



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MARIA KAROLINA DA SILVA OLIVEIRA ABREU**

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FeCo. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO  
DE ESTABILIDADE APÓS RECOBRIMENTO COM GOMA DE CAJUEIRO**  
*(Anacardium occidentale L.)*

**FORTALEZA**

**2019**

MARIA KAROLINA DA SILVA OLIVEIRA ABREU

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FeCo. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE ESTABILIDADE APÓS RECOBRIMENTO COM GOMA DE CAJUEIRO (*Anacardium occidentale L.*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Coorientador: Dr. Dieric dos Santos de Abreu

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- A99n Abreu, Maria Karolina da Silva Oliveira.  
Nanopartículas magnéticas de FeCo. Caracterização e estudo de estabilidade após recobrimento com goma de cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) / Maria Karolina da Silva Oliveira Abreu. – 2019.  
58 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.  
Coorientação: Prof. Dr. Dieric dos Santos de Abreu.
1. Nanopartículas. 2. Goma de cajueiro. 3. Estabilidade. I. Título.

CDD 540

---

MARIA KAROLINA DA SILVA OLIVEIRA ABREU

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FeCo. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE ESTABILIDADE APÓS RECOBRIMENTO COM GOMA DE CAJUEIRO (*Anacardium occidentale L.*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

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

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina Célia Monteiro de Paula  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elisane Longhinotti  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr<sup>ª</sup>. Maria Aparecida Santiago da Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido na forma de bolsa de estudo.

Ao programa de Pós-graduação em Química da UFC e a todos que trabalham em sua administração, pelo apoio institucional prestado.

À Professora Dra. Izaura Diógenes, pela orientação, compromisso e confiança creditada ao me receber em seu grupo. Seu profissionalismo me inspira.

Aos presentes membros da banca examinadora – Profa. Dra. Regina Monteiro, Profa. Dra. Elisane Longhinotti e a Dra. Maria Aparecida pela disposição em participar deste momento. À Dra. Maria Aparecida, agradeço também pelo suporte fundamental no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Técnico de Laboratório Samuel Medeiros, pela colaboração para obtenção dos resultados das análises termogravimétricas, também no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aos colegas do grupo de Bioinorgânica pelas experiências profissionais compartilhadas, acolhimento e momentos de descontração, à Dra. Maria Aparecida, pelo suporte dado desde o começo, com ensinamentos e troca de experiências, ao Leandro, pela ajuda na execução de experimentos, ao Ricardo pela amizade e auxílio durante os fins de semana, à Mayara e Iury por tornarem os estudos diários mais suaves e pela amizade e parceria. Agradeço aos amigos de Laboratório, Giam e Tallis, hoje não fazem mais parte do grupo, mas também me proporcionaram ótimas conversas e momentos de descontração.

À minha família, pelo apoio emocional e incentivo, principalmente aos meus pais Eugênio e Ivone, que para mim sempre foram fonte de inspiração, por sua determinação, honestidade e sabedoria.

Ao meu marido Dieric, que além de apoio emocional, me auxiliou profissionalmente, obrigada pela paciência, companheirismo, dedicação e ensinamentos diários, sua contribuição foi fundamental para meu crescimento pessoal e profissional alcançados até aqui.

À Deus, meu suporte espiritual em todos os momentos.

*“Scientific knowledge is a body of statements of varying degrees of certainty -- some most unsure, some nearly sure, none absolutely certain.”*

***Richard P. Feynman***

## RESUMO

As propriedades físicas e químicas inerentes às sistemas em dimensões nanométricas tornam as nanopartículas (NPs) bastante interessantes do ponto de vista de produção de sistemas versáteis e com elevado potencial de aplicação. Esse trabalho apresenta os resultados obtidos para NPs magnéticas de FeCo recobertas com polímeros de goma de cajueiro pura (GC) e carboximetilada (GCCM). As NPs foram sintetizadas por termodecomposição de sais de ferro e cobalto na presença de um agente redutor e dos agentes estabilizantes ácido oleico (AO) e oleilamina (OL). Após transferência para meio aquoso com o auxílio de brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), alíquotas das NPs foram gotejadas em solução contendo a goma de interesse. O espectro vibracional na região do infravermelho (IV) obtido para as NPs antes da incorporação dos polímeros mostrou bandas características dos agentes estabilizantes e de transferência indicando a presença dessas espécies sobre o material isolado (FeCo-AOOL@CTAB). Os espectros IV das NPs recobertas com os polímeros GC (FeCo-AOOL@CTAB@GC) e GCCM (FeCo-AOOL@CTAB@GC) apresentaram bandas atribuídas aos grupos carboxilatos nas formas protonada e desprotonada. As análises termogravimétricas permitiram estimar a relação em massa NP:polímero em 1:3 e 1:1 para os materiais FeCo-AOOL@GC e FeCo-AOOL@GCCM, respectivamente. A estabilidade das NPs foi avaliada em dispersão aquosa e em meio fisiológico (PBS pH 7,4) através do diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ ) e potencial zeta ( $\zeta$ ). Apesar de não apresentarem aglomeração por um período de 50 h de suspensão nesses meios, os valores de  $D_H$  em água para as amostras FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM (459,78 e 231,92 nm) são consideravelmente inferiores comparados aos observados em PBS (660,47 e 580,9 nm). Os valores mais negativos de  $\zeta$  determinados para as NPs de FeCo-AOOL@CTAB@GCCM ( $-30 < \zeta < -35$  mV) comparativamente às NPs FeCo-OAOL@CTAB@CG ( $-20 < \zeta < -30$  mV), devem-se a maior quantidade de grupos carboxílicos presentes no polímero GCCM. A partir dos resultados de  $D_H$  e  $\zeta$ , pode-se concluir que a estabilidade conferida às NPs pelo polímero GC deve-se às interações eletrostáticas. Para o polímero GCCM, além dessas interações, deve-se considerar uma estabilização adicional resultante do impedimento estérico entre as cadeias carbônicas.

**Palavras-chave:** Nanopartículas. Goma de Cajueiro. Estabilidade.

## ABSTRACT

Physical and chemical properties inherent of systems in nanometric dimensions make nanoparticles (NPs) highly interesting regarding the production of versatile materials with high potential of applications. This work presents the results obtained for FeCo magnetic NPs covered with polymers of cashew gum (GC) and carboxymethylated cashew gum (CMCG). NPs were synthesized by thermodecomposition of iron and cobalt salts in presence of a reducing agent and the stabilizing agents oleic acid (AO) and oleylamine (OL). Upon transfer to the aqueous medium by using hexadecyltrimethylammonium (CTAB), aliquots were dropped in solution containing the gum of interest. The vibrational spectrum in the infrared region (IR) obtained for the NPs before the polymer immobilization, showed bands typically assigned to the stabilizing and transfer agents indicating the presence of these species on the isolated material (FeCo-AOOL@CTAB). The IR spectra of the NPs covered with the polymers GC (FeCo-AOOL@CTAB@GC) and GCCM (FeCo-AOOL@CTAB@GC) showed bands assigned to the carboxylate groups in the protonated and non-protonated forms. The thermogravimetric analyses allowed to estimate the mass ratio for NP:polymer as 1:3 and 1:1 for FeCo-AOOL@GC and FeCo-AOOL@GCCM, respectively. The stability of the NPs was evaluated in aqueous dispersion and in physiological medium (PBS, pH 7.4) by means of hydrodynamic diameter ( $D_H$ ) and zeta potential ( $\zeta$ ). Although no agglomeration had been observed during 50 h of suspension in these media, the values of  $D_H$  observed in water for FeCo-AOOL@CTAB@GC and FeCo-AOOL@CTAB@GCCM (459.78 and 231.92 nm) are considerable lower than those observed in PBS (660.47 e 580.9 nm). The more negative values of  $\zeta$  determined for FeCo-AOOL@CTAB@GCCM ( $-30 < \zeta < -35$  mV) in respect to FeCo-OAOL@CTAB@CG ( $-20 < \zeta < -30$  mV), are assigned to the higher amount of carboxylate groups in the GCCM polymer. From the values of  $D_H$  and  $\zeta$ , it can be concluded that the stability furnished by the GC polymer to the NPs is associated to electrostatic interactions. For the GCCM polymer, besides this interaction, an additional stabilization due to steric hindrance must be taken into account.

**Keywords:** Nanoparticles. Cashew Gum. Stability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Resultado de busca pelo tema <i>nanoscience</i> na plataforma <i>Web of Science</i> . .....	12
Figura 2	- Representação da dimensão de NPs comparativamente à sistemas quânticos e molécula de organismos vivos. ....	13
Figura 3	- Representação esquemática das propriedades magnéticas dos materiais em uma curva de histerese. ....	15
Figura 4	- Representação da goma de cajueiro carboximetilada. ....	19
Figura 5	- Representação esquemática de estabilização eletrostática (A) e estrutural (B). ....	20
Figura 6	- Representação esquemática das NPs de FeCo-OAOL@CTAB@POLÍMERO*. ....	21
Figura 7	- Representação das estruturas dos agentes de superfície ácido oleico (AO), oleilamina (OL) e do agente surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). ....	24
Figura 8	- Representação esquemática da formação das NPs de FeCo-AOOL através do método do poliol modificado. ....	25
Figura 9	- Representação do sistema reacional de preparação das NPs de FeCo. ....	26
Figura 10	- Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os materiais FeCo-AOOL, CTAB e FeCo-AOOL@CTAB. ....	29
Figura 11	- Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os materiais GC, GCCM, FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. ....	31
Figura 12	- Curvas de análise TG-DTG para as NPs de (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. ....	34
Figura 13	- Imagens de MEV obtidas para (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. ....	36
Figura 14	- Perfis de EDS obtidos para (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. ....	38
Figura 15	- Imagens de MET obtidas para (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. ....	40

Figura 16	- Gráfico de diâmetro hidrodinâmico (DH, em preto) e potencial zeta ( $\zeta$ , em vermelho) em função do tempo de permanência das NPs (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM em suspensão em PBS 0,015 mol L <sup>-1</sup> com força iônica controlada (0,15 mol L <sup>-1</sup> ). .....	42
Figura 17	- Gráficos de diâmetro hidrodinâmico (DH, em preto) e potencial zeta ( $\zeta$ , em vermelho) em função do tempo de permanência das NPs (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM em água (pH 6,8) com força iônica controlada (0,15 mol L <sup>-1</sup> ). .....	43
Figura 18	- Representação esquemática da camada de solvatação do íon Na <sup>+</sup> em meio aquoso. ....	46
Figura 19	- Gráfico de diâmetro hidrodinâmico (DH) em função de diferentes [NaCl], (pH 6,8) para as NPs de (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. ....	47
Figura 20	- Gráficos de potencial zeta ( $\zeta$ ) em função de valores de pH para as NPs (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM dispersas em água (pH <sub>inicial</sub> = 6,8) com força iônica controlada (0,15 mol L <sup>-1</sup> ). Variação de pH através da adição de soluções de NaOH e HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	50

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>SEÇÃO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese das nanopartículas de FeCo</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3</b>	<b>Adsorção do polímero na superfície das NPs de FeCo</b> .....	<b>27</b>
<b>3.4</b>	<b>Métodos de caracterização</b> .....	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Análise termogravimétrica – TG-DTG</b> .....	<b>33</b>
<b>4.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura / Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)</b> .....	<b>35</b>
<b>4.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	<b>39</b>
<b>4.5</b>	<b>Estudo da estabilidade das NPs FeCo recobertas com goma de cajueiro PBS e H<sub>2</sub>O</b> .....	<b>41</b>
<b>4.6</b>	<b>Influência da força iônica no diâmetro hidrodinâmico (DH)</b> .....	<b>46</b>
<b>4.7</b>	<b>Influência do pH do meio no potencial zeta</b> .....	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

*There's plenty of room at the bottom* é o título de uma palestra apresentada em 29 de dezembro de 1959 por Richard P. Feynman, um físico americano vencedor do Prêmio Nobel em 1965. Durante sua palestra, Feynman defendeu uma visão tecnológica e futurista em que citava os benefícios de possíveis grandes descobertas que poderiam surgir da fabricação e manipulação de materiais em escalas moleculares e atômicas. Para isso, ele destacou a importância do desenvolvimento de novas tecnologias que permitissem a fabricação, manipulação e caracterização das propriedades físicas e químicas de materiais em escalas nanométricas<sup>1,2</sup>.

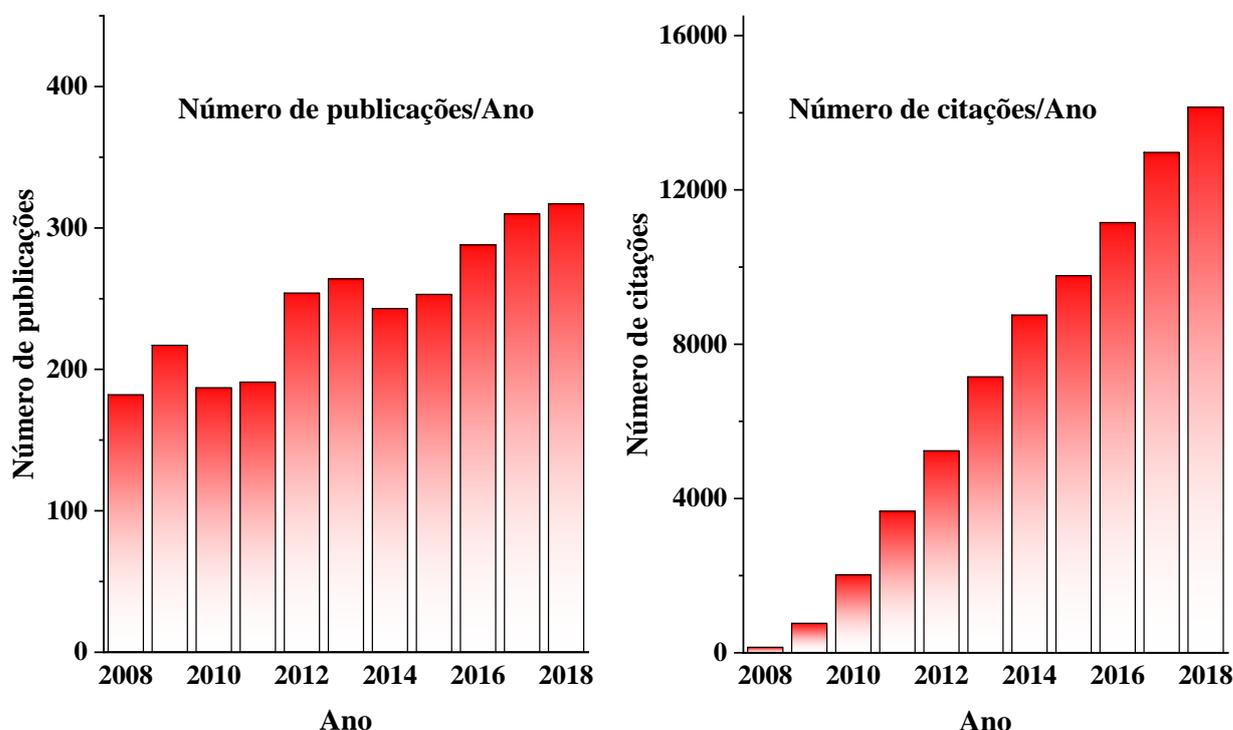
No início do século XXI, tornou-se real essa visão e a descoberta de novas propriedades de materiais em escala nanométrica ofereceu oportunidades jamais vislumbradas para o desenvolvimento de sistemas e processos inovadores. Nos últimos anos, a síntese de nanopartículas (NPs) magnéticas tem sido extensivamente estudada devido às suas propriedades óticas, magnéticas, elétricas e químicas, as quais são dependentes do tamanho do material e podem ser moduladas segundo a aplicação desejada. Os fenômenos químicos e físicos observados são, desde então, de grande interesse tanto do ponto de vista de aplicações tecnológicas, quanto da ciência básica. Realmente, sistemas nanoestruturados apresentam propriedades únicas que não são observadas em matérias em sua forma *bulk*<sup>3,4</sup>. A forma *bulk* define a condição do material em uma escala de micrômetros quando os materiais ultrapassam dimensões escala de 1-100 nm.

A nanociência tem se tornado uma das áreas de pesquisa mais importante na ciência moderna no mundo. Conforme ilustrado na Figura 1, os dados obtidos na plataforma *Web of Science* de um levantamento bibliográfico feito com o tema *nanoscience* indicam um aumento no número de citações nos últimos dez anos mostrando a atualidade do tema e a importância do mesmo para a comunidade científica.

A nanotecnologia permite que cientistas, engenheiros, químicos, médicos e profissionais de algumas outras áreas trabalhem nos níveis molecular e celular para produzir importantes avanços nas ciências da vida e da saúde<sup>5</sup>. O uso de materiais cada vez menores promove interações em nível celular, cujo controle tem tornado a obtenção de novos materiais mais satisfatória nos últimos anos. Nesse contexto, nanopartículas magnéticas (NPs) oferecem grandes vantagens devido ao seu tamanho em escala nanométrica e suas propriedades físicas e químicas que têm influência direta na versatilidade e aplicabilidade de tais materiais. Devido

às aplicações de NPs difundidas nas áreas de biotecnologia, biomedicina, ciência dos materiais, engenharia e meio ambiente, muita atenção tem sido dada à síntese de diferentes tipos de NPs<sup>6,7</sup>.

Figura 1: Resultado de busca pelo tema nanoscience na plataforma *Web of Science*.

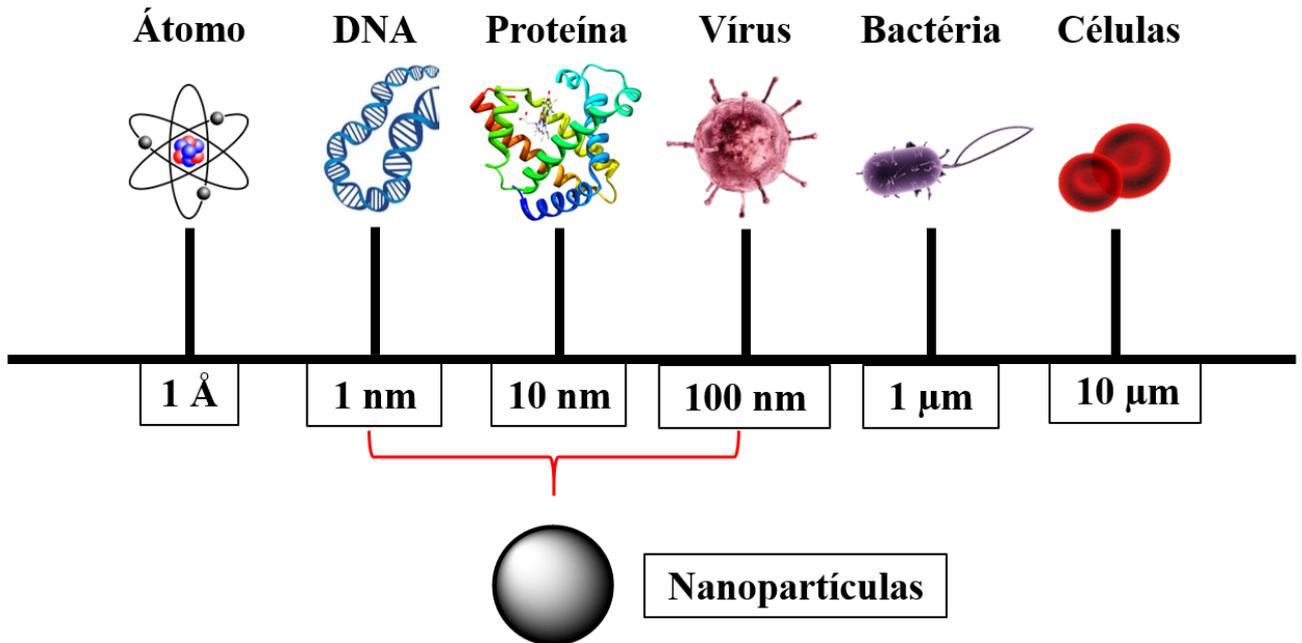


Fonte: Próprio autor

A dimensão das nanopartículas, comparativamente a outros sistemas (*vide* Figura 2), torna-as extremamente interessantes, seja do ponto de vista da ciência de materiais devido às propriedades quânticas, seja da bioquímica dada à similaridade de tamanho com moléculas constituintes de organismos vivos<sup>8</sup>. Assim, as NPs são extremamente atraentes quando o assunto é carreamento de fármacos, ancoragem de moléculas e ligação com proteínas, entre outras funções.

De modo geral, o uso real de materiais nanoestruturados nas ciências da vida não é tão frequente devido a uma série de fatores, entre eles a dificuldade em se trabalhar com materiais excessivamente pequenos e controlar suas propriedades de modo a obter um material viável para uma aplicação real.

Figura 2: Representação da dimensão de NPs comparativamente à sistemas quânticos e molécula de organismos vivos.



Fonte: Próprio autor

Muitas dessas barreiras, todavia, já vêm sendo rompidas nos últimos anos tendo-se, inclusive, a aprovação pelo FDA (*Food and Drug Administration*, agência federal do Departamento de saúde e serviços humanos dos Estados Unidos) de nanopartículas magnéticas da classe das ferritas como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para aplicação em humanos<sup>7</sup>. Essas nanopartículas vêm sendo utilizadas em estudos de hipertermia magnética e como agentes de contraste em ressonância magnética<sup>6,9-11</sup>. Apesar dos desafios a serem enfrentados, as excelentes propriedades desses materiais proporcionam um futuro muito promissor para seu uso nos mais variados campos da ciência<sup>5,7,8</sup>.

Ao longo dos anos, foi descoberto que a preparação das NPs com distribuição de tamanho uniforme é muito importante, pois as propriedades desse material dependem fortemente de suas dimensões<sup>12-14</sup>. NPs, geralmente, são produzidas a partir de metais da primeira série de transição, envolvendo elementos que podem apresentar paramagnetismo com eventual ordenamento ferromagnético dos dipolos, antiferromagnético ou ferrimagnético. Os metais possuem domínios que, em sua forma *bulk*, apresentam barreiras energéticas com spins alinhados de forma aleatória, chamados de multidomínios. Sob a ação de um campo magnético externo, os spins alinham-se na direção de ação do campo desde que este seja suficientemente

intenso, uma vez que cada domínio possui energia diferente. Em nanopartículas, a redução de tamanho abaixo do diâmetro crítico ( $d_c$ ) provoca a quebra dessas barreiras energéticas induzindo a formação de um único domínio. Nessa condição, as NPs se organizam de forma a minimizar a energia do sistema resultando em uma configuração nula no sistema. Ao se aplicar um campo magnético externo, porém, os spins tendem a se alinhar com o campo. Esse estado é uma característica do superparamagnetismo em função do seu diâmetro<sup>15,16</sup>. Qualquer partícula com tamanho inferior ao tamanho crítico é classificada como superparamagnética. O alinhamento de spins, porém, pode ser revertido em resposta a pequenas flutuações térmicas. Esse processo depende diretamente de uma propriedade denominada anisotropia magnética<sup>1,2</sup>.

As propriedades das NPs estão diretamente ligadas a uma série de fatores que influenciam no seu desempenho em uma dada aplicação. Geralmente, as nanopartículas são preparadas na forma esférica e possuem características isotrópicas<sup>4</sup>, ou seja, o material não apresenta uma direção preferencial para o momento magnético. Assim, o material responde ao campo magnético aplicado da mesma maneira, independente da direção deste. Estudos recentes, no entanto, mostraram que materiais em sua forma anisotrópica oferecem vantagens sobre os materiais isotrópicos<sup>17,18</sup>, uma vez que para uma partícula não esférica, o campo de desmagnetização não será igual em todas as direções. Essa condição cria um ou mais eixos de rotação, de tal modo que o material procura outras formas energeticamente mais favoráveis de magnetização espontânea. Tais características são dependentes do método de síntese para a obtenção das NPs, uma vez que este definirá o tamanho do material que, por sua vez, influenciará as propriedades físicas, químicas e superficiais das NPs.

É importante ressaltar que para a maioria das aplicações tecnológicas, as nanopartículas têm que assumir um estado de superparamagnetismo. Existem algumas características que podem indicar se um determinado conjunto de nanopartículas se comporta ou não como superparamagnética. São essas:

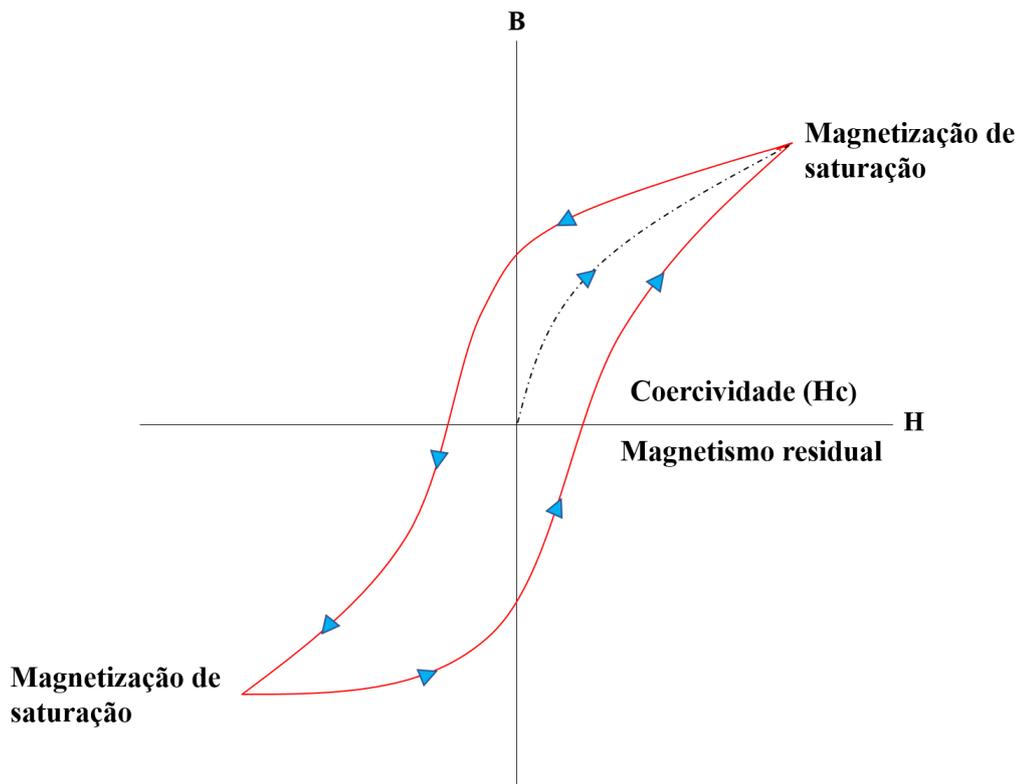
✓ Coercividade ( $H_c$ ): o campo coercivo deverá ser zero. Medidas de magnetização em função de um campo magnético externo aplicado deve resultar em um valor igual a zero. Para exemplificar, o ciclo de histerese apresentado na Figura 3 descreve a magnetização de um material sob influência de um campo e o quanto de magnetização permanece após a remoção do campo magnético externo.

✓ Magnetização de saturação: as medidas de magnetização são dadas em função de ( $M_s$ ) em emu  $g^{-1}$  por coercividade e/ou temperatura ( $H_c/T$ ) deve resultar em uma curva universal de histerese.

✓ O tamanho das nanopartículas deve ser independente da temperatura. Os fatores passíveis de alteração sob influência da temperatura são as características magnéticas das NPs as quais mudam se o diâmetro for alterado em consequência de variações de temperatura. Logo, o tamanho é controlado durante a etapa de síntese para que não ocorram alterações posteriores.

A Figura 3 representa o *loop* de histerese magnética. Todo sistema magnético apresenta uma tendência de conservar suas propriedades magnéticas mesmo na ausência de um campo externo.

Figura 3: Representação esquemática das propriedades magnéticas dos materiais em uma curva de histerese.



Fonte: Próprio autor

Geralmente, materiais magnéticos, quando sob ação de um campo, atingem um valor máximo de magnetismo, denominado magnetização de saturação, que indica o máximo de magnetização que tal material pode atingir. Ao remover o campo, os materiais podem apresentar magnetismo residual, permanecendo magnetizado, mesmo sem ação do campo, até

atingir seu estado inicial de mínima magnetização de saturação. Esse processo pode ser observado a partir de uma curva de histerese magnética a partir da qual se obtém o valor de coercividade. Para materiais superparamagnéticos, curvas de histerese não são esperadas, pois estes mantêm-se magnetizados apenas sob a ação de um campo magnético externo. Para assumir tal característica, o método de preparação utilizado durante o procedimento de síntese é extremamente importante devido a dependência com a dimensão do material, como comentado anteriormente. Para isso, novas rotas de síntese têm sido propostas na tentativa de desenvolver uma metodologia que possibilite a produção de um material com controle de distribuição de tamanho e formas bem definidas<sup>19-21</sup>.

O método do poliol foi proposto por Figlarz<sup>22</sup> em 1988, quando foi utilizado pela primeira vez para sintetizar nanopartículas de Co, Cu e Ni, a partir dos seus respectivos sais metálicos. Em um trabalho publicado mais recentemente, utilizando o método do poliol<sup>1</sup>, os autores observaram que ao aumentar a proporção dos precursores e diminuir a temperatura, o tamanho médio das partículas aumentava indicando que este é um fator decisivo na obtenção do produto em conjunto com a devida proporção dos sais utilizados. Ainda nos trabalhos de Figlarz<sup>22,23</sup>, as NPs foram sintetizadas basicamente por nucleação e resultaram em um produto com tamanho, cristalinidade, forma e composição bem definidas e uniforme. Resumidamente, o método consiste na redução dos sais metálicos por um poliol na presença de um agente de cobertura, surfactante em geral, em altas temperaturas. O procedimento garante bastante versatilidade, permitindo utilizar diversos tipos de polióis, precursores metálicos e agentes de superfície a fim de obter produtos com diferentes formas<sup>12</sup>. A mudança na proporção dos reagentes durante o processo de síntese influencia diretamente na anisotropia do material, podendo resultar em mudanças estruturais, tais como cúbicas hexagonais e formas de flor que, por sua vez, afetam as propriedades das NPs. A anisotropia da forma cúbica, por exemplo, torna o material mais reativo devido a maior área de contato superficial que possibilita a ancoragem de um maior número de espécies agregando maior interesse científico<sup>5,24,25</sup>.

Ligas metálicas com alta magnetização de saturação vêm sendo usadas intensamente na indústria eletrônica devido às várias aplicações em engenharia, catálise, ensaios de hipertermia magnética, agentes de contraste em imagens de ressonância magnética, dentre outras<sup>7,26</sup>. Além disso, estudos como carreadores de fármacos estão começando a ganhar destaque dentre as aplicações desse tipo de material<sup>13,27</sup>. Assim, a busca por um método de síntese simples e eficiente para esse tipo de material, como nanopartículas magnéticas de ferro e cobalto (FeCo), tem atraído grande interesse<sup>10,28</sup>. A liga binária intermetálica de FeCo é um sistema conhecido

que apresenta combinações únicas de baixa anisotropia magnetocristalina e maior magnetização de saturação (*bulk* de até 240 emu g<sup>-1</sup>). Akdogan et al.<sup>29</sup> relataram o efeito da interação em metais magnéticos como ferro ou liga de ferro e cobalto. Segundo os autores,<sup>29</sup> a liga Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>, onde 65 e 35 referem-se, respectivamente, aos percentuais de Fe e Co, apresenta comportamento superparamagnético se o tamanho das NPs for menor que 17 nm. Nessa dimensão, calculado como o tamanho crítico para a liga Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>, a constante de anisotropia é  $K = 2 \times 10^5 \text{ erg cm}^{-3}$  (20 kJ m<sup>-3</sup>). Fortes interações entre NPs, como ocorre na forma *bulk*, não permitem que estas apresentem caráter superparamagnético, como indicado pela presença de coercividade nas curvas de histerese magnética<sup>30,31</sup>.

Vários métodos de síntese foram utilizados para a preparação de ligas de FeCo, incluindo a decomposição térmica, sonoquímica e redução aquosa por derivados de borohidreto<sup>26,32</sup>. A síntese de cristais monofásicos contendo ferro metálico, entretanto, é dificultada devido à tendência de oxidação do ferro em condições ambientais. NPs de FeCo livres de fase de óxido foram sintetizadas usando o método do poliol modificado sob condições de refluxo e, em alguns casos, sob atmosfera inerte para reduzir a oxidação<sup>33,34</sup>.

Devido à alta estabilidade química exigida para aplicações no campo da biomedicina, os materiais mais estudados atualmente são óxidos de ferro, preferencialmente magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), os quais possuem magnetização de saturação (Ms) abaixo de 100 emu g<sup>-1</sup>. Esses valores são reduzidos quando as NPs têm a superfície recoberta por algum tipo de material para obtenção de sistemas potencialmente aplicáveis. Assim, procura-se rotas que diminuam o mínimo possível os valores de Ms após o recobrimento, a fim de aumentar a estabilidade das NPs para suas devidas aplicações<sup>35</sup>. Dessa forma, fazer uso de NPs na forma de um biomaterial que possa atuar no sistema biológico como substituto ou até mesmo agente de tratamento, tem sido muito visado nos últimos anos. Dentre os materiais magnéticos comercialmente disponíveis, as ligas FeCo exibem a mais alta magnetização de saturação. Mesmo perdendo parte da magnetização com a redução de tamanho, ao atingir o limite de superparamagnetismo as partículas ainda apresentam altos valores de Ms e tornam-se não interagentes, ou seja, não possuem magnetização residual após a remoção de um campo magnético<sup>36</sup>. O magnetismo de amostras com dimensões em escalas nanométricas, apresenta diferenças em relação a amostras em escala macroscópica, tais como presença de sítios com número de coordenação reduzido e dimensões comparáveis entre o tamanho das NPs e o tamanho limite de monodomínios magnéticos.

As propriedades físicas e químicas das nanoligas podem ser controlados mais facilmente variando a composição e o ordenamento atômico que estão diretamente ligadas ao tamanho das NPs. As propriedades magnéticas conferem uma maior estabilidade às NPs de FeCo quando comparadas com NPs de óxido de ferro<sup>37</sup>.

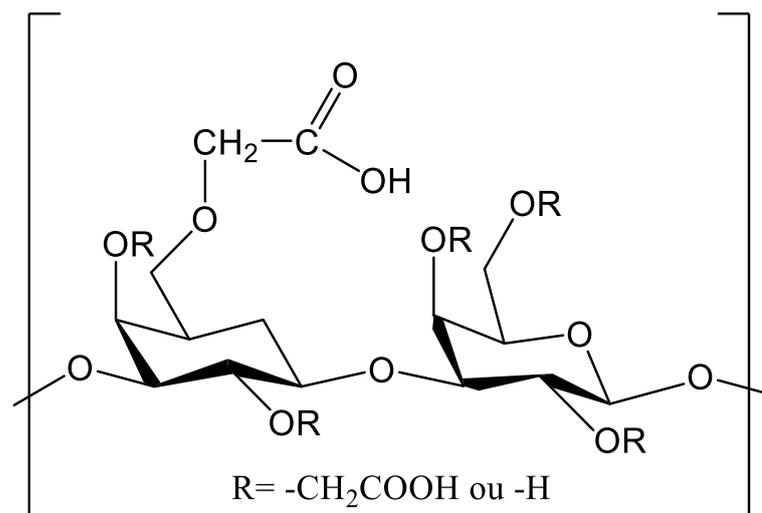
As nanopartículas magnéticas, todavia, apresentam certas limitações práticas quando utilizadas em aplicações biológicas e farmacológicas. Dentre essas limitações, destacam-se a tendência de aglomeração a fim de minimizar a energia livre superficial; baixa estabilidade e dispersividade em determinados solventes (em especial, em água); alta atividade química; facilidade de oxidação em ar com conseqüente perda de propriedades magnéticas; absorção pelo corpo; além de biodegradação em meio biológico, ocasionando perda de suas propriedades originais<sup>38,39</sup>. O uso de um revestimento de superfície adequado permite que essas nanopartículas sejam dispersas e formem fluidos homogêneos que melhorem sua estabilidade. Vários tipos de materiais de revestimento são usados para modificar a superfície química de nanopartículas magnéticas tais como polímeros e surfactantes orgânicos, metais, óxidos inorgânicos, moléculas e estruturas bioativas<sup>40</sup>.

No que diz respeito à produção de biomateriais, a escolha do material para o recobrimento das NPs magnéticas deve ser feita baseada em biocompatibilidade, não toxicidade e capacidade de interação com outras moléculas, como proteínas. Essa interação leva em consideração três aspectos fundamentais, a saber: (i) biocompatibilidade para evitar reconhecimento do sistema imune; (ii) biosseletividade para possibilitar reconhecimento molecular por determinados tecidos ou entidades biológicas e (iii) características de superfície que garantam estabilidade coloidal em meio fisiológico aumentando o tempo de circulação e evitando aglomeração<sup>41</sup>. Os polissacarídeos naturais apresentam-se como uma opção para estas finalidades, principalmente por sua capacidade de interagir com outras moléculas, como proteínas e lipídios. Alguns polissacarídeos apresentam propriedades similares a polímeros sintéticos<sup>42</sup>. Assim, podem ser definidos como polímeros de alta massa molecular que podem ser classificados como naturais ou sintéticos. Se naturais, os polímeros são chamados de biopolímeros, tendo-se gomas como exemplos desse tipo de material. Assim, os polissacarídeos naturais apresentam-se como uma opção para ser utilizado como material de recobrimento.<sup>43</sup> As gomas são empregadas nas indústrias de alimentos e farmacêutica como espessantes e estabilizantes, entre outras aplicações<sup>44</sup>. Gomas de exsudato são geralmente solúveis em água ou formam géis físicos na presença de água. Para determinadas aplicações, a insolubilização em água é necessária. Vários tipos de modificações de polissacarídeos têm sido propostos via

processos químicos baseados na introdução de grupos iônicos à estrutura do polissacarídeo, como é o caso das reações de carboximetilação, carboxilação ou na introdução de grupamentos substituintes em estruturas lineares<sup>45</sup>. As propriedades inerentes aos polissacarídeos têm propulsionado a escolha desses materiais na preparação de nanocompósitos magnéticos e geração de novos biomateriais.

A goma de cajueiro (CG) é um polissacarídeo extraído do exsudato de uma fonte facilmente disponível, ou seja, a espécie *Anacardium occidentale L.*, que é amplamente distribuída no nordeste do Brasil. A goma de caju purificada contém galactose (72-73%), glicose (11-14%), arabinose (4,6 a 5%), ramnose (3,2-4%) e ácido glucurônico (4,7-6,3%) em sua composição<sup>45</sup>. A modificação de polissacarídeos, quer seja por reações químicas ou por interações físicas, é uma ferramenta muito útil e bastante utilizada para a sua funcionalização e, conseqüentemente, para a obtenção de novos materiais. Em trabalhos recentes<sup>39,46</sup>, a goma do cajueiro foi submetida a processos de modificação tais como: reações de carboximetilação, sulfatação e oxidação. A goma do cajueiro carboximetilada (GCCM) é particularmente interessante devido aos seus grupos carboxilato ( $\text{COO}^-$ ). A Figura 4 mostra a estrutura da GCCM estudada neste trabalho.

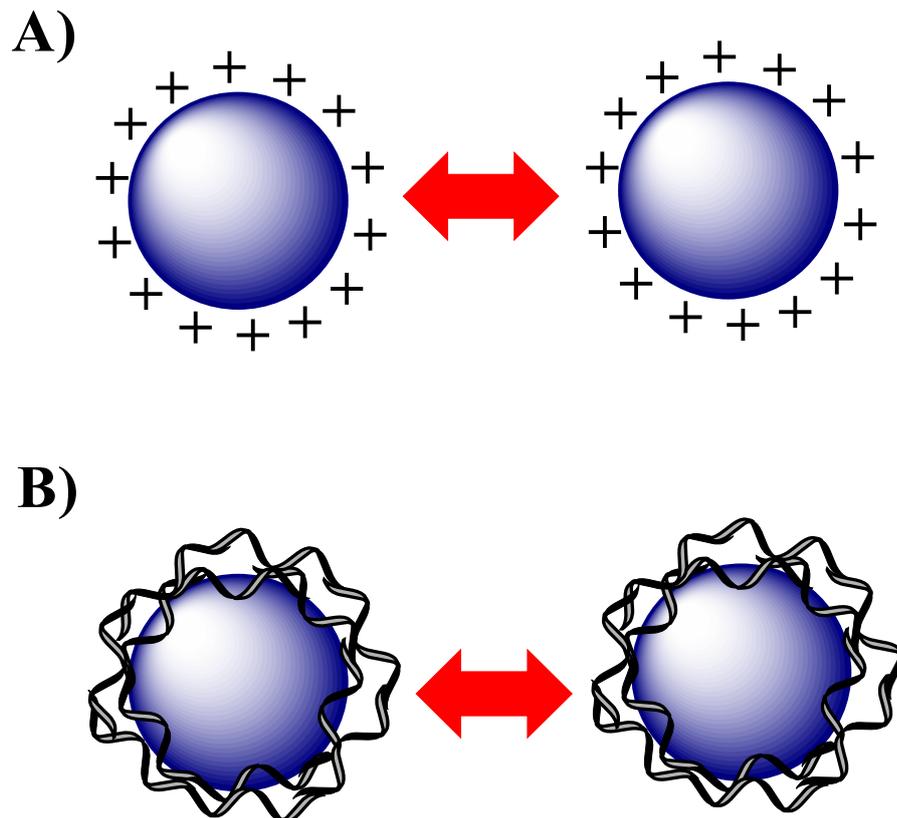
Figura 4: Representação da goma de cajueiro carboximetilada.



Fonte: Próprio autor

A incorporação de polímeros às NPs magnéticas resulta na formação de suspensões coloidais estáveis devido, principalmente, às interações eletrostáticas ou estruturais<sup>40,47</sup>, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática de estabilização eletrostática (A) e estrutural (B).

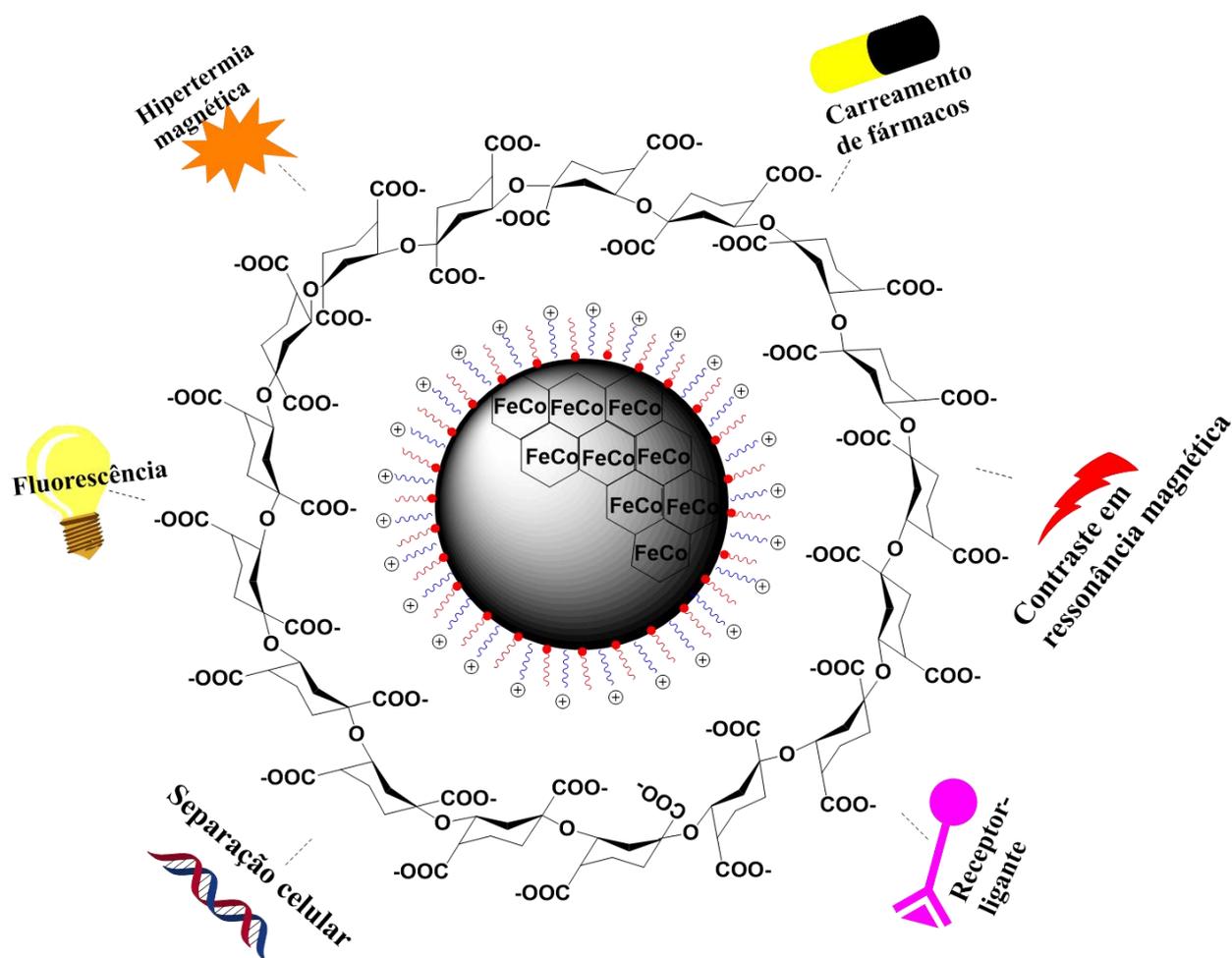


Fonte: Próprio autor

A estabilidade coloidal resultante da incorporação de polímeros é atribuída a dois fatores: (i) interações eletrostáticas devido aos grupos iônicos presentes nas suas ramificações, como ilustra a Figura 5-A, (ii) fatores estruturais, particularmente impedimento estérico oriundo da incorporação de grupos volumosos. No caso do polímero da GC, as interações eletrostáticas devem-se aos grupos carboxilatos<sup>48-50</sup> (*vide* Figura 4) que formam uma dupla camada elétrica induzindo repulsão entre as NPs e, conseqüentemente, impedido a aglomeração. A estabilização por fatores estruturais, por sua vez, deve-se à formação de uma camada orgânica, que, por impedimento estérico, evita a aproximação entre as NPs, impedindo também, a aglomeração das mesmas<sup>48</sup>.

Além do aumento de estabilidade resultante da imobilização do polímero, esse processo permite funcionalizar as NPs, conferindo à estas as mais diversas propriedades, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Representação esquemática das NPs de FeCo-OAOL@CTAB@POLÍMERO\*



\*Polímero: GC ou GCCM

Fonte: Próprio autor

O uso de NPs magnéticas recobertas possibilita sua atuação em diversas áreas de aplicação. Estudos recentes mostram que o desenvolvimento de NPs recobertas com sílica vem sendo produzidos, buscando obter nanocompósitos fluorescentes que podem ser utilizados em imageamento e carreamento<sup>15,39,46</sup>. A nanociência também vem buscando o desenvolvimento de nanomateriais magnéticos para aplicações em estudos de hipertermia magnética. O uso de NPs com materiais de recobrimento biocompatíveis possibilitam estudos nas áreas biológicas,

tais como ensaios de ancoragem de proteínas, ligação de biomoléculas buscando seletividade e facilidade de ligação com tais materiais<sup>16,51</sup>.

Os resultados apresentados nessa dissertação visam fornecer à comunidade científica uma proposta de modificação de NPs magnéticas de FeCo com um polímero natural, a goma do cajueiro, a fim de se obter materiais estáveis e com potencial aplicação biológica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar a estabilidade coloidal de nanopartículas magnéticas da liga FeCo recobertas com goma de cajueiro (*Anacardium Occidentale L.*) em dois estados: purificada (GC) e modificada por carboximetilação (GCCM).

### 2.2 Objetivos específicos

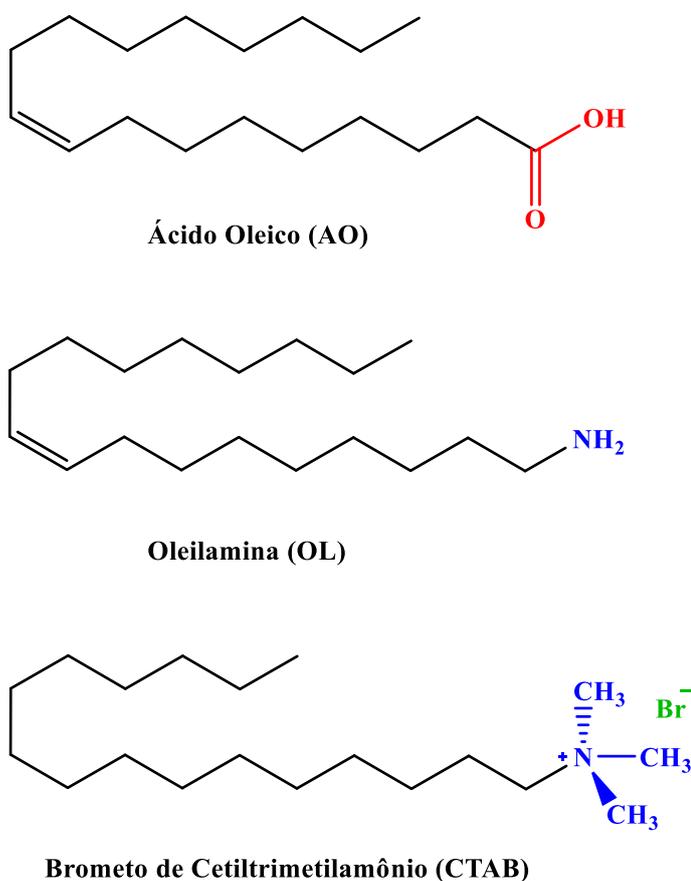
- ❖ Preparar soluções aquosas de NPs magnéticas de FeCo utilizando o surfactante brometo de cetrimônio (CTAB);
- ❖ Revestir as NPs de FeCo com os polímeros GC e GCCM por meio de adsorção;
- ❖ Caracterizar estruturalmente o material pelas seguintes técnicas: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), além de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV);
- ❖ Analisar através de termogravimetria (TG-DTG) a proporção entre NPs/Goma em função do percentual de perda de massa;
- ❖ Estudar a estabilidade coloidal através de medidas de diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta em função do tempo de permanência em água e tampão biológico;
- ❖ Avaliar as variações do potencial zeta em função do pH;
- ❖ Estudar a influência da força iônica através de medidas de DLS (espalhamento de luz dinâmico);

### 3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais

Acetilacetato de ferro (III)  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  (99,9%), acetilacetato de cobalto (II)  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  (99%), 1,2-dodecanodiol (90%), ácido oleico (90%), oleilamina (70%), brometo de Hexadeciltrimetilamônio (99%).e membrana de diálise (MW 11261 tubing celulose), de procedência Sigma-Aldrich. Dibenzil éter (98%) de procedência Fluka Analytical, etanol absoluto (99,9%) da Bio-grade, N-Hexano (95%) e clorofórmio (99,8%) de procedência Tedia. As gomas de cajueiro purificada e carboximetliada foram cedidas pelo Laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Ceará. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A Figura 7 representa as estruturas dos surfactantes utilizados.

Figura 7: Representação das estruturas dos agentes de superfície ácido oleico (AO), oleilamina (OL) e do agente surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).



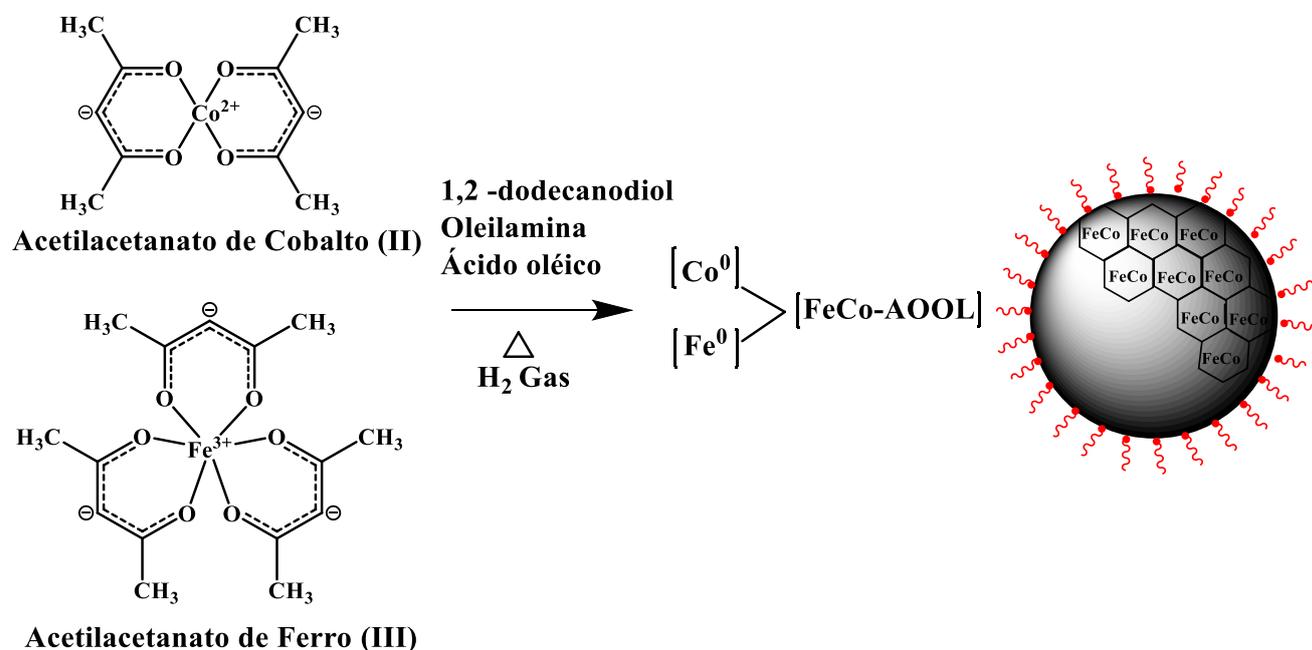
Fonte: Próprio autor

### 3.2 Síntese das nanopartículas de FeCo

Parte das nanopartículas utilizadas nesse trabalho foram cedidas pela Dra. Maria Aparecida Santiago da Silva. Ainda assim, fez-se necessário a síntese a fim de executar as atividades propostas no projeto de pesquisa.

As NPs da liga FeCo foram sintetizadas pelo método da termod decomposição dos precursores  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  e  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ , empregando 1,2-dodecanodiol como redutor em atmosfera de  $\text{H}_2$ , a fluxo constante, segundo procedimento da literatura<sup>34</sup>. A Figura 8 ilustra a reação de termod decomposição. Nesse método, os surfactantes ácido oleico (AO) e oleilamina (OL) foram utilizados como agentes estabilizantes para manter a dispersão das partículas e possibilitar a suspensão do material em solventes orgânicos. As NPs de FeCo estabilizadas por ácido oleico/oleilamina (FeCo-AOOL) dispersas em clorofórmio foram transferidas do meio orgânico para o aquoso, empregando-se brometo de cetrimônio (CTAB) para tornar hidrofílica a superfície das NPs.

Figura 8: Representação esquemática da formação das NPs de FeCo-AOOL através do método do polioliol modificado.

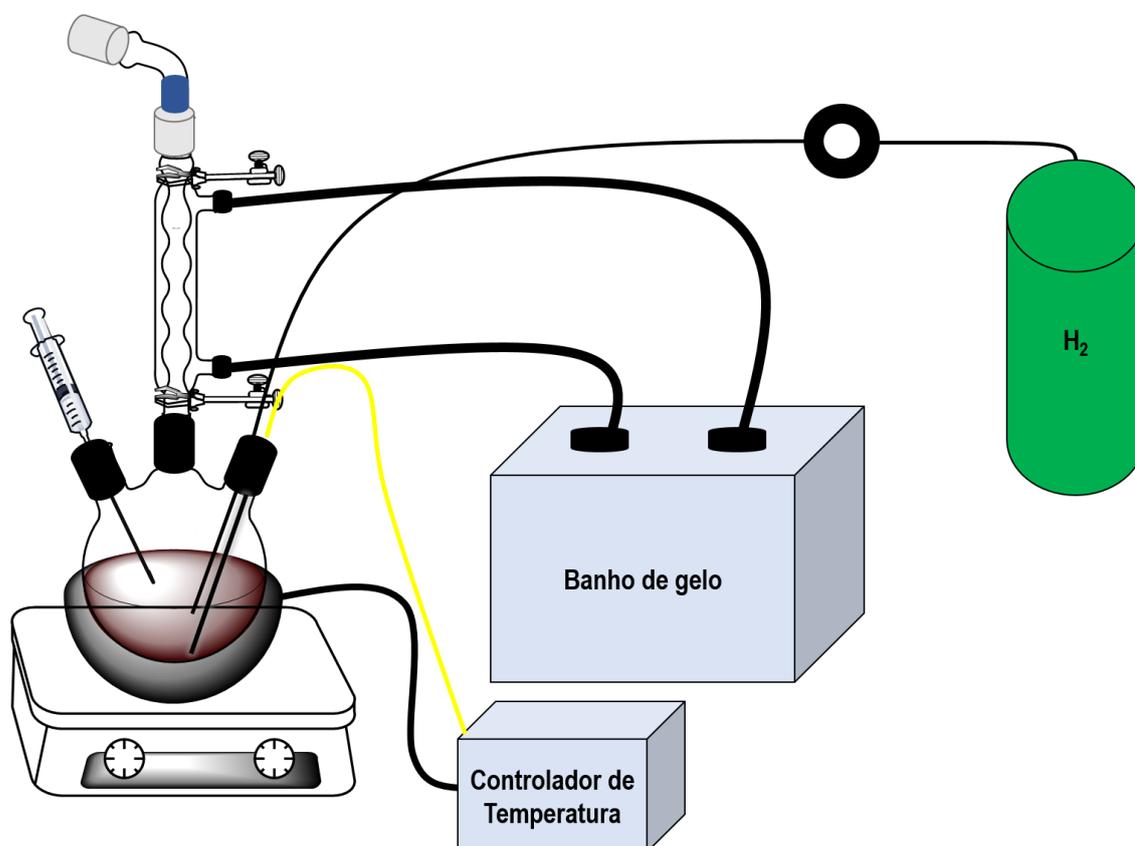


Fonte: Próprio autor

Em um balão de fundo redondo com três bocas, Figura 9, foram adicionados os precursores metálicos  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  (0,220 g, 0,625 mmol) e  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  (0,163 g, 0,625 mmol),

o redutor 1,2-dodecanodiol (0,337g, 1,5 mmol) e o solvente dibenzil éter (25 mL). A mistura reacional foi desaerada com  $H_2$  por 30 min a temperatura ambiente, sob agitação e, em seguida, fluxo de gás  $H_2$  foi borbuhlado por 60 min. O sistema foi aquecido até  $100^\circ C$  e mantido nesta temperatura por 10 min. Durante esse intervalo, foram adicionados com auxílio de uma seringa, ácido oléico (1,76 mL, 5 mmol) e oleilamina (2,75 mL, 5 mmol). Após esse período, a temperatura do sistema foi novamente elevada para  $298^\circ C$  (temperatura de refluxo do solvente), onde permaneceu por 180 min quando, então, a fonte de calor foi removida e o sistema resfriado a temperatura ambiente. As partículas foram separadas da dispersão pela adição de 40 mL de etanol absoluto e isoladas do meio por centrifugação. O produto foi lavado três vezes com uma solução 20:80 de etanol em hexano, em seguida foi centrifugado. Após o processo de lavagem, as partículas foram secas sob fluxo de argônio e armazenadas em dessecador. Para evitar a oxidação das partículas durante os procedimentos de precipitação e lavagem, todos os solventes empregados nessas etapas foram previamente desaerados sob fluxo de gás Ar por cerca de 30 min.

Figura 9: Representação do sistema reacional de preparação das NPs de FeCo.



Fonte: Próprio autor

### 3.3 Adsorção do polímero na superfície das NPs de FeCo

A adsorção dos polímeros deu-se conforme descrição a seguir. 7,4 mg das NPs de FeCo-AOOL foram dispersas em 0,5 mL de clorofórmio, previamente desaerado sob atmosfera de argônio (30 min), em banho de ultrassom durante 20 min em temperatura ambiente. Após dispersão, as NPs foram transferidas por gotejamento para um balão de fundo redondo contendo uma solução de CTAB (632 mg em 5 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q) e mantidas sob fluxo de argônio. Durante o processo de mistura, observou-se a formação de um material de aspecto gelatinoso. Em seguida, a mistura reacional foi colocada sob agitação orbital (rotação de 200 rpm) por 60 minutos. Após esse período, a mistura foi rotoevaporada até a remoção completa da fase orgânica. A dispersão resultante das NPs foi dialisada durante três dias, com substituição da H<sub>2</sub>O Milli-Q a cada 24 h para remover o excesso de CTAB. Ao final do processo, uma suspensão das NPs de FeCo estabilizadas por CTAB (FeCo-AOOL@CTAB) em água foi obtida e armazenada a temperatura ambiente. A incorporação da goma do cajueiro carboximetilada (GCCM) sobre as NPs foi realizada empregando-se uma proporção em massa de 83,3% de GCCM.

A dispersão aquosa das NPs de FeCo-AOOL@CTAB (0,6 mg mL<sup>-1</sup>) foi gotejada lentamente sobre a solução do polímero GCCM (74 mg em 3 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q) e GC (74 mg em 3 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q) em atmosfera de gás argônio. A mistura reacional foi colocada em agitação orbital (rotação de 200 rpm) por um período de 12 horas e temperatura ambiente. Passado esse período, os produtos FeCo-AOOL@CTAB@GCCM e FeCo-AOOL@CTAB@GC foram isolados do meio reacional por centrifugação (14.000 rpm, 20 min) e o sobrenadante foi separado com o auxílio de um ímã de neodímio. Para a remoção de moléculas de GCCM, GC e CTAB livres, procedeu-se a dispersão em água Mili-Q e centrifugação (14.000 rpm, 20min), sendo os ciclos de lavagens realizados por cinco vezes e sempre com o uso de um ímã de neodímio. Ao final do processo, os produtos FeCo-AOOL@CTAB@GCCM e FeCo-AOOL@CTAB@GC foram armazenados em dessecador a temperatura ambiente para posterior caracterização. É importante ressaltar que o sólido obtido permanece magnético, mesmo após a etapa de adição do polímero.

### 3.4 Métodos de caracterização

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram obtidos em pastilhas de KBr, usando um espectrofotômetro ABB Bomem FTLA 2000-102 com uma janela espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas na central analítica da UFC, em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI operando com uma tensão de aceleração de 10keV.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das NPs foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em um microscópio eletrônico FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 HRTEM e na Central Analítica da UFC em um microscópio eletrônico HITACHI HT7700 operando em 120 keV.

As titulações para os ensaios de estabilidade (diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta foram feitas a 25°C utilizando soluções de HCl e NaOH, ambas em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para os ajustes de pH na faixa de 2 a 8. Os valores de pH foram verificados utilizando um pHmetro digital (Metrohm swiss mode 827 pH lab) previamente calibrado.

As medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foram realizadas em um analisador de Partículas Malvern zeta sizer Nano ZS Model 3600 analyzer com a colaboração da Professora Regina C. M. de Paula e da Dra. Ana Rosa Richter do Laboratório de polímeros da UFC.

As análises de termogravimetria acoplada a calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC em um equipamento NETZSCH STA 4493F, em atmosfera de Ar, em uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C.

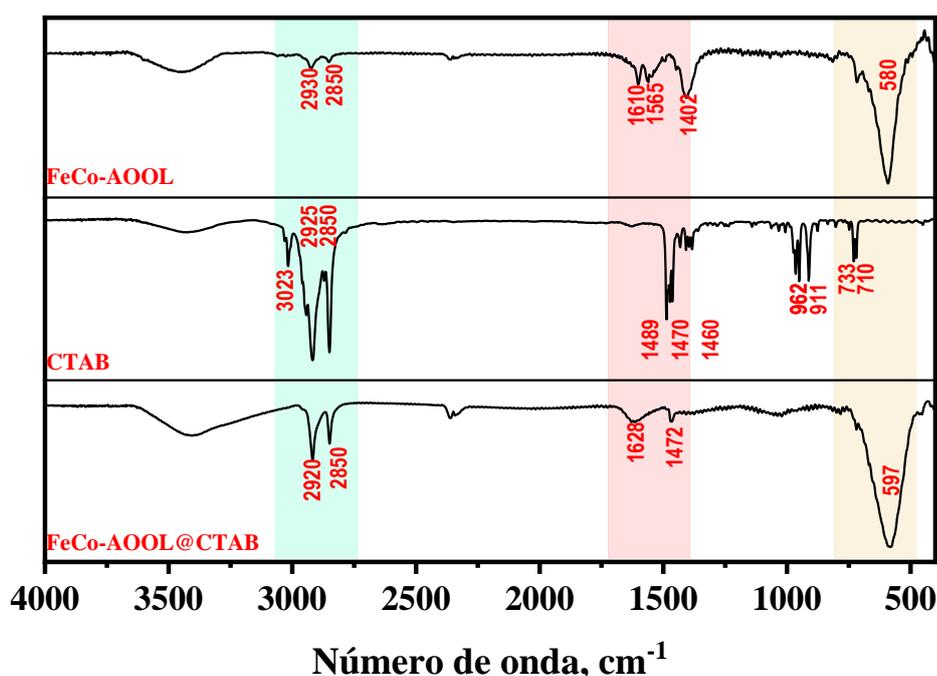
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho foi aplicada ao estudo da caracterização estrutural dos agentes de superfície imobilizados sobre as NPs. Essa técnica fornece informações sobre a estrutura química dos surfactantes e polímeros adsorvidos, assim como sobre a natureza das interações destas espécies com as NPs.

A banda em  $580\text{ cm}^{-1}$  no espectro das NPs de FeCo-AOOL, ilustrado na Figura 10, é atribuída<sup>52</sup> ao modo vibracional de estiramento da ligação Fe-O e indica a formação de óxido de ferro após a obtenção da liga de FeCo. Essa observação indica a instabilidade das NPs frente a oxidação sem o material de recobrimento. A presença dos surfactantes na superfície, ainda que retarde o processo de oxidação, é mais eficaz como um agente estabilizador. No espectro ilustrado na Figura 10, é possível observar, também, a presença de um estiramento assimétrico em  $1402\text{ cm}^{-1}$  atribuído aos grupos carboxílicos do ácido oleico e das bandas em  $1610$  e  $1565\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos tesoura do fragmento  $\text{NH}_2$  da oleilamina<sup>53</sup>.

Figura 10: Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os materiais FeCo-AOOL, CTAB e FeCo-AOOL@CTAB

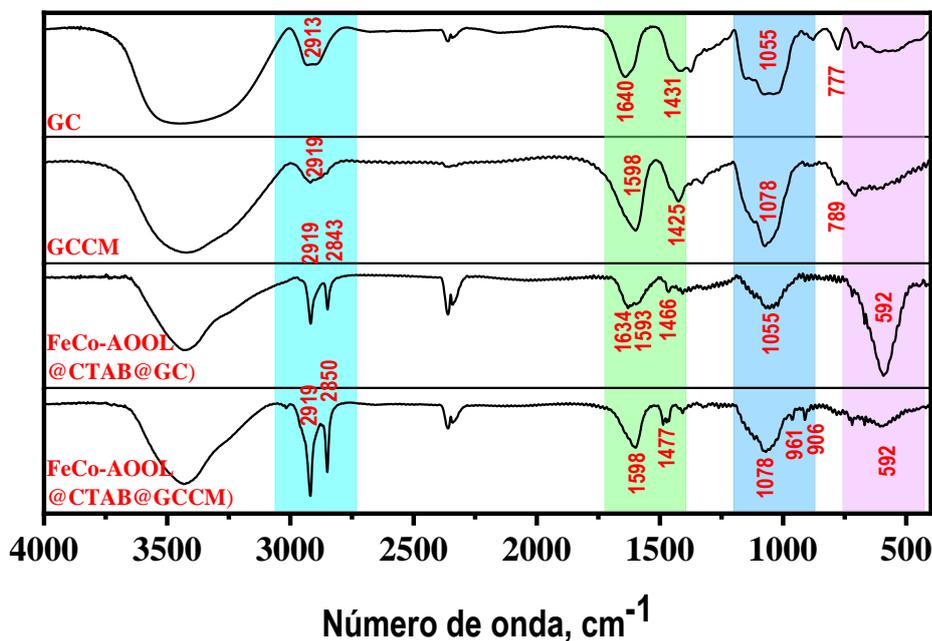


Fonte: Próprio autor

A observação das bandas atribuídas<sup>54</sup> aos modos de estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos CH<sub>2</sub> da cadeia do surfactante CTAB em 2925 e 2850 cm<sup>-1</sup> no espectro do material FeCo-AOOL@CTAB, Figura 10, indica que as porções hidrofóbicas do CTAB, também chamadas de cauda, estão interagindo com a superfície das NPs de FeCo-AOOL. Essa interação forma uma dupla camada na superfície que não atrapalha os modos vibracionais de estiramento dos grupos CH<sub>2</sub>, sugerindo assim que os grupos de cabeça do surfactante (N<sup>+</sup>) não estão ligados à superfície das NPs<sup>54</sup>. Ao contrário, os grupos de cabeça encontram-se como grupos C-N livres possibilitando outras interações como, por exemplo, com grupos OH que causam vibrações de deformações simétricas e assimétricas da ligação CH observadas em 1489, 1470 e 1460 cm<sup>-1</sup>. Adicionalmente, as NPs FeCo-AOOL@CTAB não apresentam bandas intensas correspondentes ao modo *rocking* da cadeia CH<sub>2</sub>. Comparativamente ao CTAB puro, cujo espectro mostra esses modos em 733 e 710 cm<sup>-1</sup><sup>10,55</sup>, esse resultado sugere uma maior compactação das cadeias alquílicas do CTAB sobre as NPs.

Os espectros de IV da goma de cajueiro (GC) e da goma de cajueiro carboximetilada (GCCM) são apresentados na Figura 11. Os espectros mostram bandas atribuídas<sup>56</sup> aos modos vibracionais de estiramento das ligações O-H e C-H em 3400 e 2913 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Além desses modos, são observadas bandas associadas aos modos de deformação da água (1640 – 1610 cm<sup>-1</sup>), estiramentos simétricos (1593 e 1598 cm<sup>-1</sup>) e assimétricos (1425 e 1431 cm<sup>-1</sup>) dos grupos carboxilatos, além das bandas atribuídas aos modos antisimétricos de vibração do fragmento C-O-C e de deformação da ligação O-H de álcool na região de 1055 a 1078 cm<sup>-1</sup><sup>57-59</sup>. Os espectros de IV obtidos para as NPs modificadas FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM são apresentados, também, na Figura 11. Diferenças importantes podem ser observadas quando comparados ao espectro das NPs FeCo-AOOL@CTAB (Figura 10). As atribuições das bandas principais para as NPs modificadas, bem como para as gomas e o surfactante CTAB encontram-se resumidas na Tabela 1. As bandas características das NPs FeCo-AOOL@CTAB relativas aos modos vibracionais de estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH<sub>2</sub> do surfactante CTAB (2919 e 2850 cm<sup>-1</sup>) foram mantidas no espectro das NPs modificadas, porém com menor intensidade. Pode-se concluir, assim, que o surfactante CTAB permanece na superfície das NPs modificadas.

Figura 11: Espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os materiais GC, GCCM, FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM



Fonte: Próprio autor

Adicionalmente, são observadas bandas nos espectros das NPs de FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM (Figura 11) atribuídas a modos vibracionais associados aos grupos carboxílicos na forma protonada devido a presença do grupo carbonila ( $1466$  e  $1477$   $\text{cm}^{-1}$ )<sup>40,60-63</sup>.

Ainda no espectro das NPs modificadas com goma de cajueiro (Figura 11), é possível observar uma banda referente<sup>52</sup> ao estiramento Fe-O ( $592$   $\text{cm}^{-1}$ ). O fato dessa banda ser bem mais intensa no espectro das NPs FeCO-OAOL@CTAB@GC comparativamente ao espectro das NPs FeCo-OAOL@CTAB@GCCM, sugere que o polímero GCCM é mais eficiente no que diz respeito ao recobrimento do material.

**Tabela 1:** Frequências (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dos principais modos vibracionais observados para os materiais CG, CMCG, FeCo-OAOL@CTAB@CG e FeCo-OAOL@CTAB@CMCG dos espectros IV ilustrados nas Figuras 10 e 11.

Frequência, $\text{cm}^{-1}$					Atribuição
GC	GCCM	CTAB	FeCo-AOOL @CTAB@GC	FeCo-AOOL @CTAB@GCCM	
—	—	—	3023	3023	N-H
—	—	—	2930 e 2850	2930 e 2850	$\delta$ CH <sub>2</sub>
<b>2913 e 2919</b>	2913 e 2919	—	—	—	C-H
<b>1640 e 1610</b>	1640 e 1610	—	—	—	Deformação angular H <sub>2</sub> O
<b>1593 e 1598</b>	1593 e 1598	—	—	—	$\nu$ COO <sup>-</sup>
—	—	—	1466 e 1477	1466 e 1477	COOH
—	—	1489, 1470 e 1460	—	—	$\delta$ tesoura CH <sub>3</sub>
<b>1425 e 1432</b>	1425 e 1432	—	—	—	$\delta$ COO <sup>-</sup>
—	—	1402	—	—	Guarda chuva no plano CH <sub>3</sub>
<b>1055 e 1078</b>	1055 e 1078	—	1055 e 1078	1055 e 1078	$\delta$ COC (CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> )
—	—	962	—	—	C-N
<b>733</b>	733	—	—	—	$\nu$ CH <sub>2</sub>
—	—	—	580 e 597	580 e 597	Fe-O

$\delta$ =deformação,  $\nu$ =estiramento.

Fonte: Próprio autor

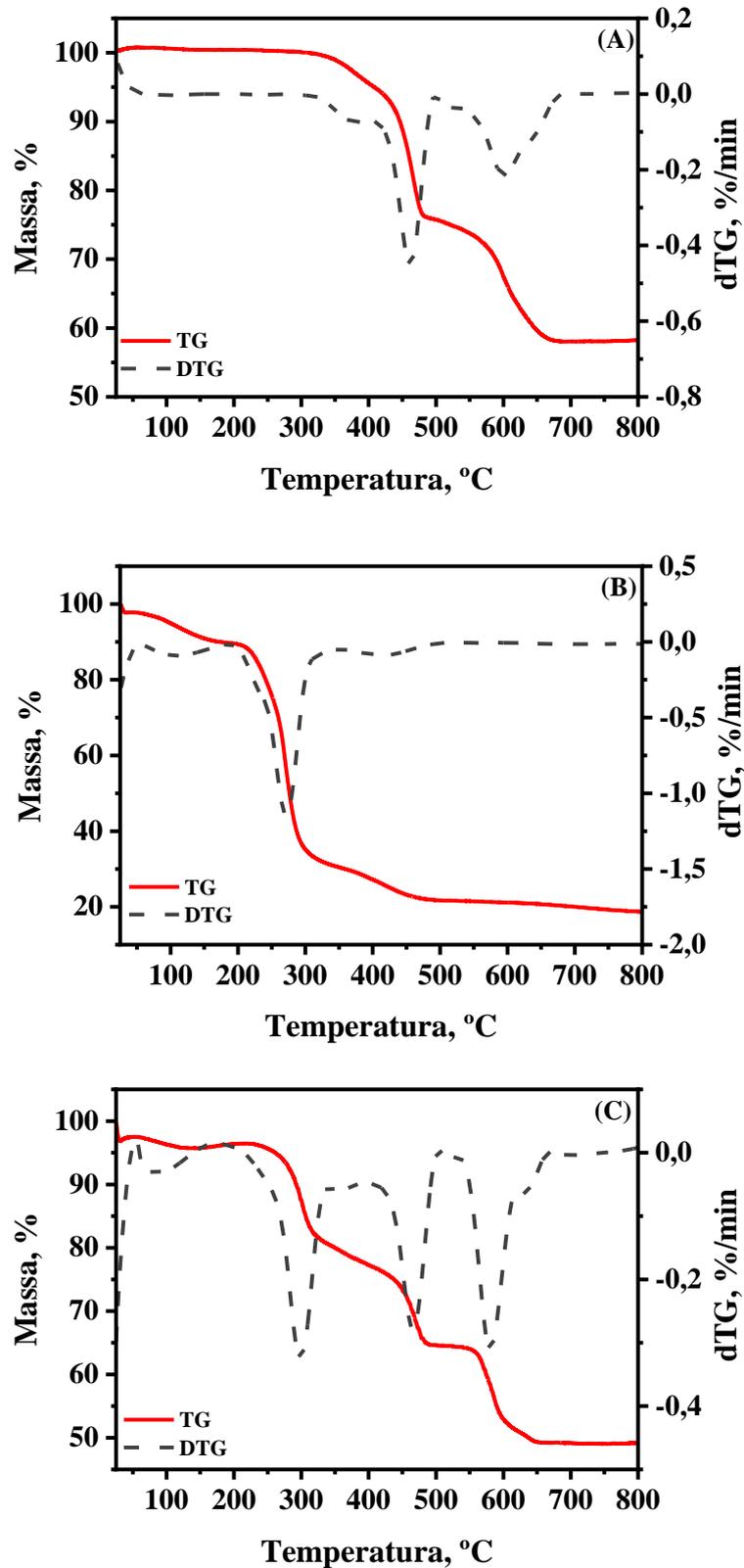
## 4.2 Análise termogravimétrica – TG-DTG

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica que permite monitorar a perda de massa de uma determinada amostra em função de tempo ou temperatura em uma atmosfera controlada<sup>64</sup>. Essa técnica é utilizada para avaliar a estabilidade térmica do material em uma faixa de temperatura pré-determinada e monitorar as mudanças em percentual de massa que ocorrem em amostras durante o aquecimento. É importante que a curva de uma TG seja analisada com o auxílio de uma curva obtida a partir de uma primeira derivada da curva do percentual de massa da análise (DTG). Assim, pode-se identificar o número de etapas envolvidas em cada processo de decomposição térmica.

Foram realizadas análises térmicas para as amostras de FeCo-AOOL, FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM, e as curvas obtidas encontram-se ilustradas na Figura 12. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em uma atmosfera inerte de gás Ar para evitar qualquer interferência nos resultados da análise decorrentes de oxidação indesejada. Os resultados foram analisados a partir da massa residual obtida ao final de cada medida. Além de observar os processos de termodecomposição de cada amostra, a análise térmica foi realizada na tentativa de estimar a razão Goma/NPs em massa.

Para a amostra FeCo-AOOL (Figura 12-A) o processo de termodecomposição acontece em dois estágios, um em 479,1 °C, caracterizado por uma perda de massa de 24,32 % e outro em 630,9 °C, referente a uma perda de massa de 17,72 %, resultando em um residual de 58,23 %. Os dois primeiros estágios podem ser associados à decomposição dos agentes de superfície ácido oleico e oleilamina presentes na superfície das NPs. O segundo processo, por sua vez, pode ser relacionado a bases de carbono gerados da decomposição incompleta dos agentes de superfície. Após esse processo, a curva estabiliza indicando que todo o material foi decomposto termicamente.

Figura 12: Curvas de análise TG-DTG para as NPs de (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM.



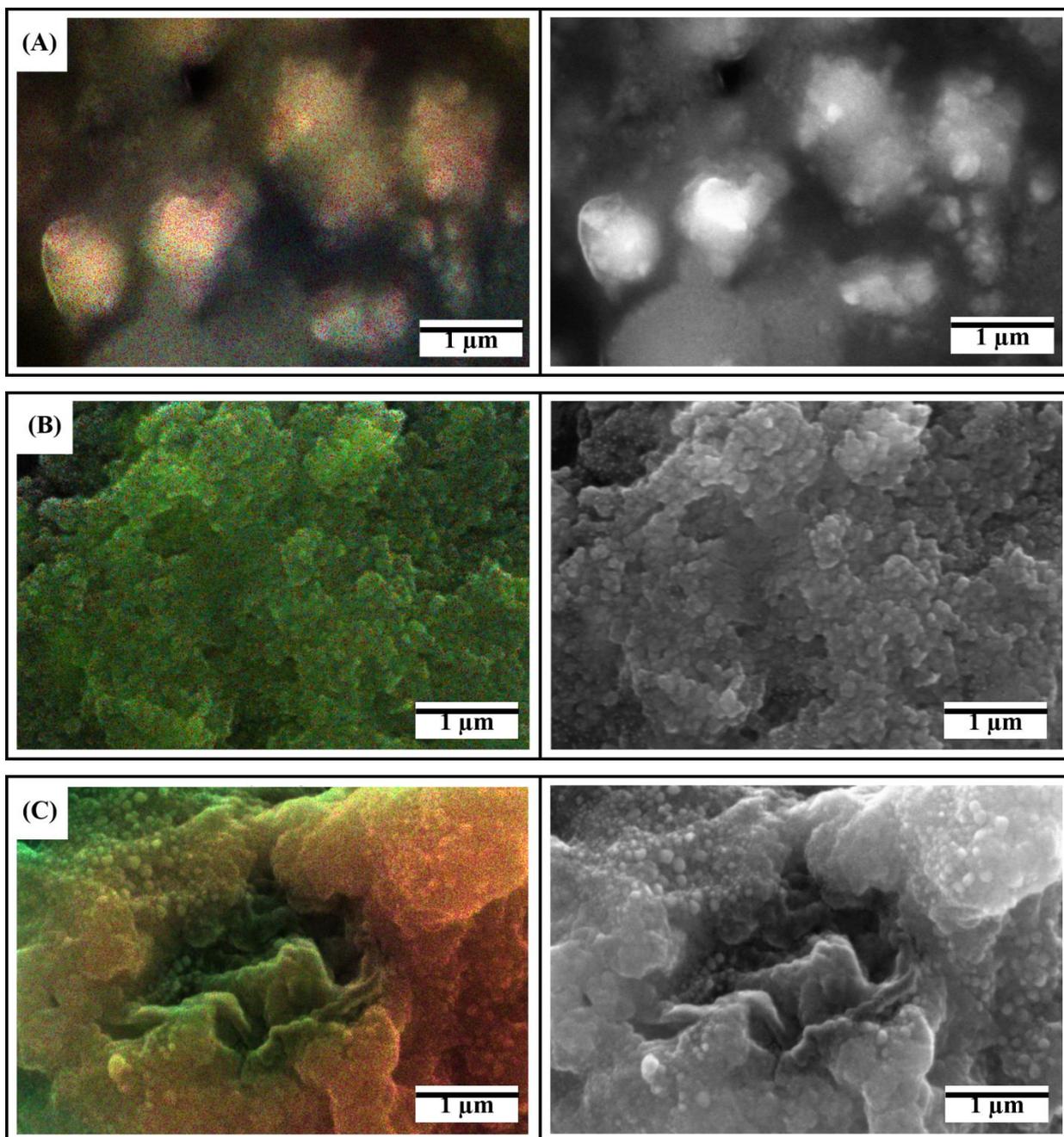
Fonte: Próprio autor

Para a amostra FeCo-AOOL@CTAB@GC (Figura 12-B), o processo ocorre em três estágios: o primeiro a 103,3 °C com perda de massa de 9,71 %, o segundo em 231,3 °C com perda de massa de 58,62 % e o terceiro em 353,5 °C com perda de massa de 10,19 %, resultando em um residual de 18,66%. O primeiro estágio pode ser atribuído a evaporação da umidade retida no material e o segundo deve-se à decomposição do polímero GC. O terceiro estágio, em 424 °C, só pôde ser observado a partir da curva de DTG que também se relaciona com a decomposição da goma<sup>65</sup>. Para a amostra FeCo-AOOL@CTAB@GCCM (Figura 12-C), foram observados quatro estágios, sendo os três primeiros associados aos mesmos processos observados para a amostra FeCo-AOOL@CTAB@GC, porém com perdas de massas menores. O primeiro estágio só foi observado na curva de DTG, em aproximadamente 120 °C indicando perda de massa relativa à umidade da amostra. O segundo e terceiro estágios apresentaram perda de massa, respectivamente, de 22,11 % e 13,52 % referentes a decomposição da GCCM. O quarto estágio foi atribuído à oxidação das NPs de FeCo após a decomposição do material de recobrimento resultando em uma perda de massa de 15,35 %, sendo o residual de massa da amostra de 49,21 %.

#### **4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura / Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a visualização da morfologia da superfície de materiais que estão na escala de micrômetros, enquanto a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) gera imagens de mapeamento que possibilitam a identificação dos elementos presentes nas amostras sendo uma das ferramentas mais versáteis para a análise de materiais sólidos. Se o material não for condutor, como é o caso do polímero utilizado para modificação das NPs em estudo, a amostra deve ser recoberta com uma fina camada de material condutor, usualmente ouro, ouro/paládio, platina, entre outros, em um processo conhecido como metalização. Para as análises das amostras isoladas, as respectivas suspensões aquosas foram depositadas sobre um substrato de silício montada em *stub* de alumínio. Os substratos foram armazenados em dessecador a temperatura ambiente até vaporização do solvente quando, então, a superfície do mesmo foi metalizada com ouro. No procedimento de análise, é importante observar os parâmetros utilizados. A energia do *laser*, por exemplo, é fundamental para se reduzir possíveis interferências na análise, tendo em vista que *lasers* com uma intensidade muito elevada podem danificar a amostra, além de comprometer a análise podendo gerar dados com informações referentes ao substrato.

Figura 13: Imagens de MEV obtidas para (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM.



Fonte: Próprio autor

As análises de MEV foram feitas a partir de dispersões diluídas em água das NPs de FeCo-AOOL, FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM com

concentração de  $0,5\text{mg mL}^{-1}$ . Alíquotas de  $200\mu\text{L}$  foram pipetadas e diluídas até  $1\text{mL}$  quando se apresentava translúcida. As amostras foram gotejadas com o auxílio de um *spin counter* para melhor distribuição da suspensão sobre o substrato para, em seguida, ser metalizada. A Figura 13 ilustra as imagens de MEV obtidas para os materiais FeCo-AOOL, FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM.

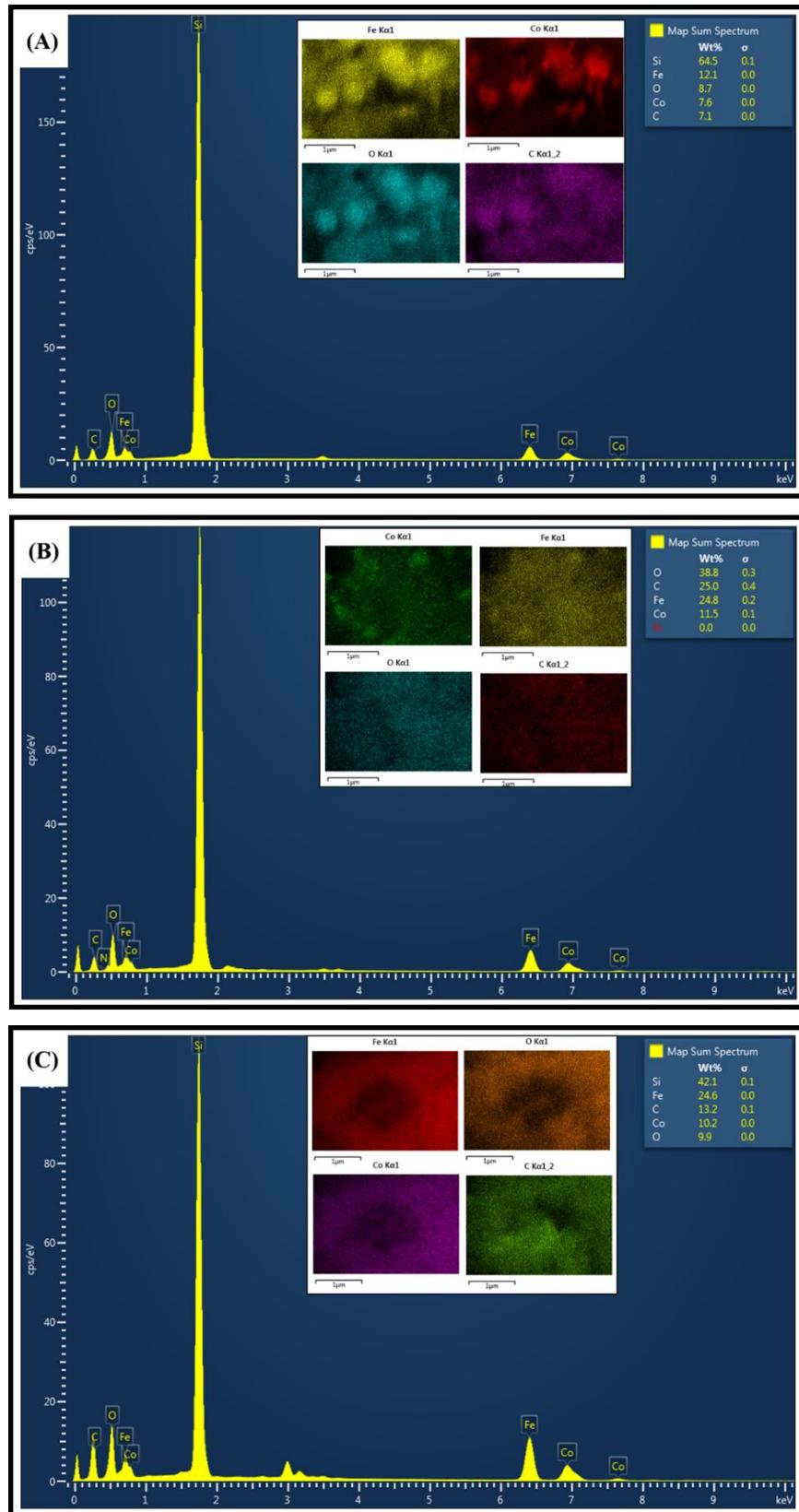
As imagens de MEV mostram que após a incorporação do polímero à superfície das NPs (Figuras 13-B e 13-C), estas tornam-se mais rugosas comparativamente ao material sem recobrimento (Figura 13-A).

No modo de varredura (formação de uma imagem), a análise será de toda a superfície da imagem. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que recebe, tornando possível traçar um histograma onde a abscissa é a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos<sup>66</sup>. A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e intensidades dos raios que as produziu. Vale salientar que a técnica não detecta elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa.

A partir dos perfis de EDS, ilustrados na Figura 14, foi possível estimar a composição dos elementos C, O, Fe e Co nas amostras.

O perfil de EDS apresentado na Figura 14-A mostra uma menor intensidade relativa para os elementos C e O devido ao fato de estarem presentes no ácido oleico que se encontra diretamente ligado à superfície. A ausência de sinal atribuído ao elemento N deve-se, provavelmente, à sua presença apenas na oleilamina, visto que o agente estabilizante que interage diretamente com a superfície é o ácido oleico.

Figura 14: Perfis de EDS obtidos para (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM.



Fonte: Próprio autor

Nos perfis de EDS observados nas Figuras 14-B e 14-C, pode-se observar picos mais intensos para os elementos C e O, resultado esperado devido a incorporação de um material polimérico rico nos mesmos. É possível observar, também, uma menor intensidade nos picos atribuídos aos elementos Fe e Co na amostra FeCo-AOOL@CTAB@GC (Figura 14-B) sugerindo um maior percentual do polímero GC. Já para a amostra FeCo-AOOL@CTAB@GCCM (Figura 14-C), as quantidades dos elementos Fe e Co são maiores, indicando que a quantidade de material polimérico adsorvido é proporcional em massa a quantidade de NPs de FeCo.

De forma geral, os perfis de EDS indicam que as NPs foram efetivamente modificadas com os polímeros GC e GCCM.

Fazendo menção aos resultados obtidos a partir dos perfis de EDS, tal fato corrobora com os dados obtidos de TG-DTG que indicam que a maior quantidade da composição em massa da amostra FeCo-AOOL@CTAB@GC é de material polimérico. O resultado pode ser avaliado a partir do residual de massa obtido a partir da mesma que indica um percentual de 18,66% de óxido formado a partir da decomposição das NPs resultando em uma razão de aproximadamente 1:3 de NPs:GC. Para a amostra FeCo-AOOL@CTAB@GCCM, os resultados de TG-DTG indicam que a quantidade de material polimérico adsorvido é proporcional em massa a quantidade de NPs de FeCo, tendo em vista a massa residual obtida para a amostra de 49,21%.

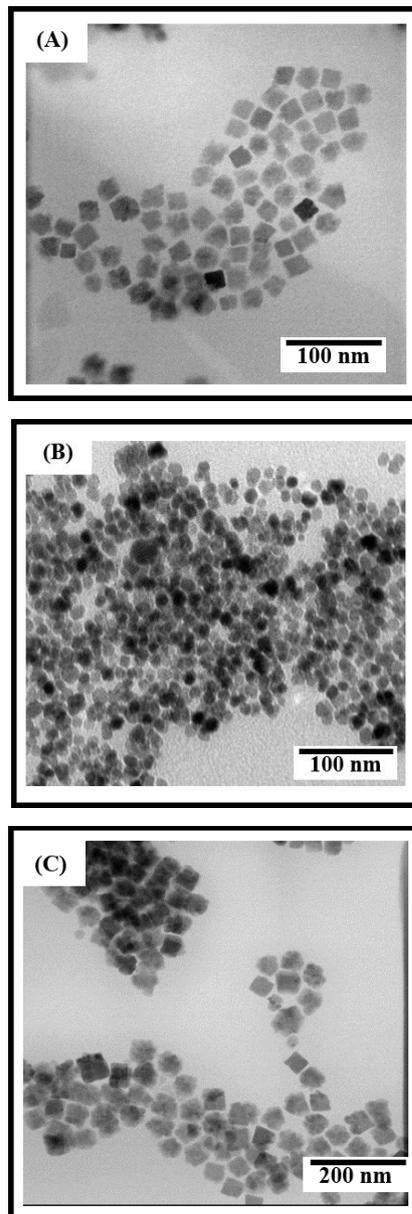
#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta de caracterização com geração de imagens para obtenção de informações, tais como distribuição de tamanho e morfologia de nanomateriais. As imagens de MET apresentam resolução significativamente maior devido ao uso de um feixe de elétrons para gerar o contraste. As variações de ângulo de fase do feixe determinam o grau de nitidez do contraste nas imagens das amostras em função da espessura (quantidade de material que o feixe vai atravessar) e da natureza da amostra (átomos pesados dispersam mais elétrons)<sup>67</sup>.

A Figura 15 apresenta imagens obtidas para as NPs de FeCo antes e após o recobrimento com goma de cajueiro. Antes do recobrimento, Figura 15-A, as NPs apresentam um arranjo de nanocubos irregulares auto organizados com diâmetro médio de  $20 \pm 2,5$  nm. Após a incorporação do polímero GC, Figura 15-B observa-se uma mudança conformacional com as NPs assumindo uma forma esférica. Essa alteração pode afetar a magnetização de

saturação desse material haja visto que a forma influencia diretamente na anisotropia das NPs. Na Figura 15-C, verifica-se que o recobrimento com o polímero GCCM não resultou em mudanças conformacionais comparativamente às NPs FeCo-AOOL. Esse resultado sugere que a presença de mais grupos carboxílicos na GCCM promove uma estabilização ao ponto de manter inalterada a conformação do material.

Figura 15: Imagens de MET obtidas para (A) FeCo-AOOL, (B) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (C) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM



Fonte: Próprio autor

#### 4.5 Estudo da estabilidade das NPs FeCo recobertas com goma de cajueiro PBS e H<sub>2</sub>O

Nanopartículas magnéticas possuem uma tendência particular em diminuir sua energia superficial, geralmente muito elevada. Essa alta energia superficial é a causa da instabilidade termodinâmica dos sistemas nanoparticulados. NPs que não possuem nenhum tipo de recobrimento tendem a se estabilizar seja por adsorção de moléculas presentes na vizinhança química, seja por redução da sua área superficial. Essa redução de área ocorre, geralmente, através de coagulação ou aglomeração<sup>68</sup> resultando na formação de precipitados visíveis a olho nu. Para evitar a ocorrência da aglomeração, as NPs precisam ser estabilizadas, comumente por via eletrostática ou estrutural<sup>69</sup>.

Polímeros que apresentam altos valores de massa molecular são frequentemente empregados como estabilizadores de nanopartículas. Quando o tamanho do estabilizador é significativamente maior, uma esfera pode ser formada encapsulando a nanopartícula<sup>70</sup>. A estabilização induzida pela adsorção do polímero é reforçada quando a interação superficial é forte o suficiente para garantir um longo tempo de permanência das partículas em suspensão e evitar a desorção espontânea. Além disso, quando o estabilizador fornece mais de um centro de adsorção, o efeito quelante pode aumentar a probabilidade do estabilizador permanecer adsorvido na superfície das NPs<sup>54,63</sup>.

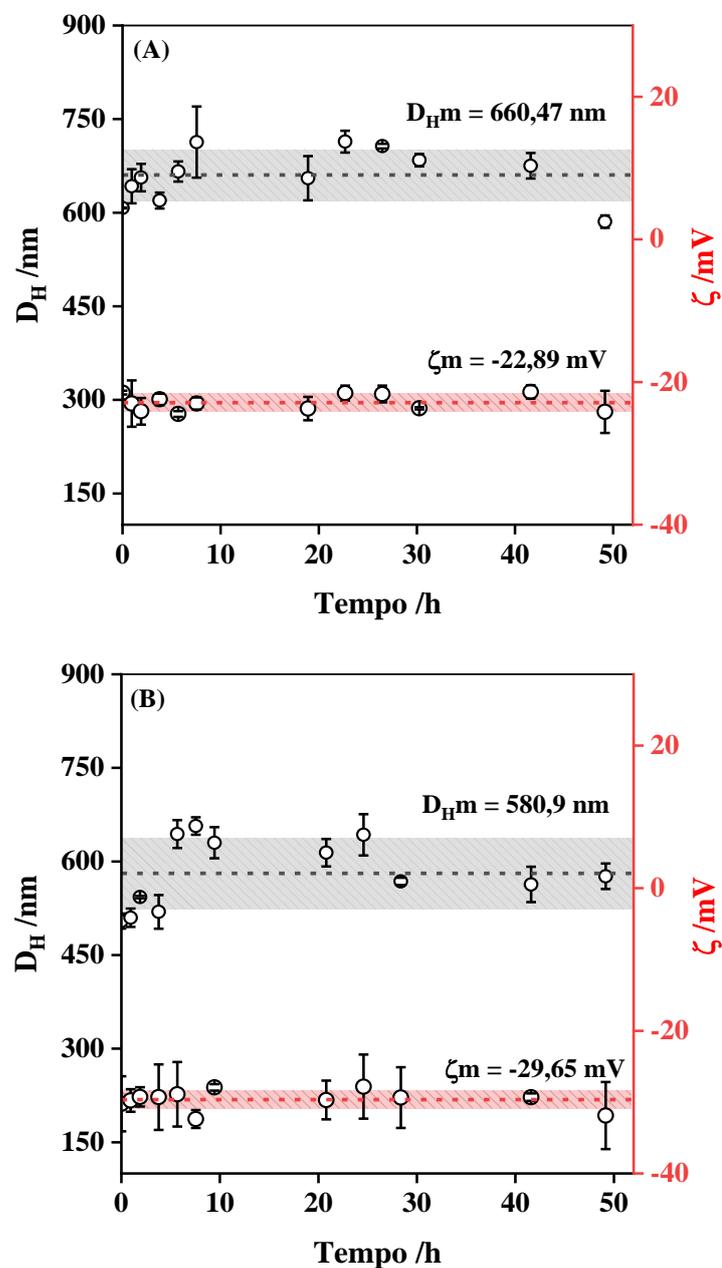
Neste trabalho, dois polímeros foram escolhidos para estabilizar as NPs de FeCo-AOOL, goma de cajueiro (GC) e goma de cajueiro carboximetilada (GCCM). Espera-se que os grupos carboxilatos, negativamente carregados dos polímeros, sejam atraídos pelo fragmento positivo das moléculas de CTAB adsorvidas sobre as NPs.

A estabilidade coloidal das NPs de FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM foi avaliada através da variação do diâmetro hidrodinâmico médio ( $D_H$ ) e do potencial zeta ( $\zeta$ ) em função do tempo de permanência em suspensão em solução tampão de fosfato (PBS) e água. Os gráficos obtidos em PBS e água encontram-se ilustrados nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Vale ressaltar que os dados utilizados para a construção dos gráficos foram obtidos em condição de força iônica controlada. Essa condição se deve à formação de dupla camada elétrica na superfície de materiais macroscópicos ou particulados quando em contato com um líquido que pode interferir nas medidas dos parâmetros  $D_H$  e  $\zeta$ <sup>70</sup>. A força iônica ( $I$ ) desempenha um papel central na teoria de Debye-Hückel, que descreve os desvios da idealidade, tipicamente observados em soluções iônicas,<sup>44,71</sup> como apresentado na Equação 1.

$$(1) \quad \log \gamma = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1+BI^{1/2}}$$

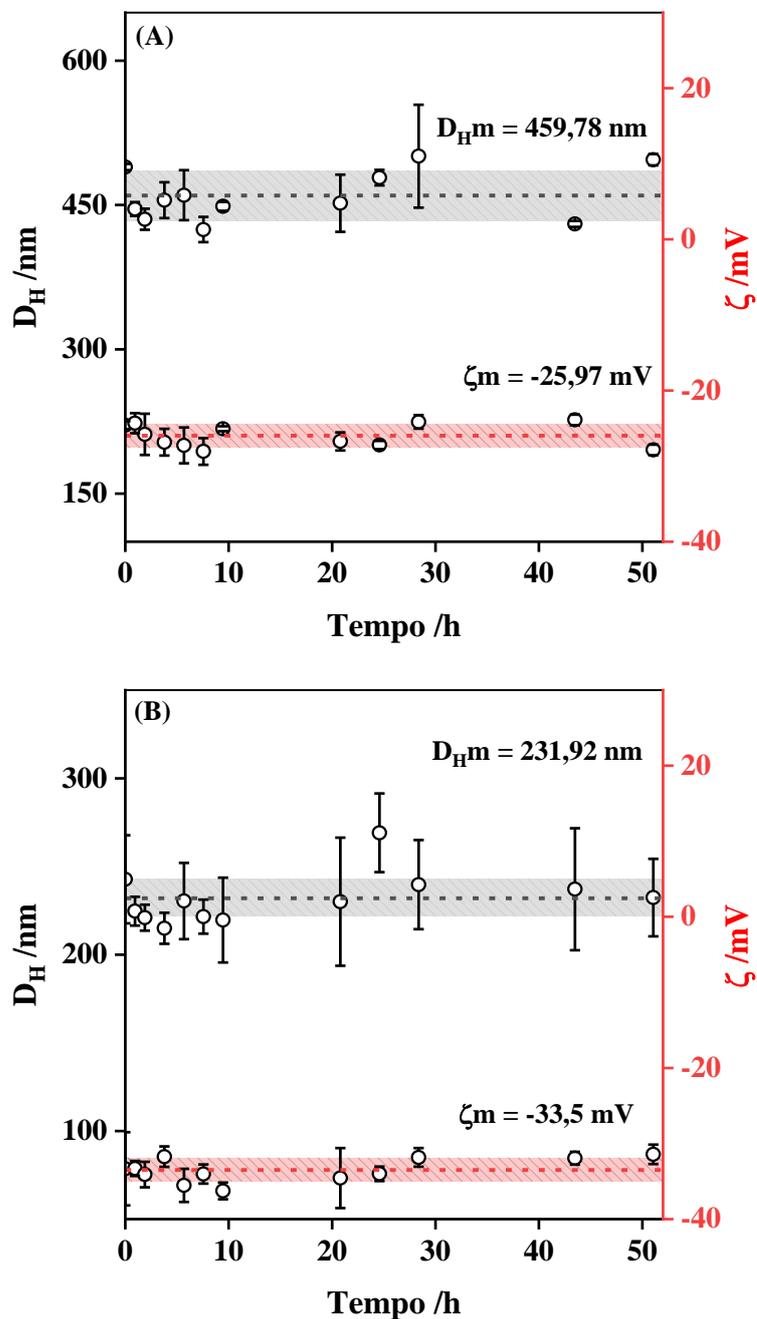
Onde  $I$  é a força iônica,  $Z_{+/-}$  e  $B$  são respectivamente, a carga e a molalidade do íon e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade.

Figura 16: Gráfico de diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , em preto) e potencial zeta ( $\zeta$ , em vermelho) em função do tempo de permanência das NPs (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM em suspensão em PBS 0,015 mol L<sup>-1</sup> com força iônica controlada (0,15 mol L<sup>-1</sup>).



Fonte: Próprio autor

Figura 17: Gráficos de diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ , em preto) e potencial zeta ( $\zeta$ , em vermelho) em função do tempo de permanência das NPs (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM em água (pH 6,8) com força iônica controlada ( $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: Próprio autor

As medidas de constante de estabilidade são feitas em soluções de força iônica elevada a fim de minimizar mudanças, durante a titulação, no quociente de atividade dos solutos. Nesse trabalho, utilizou-se NaCl  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  como sal para manter a força iônica elevada e constante.

O ajuste da força iônica é realizado durante a preparação do tampão PBS na presença de uma solução de NaCl de concentração  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  conforme previsto na literatura<sup>43</sup>.

Os gráficos de  $D_H$  ilustrados nas Figuras 16 e 17, mostram um aumento significativo de tamanho nas NPs após incorporação dos polímeros, apesar de não ser observada precipitação em ambos os meios estudados. Mantendo-se constante o meio, são observados valores mais elevados de  $D_H$  para as NPs recobertas com o polímero GC indicando uma estabilidade relativamente menor. Embora as gomas possuam estruturas semelhantes, a modificação do polímero GC através de carboximetilação favorece a estabilização estrutural por impedimento estérico devido à introdução dos grupos carboximetílicos que são mais volumosos que os grupos hidroxila. Adicionalmente, esses grupos impedem a associação em cadeia<sup>47</sup> e aumentam a solubilidade do material em meio aquoso<sup>59,72</sup>.

O estudo da estabilidade coloidal das NPs em tampão PBS foi realizado a fim de verificar o comportamento das mesmas em meios que simulassem possíveis aplicações. Haja visto que sistemas nanoparticulados em meio fisiológico tendem a aglomerar, devido a facilidade do polímero em sofrer dessorção da superfície das NPs, quando na presença de tampão PBS, devido a sua competição com os grupos carboxílicos da goma para adsorver na superfície das NPs<sup>73,74</sup>, este fato leva à uma diminuição da estabilidade estérica e eletrostática. A relevância desse estudo está na busca por parâmetros que se adequem as limitações das NPs até aqui estudadas<sup>63</sup>. Em água, essa competição não ocorre. Assim, a formação da dupla camada elétrica diminui a interação da superfície das NPs com a suspensão permitindo que as NPs se estabilizem sem precisar diminuir a energia superficial através de aglomeração.

Os gráficos de  $D_H$  ilustrados nas Figuras 16 e 17 mostram que as partículas recobertas com os polímeros CG e CMCG são estáveis, ou seja, não experimentam aglomeração por um período de 50 h de suspensão nos dois meios estudados. Os valores de  $D_H$  em água para as amostras FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM (459,78 e 231,92 nm) são consideravelmente inferiores em relação aqueles observados em PBS (660,47 e 580,9 nm), indicando que a mudança do meio influencia diretamente os valores de  $D_H$ . Essa observação pode ser atribuída ao efeito de competição dos íons fosfato da solução de PBS pela adsorção sobre a superfície das NPs induzindo, assim, a dessorção dos polímeros e a diminuição da estabilização eletrostática e estrutural por impedimento estérico. Conseqüentemente, tem-se uma indução de aglomeração das NPs a fim de restabelecer o equilíbrio eletrostático e neutralizar o efeito dos íons em solução.

Outro parâmetro empregado na avaliação da estabilidade coloidal de nanopartículas é o potencial zeta ( $\zeta$ ). A magnitude de  $\zeta$  indica o grau de repulsão eletrostática entre partículas

adjacentes de cargas similares em uma dispersão. Os valores de  $\zeta$  são obtidos a partir da Equação 2.

$$(2) \quad U_E = \frac{2\varepsilon\zeta F(ka)}{3\eta}$$

Sendo  $U_E$  a mobilidade eletroforética,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica,  $\zeta$  é o potencial zeta,  $\eta$  é a viscosidade e  $F(ka)$  a Função de Henry.

Sendo  $k$  a espessura da dupla camada elétrica segundo os parâmetros de Debye (chamado de comprimento de Debye), temos que  $ka$  é o produto entre a espessura da dupla camada e o raio da partícula. Para moléculas e partículas que são pequenas o suficiente (em escala nanométrica), um alto potencial zeta indica estabilidade, isto é, as NPs tendem a não experimentar aglomeração. Quando o potencial é pequeno, as forças de atração podem exceder as de repulsão e a dispersão pode se romper e aglomerar<sup>44,75</sup>. A Tabela 2 apresenta a associação entre faixas de valores de  $\zeta$  e estabilidade.

**Tabela 2:** Relação entre potencial zeta e estabilidade de colóides<sup>76</sup>.

Potencial zeta (mV)	Comportamento de estabilidade
De 0 a $\pm 5$	Coagulação rápida ou floculação
De $\pm 10$ a $\pm 30$	Instabilidade incipiente
De $\pm 30$ a $\pm 40$	Estabilidade moderada
De $\pm 40$ a $\pm 60$	Boa estabilidade
Acima de $\pm 61$	Excelente estabilidade

Fonte: Adaptado de Zagreb, 1992

De acordo com a Tabela 2, os valores de  $\zeta$  determinados para as NPs de FeCo-OAOL@CTAB@CG ( $-20 < \zeta < -30$  mV) e FeCo-OAOL@CTAB@CMCG ( $-30 < \zeta < -35$  mV) as classificam como de “instabilidade incipiente” e “estabilidade moderada”, respectivamente.

Os valores mais negativos de  $\zeta$  determinados para as NPs de FeCo-AOOL@CTAB@GCCM, podem ser atribuídos a maior quantidade de grupos carboxílicos presentes que promovem uma maior estabilização devido a maior quantidade de cargas. Essa sugestão deve-se ao fato de que a goma GCCM apresenta estrutura igual à goma GC exceto pelo grau de substituição por grupos carboxilatos no processo de modificação.

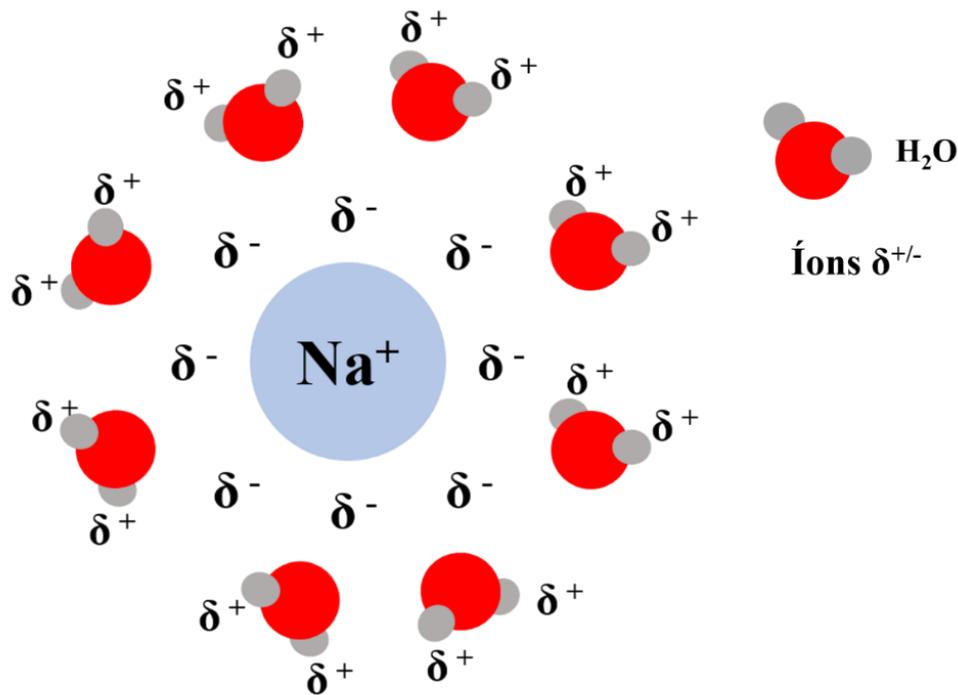
A partir dos resultados de  $D_H$  e  $\zeta$ , pode-se concluir que a presença de cargas negativas dos grupos carboxilatos na goma de cajueiro em pH fisiológico promove a estabilização coloidal por meio de repulsões eletrostáticas. Já a estabilização fornecida pela goma de cajueiro

carboximetilada, promove uma estabilização adicional resultante do impedimento estérico entre as cadeias carbônicas.

#### 4.6 Influência da força iônica no diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ )

Uma dupla camada é uma estrutura que surge na superfície de um material quando este é exposto a um fluido em fases ou composições distintas. A primeira camada, corresponde a carga superficial (positiva ou negativa) que consiste em íons adsorvidos na superfície. A segunda camada, denominada camada de solvatação, é composta de íons atraídos pela carga superficial através de forças de Coulomb. A Figura 18 ilustra uma dupla camada elétrica sobre o íon  $\text{Na}^+$  em meio aquoso.

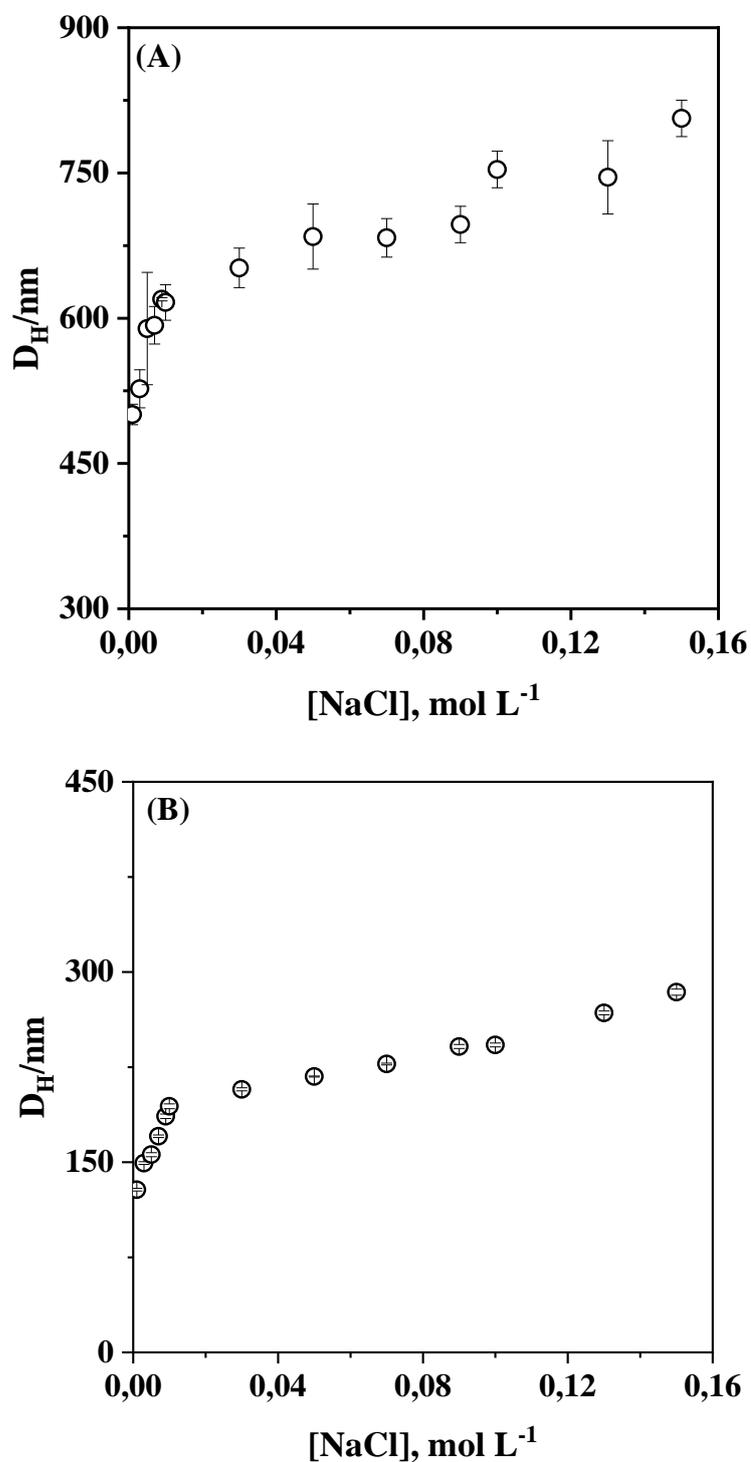
Figura 18: Representação esquemática da camada de solvatação do íon  $\text{Na}^+$  em meio aquoso.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 19 ilustra os gráficos de  $D_H$  em função da concentração de  $\text{NaCl}$  para as NPs de  $\text{FeCo-AOOL@CTAB@GC}$  e  $\text{FeCo-AOOL@CTAB@GCCM}$

Figura 19: Gráfico de diâmetro hidrodinâmico ( $D_H$ ) em função de diferentes  $[\text{NaCl}]$ , (pH 6,8) para as NPs de (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM.



Fonte: Próprio autor

A existência da dupla camada contribui para a estabilização, uma vez que induz repulsão eletrostática entre as partículas impedindo a aglomeração e o consequente aumento no parâmetro  $D_H$ . Meios iônicos de baixa concentração resultam em aumento da dupla camada ao redor da partícula o que provoca uma redução da velocidade de difusão e, portanto, maiores valores de  $D_H$ . A adição de sais (NaCl, por exemplo) pode induzir aglomeração, mas não necessariamente uma instabilidade das nanopartículas recobertas<sup>75</sup>. A repulsão entre cargas opostas, além do impedimento estérico imposto pelas cadeias poliméricas podem impedir a precipitação do material quando expostos a uma solução salina<sup>73</sup>. Essa estabilidade, entretanto, depende da concentração da solução salina adicionada ao meio.

Os gráficos apresentados na Figura 19 mostram uma tendência de aglomeração à medida que a concentração de NaCl aumenta. Esse comportamento é concordante com trabalhos reportados na literatura em que íons, tais como  $Na^+$ , afetam as propriedades conformacionais dos polissacarídeos resultando na agregação macroscópica das NPs<sup>44,77</sup>. O aumento da força iônica com o aumento da concentração de NaCl causa uma compressão da camada de solvatação associada às NPs resultando em menor energia superficial e diminuindo as repulsões com consequente aglomeração<sup>74</sup>. Apesar disso, não foi observada precipitação para nenhum dos materiais nas condições estudadas.

#### 4.7 Influência do pH do meio no potencial zeta

O acúmulo de carga sobre um dado material em um meio dispersante gera potencial elétrico, denominado potencial zeta, que está relacionado com a estabilidade física do sistema<sup>78</sup>. O potencial zeta é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio<sup>41</sup>. Valores elevados de potencial zeta, sejam negativos ou positivos, indicam que as NPs tendem a se repelir e, portanto, apresentam boa estabilidade. Quando esses valores são muito baixos ou nulos tem-se uma tendência inversa, ou seja, maior tendência à aglomeração das NPs que pode levar à agregação e precipitação do material, sendo um indicativo de instabilidade do sistema<sup>27</sup>, como resumido na Tabela 2. Por outro lado, o potencial zeta não é uma medida direta do potencial de superfície. Esse parâmetro fornece informações sobre as forças entre partículas que podem favorecer a agregação. Seu valor pode ser afetado por fatores tais como pH, viscosidade e força iônica da solução. De um modo geral, partículas altamente carregadas se mantêm estabilizadas, de acordo com a descrição da teoria DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) de estabilidade coloidal termodinâmica<sup>79</sup>.

Correspondendo aos efeitos da atração de van der Waals, que se adequam ao modelo de repulsão eletrostática devido à chamada dupla camada elétrica que se forma ao redor dos sistemas nanoparticulados quando em meio aquoso, o que indica que a estabilidade de sistemas coloidais depende do equilíbrio entre as diferentes forças que atuam na interface. Essas incluem forças repulsivas eletrostáticas e forças atrativas de van der Waals. O potencial zeta é usado para explicar, dentre outras coisas, que quando duas partículas se aproximam, suas atmosferas iônicas começam a se sobrepor e uma força de repulsão é desenvolvida<sup>70</sup>. Nanopartículas com altas densidades de carga superficial, portanto, permanecem estáveis através de forças de repulsão de carga<sup>39,44,75</sup>.

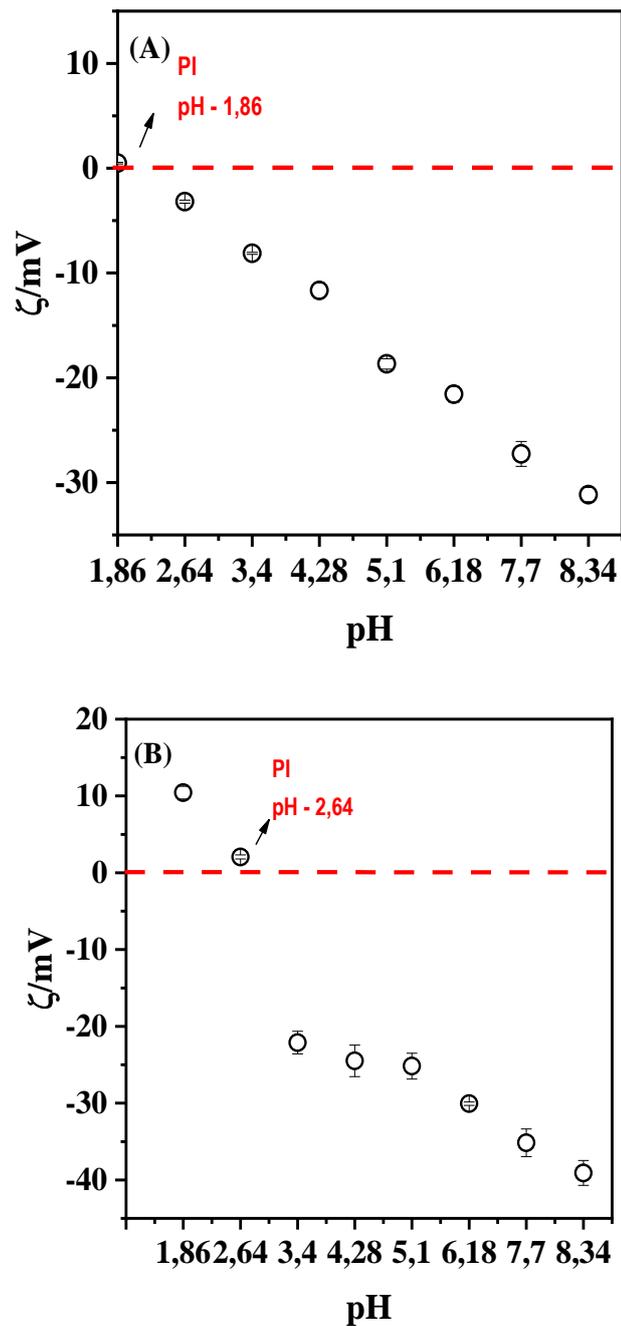
Nanopartículas magnéticas, quando dispersas em meio líquido, adquirem carga elétrica em sua superfície. Sendo assim, o pH da amostra é um dos fatores mais importantes, pois afeta de maneira direta a presença das cargas superficiais e, conseqüentemente, o valor de potencial zeta. Uma suspensão de partículas que apresenta potencial zeta negativo tende a adquirir mais carga negativa com a adição de base ao meio<sup>44</sup>. Por outro lado, a adição de ácido resulta em valores de carga mais positivos e próximo de zero. Assim, a curva de potencial zeta versus pH deve apresentar diferentes inflexões com o ponto relativo ao valor nulo de potencial zeta correspondendo ao ponto isoelétrico (PI)<sup>80</sup>. Nessa condição, o sistema coloidal se torna menos estável, pois a superfície das NPs não apresentará carga elétrica líquida. Sendo assim, a aplicação de um campo elétrico não afetará a velocidade de deslocamento das NPs<sup>39</sup>.

A Figura 20 apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH (1 a 9), obtidas para as NPs de FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM. Os valores de pH da solução contendo as NPs foram alterados com adições sucessivas de 1 mL de soluções 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH e HCl com força iônica controlada, [NaCl] = 0.15 mol L<sup>-1</sup>.

Inicialmente, foram medidos os valores de potencial zeta das NPs dispersas em água (pH 6,8) resultando nos valores de  $\zeta = -27,6$  e  $-34,1$  mV para FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM, respectivamente, indicando estabilidade em água. À medida que se basificou o meio, observou-se um aumento no módulo de  $\zeta$  indicando um acúmulo de cargas superficiais. Esse comportamento é atribuído à desprotonação dos grupos -COOH que intensifica as repulsões eletrostáticas, as quais se sobrepõem à tendência de agregação oriunda das interações de van der Waals<sup>80</sup>. Esses resultados indicam que as NPs estudadas apresentam estabilidade coloidal na faixa de  $3,4 < \text{pH} < 8,34$ . É importante notar que em pH fisiológico (7,4), portanto, as NPs recobertas com ambas as gomas são estáveis em suspensão aquosa no

que diz respeito à agregação. Para valores de pH inferiores a 3,4, no entanto, foi observada a precipitação das partículas indicando a desestabilização do sistema coloidal.

Figura 20: Gráficos de potencial zeta ( $\zeta$ ) em função de valores de pH para as NPs (A) FeCo-AOOL@CTAB@GC e (B) FeCo-AOOL@CTAB@GCCM dispersas em água (pH inicial = 6,8) com força iônica controlada ( $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ). Variação de pH através da adição de soluções de NaOH e HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



O ponto isoelétrico foi observado nos valores de pH de 1,86 e 2,64 para as NPs FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM, respectivamente, estando de acordo com a acidez característica dos grupos ácidos carboxílicos<sup>81</sup>. O baixo valor de PI indica que as NPs modificadas com os polímeros GC e GCCM apresentam, em sua superfície, funções carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) e são, portanto, carregadas negativamente em quase toda a faixa de pH. Esses resultados corroboram os espectros vibracionais da amostra, nos quais foram identificadas as funções  $\text{COO}^-$  (Figura 11).

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) mostraram que as NPs de liga FeCo-AOOL são recobertas com o polímero goma de cajueiro, tanto em sua forma pura (GC) quanto em sua forma carboximetilada (GCCM). Os espectros de IV mostraram a presença de bandas atribuídas a modos vibracionais dos grupos carboxílicos e a presença do agente de transferência de fase brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) devido a presença de bandas atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH<sub>2</sub> da cadeia do surfactante (2925 e 2850 cm<sup>-1</sup>). Os estudos termogravimétricos mostraram residuais de massa de 58,23, 18,66 e 49,21 % para FeCo-AOOL, FeCo-AOOL@CTAB@GC e FeCo-AOOL@CTAB@GCCM, respectivamente. Todas as amostras apresentaram estágio final de decomposição em temperaturas acima de 400 °C devido, provavelmente, à decomposição incompleta dos agentes de superfície ácido oléico e oleilamina. Esses resultados sugerem que a proporção goma:NPs se dá de forma proporcional para a GCCM, aproximadamente 1:1, de acordo com os residuais de massa observados. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas juntamente com o mapeamento de energia dispersiva (EDS) confirmaram a presença dos elementos por Fe, Co, C e O. O aumento na intensidade dos picos referentes aos elementos C e O nos perfis de EDS das NPs recobertas, indicam a presença das gomas. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicam mudanças conformacionais das NPs após recobrimento com o polímero GC. Diferentemente, as imagens MET obtidas para as NPs recobertas com o polímero GCCM não apresentaram mudanças conformacionais indicando uma maior estabilidade. Esse resultado é atribuído à presença de uma maior densidade de grupos carboxílicos no polímero GCCM. Os estudos de estabilidade em função do tempo de permanência das NPs em água e solução tampão fosfato (PBS, pH 7,4) foram feitos através da avaliação do diâmetro hidrodinâmico (D<sub>H</sub>) e do potencial zeta (ζ) com força iônica controlada. Os resultados de D<sub>H</sub> obtidos para as amostras recobertas com os polímeros mostraram períodos de estabilidade superiores a 50 h em ambos os meios, com o polímero GCCM sendo mais eficiente. O incremento de estabilização conferido às NPs pelo polímero GCCM é atribuído ao efeito estérico. Dentre os polímeros estudados, em relação à capacidade de estabilização, a goma GCCM apresentou melhor resultado em PBS (D<sub>H</sub> = 580,9 nm e ζ = -29,65 mV) que em água (D<sub>H</sub> = 231,92 nm e ζ = -33,5 mV). Esse comportamento sugere que as NPs recobertas com o polímero GCCM podem ser viáveis em aplicações biológicas.

## REFERÊNCIAS

- 1 EID, K., WANG, H. e WANG, L. Supra-materials nanoarchitectonics - Chapter 6. *Elsevier*, 1<sup>st</sup> Edition, n. 346, p. 135-171 (2017).
- 2 FRANCISQUINI, E. Química supramolecular e nanotecnologia - Capítulo 14. p. 269-289 (1959).
- 3 NEMATI, Z., ALONSO, J., RODRIGO, I., DAS, R., GARAIO, E., GARCIA, J.A., ORUE, I., PHAN, M.H. e SRIKANTH, H. Improving the heating efficiency of iron oxide nanoparticles by tuning their shape and size. *J. Phys. Chem. C.*, v. 122, n. 14, p. 2367-2381 (2018).
- 4 LISJAK, D. e MERTELJ, A. Progress in materials science anisotropic magnetic nanoparticles : a review of their properties , syntheses and potential applications. *Elsevier*, v. 95, n. 42, p. 286–328 (2018).
- 5 SARTORI, K., CHOUËIKANI, F., GLOTER, A., COLIN, S.B., TAVERNA, D. e PICHON, B.P. Room temperature blocked magnetic nanoparticles based on ferrite promoted by a three-step thermal decomposition process. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 141, n. 25, p. 9783-9787 (2019).
- 6 HACHANI, R., LOWDELL, M., BIRCHALL, M., HERVAULT, A., MERTZ, D., COLIN, S.B. e THANH, N.T.K. Polyol synthesis, functionalization, and biocompatibility studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential mri contrast agents. *Nanoscale*, v. 8, n. 9, p. 3278–3287 (2016).
- 7 FANTECHI, E., PEIRO, F. e SEPU, B.,. Precise size control of the growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocubes over a wide size range using a rationally designed one-pot synthesis. *ACS Nano*, v.7, n. 13, p. 7716-7728 (2019).
- 8 GARNERO, C., LEPESANT, M., MARCELOT, C.G., SHIN, Y., MENY, C., FARGER, P., FONROSE, B.W., ARENAL, R., VIAU, G., SOULANTICA, K., FAU, P., POVEDA, P., LACROIX, L.M. e CHAUDRET, B. Chemical ordering in bimetallic feco nanoparticles: from a direct chemical synthesis to application as efficient high-frequency magnetic material. *Nano lett.*, v. 19, n. 7, p. 1379-1386 (2019).
- 9 BARROW, M., TAYLOR, A., MURRAY, P., ROSSEINSKY, M. J. e ADAMS, D. J. Design considerations for the synthesis of polymer coated iron oxide nanoparticles for stem cell labelling and tracking using MRI. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 16, p. 6733–6748 (2015).
- 10 KHALKHALI, M., ROSTAMIZADEH, K., SADIGHIAN, S., KHOEINI, F. e NAGHIBI, M. The impact of polymer coatings on magnetite nanoparticles performance as MRI contrast agents : a comparative study. *DARU J. Pharm. Sci.*, n. 12, p. 1–12 (2015).
- 11 RAZZAQUE, S., HUSSAIN, S.Z., HUSSAIN, I. e TAN, B. Design and utility of metal/metal oxide nanoparticles mediated by thioether end-functionalized polymeric

- ligands. *Polymers*, v. 8, n. 27, p. 156-182. (2016).
- 12 FIÉVET, F., MERAH, S.A., BRAYNER, R., CHAU, F., GIRAUD, M., MAMMERI, F., PERON, J., PIQUEMAL, J.Y., SICARD, L. e VIAU, G. The polyol process: a unic method for easy accessto metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.*, v.14, n. 47, p. 5187-5233 (2018).
  - 13 BIEHL, P., LÜHE, M. VON DER, DUTZ, S. e SCHACHER, F. H. Synthesis, characterization and applications of magnetic nanoparticles featuring polyzwitterionic coatings. *Polymers*, v. 10, n. 28, p. 91-117, (2018).
  - 14 CHU, Q., SHI, B., LIAO, L., LUO, K.H., WANG, N. e HUANG, C. Ignition and oxidation of core–shell Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in an oxygen atmosphere: insights from molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem. C*, v. 122, n. 8, p. 29620–29627 (2018).
  - 15 RAMESAN, M.T., PRIVYA, P.P., JAYAKRISHNAN, P., KALAPRASAD, G., BAHULEYAN B.K. e AL-MAGHRABI, M.A. Influence of magnetite nanoparticles on electrical, magnetic and thermal properties of chitin/cashew gum biopolymer nanocomposites. *Polym. Comp.*, v. 39, n. 10, p. E540–E549 (2018).
  - 16 SCHWAMINGER, S. P., BAUER, D., FRAGA-GARCÍA, P., WAGNER, F. E. e BERENSMEIER, S. Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. *J. Cryst. Eng. Comm.*, v. 2, n. 9, p. 246–255 (2017).
  - 17 SCHRITTWIESER, S., PELAZ, B., PARAK, W.J., MOZO, S.L., SOULANTICA, K., DIECKHOFF, J., LUDWING, F., ALTANTZIS, T., BALS, S. e SCHOTTER, J. Homogeneous protein analysis by magnetic core–shell nanorod probes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 14, n. 8, p. 8893-8899 (2016).
  - 18 ALVAREZ, G.S., QIN, J., SEPELÁK, V., BERGMANN, I., VASILAKAKI, M., TROHIDOU, K.N., ARDISSON, J.D., MACEDO, W.A.A., MIKHAYLOVA, M., MUHAMMED, M., BARÓ, M.D. e NOGUÉS, J. Cubic versus spherical magnetic nanoparticles: the role of surface anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 6, p. 13234–13239 (2008).
  - 19 ROYCHOWDHURY, C., MATSUMOTO, F., MUTOLO, P. F., ABRUN, D. e DISALVO, F. J. Synthesis , characterization , and electrocatalytic activity of PtBi nanoparticles prepared by the polyol process. *Chem. Mat.*, v. 17, n. 23, p. 5871–5876 (2005).
  - 20 ROY, A. G., TANASE, M. e LAUGHLIN, D. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, n. 20, p. 6121–6123 (2004).
  - 21 YOU, A., BE, M. A. Y. e IN, I. Polyol-process-derived CoPt nanoparticles : structural and magnetic properties. *J. App. Phys.*, v. 93, n. 4, p. 91–94 (2004).
  - 22 FIEVET, F., LAGIER, J.P. e FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. *Cambridge University*, v.

- 14, n. 5, p. 29–34 (1989).
- 23 DONG, H., CHEN, Y. e FELDMANN, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.*, v. 8, n. 17, p. 4107–4132 (2015).
- 24 BOHÓRQUEZ, A.C., UNNI, M., BELSARE, S., LAM, A.C., RICE, L., PAMPO, C., SIEMANN, D. e RINALDI, C. Stability and mobility of magnetic nanoparticles in biological environments determined from dynamic magnetic susceptibility measurements. *Bioconjugate Chem.*, v. 29, n. 8, p. 2793–2805 (2018).
- 25 LEPESANT, M., BARDET, B., LACROIX, L.M., FAU, P., GARNERO, C., CHAUDRET, B., SOULANTICA, K., DEFFORGE, T., VALENTE, D., ANDREAZZA, C., BILLOUÉ, J., POVEDA, P. e GAUTIER, G. Impregnation of high-magnetization FeCo nanoparticles in mesoporous silicon : an experimental approach. *Front. in Chem.*, v. 6, n. 6, p. 1–6 (2018).
- 26 CLIFFORD, D. M., CASTANO, C. E., TSUI, M. H. M., ROJAS, J. V e CARPENTER, E. E. Tailoring the magnetic properties of  $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$  nanopowders prepared by a polyol process. *Dalt. Trans.*, v. 31, n. 46, p. 10364–10373 (2017).
- 27 ZHANG, Y., YILDIRIM, E., ANTILA, H.S., VALENZUELA, L.D., SAMMALKORPI, M. e LUTKENHAUS, J.L. The influence of ionic strength and mixing ratio on the colloidal stability of PDAC/PSS polyelectrolyte complexes. *Soft Matter*, v.37, n. 11, p. 7392–7401 (2015).
- 28 MILLER, K. R. e SOUCEK, M. D. Magnetic macro-initiators. *J. Mater. Chem. C*, v.35, n. 3, p. 9175–9190 (2015).
- 29 LIU, J., WU, K. e WANG, J.P. Magnetic properties of cubic FeCo nanoparticles with anisotropic long chain structure. *AIP Advances*, v. 6, n. 5, p. 056126 (2016).
- 30 CLIFFORD, D. M., CASTANO, C. E., LU, A. J. e CARPENTER, E. E. Synthesis of FeCo alloy magnetically aligned linear chains by the polyol process: structural and magnetic characterization. *J. Mater. Chem. C*, v. 3, n. 7, p. 11029–11035 (2015).
- 31 MØRUP, S., BROK, E. e FRANDSEN, C. Spin structures in magnetic nanoparticles. *Journ. of Mater.*, n. 8, p. 1-9 (2013).
- 32 RAMZANNEZHAD, A., GILL, P. e BAHARI, A. Fabrication of magnetic nanorods and their applications in medicine. *Bio Nano Materials*, v. 18, n, 3-4, p. 1–31 (2017).
- 33 HYEON, T. Chemical Synthesis of magnetic nanoparticles. *Chem. Comm.*, v. 8, n. 4, p. 927-934 (2003).
- 34 CHAUBEY, G.S., BARCENA, C., POUDYAL, N., RONG, C., GAO, J., SUN, S. e LIU, P. Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, n. 23, p. 7214–7215 (2007).
- 35 ZENG, Q., BAKER, I., MCCREARY, V. e YAN, Z. Soft ferromagnetism in

- nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 318, n. 1-2, p. 28–38 (2007).
- 36 SILVA, M.A.S. Nanopartículas magnéticas de FeCo@Au: Preparação, Caracterização e Funcionalização com complexo de Ru (II) luminescente. Tese de Doutorado em Química - Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo - Araraquara (2014).
- 37 VOLKAN, M., TURAL, B. e NECATI, O. Preparation and characterization of polymer coated superparamagnetic magnetite nanoparticle agglomerates. *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 70, n. 5, p. 860–866 (2009).
- 38 LIU, C., KLEMMER, T.J., SHUKLA, N., WU, X., WELLER, D., TANASE, M. e LAUGHLIN, D. Oxidation of FePt nanoparticles. *J. Magn. and Magn. Mater.*, v. 266, n. 1-2, p. 96–101 (2003).
- 39 WU, W., WU, Z., YU, T., JIANG, C. e KIM, W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci. Technol Adv, Mater.*, v. 2, n. 16, p. 23501 (2015).
- 40 RIBEIRO, A. J., DE SOUZA, F.R.L., BEZERRA, J.M.N.A., OLIVEIRA, C., NADVORNY, D., DE LA ROCA SOARES, M.F., NUNES, L.C.C., SILVA-FILHO, E.C., VEIGA.F. e COARES SOBRINHO, J.L. Gums ' based delivery systems : review on cashew gum and its derivatives. *Carbohydr. Polym.*, v. 147, n. 13, p. 188–200 (2016).
- 41 HEURTAULT, B., SAULNIER, P., PECH, B., PROUST, J.-E. e BENOIT, J.-P. Physico-chemical stability of colloidal lipid particles. *Biomaterials*, v. 23, n. 24, p. 4283–4300 (2003).
- 42 TAYLOR, P. e PYUN, J. Nanocomposite materials from functional polymers and magnetic colloids. *Polym. Rev.*, v. 47, n.2, p. 37–41 (2007).
- 43 LIONG, M., SHAO, H., HAUN, J. B., LEE, H. e WEISSLEDER, R. Carboxymethylated polyvinyl alcohol stabilizes doped ferrofluids for biological applications. *Adv. Mater.*, v. 45, n. 22, p. 5168–5172 (2010).
- 44 CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G., CERQUEIRA, M. A., SOUZA, B. W. S., TEIXEIRA, J. A. e VICENTE, A. Influence of concentration , ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production. *Carbohydr. Polym.*, v. 85, n. 3, p. 522–528 (2011).
- 45 PAULA, R. C. M. DE, HEATLEY, F. e BUDD, P. M. Characterization of anacardium occidentale exudate polysaccharide. *Polym. Intern.*, v. 45, n. 8, p. 27-35 (1998).
- 46 TAMAYO, L., PALZA, H., BEJARANO, J. e ZAPATA, P. A. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles Synthesis, Properties and Applications - Chapter 8. *Elsevier*, n. 37, p. 249-286(2019).

- 47 SILVA, D.A., PAULA, R.C.M.de, FEITOSA, J.P.A., BRITO, A.C.F., MACIEL, J.S. e PAULA, H.C.B.de. Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide. *Carbohydr. Polym.*, v. 58, n. 2, p. 163–171 (2004).
- 48 ARARUNA, F.B., QUELEMES, P.V, KUCKELHAUS, S.A.S. e MARANGONI, V. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles reduced and stabilized by cashew tree gumm. *Adv. Sci. Engineer. Med.*, v. 5, n. 4, p. 890-893 (2013).
- 49 DIAS, S.F., NOGUEIRA, S.S., DOURADO, F.F., GUIMARÃES, M.A., PITOMBEIRA, N.A.O., GOBBO, G.G., PRIMO, F.L., de PAULA, R.C., FEITOSA, J.P., TEDESCO, A.C., NUNES, L.C., LEITE, J.R. e SILVA, D.A. Acetylated cashew gum-based nanoparticles for transdermal delivery of diclofenac diethyl amine. *Carbohydr. Polym.*, v. 143, n. 8, p. 254–261 (2016).
- 50 BARUA, A. G., HAZARIKA, S., HUSSAIN, M. e MISRA, A. K. Spectroscopic investigation of the cashew nut kernel (*Anacardium occidentale*). *The Open Food Sci. J.*, v. 2, n. 1, p. 85–88 (2008).
- 51 GUARDIA, P., DI CORATO, R., LARTIGUE, L., WILHELM, C., ESPINOSA, A., HERNANDEZ, M.G., GAZEAU, F., MANNA, L. e PELLEGRINO, T. Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment. *ACS Nano*, v. 6, n. 4, p. 3080–3091 (2012).
- 52 DALAVI, S. B., RAJA, M. M. e PANDA, R. N. FTIR, magnetic and Mössbauer investigations of nano-crystalline  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.8$ ) alloys synthesized via a superhydride reduction route. *New J. Chem.*, v. 39, n. 12, p. 9641–9649 (2015).
- 53 DALAVI, S. B., RAJA, M. M. e PANDA, R. N. FTIR, magnetic and Mössbauer investigations of nano-crystalline  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.8$ ) alloys synthesized via a superhydride reduction route. *New J. Chem.*, v. 39, n. 12, p. 9641–9649 (2015).
- 54 SHETTIGAR, R. R., MISRA, N. M. e PATEL, K. Cationic surfactant ( CTAB ) a multipurpose additive in polymer-based drilling fluids. *J. Petrol. Explor. and Prodct. Technol.*, v. 8, n. 2, p. 597–606 (2018).
- 55 JOSEPH, D., RODRIGUEZ, R.D., VERMA, A., POUSANEH, E., ZAHN, D.R.T., LANG, H. e CHANDRA, S. Electrochemistry and surface-enhanced raman spectroscopy of CTAB modulated interactions of magnetic nanoparticles with biomolecules. *RSC Advanc.*, v. 7, 3n. 6, p. 628-3634 (2017).
- 56 FREITAS, J. S. de. Thermal behavior of cashew gum by simultaneous TG/DTG/DSC-FT-IR and EDXRF. *J. Therm. Analy. and Calor.*, v. 116, n. 3, p. 1509–1514 (2014).
- 57 SILVA, D.A., PAULA, R.C.M.de, FEITOSA, J.P.A., BRITO, A.C.F., MACIEL, J.S. e PAULA, H.C.B.de. Carboxymethylation of cashew tree exudate polysaccharide. *Carbohydr. Polym.*, v. 58, n. 2, p. 163–171 (2004).
- 58 OLUSOLA, A. e OLUTAYO, O. Carboxymethylation of anacardium occidentale l . exudate gum : synthesis and characterization. *J. Pharm.*, v. 3, n. 2, p. 213–216 (2014).

- 59 BARUA, A. G., HAZARIKA, S., HUSSAIN, M. e MISRA, A. K. Spectroscopic investigation of the cashew nut kernel (*Anacardium occidentale*). *The Open Food Sci. J.*, v. 2, n. 1, p. 85–88 (2008).
- 60 FREITAS, J.S.de. Extraction, purification of cashew polysaccharide and characterization by GC-MS, FTIR, NMR, TG/DTG. *IJRRAS.*, v. 16, n. 3, p. 401–408 (2013).
- 61 KUMAR, A., MMMM, A., SHRUTHI, R., AHMED, A. e G. SHIVAKUMAR, H. Cashew gum a versatile hydrophylic polymer: a review. *current drug therapy. Current Drug Therapy*, v. 7, n. 1, p. 2-12 (2012).
- 62 QUELEMES, P.V., ARARUNA, F.B., de FARIA, B.E., KUCKELHAUS, S.A., da SILVA, D.A., MENDONÇA, R.Z., EIRAS, C., SOARES, M.J.dos S. e LEITE, R.J. Development and antibacterial activity of cashew gum-based silver nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 14, n. 3, p. 4969-4981 (2013).
- 63 SOYTAS, S.H., OGUZ, O. e MENCELOGLU, Y.Z. Polymer nanocomposites with decorated metal oxides - Chapter 9. *Micro and Nano Technol.*, n.37, p. 287-323 (2019)
- 64 FREITAS, J. S. de. Thermal behavior of cashew gum by simultaneous TG/DTG/DSC-FT-IR and EDXRF. *J. Therm. Anal. and Calor.*, v. 116, n. 3, p. 1509–1514 (2014).
- 65 EGERTON, R.F. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction of TEM, SEM and AEM. *Springer*, p. 211 (2005)
- 66 AMELINCKX, S., LANDUYT, J. VAN e TENDELOO, G. VAN. Handbook of microscopy: applications in materials science, solid-state physics and chemistry. *Copyright VCH* (1996)
- 67 MARTINS, J.A., MONTAGNON, T., EZZAIER, H., HUREL, Ch., SANDRE, O., BALTRUNAS, D., MAZEIKA, K., PETROV, A. e KUZHIR, P. Colloidal stability of aqueous suspensions of polymer-coated iron oxide nanorods : implications for biomedical applications. *ACS Appl. Nano Mater.*, v. 1, n. 12, p. 6760–6772 (2018).
- 68 BOYER, C., WHITTAKER, M., BULMUS, V., LIU, J. e DAVIS, T. The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications. *NPG Asia Materials*, v. 2, n. 8, p. 23-30 (2010).
- 69 PAVLIN, M. e BREGAR, V. Stability of nanoparticle suspensions in different biologically relevant media. *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, v. 7, n. 4, p. 1389-1400 (2012).
- 70 BRANKO, S., DRAGAN, K. e SUZANA, F. Measurement and application of zeta-potential. *Rudarsko-Geolosko*, v. 4, n. 4, p. 147-151 (1992).
- 71 MOTHÉ, C. G. e RAO, M. A. Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum. *Thermochemi. Acta*, v. 357–358, n. 4, p. 9–13 (2000).
- 72 BIZMARK, N. e IOANNIDIS, M. Effects of ionic strength on the colloidal stability

- and interfacial assembly of hydrophobic ethyl cellulose nanoparticles. *Langmuir*, v. 31, n. 34, p. 9282-9289 (2015).
- 73 MUI, J., NGO, J. e KIM, B. Aggregation and colloidal stability of commercially available Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in aqueous environments. *Nanomaterials (Based)*, v. 6, n. 5, p. 90 (2016).
- 74 YANG, F., WU, W., CHEN, S. e GAN, W. The ionic strength dependent zeta potential at the surface of hexadecane droplets in water and the corresponding interfacial adsorption of surfactants. *Soft Matter*, v. 13, n. 3, p. 638–646 (2017).
- 75 BRANKO, S., DRAGAN, K. e SUZANA, F. Measurement and application of zeta-potential. *Rudarsko-Geolosko*, v. 4, n. 4, p. 147-151 (1992).
- 76 ZHANG, Y., YILDIRIM, E., ANTILA, H.S., VALENZUELA, L.D., SAMMALKORPI, M. e LUTKHENHAUS, J.L. The influence of ionic strength and mixing ratio on the colloidal stability of PDAC/PSS polyelectrolyte complexes. *Soft Matter*, v. 37, n. 10, p. 7392–7401 (2015).
- 77 OBEIDAT, W. M., SCHWABE, K., MÜLLER, R. H. e KECK, C. M. Preservation of nanostructured lipid carriers (NLC). *Eur. J. of Pharm. Biopharm.*, v. 76, n. 1, p. 56–67 (2010).
- 78 ZAHR, A. S., DAVIS, C. A. e PISHKO, M. V. Macrophage uptake of core–shell nanoparticles surface modified with poly(ethylene glycol). *Langmuir*, v. 22, n. 19, p. 8178–8185 (2006).
- 79 VILLIERS, M.M., ARAMWIT, P. e KNOW, G.S. Nanotechnology in drug delivery. *Springer* (2009)
- 80 BIZMARK, N. e IOANNIDIS, M. A. Effects of ionic strength on the colloidal stability and interfacial assembly of hydrophobic ethyl cellulose nanoparticles. *Langmuir*, v. 31, n. 34, p. 9282-9289 (2015)