 2005. 62.
46. LUCYSZYN, N.Q., M.; HOMMA, M.M.; SIERAKOWSKI, M-R. **Agar/galactomannan blends for strawberry (*Fragaria x ananassa* Duchesne) cv. Pelican micropropagation** Scien. Horticult. Amsterdam, 2006. 4.
47. PAZUR, J.H. **The biosynthesis and properties of anti-carbohydrate antibodies, in Studies in Natural Products Chemistry, R. Atta ur, Editor 2003, Elsevier. p. 521-565.**
48. BENTO, J.F., et al. **Diverse patterns of cell wall mannan/galactomannan occurrence in seeds of the Leguminosae.** Carbohydrate Polymers, 2013. 92(1): p. 192-199.
49. SOUZA, K.C. **Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicações biomédicas.** Tese Departamento de Química. Universidade Federam de Minas Gerais. 2011.
50. SRIVASTAVA, M.K., V.P. **Seed galactomannans: an overview.** Chemistry and Biodiversity, 2005.
51. WINK, M.M., G. I. A. **Evolution of chemical defense traits in the Leguminosae: mapping of distribution patterns of secondary metabolites on a molecular phylogeny inferred from nucleotides sequences of the rbcL gene.** Biochemical Systematics and Ecology, 2003.
52. LEWIS, G.P.S., B.D.; MACKINDER, B.A. & LOCK, J.M. **Legumes of the world.** Royal Botanic Gardens, 2005.
53. FILARDI, F.L.R.G., F.C.P.; DUTRA, V.F. & SÃO THIAGO, P.S. **Papilionoideae (Leguminosae) do parque nacional da Serra da Canastra, MG, Brasil.** Hoehnea, 2007.
54. LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** Nova Odessa: Plantarum, 1992.
55. CARVALHO, J.C.T.T., J.R.M.; SOUZA. P.J.C.; BASTOS, J.K.; FILHO, D.S.; SARTI, S. J. **Preliminary studies of analgesic and anti-inflammatory properties of *Caesalpinia ferrea* crude extract.** Journal of Ethnopharmacology, 1996.
56. NAKAMURA, E.S.K., F.; ARISAWA, M.; MUKAINAKA, T.; TAKAYASU, J.; OKUDA, M.; TOKUDA, H.; NISHINO, H.; JUNIOR. F.P. **Cancer chomopreventive effects of a Brazilian folk medicine, Juca, on in vivo two-stage skin carcinogenesis.** Journal of Ethnopharmacology., 2002.
57. BACCHI, E.M.S., J. A. A. **Antiulcer action of *Styrax camporum* and *Caesalpinia ferrea* in rats.** Planta Medica, 1994.
58. SOUZA, C.F. **Galactomanana de sementes de *caesalpinia ferrea* var. *ferrea*: Estrutura, modificação química e caracterização de propriedades.** Curitiba, Dissertação (mestrado) em Química orgânica – Universidade Federal do Paraná. 2009.
59. LORENZI, H. **Árvores Brasileiras – Manual de identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil.** 1998.

60. DUCKE, A. **As leguminosas de Pernambuco e Paraíba**. Memória do Instituto Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. 1953.
61. RIZZINI, C.T.M.F., A. **Espécies novas da flora brasileira**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro. 1968.
62. COSTA, A. **Jucá: *Caesalpinia ferrea***. Disponível em: <http://belezadacaatinga.blogspot.com.br/2012/05/juca-caesalpinia-ferrea.html>. A cessado em 02/02/14. 2012.
63. GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H. **Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. Química Nova. 33: p. 1352-1358.
64. MAIER, H.e.a.I.W., R.L., BeMiller, J. N. **Industrial Gums: Polysaccharides and their Derivatives**. 3.ed. New York. Academic Press., 1993.
65. CARVALHO, P.E.R. **Recomendações silviculturais, potencialidade e usa da madeira**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Florestas – Colombo – EMBRAPA – CNPF; Brasília: EMBRAPA – SPI. 1994.
66. DASARI, M.A.K., P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. **Owpressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol**. Applied Catalysis A: General, 2005.
67. RIVALDI, J.D.S., B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. **Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/glicerol.pdf>, acessado em 24 de abril de 2013. , 2007.
68. MORRISON, L. **Glycerol**. In: nyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley. 1994.
69. McHUGH, T.H.K., J. M. **Sorbitol vs glycerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994.
70. LAVORGNA, M., et al. **Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films**. Carbohydrate Polymers, 2010. 82(2): p. 291-298.
71. CALLISTER JR, W.D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Abordagem Integrada**, 2ª edição, Rio de Janeiro: Editora LTC. 2006.
72. SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos; Isolantes e Magnéticos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 1979.
73. FERREIRA, G.R., et al. **Synthesis of poly(vinyl acetate)-based magnetic polymer microparticles**. European Polymer Journal, 2012. 48(12): p. 2050-2069.
74. GEOVANE, R. **Materiais elétricos**. curso de Engenharia Elétrica na UNESP. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAA9PQAB/materiais-eletricos-9>. Acessado em: 03/02/14.

75. REZENDE, S.M. **Magnetismo na Terra Brasilis**. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2000.
76. RIBEIRO, G.A.P. **As Propriedades Magnéticas da Matéria: Um Primeiro contato**. Revista Brasileira de Ensino de Física., 2000.
77. LATHAM, A.H.W., M. E. **Controlling Transport and Chemical Functionality of Magnetic Nanoparticles**. Accounts of Chemical Research, 2008.
78. CHASTELLAIN, M.P., A.; GUPTA, A.; RAO, K. V.; HOFMANN, H. **Adv. Eng. Mater.** 2004.
79. RĂCUCIU, M. Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" iasi Tomul II, s. Biofizică, Fizică medicală și Fizica mediului 2006.
80. NEUBERGER, T., et al. **Superparamagnetic Nanoparticles for Biomedical Applications: Possibilities and Limitations of a New Drug Delivery System**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005.
81. VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. p. 191, New York: Cambridge University Press. 1994.
82. GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. Pittsburgh: Springer. 2006.
83. KNOBEL, M. et al. **Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008.
84. FARIA, R.N.L., L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo de Materiais**. São Paulo: Livraria da Física. 2005.
85. RIBEIRO, T.G. **Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de  $MnFe_2O_4$  recobertas com quitosana. Estudo da influência da dopagem com  $Gd^{3+}$  nas propriedades estruturais e magnéticas**. Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo 2008.
86. agps.info, E. **Estrutura cúbica do espinélio**. Disponível em: <http://www.e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>. Acessado em: 02/02/14.
87. CHOI, E.J.A., Y.; SONG, K.-C. **Mossbauer study in zinc ferrite nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, , 2006.
88. LIU, J.W., L.; LI, F. **Magnetic properties and Mössbauer studies of nanosized  $NiFe_2O_4$  particles**. Journal of Materials Science, 2005.
89. Bezerra, M.J. **“Síntese e Caracterização da Ferrita de MnZn pelo método dos citratos precursores”**, Dissertação de Mestrado em Química. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.
90. WANG, L.L., F. S. **Mossbauer study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2001.
91. PEREIRA, S.L.M.P., L. C. B.; BERNUY, M. A. C.; MENDES FILHO, A. A. Anais do 41º Congresso Brasileiro Cerâmica, São Paulo, SP. 1997.

92. PARHIZ, H., WAYNE THOMASRAMEZANI, MOHAMMAD. **From rationally designed polymeric and peptidic systems to sophisticated gene delivery nano-vectors.** International Journal of Pharmaceutics, 2013. 457(1): p. 237-259.
93. PENCHAL REDDY, M., et al. **Structural, magnetic and electrical properties of NiCuZn ferrites prepared by microwave sintering method suitable for MLCI applications.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010. 71(9): p. 1373-1380.
94. CHIN, A.B. AND I.I. YAACOB. **Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure.** Journal of Materials Processing Technology, 2007. 191(1-3): p. 235-237.
95. BRITO, V.L.O. **Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica.** 2006.
96. ALBORNOZ, C. AND S.E. JACOBO. **Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. 305(1): p. 12-15.
97. PÉREZ, J.A.L.e.a. **Advances in the Preparation of Magnetic Nanoparticles by the Microemulsion Method.** Journal of Physical Chemistry B, 1997.
98. BEZERRA, M.J.O.S. **Síntese e Caracterização da ferrita de MgZn obtida pelo método dos citratos precursores.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2007.
99. UPADHYAY, C., et al. **Effect of preparation conditions on formation of nanophase Ni-Zn ferrites through hydrothermal technique.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003. 260(1-2): p. 188-194.
100. C. Otero Areán, M.P.M., A. J. López López, J. B. Parra,, hysicochem. Eng. Aspects. 2001.
101. SIDDIQUE, M.A.N.M.B. "Effect of particle size on degree of inversion in ferrites investigated by Mossbauer spectroscopy." Physica B: Condensed Matter. 2010.
102. SÕMIYA, S. AND R. ROY. **Hydrothermal synthesis of fine oxide powders.** Bulletin of Materials Science. 2000. 23(6): p. 453-460.
103. SUCHANEK, W.L.R., R. E. **Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders.** Advances in Science and Technology 2006.
104. ZHAO, Y.Q., Z.; HUANG, J. **Preparation and Analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles Used as Targeted-drug Carriers.** Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008.
105. RIMAN, R.E.I.P., R. BERGSTRÖM, L. **In High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology.** 1993.
106. KIM, G.-Y., et al. **Purification and characterization of acidic proteo-heteroglycan from the fruiting body of Phellinus linteus (Berk. & M.A. Curtis) Teng.** Bioresource Technology. 2003. 89(1): p. 81-87.



107. LACAVAL, Z.G.M.M., P.C. **Aplicações Biomédicas de Nanopartículas Magnéticas**. Revista Eletrônica Parcerias Estratégicas, 2004.
108. SHINKAI, M. **Functional Magnetic Particles for Medical Application**. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2002.
109. SOUZA, K.C.D., N.D.S. MOHALLEM, SOUSA, E.M.B.D. **Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em Biomedicina**. Química Nova, 2011. 34: p. 1692-1703.
110. OLIVEIRA, L.S.D.A.F.O., C. S.; MACHADO, A. P. L.; ROSA, F. P. **Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras**. Revista de Ciências Médicas e Biológicas, 2010(9): p. 37-44.
111. BRITO, G.F., et al. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2011. 6.2: p. 127-139.
112. CALLISTER JR., W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. ed. Copyright 2000.
113. DANG, T.T., et al. Chapter 19 - Polymeric Biomaterials for Implantable Protheses, in Natural and Synthetic Biomedical Polymers, S.G. Kumbar, C.T. Laurencin, and M. Deng, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 309-331.
114. MOREIRA, A.L. **Caracterização estrutural e eletrointercalação de íons lítio em compósitos V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Gelatina**. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2004.
115. BIGI, A., COJAZZI, G., PANZAVOLTA, S., RUBINI, K., ROVERI, N. Biomaterials, 2001.
116. RIVERO, S., GARCÍA, M.A., PINOTTI, A. Journal of Food Engineering, 2009.
117. NAGAHAMA, H., MAEDA, H., KASHIKI, T., JAYAKUMAR, R., FURUIKE, T., TAMURA, H. Carbohydrate Polymers, 2009.
118. VIEIRA, Í.G.P., et al. **NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite tree (Prosopis juliflora (Sw) DC)**. Food Chemistry, 2007. 101(1): p. 70-73.
119. FREIRE, R.M., et al. **MZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Mn) cubic superparamagnetic nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis**. Journal of Nanoparticle Research, 2013. 15(5): p. 1-12.
120. ALBUQUERQUE, P.B.S., et al. **Characterization and rheological study of the galactomannan extracted from seeds of Cassia grandis**. Carbohydrate Polymers.
121. WANG, J.S., P. **Study of galactomannose interaction with solids using AFM, IR and allied techniques**. Journal of Colloid and Interface Science. , 2007. 309.
122. CERQUEIRA, M.A., et al. **Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources**. Carbohydrate Polymers, 2011. 83(1): p. 179-185.

123. FILHO, J.M., **Caracterizaco fisico-quimica de galactomananas de adenanthera pavonina (carolina) e delonix regia (flambuoyant) reticuladas com trimetafosfato de sodio.** Araraquara-SP. 2008
124. VENDRUSCOLO, C.W., et al. **Xanthan and galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline.** International Journal of Pharmaceutics, 2005. 296(1-2): p. 1-11.
125. SUN, Y.-C., et al. **Structural and thermal characterization of hemicelluloses isolated by organic solvents and alkaline solutions from *Tamarix austromongolica*.** Bioresource Technology, 2011. 102(10): p. 5947-5951.
126. VENDRUSCOLO, C.W., et al. **Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method.** Carbohydrate Polymers, 2009. 76(1): p. 86-93.
127. ZOHURIAAN, M.J.; SHOKROLAHI, F. **Thermal studies on natural and modified gums.** Polymer Testing, 2004. 23(5): p. 575-579.
128. MISHRA, A.; MALHOTRA, A.V. **Graft copolymers of xyloglucan and methyl methacrylate.** Carbohydrate Polymers, 2012. 87(3): p. 1899-1904.
129. ROGERS, M.A.; ROOS, Y.H.; GOFF, H.D. **Structural heterogeneity and its effect on the glass transition in sucrose solutions containing protein and polysaccharide.** Food Hydrocolloids, 2006. 20(6): p. 774-779.
130. BLEICHER, L.; SASAKI, J.M.; PAIVA SANTOS, C.O. **Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS.** Journal of Applied Crystallography, 2000. 33(4): p. 1189.
131. KNOWLES, J.C., et al. **Structural changes of thermally sprayed hydroxyapatite investigated by Rietveld analysis.** Biomaterials, 1996. 17(6): p. 639-645.
132. AMER, M.A., et al. **Spectral studies of Co substituted Ni-Zn ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011. 323(11): p. 1445-1452.
133. FREIRE, R.M. **Obtenção de nanocarreadores magnticos para hipertermia e liberação controlada de fármacos.** (Dissertação de Mestrado). Departamento de Qumica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2012.
134. RAVINDER, D. **Far-infrared spectral studies of mixed lithium-zinc ferrites.** Materials Letters, 1999. 40(5): p. 205-208.
135. PENG, Y., et al. **Structure and antitumor activity of extracellular polysaccharides from *mycelium*.** Carbohydrate Polymers, 2003. 54(3): p. 297-303.
136. KAURKOV, M., et al. **FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses.** Carbohydrate Polymers, 2000. 43(2): p. 195-203.
137. GRANDE, C.J., et al. **Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications.** Acta Biomaterialia, 2009. 5(5): p. 1605-1615.

138. BRANT, A.J.C. **Preparação e caracterização de hidrogéis a partir de soluções de misturas de soluções de quitosana e poli(N-vinil-2-pirrolidona).** Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.
139. OLIVEIRA, M.A.D.; YOSHIDA, M.I.; LIMA GOMES, D. **Análise térmica aplicada a fármacos e formulações farmacêuticas na indústria farmacêutica.** Química Nova, 2011. 34: p. 1224-1230.
140. CANEVAROLO JR., S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo, Artlber Editora. 2003.
141. MARZEC, E.P., K. **The effect of different methods of cross-linking of collagen on its dielectric properties.** Biophysical Chemistry, 2008.
142. FIGUEIRO, S.D.M., E. J. J.; GÓES, J. C.; RICARDO, N. M. P. S.; DENARDIN, J. C.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. **New ferrimagnetic biocomposite film based in collagen and yttrium iron garnet.** eXPRESS Polymer Letters, 2010. Vol.4.