UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA CAMPUS
GOVERNADOR VALADARES
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DA VIDA
PROGRAMA MULTICÊNTRICO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOQUÍMICA E BIOLOGIA MOLECULAR

Alan Reis de Oliveira

Síntese, caracterização e uso de nanodispositivo magnético para remoção de poluentes químicos e microbiológicos de ambientes aquáticos

Governador Valadares
2020

Alan Reis de Oliveira

Síntese, caracterização e uso de nanodispositivo magnético para remoção de poluentes químicos e microbiológicos de ambientes aquáticos

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Bioquímica e Biologia Molecular do Instituto de Ciências da Vida da Universidade Federal de Juiz de Fora – campus Governador Valadares, como requisito para obtenção do título de Mestre em Bioquímica e Biologia Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Ângelo Márcio Leite Denadai

Governador Valadares

2020

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração
automática da Biblioteca Universitária da UFJF,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

de Oliveira, Alan Reis.
Síntese, caracterização e uso de nanodispositivo magnético para remoção de poluentes químicos e microbiológicos de ambientes aquáticos / Alan Reis de Oliveira. -- 2020.
87 f. : il.

Orientador: Ângelo Márcio Leite Denadai
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Universidade Federal de Viçosa, Instituto de Ciências da Vida - ICV. Programa de Pós-Graduação em Bioquímica e Biologia Molecular, 2020.

1. Descontaminação magnética.. 2. Nanodispositivo magnético.. 3. Atividade antimicrobiana.. I. Denadai, Ângelo Márcio Leite, orient. II. Título.

Alan Reis de Oliveira

Síntese, caracterização e uso de nanodispositivo magnético para remoção de poluentes químicos e microbiológicos de ambientes aquáticos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa Multicêntrico em Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal de Juiz de Fora - *campus* Governador Valadares como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Bioquímica e Biologia Molecular. Área de concentração: Bioquímica e Biologia Molecular.

Aprovada em 20 de maio de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Doutor Angelo Márcio Leite Denadai - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) – *campus* Governador Valadares

Doutor Pedro Pires Goulart Guimarães
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Doutor Paulo Fernando Ribeiro Ortega
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG)

Doutor Michel Rodrigues Moreira
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) – *campus* Governador Valadares

Doutor Héder José Ribeiro
Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) – *campus* Governador Valadares

Dedico este trabalho à Deus, o arquiteto do universo, aos meus pais, Ataíde e Maria e a meu irmão Alair.

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado não poderia ter sido concluída sem o apoio de várias pessoas.

Primeiramente, aos meus pais, Maria e Ataíde, que sempre me incentivaram e me apoiaram nos estudos, sempre me dando força para seguir em frente.

Meus irmãos, Márcia, Marcelina, Mabel, Alair, Aleandro e Adamis, por contribuírem do jeito que podiam para que eu pudesse continuar com a difícil tarefa de estudar.

À minha namorada, Carolina, por me entender, compreender a distância e me apoiar incondicionalmente.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ângelo Márcio Leite Denadai, pelas valiosas horas dedicadas ao trabalho, pelo incentivo e principalmente pelo otimismo.

Ao Prof. Dr. Jeferson Gomes da Silva pela atenção, calma, humor e simpatia a mim dispensadas.

À Prof. Dra. Renata Diniz da Universidade Federal de Minas Gerais, por realizar a análise de Difração de Raio-X dos compostos.

Aos pesquisadores Prof. Dra. Gabriella Freitas Ferreira, Prof. Dra. Sandra Bertelli Ribeiro de Castro e Prof. Dr. Caio Cesar Souza Alves, pela disponibilidade prestada e apoio nos experimentos realizados nos laboratórios de microbiologia e imunologia.

Aos professores do programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Bioquímica e Biologia Molecular pelo conhecimento e incentivo transmitidos ao longo do mestrado.

Aos alunos de IC, em especial Lucas Escala, que me auxiliou durante este trabalho em diversos experimentos.

Aos secretários do Programa de Pós-graduação, Joicy e Oyama. Obrigado pela atenção e boa vontade nos trâmites burocráticos.

Aos meus colegas de turma e amigos, pelo companheirismo e momentos de descontração ao longo desses anos.

À CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG e a Universidade Federal de Juiz de Fora pelo suporte financeiro fornecido ao trabalho.

RESUMO

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro do tipo espinélio de fórmula geral MFe_2O_4, onde M pode ser um cátion divalente ou trivalente. Esses compostos podem ser combinados com polímeros dando origem a compósitos. Um interessante polímero para ser combinado com a magnetita é o carbômero sintético hidrossolúvel, rico em carboxilatos, denominado carbopol. No presente trabalho, produzimos em escala piloto, nanodispositivos resultantes da associação da magnetita com diferentes concentrações de carbopol, obtendo os compostos Fe_3O_4 pura (C_0), Fe_3O_4/Carbopol-0,1% (C_1), Fe_3O_4/Carbopol-0,25% (C_2) e Fe_3O_4/Carbopol-0,5% (C_3), objetivando a descontaminação magneticamente dirigida de poluentes químicos e microbiológicos em ambientes aquáticos. Os dados de FTIR e DRX confirmaram a estrutura da magnetita (C_0). Além disso, a vinculação química do carbopol com a magnetita foi confirmada, uma vez que após exaustiva lavagem dos compostos, os espectros mostraram bandas tanto do Fe_3O_4 quanto do carbopol. Os ensaios de magneto-reologia mostraram que as amostras C_1 e C_2 sofreram arraste na presença de campo magnético. Os estudos de adsorção de Azul de Metileno (AM) mostraram capacidade de adsorção na seguinte ordem: $C_3 > C_2 > C_1 > C_0$. Adicionalmente, os experimentos de avaliação da habilidade de eliminação de micro-organismos em água, usando como modelo a cepa ATCC 25922 de *Escherichia coli*, mostraram que a capacidade de remoção foi o inverso da capacidade de adsorção: $C_0 > C_1 > C_2 \approx C_3$. Os dados sugerem que a magnetita pura tem uma maior capacidade de eliminar micro-organismos de água, provavelmente devido ao seu efeito catalítico sobre a parede celular bacteriana, que é minimizado pelo recobrimento com o polímero. O ensaio de viabilidade celular com cultura de macrófagos murinos J774A.1 mostrou níveis toleráveis de citotoxicidade em baixas concentrações, para todos os compostos (exceto C_0, que apresentou viabilidade celular inferior a 70% em todas as concentrações) e níveis de viabilidade inferiores a 70% para todos os compostos em concentrações maiores que 400 µg/mL. Como C_1 apresentou baixa toxicidade e significativa capacidade em remover micro-organismos e matéria inorgânica em água, associada à sua resposta magnética, sugere-se que este material possa ser simultaneamente usado como agente de descontaminação magneticamente dirigido.

Palavras-chave: Descontaminção magnética. Nanodispositivo magnético. Atividade Antimicrobiana.

ABSTRACT

Magnetite (Fe_3O_4) is a spinel-type iron oxide of the general formula MFe_2O_4, where M may be a divalent or trivalent cations. Such compounds may be combined with polymers to give rise composite materials. An interesting polymer that can be combined with magnetite is the water-soluble carbomer, carboxylic groups rich called carbopol. In the present study, we produce in a pilot scale, a nanodevice resulting from the association of the magnetite with different carbopol polymer concentrations, obtaining pure Fe_3O_4 (C_0), Fe_3O_4/Carbopol-0.1% (C_1), Fe_3O_4/Carbopol-0.25% (C_2) and Fe_3O_4/Carbopol-0.5% (C_3), for directed magnetically decontamination of chemical and microbiological pollutants in aquatic environments. FTIR and DRX data confirmed the structure of magnetite (C_0). In addition, the chemical bonding of carbopol with magnetite was confirmed, since after exhaustive washing of the compounds, the spectra showed bands of both magnetite and carbopol. The magneto-rheology assays showed that samples C_1 and C_2 were dragged by the applied magnetic field. Methylene Blue (AM) adsorption studies showed adsorption capacity in the following order: $C_3>C_2>C_1>C_0$. Also, experiments to evaluate the ability to remove microorganisms from water using *Escherichia coli* strain ATCC 25922 showed that the removal capacity was the inverse of the adsorption capacity: $C_0>C_1>C_2\approx C_3$. These data suggest that pure magnetite has a greater ability to eliminate microorganisms from water, probably due to its catalytic effect on the bacterial cell wall, which is minimized by polymer coating. The cell viability assay with the culture of murine macrophages J774A.1showed tolerable levels of cytotoxicity at low concentrations, for all compounds (except C_0, which showed cell viability below 70% at all concentrations) and cell viability levels below 70% for all compounds in concentrations greater than 400 µg/mL. A significant ability of C_1 to remove microorganisms in water was observed, suggesting that this material can be used simultaneously to eliminate chemical and microbiological pollutants in an aqueous environment.

Keywords: Magnetic Decontamination. Magnetic Nanodispositive. Antimicrobial Activity.

LISTRA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reação química do monômero ácido acrílico com NaOH para formar a rede polimérica. 23

Figura 2 - Fluxograma de delineamento experimental. 27

Figura 3 - Espectrofotômetro Perkin-Elmer utilizado para obtenção dos espectros de infravermelho. 30

Figura 4 - Analisador termogravimétrico simultâneo TGA/DTA utilizado na avaliação do perfil térmico das amostras.....31

Figura 5 - Zetasizer Nanoseries Malvern utilizado para obtenção do Diâmetro Hidrodinâmico (D_h) e Potencial Zeta (PZ). 33

Figura 6 - Reômetro Dinâmico Oscilatório DHR1 da T.A Instruments.....33

Figura 7 - Aspecto final do nanodispositivo após lavagem. 38

Figura 8 - Espectros de infravermelhos das ferritas preparadas neste trabalho. 40

Figura 9 - Difratograma das amostras C_0, C_1, C_2 e C_3. 42

Figura 10 - Análise termogravimétrica (TGA) (A) e Análise térmica diferencial (DTA) (B) dos nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3 em atmosfera de ar. 44

Figura 11 - pH solução *versus* pH partícula+ solução (após contato com os nanodispositivos). 46

Figura 12 – Variação do Diâmetro hidrodinâmico (D_h) dos compostos em função do pH. 48

Figura 13 - Modelo teórico proposto para o Potencial Zeta. 50

Figura 14 - Valores de Potencial Zeta (PZ) das partículas nas suspensões de ferritas modificadas *versus* pH final. 51

Figura 15 - Esquema de fluxo entre duas placas paralelas. 53

Figura 16 - Modelo teórico de curvas de fluxo **A)** e viscosidade **B)** para os diversos perfis de fluxo dos fluidos.....55

Figura 17 - Curvas de fluxo (A) e de viscosidade (B) para C_0, C_1, C_2 e C_3, 25 ºC, de 50 ≤ φ ≤ 1000 s^{-1}.....57

Figura 18 - (A) Tensão de escoamento (τ_0), (B) Índice de consistência (K_c) e (C) Índice de comportamento (*n*) para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3.....58

Figura 19 - **A)** Amplitude de oscilação e **B)** Tensão de escoamento *versus* módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') para os nanodispositivos C_1, C_2 e C_3 , frequência angular (ω) = 2 rad/s, amplitude de deformação (γ%)= 0,1 a 20%, T = 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.....61

Figura 20 - Valores de G' e G'' em função da frequência angular ω (Hz) para os nanodispositivos C_1, C_2 e C_3, frequência angular (ω)= 1 a 100 rad/s, amplitude de oscilação (γ%)= 2%, T = 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.....63

Figura 21 - Viscosidade complexa (η^*) em função da temperatura para os compostos C_1, C_2 e C_3, frequência angular (ω)= 2 Hz, amplitude de oscilação (γ%)= 2% e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.....64

Figura 22 - Curvas de fluxo em diferentes valores de campo magnético, para as suspensões dos compostos C_0 (A), C_1 (B), C_2 (C) e C_3 (D), T= 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.....66

Figura 23 - Valores de tensão de cisalhamento em função da intensidade de campo magnético, a 100 s^{-1} para as suspensões dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3. 67

Figura 24 - Estrutura química do Azul de Metileno.....68

Figura 25 - Modelos de isotermas de adsorção do corante AM em solução aquosa contendo os nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3, T= 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.....69

Figura 26 - Porcentagem de redução da absorbância do inóculo pela concentração dos nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3.....71

Figura 27 - Avaliação do efeito dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 na viabilidade celular de macrófagos J774. A1.....74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados sobre as suspensões de ferritas modificadas preparadas. 29

Tabela 2 - Atribuições para as bandas mais importantes observadas na região do infravermelho para os nanodispositivos C_0, C_1, C_2, C_3 e carbopol. 40

Tabela 3 - Identificação qualitativa de fases das amostras C_0, C_1, C_2 e C_3.....43

Tabela 4 - Percetuais de massa perdida e de massa residual para as amostras C_0, C_1, C_2 e C_3.....45

Tabela 5 - Capacidade máxima de adsorção e constante de adsorção de Langmuir para os nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3.....69

Tabela 6 - Percentuais de redução de viabilidade celular para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 nas concentrações de 100 µg/mL, 200 µg/mL, 400 µg/mL, 800 µg/mL. 75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
ATCC	American Type Culture Collection
Carb	Carbopol
CFC	Cúbico de Face Centrada
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
E. coli	*Escherichia coli*
EAEC	*Escherichia coli* enteroagregativa
EIEC	*Escherichia coli* enteroinvasiva
Eq.	Equação
ERO	Espécies reativas de oxigênio
ETEC	*Escherichia coli* enterotoxigênica
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
J774A.1	Linhagem de macrófagos murinos
K562	Linhagem celular leucêmica humana
L929	Fibroblastos de camundongo
LVE	Limite de Viscoelasticidade linear

MH	Muller Hinton
MTT	corante *Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide*
NLVE	Região de viscoelasticidade não linear
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMS	Organização Mundial de Saúde
PALS	Análise de fase por espalhamento de luz
PZ	Potencial Zeta
RPMI	*Roswell Park Memorial Institute*
TGA	Análise termogravimétrica
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Magnetita
C_1	Magnetita/Carbopol 0,1%
C_2	Magnetita/Carbopol 0,25%
C_3	Magnetita/Carbopol 0,5%
D_h	Diâmetro hidrodinâmico
G’	Módulo de armazenamento (Pa)
G’’	Módulo de perda (Pa)
T_c	Temperatura de Curie
φ	Taxa de cisalhamento (s^{-1})
τ	Tensão de cisalhamento (Pa)
τ_0	Tensão de escoamento (Pa)
η	Viscosidade (Pa.s)
η^*	Viscosidade complexa (Pa.s)
υ	Número de onda ($cm^{-1)}$
δ	Deformação (cm^{-1})
ν	Estiramento (cm^{-1})

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 REVISÃO DA LITERATURA 19

2.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS A NÍVEL MUNDIAL 19

2.2 FERRITAS 20

2.2.1 Magnetita 21

2.3 POLÍMERO CARBOPOL 22

2.4 MATERIAIS MAGNÉTICOS – SÍNTESE E APLICAÇÕES 24

3 OBJETIVOS 26

3.1 OBJETIVO GERAL 26

3.2 ESPECÍFICOS 26

4 METODOLOGIA 27

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 27

4.2 PREPARO DO NANODISPOSITIVO 28

4.2.1 Preparação da ferrita 28

4.2.2 Preparação das ferritas modificadas 28

4.2.3 Lavagem dos materiais 29

4.2.4 Determinação da concentração das suspensões 29

4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 30

4.4 AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DOS NANODISPOSITIVOS 30

4.5 ANÁLISE TÉRMICA 31

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS EM SUSPENSÃO 31

4.6.1 Estudo do comportamento em pHs variados 31

4.6.1.1 pH inicial versus pH real (após contato com os nanodispositivos) 32

4.6.1.2 Distribuição do tamanho 32

4.6.1.3 Medidas de Potencial Zeta 32

4.7 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DAS SUSPENSÕES 33

4.7.1 Reologia estacionária 33

4.7.2 Reologia Oscilatória 34

4.7.3 Magneto-reologia 34

4.8 CAPACITY DE REMOÇÃO DE POLUENTES E CONTAMINANTES EM ÁGUA 35
4.8.1 Capacidade de adsorção de Azul de Metileno em Água 35
4.8.2 Avaliação da atividade antimicrobiana 35
4.9 ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE 36
4.9.1 Cultura J774.A1 37
4.9.2 Avaliação da citotoxicidade dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 nas concentrações de 100µg/ml, 200µg/ml, 400µg/ml e 800µg/ml em macrófagos J774A.1 37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
5.1 SÍNTESE DOS NANODISPOSITIVOS 38
5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 39
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX) 41
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TGA/DTA) 43
5.5 CARACTERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO 46
5.5.1 Comportamento do nanodispositivo em diferentes valores de pH 46
5.5.2 Diâmetro hidrodinâmico (D_h) 47
5.5.3 Potencial Zeta (PZ) 49
5.6 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA 52
5.6. Reologia Estacionária 53
5.6.2 Reologia Oscilatória 59
5.6.3 Ensaios magneto-reológicos 64
5.7 EFEITO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO 67
5.8 EFEITO DO NANODISPOSITIVO NA ELIMINAÇÃO DE MICRO-ORGANISMOS 70
5.9 ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE 73
6 CONCLUSÃO 77
REFERÊNCIAS 79

1 INTRODUÇÃO

Nanodispositivos baseados em matrizes poliméricas estão sendo cada vez mais estudados devido à suas potenciais aplicações em diversas áreas (KARAMI et al., 2019). É crescente o número de estudos que tratam de sistemas derivados da combinação de polímeros e óxidos metálicos (ARAKHA et al., 2015; BHATT et al., 2010). Por exemplo, sistemas à base de ferritas do tipo níquel combinadas com hidrogéis a base de poliacrilamida tem sido avaliados quanto a sua atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* (DUMITRESCU et al., 2014).

Na literatura, podemos encontrar estudos a respeito de materiais similares sendo cotados para aplicação na biomedicina e biotecnologia (CHEN et al., 2018; MEHTA, 2017;). Dispositivos constituídos de poli (N-isopropilacrilamida) e quitosana vinculados com nanopartículas magnéticas têm sido estudados para uso em liberação magneticamente controlada de doxorrubicina (SUNDARESAN et al., 2014). Compostos baseados em nanopartículas de óxido de ferro revestidas com ácido láurico têm sido avaliados para uso no tratamento de câncer de mama (POLLER et al., 2017). Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas são continuamente avaliadas como promissoras candidatas no diagnóstico e tratamento da esclerose múltipla (MAHMOUDI et al., 2011).

Dentre os óxidos metálicos estudados, as ferritas ganham destaque por suas propriedades únicas, sendo recorrente na literatura trabalhos que versam sobre sua aplicação na medicina (AMIRI et al., 2019). A magnetita (Fe_3O_4), um dos tipos de ferrita, merece atenção especial devido à suas características intrínsecas, como consideráveis propriedades elétricas e magnéticas (BHATT et al., 2010).

A busca por materiais descontaminantes é de grande relevância atualmente, uma vez que o tratamento de água é de suma importância para a qualidade de vida humana (MEKONNEN; HOEKSTRA, 2016). O tratamento de águas residuais é, sem dúvida, algo que precisa ser abordado com maior atenção, uma vez que mesmo em pleno século XXI, algumas partes do globo ainda carecem de água potável, seja para consumo humano, animal e até outras atividades necessárias a sobrevivência (AL-GHOUTI et al., 2019; SALGOT; FOLCH, 2018; WWAP, 2017).

A poluição da água pode ser química (DIAMOND et al., 2015) ou biológica (DIRES et al., 2018; SYAKTI et al., 2019). Os micro-organismos podem ser encontrados em diversos ambientes, podendo causar perturbações fisiológicas nos seres humanos, sendo a água um dos meios mais comuns (LI et al., 2008; LUBY et al., 2015; NAVAB-DANESHMAND et al., 2018).

Além disso, com relação à atividade industrial, industrias têxteis estão dentre as que mais contribuem para a contaminação por meio de corantes utilizados no processo de produção (CHEN et al., 2017). Um dos problemas relacionados à água contaminada com corantes ocorre pelo fato de serem coloridos, podendo bloquear a passagem de luz, tendo significativo impacto na diversidade de animais e plantas do ambiente aquático (AL-DEGS et al., 2000).

Em estudo recente realizado por Zhang e Wang, (2018), nanopartículas de magnetita foram revestidas com carbono com o objetivo de melhorar a capacidade de adsorção de urânio em água. Em outro estudo, Arya e Philip, (2016) utilizam magnetita revestida com quitosana e argila para remoção de fármacos de ambientes aquosos. Dentre os polímeros que podem ser utilizados para a finalidade de descontaminação de água, o carbopol é uma opção interessante por ser um polímero hidrossolúvel, rico em grupamentos ácidos carboxílicos (CRAIG; TAMBURIC; BUCKTON; NEWTON, 1994; SHAFIEI et al., 2018) que apresenta elevado peso molecular e quando em suspensão aquosa e ambiente alcalino, forma uma rede de cadeias poliméricas com sua suspensão apresentando elevada viscosidade (SHAFIEI et al., 2018).

Nesta perspectiva, o objetivo deste trabalho foi produzir um dispositivo resultante da associação Fe_3O_4/carbopol capaz de remover poluentes químicos em ambiente aquoso e, ao mesmo tempo, eliminar micro-organismos. Tal nanodispositivo seria interessante no que tange a descontaminação em diversas etapas do tratamento de água, uma vez que possibilitaria a remoção conjunta de poluentes químicos e microbiológicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Inicialmente, serão abordados pontos importantes tratados no trabalho, através de uma revisão da literatura a respeito do tema em questão, bem como uma breve discussão.

2.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS A NÍVEL MUNDIAL

A água é uma substância essencial para a vida e deve existir em volume suficiente para suprir a demanda universal. Atualmente, existe um constante esforço para melhorar o acesso da população mundial à água potável (OMS, 2011). A Organização Mundial de Saúde (OMS), por meio da quarta edição das *"Diretrizes sobre a qualidade da água para consumo humano"* define que água potável é aquela que não apresenta risco para a saúde durante a sobrevivência do indivíduo, mesmo os que são mais susceptiveis a doenças transmitidas pela água, como bebês, crianças jovens, pessoas debilitadas e idosos, especialmente os que vivem em condições sanitárias inadequadas (OMS, 2011).

Dados alarmantes publicados em relatório pela OMS e do Fundos das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) relatam que em todo mundo, aproximadamente 3 em cada 10 pessoas (mais de 2 bilhões), não possuem acesso à água potável em casa e que 6 em cada 10 pessoas no mundo (≈ 4 bilhões e meio) não possuem saneamento básico adequado (OMS, 2017).

Em 2018, a OMS publicou o *"World Health Statistics 2018",* documento que trata dos dados estatísticos mais recentes e metas de melhorias na qualidade de vida da população mundial. Dentro dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), uma das metas traçadas é "reduzir substancialmente o número de mortes e doenças causadas por produtos químicos perigosos, contaminação e poluição do ar, solo e da água" (OMS, 2018).

Diante deste contexto, é importante buscar o aprimoramento dos métodos de tratamento de água, bem como o desenvolvimento de novos métodos de tratamento (ALI, 2012).

O uso de produtos químicos sempre foi um modelo padrão para o tratamento de água (BERTONE et al., 2016). Durante os últimos séculos, o tratamento da água que era opcional, passou a ser uma parte essencial na obtenção de água adequada para consumo, através de múltiplas etapas de tratamento. Somente foi possível chegar ao modelo atual de tratamento por meio de várias tentativas de padronização de procedimentos que hoje são imprescindíveis (GITIS; HANKINS, 2018). Em geral, as etapas que compõem o tratamento da água consistem em processos sequenciais de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (GITIS; HANKINS, 2018). O que ocorre é que tanto na coagulação, quanto no processo de desinfecção, são necessários pessoas qualificadas para gerenciar os processos no que diz respeito ao uso dos compostos químicos fundamentais para um tratamento adequado (BERTONE et al., 2016).

Além disto, compostos diferentes podem ser necessários para que as etapas ocorram de forma correta. Todos esses fatores apontam para a necessidade de obtenção de novas alternativas de tratamento de água para consumo (ALI, 2012; GITIS;HANKINS, 2018).

2.2 FERRITAS

Ao longo do tempo, surgiram diversas definições para explicar o que são ferritas. Thakur e Singh, (2014), definem ferritas como materiais cerâmicos e homogêneos compostos de vários óxidos, sendo o óxido de ferro o principal constituinte. Tradicionalmente, a fórmula geral das ferritas é $MO.Fe_2O_3$ sendo que M é um cátion divalente, podendo ser Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, etc; enquanto que o cátion ferro sempre presente na estrutura, está no estado de oxidação Fe^{3+} (THAKUR; SINGH., 2014).

As ferritas são uma classe importante de materiais que tem alta permeabilidade, magnetismo de saturação de moderado a alto e baixo fator de perda magnética (THAKUR; SINGH., 2014).

As ferritas começaram a ser produzidas em escala industrial no início do século 20. Após a década de 1950, as ferritas começaram a atrair atenção devido a sua

aplicação em componentes de rádio, televisão e circuitos de computador. (SUGIMOTO, 1999).

A medida que os pesquisadores perceberam suas características intrínsecas, como fortes propriedades elétricas e magnéticas, iniciaram-se trabalhos para seu uso em escala microscópica na forma de partículas finas. Evidentemente, novos métodos de síntese mais sofisticados surgiram. Dentre os métodos de síntese mais comumente utilizados estão a síntese sol-gel (VENTURINI et al., 2018), microemulsões (RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ et al., 2019), sonoquímica (DAS et al., 2018; YADAV et al., 2018), reações hidrotérmicas (CHEN et al., 2014; WONGPRATAT et al., 2015) e coprecipitação (HOUSHIAR et al., 2014; YUSMAR; ARMITASARI; SUHARYADI, 2018).

Atualmente, existem diversos trabalhos buscando aplicações das ferritas, não só na ciência de materiais, mas na área biomédica, onde podemos encontrar ferritas de diversos tipos e composições diferentes, como ferritas contendo cobre, níquel ou zinco (AMIRI et al., 2019), ferritas manganês-zinco (HUSSAIN et al., 2019) e ferritas cobalto (MUSCAS et al., 2019).

2.2.1 Magnetita

Dentre as ferritas existentes, a magnetita pode ser considerada a mais antiga e conhecida. Este óxido é conhecido há séculos devido a suas características intrínsecas, como fortes propriedades elétricas e magnéticas (FAIRWEATHER et al., 1952; BLANEY, 2007; BHATT et al., 2010). Possui em sua composição Fe^{2+} e Fe^{3+}, fórmula geral Fe_3O_4 ou $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, adotando um arranjo cristalino do tipo espinélio inverso, onde os íons oxigênio organizam-se formando um sistema de empacotamento cúbico de face centrada (CFC), com íons metálicos ocupando sítios tetraédricos e octaédricos na rede espinélio (DE OLIVEIRA et al., 2017).

A magnetita difere da maioria dos outros óxidos de ferro, pois contém tanto ferro divalente quanto trivalente. Sua fórmula pode ser escrita como $Y[XY]O_4$, onde $X=Fe^{2+}$, $Y= Fe^{3+}$ e os colchetes correspondem aos sítios octaédricos (CORNELL; SCWERTMANN, 2003). Oito sítios octaédricos são distribuidos entre Fe^{2+} e Fe^{3+}, com íons trivalentes ocupando tanto sítios tetraédricos quanto octaédricos. Em geral, a

magnetita é não estequiométrica, com a proporção de Fe^{2+}/Fe^{3+}= 0,5 (CORNELL; SCWERTMANN, 2003). A entrada desses íons na estrutura só é possível graças à flexibilidade da rede formada por oxigênio, que pode expandir ou contrair para acomodar cátions que tem tamanho diferente do Fe^{2+}. O padrão de distribuição dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no espinélio são responsáveis por suas características magnéticas (CORNELL; SCWERTMANN, 2003).

Na magnetita, os cátions octaédricos compreendem íons Fe^{2+} e Fe^{3+} alternados, no qual as trocas eletrônicas ocorrem rapidamente, o que explica a condutividade elétrica e magnetismo da magnetita (FAIRWEATHER et al., 1952). Do ponto de vista elétrico, a magnetita é um material semicondutor, exibindo propriedades quase metálicas devido ao movimento dos portadores de carga livres no sólido (CORNELL; SCWERTMANN, 2003).

A magnetita é ferrimagnética em temperatura ambiente e tem uma temperatura de Curie (Tc) de 850K (577 ºC) (CORNELL; SCWERTMANN, 2003). A Tc é a temperatura na qual um material magnético perde sua magnetização espontânea (MANCHÓN-GORDÓN et al., 2019). Abaixo da Tc, os spins no sítio tetraédrico e octaédrico são antiparalelos, além do fato das magnitudes dos dois tipos de spins serem desiguais, o que causa o ferrimagnetismo (CORNELL; SCWERTMANN, 2003).

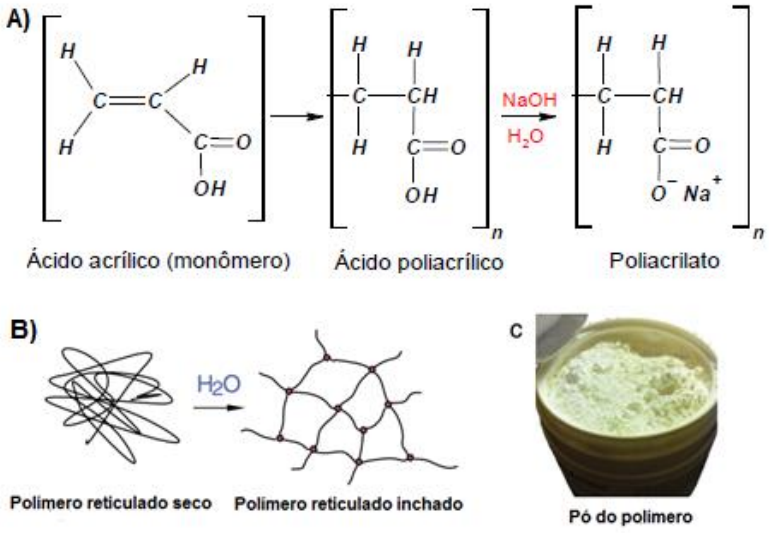
2.3 POLÍMERO CARBOPOL

O termo carbopol é utilizado para designar um conjunto de polímeros derivados do ácido poliacrílico, sendo este o monômero que forma a rede polimérica por reticulação (DI GIUSEPPE et al., 2015). Esse material no estado sólido, possue partículas com um diâmetro médio de poucos micrômetros e podem aumentar cerca de 10 vezes o seu diâmetro inicial (SHAFIEI et al., 2018). Essas partículas se arranjam em uma estrutura interligada de cadeias poliméricas que são circundadas por solvente (DI GIUSEPPE et al., 2015).

Na Figura 1A, podemos observar a estrutura do monômero de ácido acrílico que resulta na formação do ácido poliacrílico, que pode ser então convertido em gel por alcalinização do meio por bases, como o NaOH. Na Figura 1B podemos ver como a partículas se arranjam em meio aquoso para formar a rede polimérica e na Figura

1C é mostrado o aspectro do polímero na forma de pó, utilizado na obtenção de suspensões (DI GIUSEPPE et al., 2015).

Figura 1 - Reação química do monômero ácido acrílico com NaOH para formar a rede polimérica.



Fonte: Adaptado de Di Giuseppe, et al., (2015).

O carbopol é um polímero que possui elevada solubilidade em água e solventes polares e funciona de forma eficiente como espessante e estabilizador de suspensões ou emulsões (KIM et al., 2003). Quando adicionado inadequadamente ao solvente, tendem a sofrer aglutinação, sendo necessário cuidado especial na dispersão do pó em solvente, de forma que esse procedimento seja reprodutível. O procedimento de adição do carbopol em água depende da quantidade e concentração da dispersão a ser preparada (LUBRIZOL, 2007). Quando em pequenas quantidades, o pó pode ser adicionado em água e o efeito de dispersão aumenta se o procedimento for realizado sobre agitação constante (LUBRIZOL, 2007).

Os pós de carbopol, uma vez dispersos em água, começam a hidratar e desenrolar parcialmente formando géis de elevada viscosidade em pH entre 5 a 9. Não existe um consenso de qual é o melhor valor de pH para as suspensões, isso dependerá da finalidade de aplicação. Esses polímeros podem começar a diminuir sua viscosidade em valores de pH superiores a 9 devido à repulsão eletrostática causada pelo excesso de eletrólitos presentes no meio (LUBRIZOL, 2009).

A forma mais comum de obter um valor de viscosidade ótimo é converter a forma ácida do polímero em sal, adicionando uma base como o hidróxido de sódio ou a trietanolamina (CORRÊA; CAMARGO JÚNIOR; IGNÁCIO; LEONARDI, 2005)

O carbopol é um polímero muito utilizado em diversas aplicações e novas pesquisas tem utilizado esse polímero para uso na medicina para carreamento de compostos bioativos em formulações orais (MOUSTAFINE et al., 2019), tópicas (KP et al., 2010; RISALITI et al., 2018) e enemas (WANG et al., 2013).

2.4 MATERIAIS MAGNÉTICOS – SÍNTESE E APLICAÇÕES

Na ciência de materiais, os compostos magnéticos são extensivamente pesquisados para aplicação em diversas áreas, em especial, na biomedicina (ZVEREV et al., 2018). Além disso, esses materiais podem ser modificados com outras moléculas, permitindo sua aplicação em diversos modelos biológicos.

Materiais magnéticos já foram estudados para tratamento do câncer pelo mecanismo de hipertermia, um mecanismo que consiste na produção de calor através da interação dos momentos magnéticos das partículas magnéticas com um campo magnético alternado (ZUBAREV; ISKAKOVA, 2019).

No tratamento de água, esses materiais magnéticos vêm sendo estudados para uso na remoção de diversos contaminantes, como o chumbo de águas residuais por e para auxiliar na remoção de substâncias empregando processos de coagulação-floculação mediada por partículas magnéticas (LV et al., 2019; NASSAR, 2010). Para uso na biomedicina, esses materiais devem ser estáveis e não tóxicos. Algumas estratégias utilizadas para alcançar tais objetivos é o revestimento das partículas com outros materiais, como a sílica ou polímeros (ZHANG et al., 2013).

Em geral, os materiais magnéticos obtidos podem ser revestidos com diversas outras substâncias, dependendo da finalidade de aplicação. Na literatura, encontramos diferentes tipos de substâncias utilizadas neste contexto, como óxidos metálicos, óxido de grafeno e materiais poliméricos como quitosana e celulose (DEVARAPU et al., 2019; EL-NAHAS et al., 2017; MASTERI-FARAHANI; GHAHREMANI, 2019; MORSI et al., 2018)).

No trabalho de Morsi et al., (2018), são descritos as etapas de obtenção de nanopartículas magnéticas revestidas com quitosana e politiofeno para aplicação na remoção de mercúrio e metais pesados. O material obtido neste trabalho consiste no revestimento de partículas de ferrita magnetita (Fe_3O_4) com o polímero carbopol. Apesar de utilizar a quitosana, um biopolímero, em comparação com o carbopol, que é um polímero sintético, o processo é basicamente o mesmo: inicialmente obtem-se a ferrita via co-precipitação (ambos os casos) e em seguida a suspensão do material é misturada ao polímero.

Estudos de remoção de poluentes em água com materiais magnéticos são recorrentes na literatura. Atualmente, os esforços se voltam para o uso desses materiais na descontaminação microbiológica em água. Estudos de Moon e Kim, (2010), relatam o emprego de ferritas dopadas com nanotubos de carbono na remoção de micro-organismos de ambiente aquoso por meio da ligação do nanotubo de carbono com os micro-organismos no meio, sendo posteriormente removidos por separação magnética. Estudos de Galy et al., (2012) sobre biofilme bacteriano foram realizados através do uso de micropartículas magnéticas. Em outro estudo, Arakha et al., (2015) demonstraram a atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de ferro por meio da interferência que esses compostos causaram na formação de biofilme bacteriano.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar um nanodispositivo magnético resultante da associação da ferrita Fe_3O_4 ao polímero carbopol e avaliar a capacidade de remoção de poluentes químicos e microbiológicos em ambientes aquáticos.

3.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a estrutura do nanodispositivo obtido através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- Avaliar a cristalinidade do nanodispositivo através da análise microestrutural por Difratometria de Raios- X (DRX);
- Avaliar o comportamento térmico por Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Determinar o Diâmetro Hidrodinâmico das partículas por espalhamento de luz dinâmico (DLS);
- Determinar o Potencial Zeta das moléculas/agregados, por Análise de fase por espalhamento de luz (PALS);
- Avaliar o comportamento reológico das suspensões através de reologia estacionária e oscilatória;
- Avaliar a resposta magnética das suspensões por magneto-reologia.
- Avaliar a capacidade de remoção de poluentes químicos e microbiológicos em meio aquoso por meio de leitura da densidade ótica.
- Avaliar a citotoxicidade dos compostos através de ensaio de viabilidade por MTT.

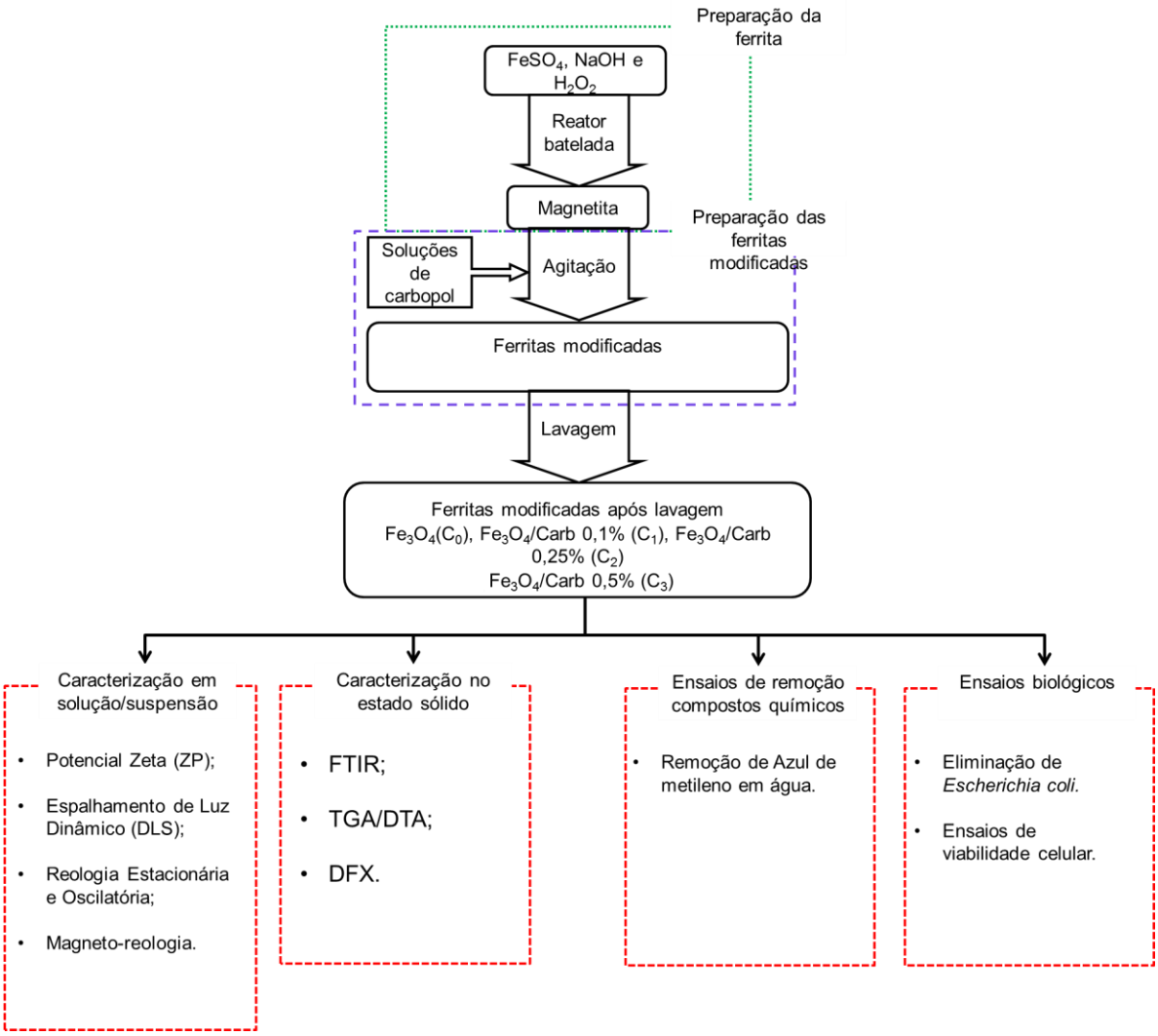
4 METODOLOGIA

Nesta seção, serão apresentadas as etapas de síntese, caracterização e ensaios realizados com os compostos obtidos.

4.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para facilitar o entendimento das etapas que compõem o trabalho, foi elaborado um fluxograma de delineamento experimental (Figura 2).

Figura 2 - Fluxograma de delineamento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.2 PREPARO DO NANODISPOSITIVO

Para o preparo do nanodispositivo, inicialmente foi necessário realizar a síntese e/ou preparo dos precursores. As etapas de obtenção dos precursores serão descritas abaixo.

4.2.1 Preparação da ferrita

O nanodispositivo magnético foi sintetizado conforme o fluxograma de delineamento experimental descrito na Figura 2. A síntese da ferrita Fe_3O_4 foi realizada em um reator em batelada automatizado pelo método hidrotérmico conforme descrito na literatura (DE OLIVEIRA et al., 2017). Uma solução aquosa de sulfato ferroso heptaidratado (60 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 700 mL de água deionizada) foi adicionado ao recipiente de reação. Após o sistema atingir a temperatura de 80 ^oC, foi adicionado por meio de uma válvula ao recipiente de reação 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio 80% m/v (20 mol/L) e subsequentemente, 50 mL de uma solução de água oxigenada 3% m/v. O sistema foi fechado e ao atingir a temperatura de 100 ^oC a reação se processou isotermicamente por 2 h.

4.2.2 Preparação das ferritas modificadas

Um volume de 100 mL da suspensão da ferrita preparada (Fe_3O_4, C $\cong$ 10 mg/mL) foi misturado com soluções de determinadas concentrações de carbopol 940. Para a produção das suspensões de carbopol, 95 mL de água em pH equivalente ao da suspensão da ferrita (*in natura*, meio alcalino) foi misturado com a massa de carbopol respectiva a concentração desejada. Como agente reticulante, foi utilizado 5 mL de epicloridina (grau de pureza > 99%), gotejada lentamente na mistura de ferrita e carbopol ao longo do tempo de mistura. O sistema foi agitado em agitador mecânico por 10 minutos a 50 RPM aproximadamente. A mistura foi levada em um banho ultrassônico termostatizado a 30 ^oC, por trinta minutos.

4.2.3 Lavagem dos materiais

Os materiais obtidos neste trabalho foram nomeados segundo a Tabela 1, de acordo com a proporção do polímero utilizada na síntese.

Um volume de 50 mL de cada suspensão foi lavado com água deionizada para redução do pH e remoção de material não ligado. As suspensões foram agitadas manualmente e em seguida, a parte sólida foi separada com emprego de um imã de neodímio (bloco de 50,8 x 50,8 x 25,4 mm; força de ≈ 100 kgf). A parte líquida descartada. As suspensões dos compostos com pH ≈ 12, foram lavadas até a estabilização do pH em torno de 8.

Tabela 1 - Dados sobre as suspensões de ferritas modificadas preparadas

Código	Ferrita modificada	Agente modificador da superfície	Suspensão de ferrita
C_0	Fe_3O_4 pura	0 mL de solução de carbopol	100 mL de Fe_3O_4 10 mg/mL
C_1	Fe_3O_4+ Carb 0,1%*	100 mL de solução de carbopol a 0,2% m/v	
C_2	Fe_3O_4+ Carb 0,25%*	100 mL de solução de carbopol a 0,5% m/v	
C_3	Fe_3O_4+ Carb 0,5%*	100 mL de solução de carbopol a 1% m/v	

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nota: Concentração final do composto produzido.

4.2.4 Determinação da concentração das suspensões

Para se trabalhar com as suspensões nos demais experimentos, foi necessário conhecer a concentração de sólidos. Essa determinação foi feita em triplicata por procedimento gravimétrico. Em placas de petri numeradas e previamente pesadas, foram colocados 1 mL (medidos em pipeta volumétrica) da devida suspensão e deixado em uma chapa aquecedora a 100 ºC, até que a água evaporasse. Em seguida, as placas foram novamente pesadas e, com a diferença de peso, foi

determinada a massa do composto para 1 mL da suspensão (concentração p/v). Para os demais experimentos, as concentrações foram devidamente ajustadas por diluição.

4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A vinculação química entre a ferrita e o polímero foi verificada através de espectros na região do infravermelho por meio de um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum Two (Figura 3). As amostras (precursores e ferritas modificadas) foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos com média de 16 varreduras consecutivas, com resolução de 2 cm^{-1} e intervalo de onda de 4000 a 450 cm^{-1}. Posteriormente, os dados foram exportados para o Microcal Origin 9.0.

Figura 3 - Espectrofotômetro Perkin-Elmer utilizado para obtenção dos espectros de infravermelho

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.4 AVALIAÇÃO DA CRISTALINIDADE DOS NANODISPOSITIVOS

Para a caracterização estrutural dos compostos, também foram realizados experimentos de Difração de Raio-X (DRX). Os experimentos foram realizados no equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000, em tubo de cobre (λ= 1,54053 Å), faixa angular $2\theta/°$: 10 a 70, passo/° 0,05, velocidade de varredura: 4,0° s^{-1} e fenda de 0,3 mm.

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

Para avaliação do perfil térmico dos nanodispositivos, foram obtidas curvas TGA/DTA tanto do nanodispositivo produzido, como de seus precursores. Os experimentos foram realizados em um analisador termogravimétrico simultâneo TGA/DTA, da marca HITACHI, modelo STA7200RV (Figura 4), com fluxo de gás 300 mL/min, com razão de aquecimento de 10 ºC/min, variando desde a temperatura ambiente até 800 ºC, com massa aproximada de 3 mg em cadinho de platina.

Figura 4 - Analisador termogravimétrico simultâneo TGA/DTA utilizado na avaliação do perfil térmico das amostras

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS EM SUSPENSÃO

Após a síntese, os compostos foram submetidos a caracterização tanto em estado sólido, quanto em solução/suspensão.

4.6.1 Estudo do comportamento em pHs variados

Para avaliar a capacidade tamponante dos compostos, foram realizados experimentos em solução em diferentes valores de pH.

4.6.1.1 pH inicial versus pH real (após contato com os nanodispositivos)

Para avaliar o efeito dos compostos no pH do meio, 10 mL de soluções com diferentes valores de pH, de 2 até 12, foram obtidas. Em seguida, em cada solução foi adicionado uma quantidade fixa de suspensão de ferrita ou ferrita/carbopol, de modo a se obter uma concentração final de 0,015 mg/mL. Posteriormente, os compostos imersos em soluções de diferentes valores de pH foram agitados em vórtex e realizado a medida do pH final. Os dados obtidos foram graficamente dispostos como pH inicial *versus* pH final após contato com os compostos. As mesmas amostras utilizadas para este experimento foram utilizadas para medida do Diâmetro hidrodinâmico (D_h) e Potencial Zeta (PZ).

4.6.1.2 Distribuição do tamanho

A determinação da distribuição do tamanho de partículas das suspensões de ferritas modificadas foi realizada a 25 ºC, por meio de medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) utilizando equipamento Zetasizer Nanoseries da Malvern (modelo Nano-ZS90), mostrado na Figura 5. Para isso, foram utilizadas as mesmas suspensões obtidas para estudo do efeito dos compostos no pH do meio. As suspensões obtidas no procedimento 4.6.1.1 foram agitadas em vórtex, e então transferidas para uma cubeta de polietileno para obtenção do tamanho médio das partículas.

4.6.1.3 Medidas de Potencial Zeta

A medida de Potencial Zeta (PZ) das suspensões de ferrita pura e ferrita modificada foi realizada a 25 ºC, utilizando equipamento Zetasizer Nanoseries da Malvern, modelo Nano-ZS90 (Figura 5). O procedimento foi similar ao realizado para medida do tamanho de partículas em suspensão. As suspensões obtidas no procedimento 4.6.1.1 foram agitadas em vórtex e transferidas para uma cubeta de polietileno DTS1070, padrão Malvern para medida de potencial zeta.

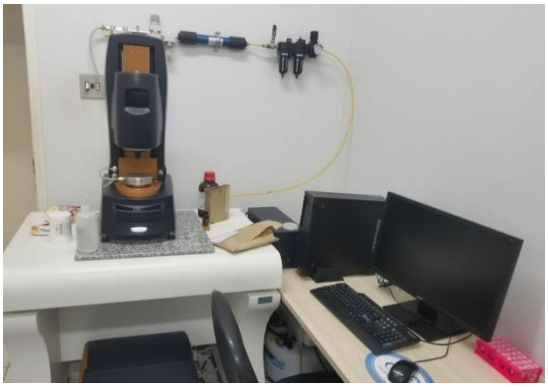
Figura 5 - Zetasizer Nanoseries Malvern utilizado para obtenção do Diâmetro Hidrodinâmico (D_h) e Potencial Zeta (PZ).

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.7 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS REOLÓGICOS DAS SUSPENSÕES

O comportamento reológico dos nanodispositivos produzidos foi investigado através de reologia estacionária e oscilatória em reômetro automatizado DHR1 da T.A. Instruments (Figura 6).

Figura 6 - Reômetro Dinâmico Oscilatório DHR1 da T.A Instruments.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

4.7.1 Reologia estacionária

A avaliação do perfil newtoniano ou não newtoniano foi obtida por reologia estacionária, por meio da avaliação de curvas de fluxo e de viscosidade, através de varredura da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. Os

experimentos foram realizados utilizando geometria placa-placa, gap de 1000 µm, T = 20 ºC, taxa de cisalhamento variando de 1 até 1000 s^{-1}. As suspensões dos compostos foram ajustas para a concentração de 5,4 mg/mL.

4.7.2 Reologia Oscilatória

Foram realizados também ensaios através de reologia oscilatória para entender melhor o comportamento viscoelástico do nanodispositivo em suspensão, através de medidas da tensão de cisalhamento em modo oscilatório, varrendo-se a taxa de deformação por cisalhamento, para determinação da região de viscoelasticidade linear (LVE). Após obter o valor de LVE, foi definido um valor fixo de deformação (dentro da LVE) para se processar as medidas reológicas de cisalhamento em função da frequência de oscilação. Os experimentos de amplitude de oscilação foram realizados com frequência angular constante de 2 rad/s e amplitude de oscilação de 0,1 a 20%. No exprimento de frequência angular, a amplitude de oscilação foi fixada em 2% e a frequência angular variou de 1 a 100 rad/s. Os experimentos de varredura em função da temperatura foram realizados com amplitude de oscilação de 2% e frequência angular de 2 rad/s, com a temperatura variando de 10 até 80 ºC. Ambos experimentos foram realizados com T = 20 ºC e a concentração das suspensões dos compostos padronizada em 5,4 mg/mL. Todos os dados foram tratados com o software TRIOS® e em seguida transferidos para o Microcal Origin 9.0 para edição.

4.7.3 Magneto-reologia

O reômetro equipado com acessório de magneto-reologia permitiu a caracterização dos fluidos magneto-reológicos sob a influência de um campo magnético controlado. O experimento foi realizado em temperatura de 20 ºC, variando-se o campo magnético de 0 até 1 T, com taxa de cisalhamento de 1 a 100 φ/s^{-1}.

4.8 CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE POLUENTES E CONTAMINANTES EM ÁGUA

4.8.1 Capacidade de adsorção de Azul de Metileno em Água

Para avaliar a capacidade do nanodispositivo de remover corante do ambiente aquoso, foram realizados ensaios de adsorção utilizando o azul de metileno como molécula modelo. Inicialmente, as suspensões dos nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3 foram padronizadas na concentração de 5,4 mg/mL.

Uma solução estoque de azul de metileno 100 mg/mL foi preparada com água deionizada em um balão volumétrico de 1 litro. A partir da solução estoque, foram preparados 50 mL de soluções de azul de metileno, com concentrações de 1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 mg/mL. Essas soluções foram utilizadas para obtenção de uma curva de calibração em um espectrofotômetro UV- Vis no comprimento de onda de 664 nm (comprimento de onda com máximo de absorbância do azul de metileno).

Posteriormente, foram preparadas soluções de azul de metileno 50 mL nas concentrações de 1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 mg/mL e lidas no espectrofotômetro UV-Vis. Em seguida, 0,1 mL (540 µg) da suspensão dos nanodispositivos foram adicionados às soluções e agitou-se durante um minuto. Em seguida, uma alíquota do sobrenadante foi transferida para uma cubeta de quartzo em 2 mL. Foi realizada a leitura da absorbância do corante remanescente e a diferença de absorbância das soluções antes e depois do processo de adsorção foram obtidas e utilizadas na obtenção da capacidade de adsorção do corante. Posteriormente, os dados foram submetidos a uma modelagem matemática através da isoterma de Langmuir.

4.8.2 Avaliação da atividade antimicrobiana

Para avaliação da capacidade de eliminação de micro-organismos pelo nanodispositivo, foram realizadas leituras espectrofotométricas de inóculo bacteriano em salina antes e depois do contato com os compostos. Os experimentos de eliminação de micro-organismos do meio aquoso foram realizados através de metodologia adaptada (UNUABONAH et al., 2017).

Para esses experimentos, foram realizadas medidas espectrofotométricas das suspensões de micro-organismos em salina, utilizando a bactéria multisensível *Escherichia coli* (ATCC 25922) como micro-organismo modelo.

Inicialmente, a *Escherichia coli* foi semeada em placa de ágar Muller Hinton para ativação e permaneceu por 24 horas em estufa á 37 ºC. Em seguida, colônias do micro-organismo foram inoculadas em tubos de ensaio contendo caldo Muller Hinton para crescimento. Posteriormente, os tubos foram centrifugados por 15 minutos e o caldo descartado. O "*pellet*" de micro-organismos foi lavado duas vezes com salina estéril e ressuspenso em salina estéril. A suspensão foi medida em espectrofotômetro em comprimento de onda de 600 nm. Foi adicionada salina à suspensão até absorbância igual a 0,162.

Em seguida, 2 mL da suspensão bacteriana padronizada foi transferida para tubos de ensaio e adicionada a estas determinados volumes das suspensões dos nanodispositivos e posteriormente, o volume foi ajustado para 3 mL com salina, perfazendo absorbância da suspensão de micro-organismos estimada em 0,100 e concentração final dos compostos 100, 200, 400 e 800 µg/mL. Os experimentos foram realizados em duplicata. A suspensão permaneceu em contato com o nanodispositivo por aproximadamente 20 minutos. Decorrido o tempo, o material foi separado da suspensão através de um imã de neodímio (bloco de 50,8 x 50,8 x 25,4 mm; força de ≈ 100 kgf), o sobrenadante transferido para uma cubeta e a leitura realizada no espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm. Os dados foram tratados no Microcal Origin 9.0 para obtenção de curvas de porcentagem de redução de absorbância do inóculo.

4.9 ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE

Os compostos também foram avaliados quanto à sua citotoxicidade, sendo realizados experimentos de viabilidade celular utilizando macrófagos murinos J774.A1.

4.9.1 Cultura J774.A1

Macrófagos murinos J774A.1 foram cultivados em meio *Roswell Park Memorial Institute* (RPMI) 1640 suplementado com 10 % de soro bovino fetal, 1 % de aminoácidos essenciais e 0,5 % de solução penicilina/estreptomicina (10.000 UI/mL, 10.000 mg/mL, respectivamente). Após atingirem confluência, as garrafas foram raspadas e as células colocadas em placas de 96 poços na concentração de 2 x 10^5 células/mL para o ensaio de viabilidade por MTT (corante *Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide)*. As células foram então incubadas em atmosfera úmida de 5 % de CO_2 a 37 °C.

4.9.2 Avaliação da citotoxicidade dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 nas concentrações de 100µg/ml, 200µg/ml, 400µg/ml e 800µg/ml em macrófagos J774A.1

A viabilidade dos macrófagos J774.A1 foi determinada pelo método colorimétrico do MTT (corante *Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide*- Sigma, St, Louis, MO, USA). Para o teste, após o tempo de tratamento de 48 horas, os sobrenadantes da cultura celular de macrófagos tratados com C_0, C_1, C_2 e C_3 nas concentrações de 100 µg/mL, 200 µg/mL, 400 µg/mL e 800 µg/mL foram descartados e a seguir 100 µL de RPMI-1640 foram adicionados em todos os poços, e por fim adicionados 10 µL da solução de MTT (5 mg/mL). As placas foram incubadas a 37 °C em estufa com 5 % de CO_2. Transcorrido o período de 4 horas a reação foi finalizada com a retirada do meio de cultura e adição de 100 µL de DMSO (adaptado de CASTRO et al., 2012).

A leitura foi feita em leitor de microplaca *Multiskan™ FC* Microplate Photometer com comprimento de onda de 570 nm. Os dados foram inseridos e analisados no programa Prism 6.0 (GraphPad). Os resultados apresentados são representativos de pelo menos três experimentos independentes e são mostrados como média ± erro padrão. A significância de diferença foi analisada pelo teste de Kruskal-Wallis e considerados significantes quando $p < 0,05$.

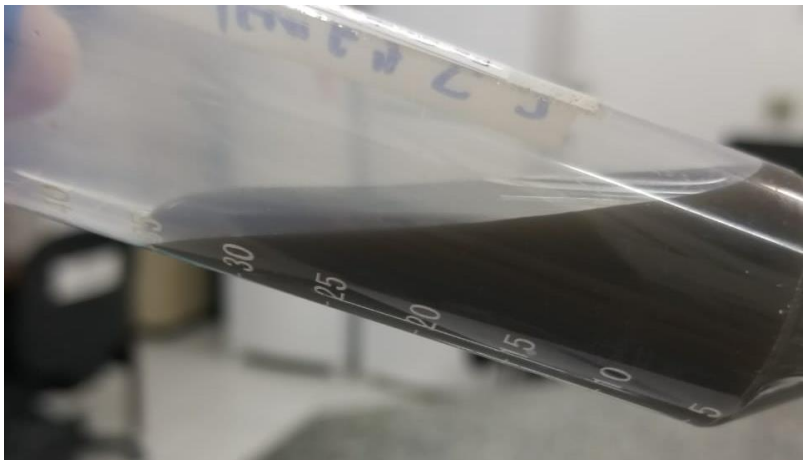
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos através dos experimentos supracitados, bem como uma discussão abordando os detalhes observados em cada experimento.

5.1 SÍNTESE DOS NANODISPOSITIVOS

Na Figura 7, é mostrado o aspecto final da suspensão do nanodispositivo.

Figura 7 - Aspecto final do nanodispositivo após lavagem.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Após os nanodispositivos sintetizados passarem por sucessivas lavagens até estabilização do valor do pH em ≈ 8, foram separadas em duas partes, sendo uma delas seca e submetida à caracterização no estado sólido e a outra, mantida em suspensão para caracterização em suspensão. Em seguida, procedeu-se com os ensaios de remoção do corante e de eliminação de micro-organismos em água.

5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

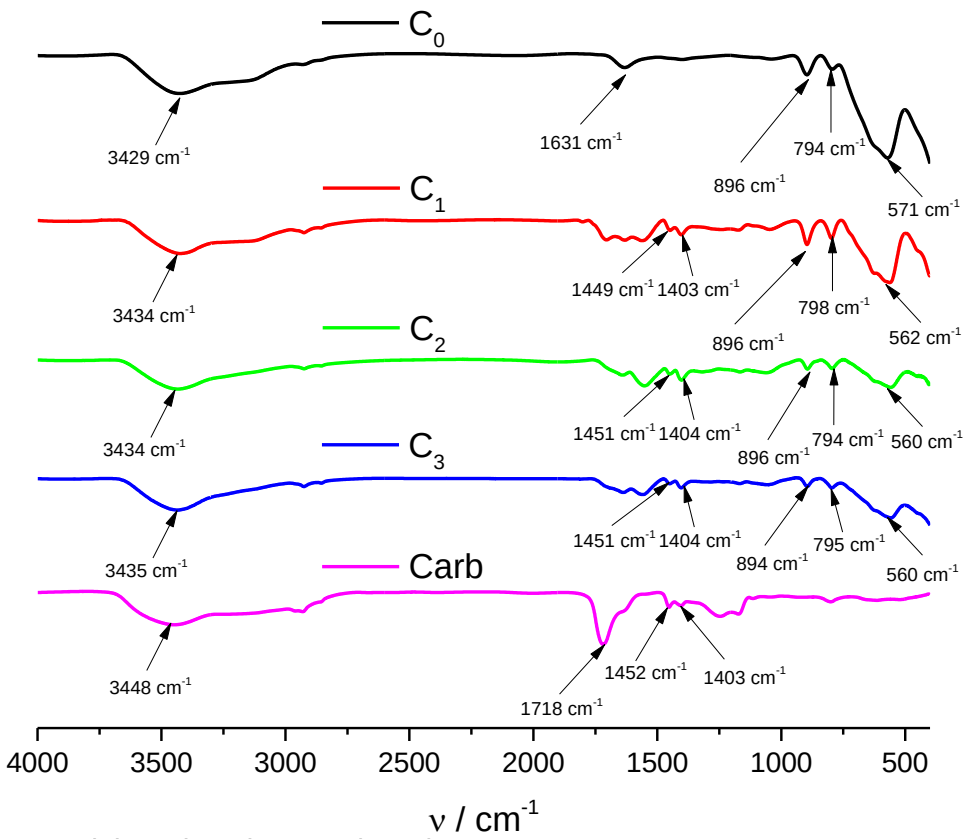
A espectroscopia no infravermelho (IV) é uma técnica utilizada para detectar a presença de diversos grupos funcionais de moléculas no estado sólido. Considerando que os átomos estão dispostos em arranjos específicos, a absorção da radição IV por uma molécula ocorrerá em frequências específicas, de acordo com o tipo de ligação e átomos presentes na molécula (SOLOMONS; FRYHLE, 2002; BRUICE, 2006).

As informações obtidas por um detector geram um gráfico da porcentagem de transmitância (%T) pelo número de onda da radiação transmitida. Convencionalmente, as absorções são descritas em termos do número de onda (υ/cm^{-1}) (SOLOMONS; FRYHLE, 2002; BRUICE, 2006).

Para amostras sólidas, estas são incorporadas em brometo de potássio (KBr) e comprimidas até formarem uma pastilha. Esta pastilha é levada ao equipamento onde um feixe de luz a atravessa (SOLOMONS; FRYHLE, 2002; BRUICE, 2006).

No presente trabalho, a vinculação química da ferrita com o polímero foi verificada por FTIR (Figura 8). Para a amostra C_0, observamos bandas em 3429 e 1631 cm^{-1} relacionadas ao estiramento e deformação de grupos OH^- de moléculas de água adsorvidas na superfície. Em 896 e 794 cm^{-1}, foram observados duas bandas que se referem à deformação de grupos OH^- no plano de α-FeOOH e deformação de OH^- fora do plano de α-FeOOH, respectivamente (DE OLIVEIRA et al., 2017). Em 571 cm^{-1}, observamos claramente uma banda referente aos modos vibracionais de ligações Fe-O (SLAVOV et al., 2010). Estes dados sugerem a síntese da magnetita, apesar da presença de α-FeOOH superficial.

Figura 8 - Espectros de infravermelhos das ferritas preparadas neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na Tabela 2, estão descritas as posições das bandas nos espectros referentes aos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3.

Tabela 2 - Atribuições para as bandas mais importantes observadas na região do infravermelho para os nanodispositivos C_0, C_1, C_2, C_3 e carbopol.

Posição das bandas / (cm^{-1})					**Atribuições**
Carbopol	**C_0**	**C_1**	**C_2**	**C_3**	
3448	3429	3434	3434	3435	$\nu_{(O-H)}$ de H_2O;
-	1631	-	-	-	$\delta_{(O-H)}$ de H_2O;
1718	-	-	-	-	$\nu_{C=O}$ ácido carboxílico;
1452	-	1449	1451	1451	$\delta_{(C-O)}$ do esqueleto de carbopol
1403	-	1403	1404	1404	$\delta_{(C-O)}$ do esqueleto de carbopol
-	896	896	896	894	δ_{O-H} no plano de α-FeOOH;
-	794	798	794	795	δ_{O-H} fora do plano de α FeOOH.
-	571	562	560	560	νM-Otd

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Em todas as ferritas modificadas (C_1, C_2 e C_3) observamos bandas em aproximadamente 896, 794 e 560 cm^{-1}, associados a bandas características da magnetita. Com relação ao polímero, foram observados a presença de bandas em torno de 1718 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação C=O de ácido carboxílico, em 1500-1000 cm^{-1} associadas à deformação de ligações C-O do esqueleto de carbopol e bandas em torno de 3500 e 1631 cm^{-1} relacionados ao estiramento e deformação de OH^- de moléculas de água, respectivamente. As bandas observadas para a amostra de carbopol estão de acordo com relatos da literatura (DONG et al., 1997; SAHOO et al., 2012). Para todos os compostos, observamos bandas tanto da ferrita, quanto do carbopol, comprovando a vinculação química entre os precursores.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

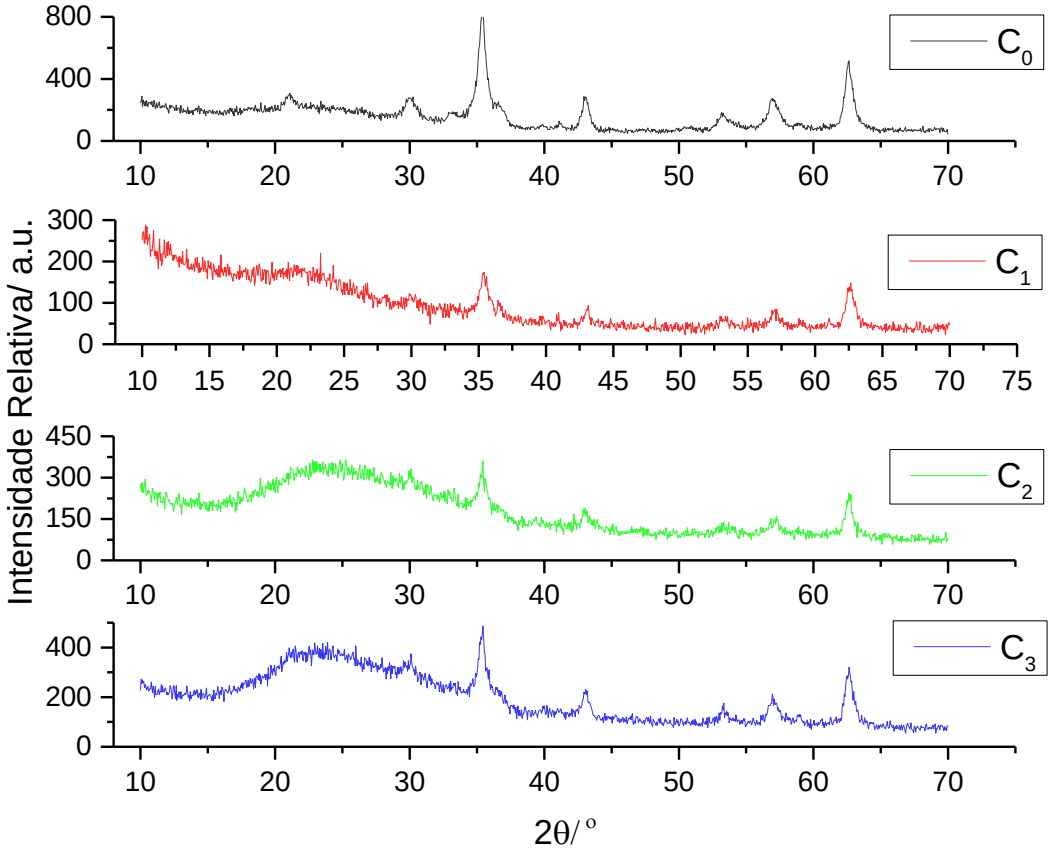
Materiais cristalinos podem ser definidos como sendo sólidos homogêneos que possuem um arranjo interno disposto de forma ordenada, enquanto que materiais amorfos, não possuem ordenamento interno (LADD et al., 1985).

A análise desses materiais com características distintas pode ser realizada pela técnica de difratometria de Raios-X (DRX). Essa técnica baseia-se no fato de que sólidos cristalinos provocam o fenômeno de difração de raios-X. A DRX pode ser utilizada para a caracterização de diversos compostos, pois uma vez que os raios-X são difratados pelo arranjo ordenado de átomos nos cristais, os padrões podem ser coletados por um detector e esse padrão está relacionado com o arranjo dos átomos na estrutura, podendo indicar informações sobre cristalinidade, composição química e propriedades físicas dos materiais (STABRAWA et al., 2019).

Essa técnica possui um diferencial, que é o fato de possibilitar a aplicação em amostras de forma microcristalina, com tamanhos de partícula da ordem de 10^{-3} mm (LADD et al., 1985).

Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada para confirmação da estrutura da magnetita, bem como avaliar o efeito do polímero nos compostos obtidos. Os difratogramas para os compostos presentes neste trabalho podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 - Difratograma das amostras C_0, C_1, C_2 e C_3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Através da análise dos principais picos, para todos os compostos, foram detectados a presença de duas fases cristalinas, sendo uma delas a fase Magnetita e a outra a fase Goetita (α-FeOOH). Na Tabela 3 estão apresentadas a identificação qualitativa de fases para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3. Os dados sugerem que o composto precursor sintetizado é de fato a magnetita, pois os picos do difratograma para C_0 estão de acordo com relatos da literatura (DE OLIVEIRA et al., 2017; LI et al., 2019). Além disso, os dados de DRX confirmam os dados de FTIR presentes na Figura 8, pois podemos observar nos gráficos uma menor resolução para os difratogramas atribuídos a C_1, C_2 e C_3. Esse efeito provavelmente está relacionado ao fato do carbopol ser um material amorfo, explicando a menor resolução observada nos difratogramas.

Tabela 3 - Identificação qualitativa de fases das amostras C_0, C_1, C_2 e C_3.

Amostra	Total de fases	Identificação
C_0	2	Fase 1: tipo Fe_3O_4, cúbico Fd-3m Fase 2: Goetita (óxido hidróxido óxido de Fe(III)), ortorrômbico Pbnm
C_1	2	Fase 1: tipo Fe_3O_4, cúbico Fd-3m Fase 2: Goetita (óxido hidróxido óxido de Fe(III)), ortorrômbico Pbnm
C_2	2	Fase 1: tipo Fe_3O_4, cúbico Fd-3m Fase 2: Goetita (óxido hidróxido óxido de Fe(III)), ortorrômbico Pbnm
C_3	2	Fase 1: tipo Fe_3O_4, cúbico Fd-3m Fase 2: Goetita (óxido hidróxido óxido de Fe(III)), ortorrômbico Pbnm

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

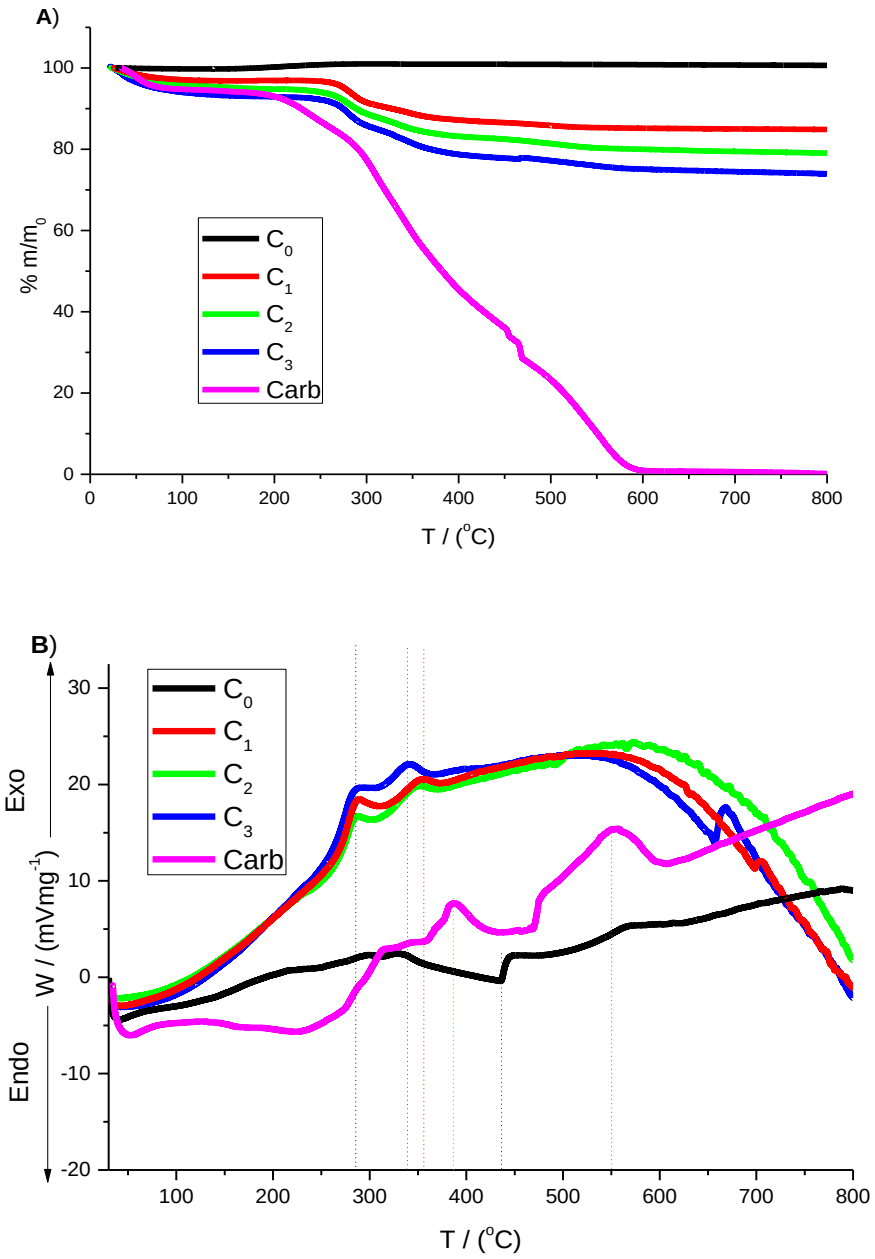
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica em que são medidos mudanças na massa da amostra com a temperatura. Esses dados são obtidos através de uma termobalança (analisador termogravimétrico) que são a combinação de uma microbalança com um forno acoplado a um programador de temperatura e um computador para controle dos parâmetros (BROWN, 2001). Essa técnica pode fornecer dados no que diz respeito à estabilidade térmica de materiais, podendo ser útil para prever, por exemplo, a vida útil de medicamentos (BROWN, 2001).

A Análise Térmica Diferencial é a técnica que permite a determinação da diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência, à medida que ambos são submetidos ao mesmo padrão de aquecimento. Isso permite obter dados dos eventos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem na amostra submetida ao programa de aquecimento (BROWN, 2001).

Neste trabalho, TGA/DTA foram utilizados para avaliar o comportamento de C_0, C_1, C_2 e C_3 submetidos a um programa de aquecimento para prever faixas de temperatura em que ocorre a perda de massa, bem como avaliar os eventos térmicos ocorridos. Na Figura 10A e B podemos observar os eventos térmicos para os compostos deste trabalho.

Figura 10 - Análise termogravimétrica (TGA) (A) e Análise térmica diferencial (DTA) (B) dos nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3 em atmosfera de ar.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para todos os nanodispositivos, com exceção de C_0, podemos observar uma diminuição da massa com o aumento da temperatura. Inicialmente, verificamos:

Para C_0, um ligeiro aumento da massa na faixa de temperatura estudada. Através de relatos da literatura, observamos que a magnetita (Fe_3O_4) quando submetida a aquecimento e exposição ao ar sofre oxidação transformando-se em maghemita (γ–Fe_2O_3) (**Equação 1**), aumentando a massa (GEDIKOQLU, 1983).

$$4Fe_3O_{4(s)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 6\gamma\text{-}Fe_2O_{3(s)} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Presença de picos endotérmicos em 285-355 ºC para C_1, associados à decomposição do polímero, com diminuição da massa do composto nessa faixa de temperatura.

Presença de picos endotérmicos em 290-300 ºC para C_2, associados aos eventos de decomposição do polímero. Para C_2, também observamos uma perda de massa nessa faixa de temperatura.

Presença de picos endotérmicos para C_3, na faixa de 280- 340 ºC, que estão associados à decomposição do polímero na amostra. Nesta faixa de temperatura, o composto começa a perder massa progressivamente.

Com relação aos nanodispositivos, podemos ordenar através das curvas TG, o grau de perda de massa dos compostos, que está na seguinte ordem: $C_3 > C_2 > C_1$. Considerando que os materiais obtidos com emprego de maior concentração de polímero no momento da síntese perderam mais massa com o aumento da temperatura, podemos concluir que estes materais incorporaram mais matéria orgânica na superfície das partículas de magnetita.

Os valores de porcentagem de massa residual bem como o de massa perdida são apresentados na Tabela 4. Considerando o fato de que o carbopol foi queimado quase que completamente, por ser formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, atribui-se os valores de massa perdida (Δ(%m)) à quantidade de carbopol incorporada.

Tabela 4 - Percetuais de massa perdida e de massa residual para as amostras C_0, C_1, C_2 e C_3.

Composto	**C_0**	**C_1**	**C_2**	**C_3**	**Carbopol**
$\%m_{residual}$	100,65	84,9	79,0	74,0	0,19
Δ(%m)	0,65	15,1	21,00	26,0	99,81

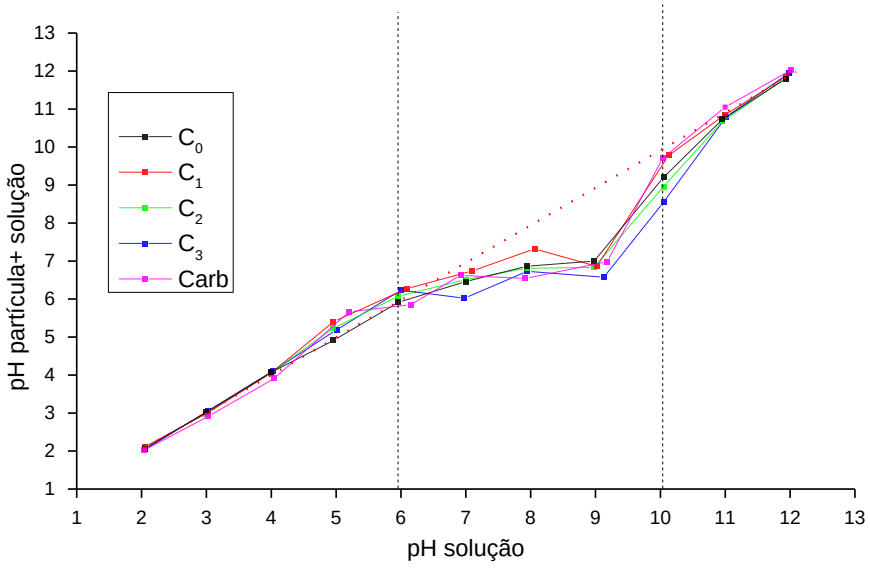
Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5.5 CARACTERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

5.5.1 Comportamento do nanodispositivo em diferentes valores de pH

Os nanodispositivos obtidos foram avaliados quanto ao seu comportamento em soluções de diferentes valores de pH. Na Figura 11 são mostrados os efeitos dos nanodispositivos no pH do meio.

Figura 11 - pH solução *versus* pH partícula+ solução (após contato com os nanodispositivos).



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Neste gráfico, podemos observar o perfil do pH da solução, medido antes do contato com os compostos e o pH partícula+ solução, medido depois do contato com os compostos. Para todos, observamos um comportamento linear do pH 2 até 6. A partir do pH 6 o comportamento é não-linear até o pH 10. Esse efeito pode ser atribuído à desprotonação dos grupos OH^- superficiais, como mostra a **Equação 2**:

$$FeOOH \rightleftarrows FeOO^- + H^+ \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Já quando a ferrita é modificada com o polímero, que possui diversos grupos ácidos carboxílicos, esses também são desprotonados quando em pH alcalino, consequentemente alterando o pH, segundo a **Equação 3:**

$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+ \qquad \textbf{Eq. 3}$$

Para este experimento, o comportamento esperado seria linear. Observamos que a partir do pH 6 o gráfico perde linearidade, comportamento que permanece até o pH 10. Tanto para a ferrita pura, quanto para a ferrita modificada com o polímero, observamos uma capacidade tamponante dos compostos na faixa de pH compreendida entre 6 e 10, devido ao restabelecimento do pH final ao valor inicial da solução sem as ferritas.

5.5.2 Diâmetro hidrodinâmico (D_h)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS, *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica utilizada para medida do tamanho de partículas em suspensão (HOO; STAROSTIN; WEST; MECARTNEY, 2008). Através do DLS, é possível medir o movimento browniano das partículas e relacionar isso ao seu tamanho. O movimento browniano é um fenômeno de movimentação aleatório de partículas que decorre da colisão com os átomos ou moléculas do líquido em suspensão (HOO; STAROSTIN; WEST; MECARTNEY, 2008; MALVERN, 2014).

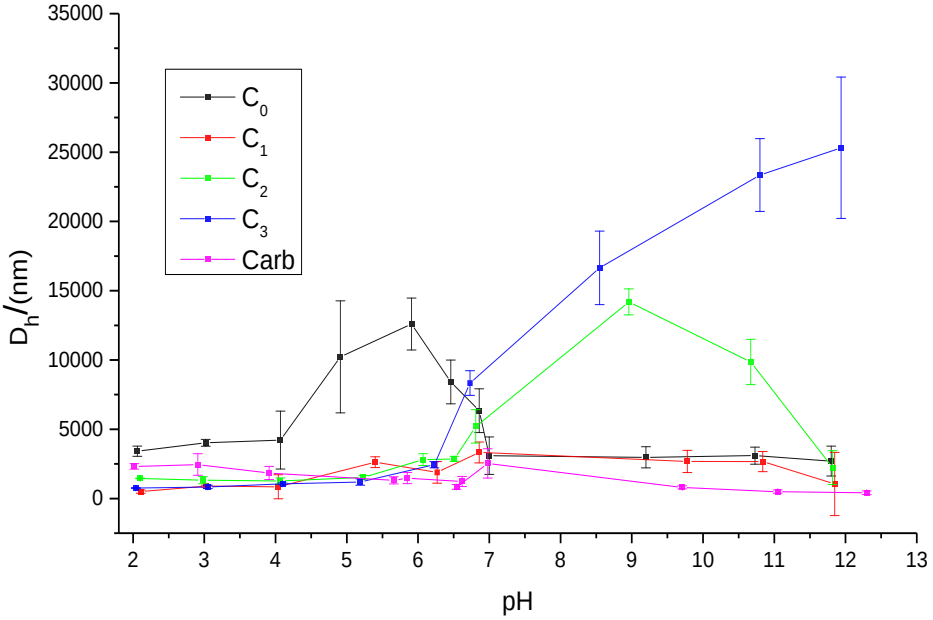
A velocidade do movimento browniano depende de uma propriedade chamada coeficiente de difusão translacional. O tamanho de uma partícula é calculado através do coeficiente de difusão translacional (D) por meio do uso da equação de Stokes-Einstein, mostrado na **Equação 4** (MALVERN, 2014):

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Onde D_h = Diâmetro hidrodinâmico, K = Constante de Boltzmann, T = Temperatura absoluta e η = Viscosidade e D = coeficiente de difusão translacional.

Na Figura 12, podemos observar os gráficos referentes ao tamanho de partícula dos nanodispositivos em diferentes faixas de pH.

Figura 12 – Variação do Diâmetro hidrodinâmico (D_h) dos compostos em função do pH.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

No geral, tanto a ferrita pura quanto os compósitos apresentam menores tamanhos a baixos valores de pH. Já a magnetita pura tem baixos valores de tamanho (500-1000 nm), tanto em baixos valores quanto em altos valores de pH. Isso ocorre porque a magnetita (e óxidos de ferro no geral) tendem a sofrer dissolução tanto em meio ácido quanto em meio básico segundo o seguintes mecanismos (PARKER E KHODAKOVSKII, 1995; CORNELL; SCWERTMANN, 2003):

$$Fe_3O_{4(col)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

$$Fe_3O_{4(col)} + 4H_2O_{(l)} + 3OH^-_{(aq)} \rightarrow 2Fe(OH)_4^-{}_{(aq)} + Fe(OH)_{3(aq)}^- \qquad \textbf{Eq. 6}$$

Como essas reações necessariamente desgastam a superfície das partículas, é de se esperar uma redução de tamanho. Os compósitos C_1, C_2 e C_3 apresentaram menores valores de tamanho em baixos valores de pH. Contudo, acima de pH 6, observa-se um pronunciado aumento de tamanho para C_2 e C_3.

Este comportamento pode ser explicado pela reação de ionização do carbopol. Em baixos valores de pH, o carbopol encontra-se neutro:

$$R\text{-}COO^{-}_{(col)} + H^{+}_{(aq)} \rightarrow R\text{-}COOH_{(col)} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

Nesta situação, as moléculas apresentam baixa repulsão eletrostática intramolecular e se encontram na situação de menor tamanho. Porém, acima de pH ≈ 6, o carbopol é desprotonado, aumentando a repulsão eletrostática intramolecular, explicando assim o aumento de tamanho dos compósitos C_2 e C_3 devido à formação de estrutura gélica:

$$R\text{-}COOH_{(col)} + OH^{-}_{(aq)} \rightarrow R\text{-}COO^{-}_{(col)} \qquad \textbf{Eq. 8}$$

Já o compósito C_1, apresentou comportamento semelhante a C_0, com baixa dependência do tamanho com o pH. Este comportamento sugere que a concentração de polímero na superfície da magnetita é determinante no tamanho das partículas em suspensão.

5.5.3 Potencial Zeta (PZ)

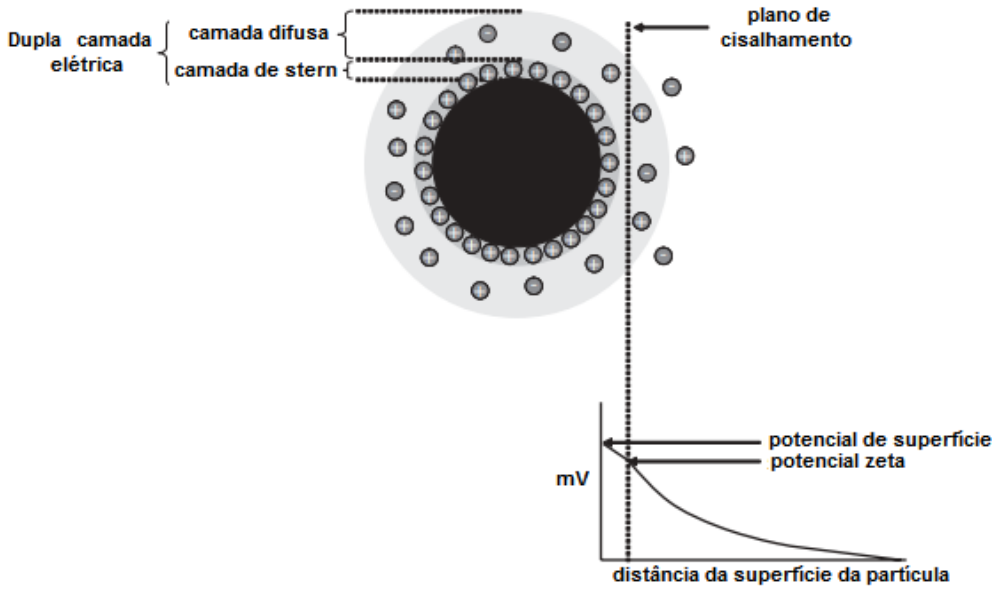
Uma forma de estabilizar suspensões formadas por nanoestruturas é realizar o revestimento das nanopartículas de dimensão coloidal com materiais orgânicos que apresentem grupamentos passíveis de interação mútua soluto-soluto e soluto-solvente com o líquido carreador, causando um efeito de repulsão entre as partículas, formando uma “barreira” que impossibilita a agregação (GLIŠIĆ et al., 2015; HADDADINE et al., 2018).

O Potencial Zeta (PZ) é uma propriedade física que mede o potencial eletrostático da superfície de uma partícula coloidal que pode ser utilizada para avaliar a estabilidade de uma suspensão ou emulsão, a fim de otimizar seu uso (KASZUBA et al., 2010).

Como mostrado no esquema da Figura 13**,** na superfície de partículas ou gotículas em suspensão, existe uma dupla camada elétrica dividida em duas partes: Uma região mais interna (*camada de stern)* onde os íons estão ligados fortemente à partícula e uma região externa (*camada difusa*) onde os íons estão associados fracamente. O potencial elestrostático no limite hipotético de divisão entre as duas camadas (superfície do cisalhamento hidrodinâmico) é denominado potencial zeta (KASZUBA et al., 2010) .

Levando em consideração que partículas com carga semelhante repelem-se de forma mútua, sistemas com elevados valores de PZ sofrerão agregação com maior dificuldade, de modo que a suspensão se manterá estável por períodos mais longos. Isso significa, nesse caso, que a estabilidade pode ser modulada alterando-se algumas variáveis, como pH, concentração iônica ou utilizando aditivos, como surfactantes e polieletrólitos (GHERNAOUT, 2015).

Figura 13 - Modelo teórico proposto para o Potencial Zeta.



Fonte: Kaszuba, et al., (2010).

A Figura 14 mostra os dados de potencial zeta em função do pH para as mesmas amostras descritas no experimento de DLS.

Para a magnetita, o ponto isoelétrico (PI), que é o valor de pH no qual substâncias possuem carga neutra, gira em torno de 5, ao passo que para os demais compostos, o PI ocorre em valores muito baixos de pH, mostrando que o recobrimento altera bruscamente as propriedades superficiais das partículas.

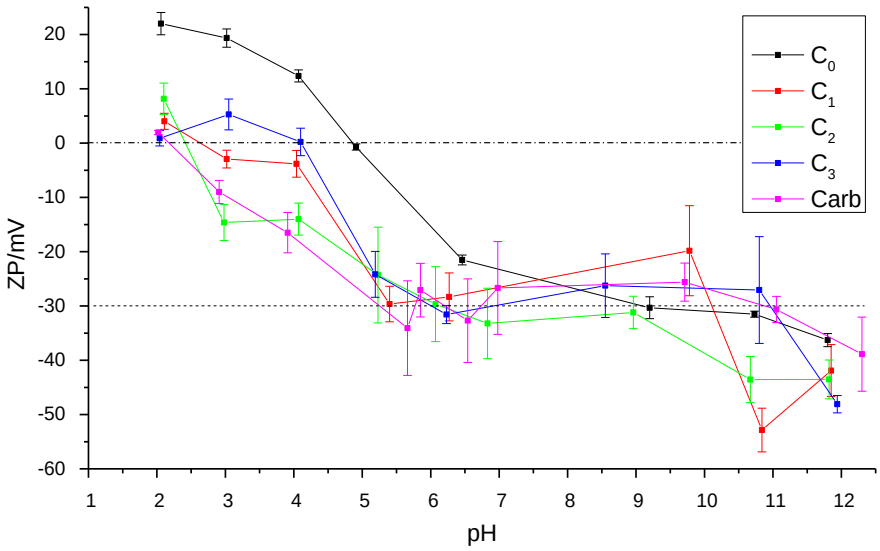
Para a amostra C_0, abaixo de pH $\approx$ 5, os valores de potencial zeta são positivos. Esse comportamento foi atribuído à protonação dos óxidos de ferro por reações do tipo:

$$Fe_3O_{4(col)} + H^+_{(aq)} \rightarrow Fe_3O_4H^+_{(col)} \qquad \textbf{Eq. 9}$$

$$R{\equiv}Fe(OH)_{(s)} + H^+_{(aq)} \rightarrow R{\equiv}Fe(OH_2)^+_{(s)} \qquad \textbf{Eq. 10}$$

onde a espécie R≡Fe(OH)$_{(s)}$ denota possíveis hidróxidos espontaneamente formados na superfície da magnetita, em decorrência da síntese hidrotérmica em meio básico.

Figura 14 - Valores de Potencial Zeta (PZ) das partículas nas suspensões de ferritas modificadas *versus* pH final.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Contudo, é importante lembrar que o ferro é solúvel nas formas de Fe^{3+} e Fe^{2+} conforme demonstrado na **Equação 5** (CORREA et al., 2015). Com o aumento do pH, o potencial zeta da magnetita diminui. Neste ponto, é de se esperar agregação do composto, já que as forças de van der Waals e forças magnéticas de troca favorecem a agregação. Isso explica o aumento do seu diâmetro hidrodinâmico no valor de pH entre 4 e 7, conforme apresentado nos resultados de DLS (Figura 12), sendo esta uma região de tamponamento para o composto (região de maior declividade na curva de potencial zeta).

Como existe tendência de redissolução dos óxidos por ionização com o aumento do pH, observa-se novamente uma redução de tamanho da magnetita pura em valores de pH superiores a 7.

Para os compostos C_1, C_2 e C_3, observa-se que em baixos valores de pH o potencial zeta é próximo de zero, ou seja, as espécies estão neutralizadas em virtude de reações de protonação como descrito pela **Equação 7**. À medida que o pH

aumenta, o potencial zeta torna-se mais negativo, devido a reações de ionização do carbopol, conforme desprotonação descrita nas **Equações 6 e 8**.

Entretanto, se apenas o mecanismo de dissolução do ferro em meio básico estivesse presente (**Equação 6)**, era de se esperar uma redução do tamanho das partículas com o aumento do módulo do potencial zeta. Como é esperado que o sistema magnetita/carbopol apresente propriedades físico-químicas tanto do óxido quando do polímero, uma competição entre os mecanismos descritos nas **Equações 6 e 8** pode estar ocorrendo quando o pH é aumentado, minimizando a dissolução da magnetita.

O compósito C_1, mais pobre em carbopol, parece ter características muito similares à C_0, pois diferente do observado para C_2 e C_3, não sofre aumento de tamanho em pH maior que 7.

Para o caso extremo da amostra C_3 (mais rica em carbopol), em valores de pH acima de 7, as cadeias poliméricas ligadas na superfície das partículas devem sofrer expansão ao adquirirem carga negativa, explicando assim o pronunciado aumento de tamanho.

O carbopol é capaz de intumescer em valor de pH acima do pKa de seus grupos ácidos, que situa-se na faixa de pKa $\approx$ 6 (BHAT et al., 2016). Como o valor de pKa do carbopol situa-se próximo do valor de pKa da magnetita, podemos inferir que a superfície das magnetitas recobertas estão se comportando como o carbopol, com pouco efeito do óxido.

Já a amostra C_2 é a que aparentemente apresenta o maior efeito de competição entre os mecanismos das **Equações 6 e 8**, apresentando características intermediárias entre C_1 e C_3.

5.6 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Segundo Schramm, (1994), a reologia é uma ciência que descreve a deformação da matéria quando submetida à tensões. Podemos definir dois extremos: os fluidos ideais e os sólidos ideais. Os fluidos ideais, como a maioria dos líquidos de baixa viscosidade e gases, deformam de forma irreversível, escoando. A energia necessária para sua deformação é totalmente dissipada na forma de calor e não pode

ser recuperada, mesmo após a remoção da tensão aplicada. Já os sólidos ideais deformam de forma elástica (SCHRAMM, 1994).

No caso dos líquidos reais, diversos níveis de comportamento intermediário entre o sólido ideal e o líquido ideal são encontrados. A descrição desses sistemas é dada a seguir.

5.6.1 Reologia Estacionária

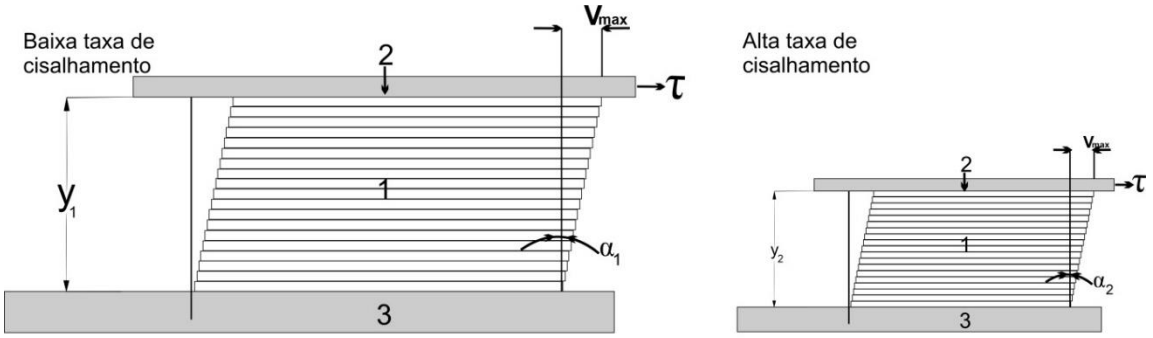
Inicialmente, para a medida da viscosidade dos líquidos, é necessária a definição de parâmetros relacionados ao fluxo. Um dos primeiros cientistas a discutir a respeito desse fenômeno foi Isaac Newton, que formulou a lei básica que descreve o comportamento de fluxo de um líquido ideal (SCHRAMM, 1994):

$$\tau = \eta . \gamma \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Onde $\tau =$ Tensão de cisalhamento; η= Viscosidade; γ = Taxa de cisalhamento.

Para compreensão dos termos taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, podemos utilizar o modelo básico de placas paralelas na Figura 15:

Figura 15 - Esquema de fluxo entre duas placas paralelas.



1 - Líquido cisalhado

2 - Placa móvel com área A de cisalhamento em contato com o líquido

3 - Placa estacionária

Fonte: Schramm, (1994).

No esquema em questão, em **1** nós temos o líquido cisalhado, que está entre uma placa movendo-se com área de cisalhamento **A** em **2**, que por sua vez está em

contato com uma placa estacionária **3**. Uma força F aplicada tangencialmente na área **A** faz com que a camada do líquido em contato com a placa superior movimente-se. A velocidade do fluxo que pode ser mantida por uma determinada força é controlada pela resistência do líquido, ou seja, por sua viscosidade (CHHABRA; RICHARDSON, 2011; SCHRAMM, 1994):

$$\tau = \frac{F_{(força)}}{A_{(area)}} = \frac{N_{(Newton)}}{m^2} = Pa\ [Pascal] \qquad \textbf{Eq. 12}$$

A tensão de cisalhamento τ causa no líquido um padrão de fluxo. A velocidade máxima de fluxo v_{max} é encontrada da camada em contato direto com a placa superior em movimento. Essa velocidade decresce à medida que o fluxo é transmitido às camadas mais distantes até que atinja a camada em contato direto com a placa estacionária com v_{min}= 0. O fluxo laminar significa que as camadas infinitesimalmente finas deslizam umas sobre as outras, deslocando-se em relação às outras por uma fração de deslocamento que decresce. Esse decréscimo na velocidade ao longo do fluido é denominado taxa de cisalhamento sendo definida matematicamente por uma diferencial (CHHABRA; RICHARDSON, 2011; SCHRAMM, 1994):

$$\varphi = \frac{\mathrm{dv}}{\mathrm{dy}} \qquad \textbf{Eq. 13}$$

$$\varphi = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = [s^{-1}] \qquad \textbf{Eq. 14}$$

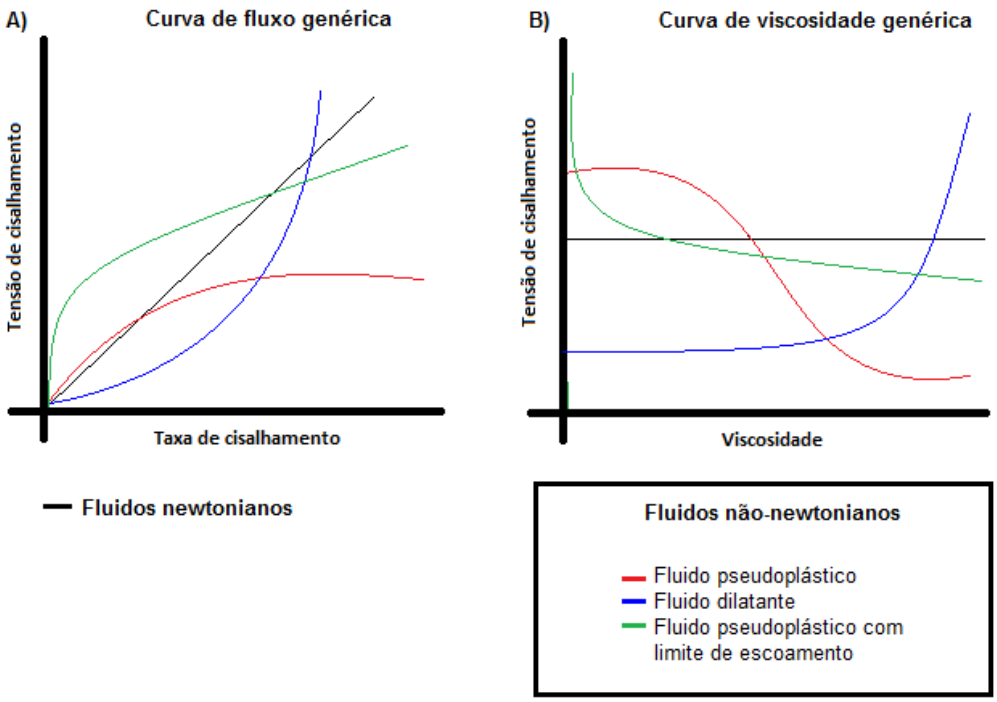
A **Equação 11** pode ser reescrita:

$$\tau = \eta.\frac{\mathrm{dv}}{\mathrm{dy}} = \eta.\varphi \qquad \textbf{Eq. 15}$$

A correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é dado pela grandeza viscosidade, que por sua vez define o comportamento de fluxo de um líquido. Na prática, para determinação da viscosidade e do comportamento de fluxo de um líquido, são construídos gráficos de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, sendo este denominado “curva de fluxo”. Outra forma de avaliar o perfil de fluxo dos fluidos graficamente é através da obtenção de “curvas de

viscosidade", onde a viscosidade é colocada na ordenada e a taxa de cisalhamento na abscissa (SCHRAMM, 1994).

Figura 16 - Modelo teórico de curvas de fluxo **A)** e viscosidade **B)** para os diversos perfis de fluxo dos fluidos.



Fonte: Adaptado de Schramm, (1994).

A viscosidade é uma propriedade que mede a resistência de um fluido ao escoamento podendo sofrer influência de outras variáveis, tais como temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campos elétricos no caso de fluidos eletro-reológicos (SCHRAMM, 1994).

Do ponto de vista da reologia, os fluidos podem ser divididos em fluidos newtonianos e não-newtonianos, de acordo com seu comportamento quando submetido a uma taxa de cisalhamento. Na Figura 16A e B Podemos observar o perfil dos diferentes tipos de fluidos.

Os fluidos newtonianos são definidos como fluidos que não sofrem variação da viscosidade quando submetidos a uma taxa de cisalhamento. Já os fluidos que apresentam variação na viscosidade são chamados de fluidos não-newtonianos. Os fluidos que apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de

cisalhamento são ditos fluidos pseudoplásticos, os fluidos dilatantes são aqueles em que ocorre um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento e os fluidos binghamianos são aqueles que possuem uma tensão limite de escoamento, abaixo do qual, se comportam como sólidos (SCHRAMM, 1994).

Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o propósito de modelar os dados de uma curva de fluxo. Em geral, os mais utilizados são o modelo de plásticos de Bingham, o modelo de Ostwald de Waale e o modelo de Herschel-Bulkley (ANDAVERDE et al., 2019).

O modelo plástico de Bingham é muito utilizado para o estudo do perfil de fluxo de diversos tipos de lamas e pode ser matematicamente descrito como:

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau_0} + \boldsymbol{\eta_p}\varphi \qquad \textbf{Eq. 16}$$

onde τ_0 é a tensão de escoamento (Pa), e η_p é a viscosidade plástica (Pa.s).

Esses fluidos são caracterizados por um perfil que graficamente mostra uma tensão de escoamento inicial, seguida de valores de viscosidade plástica que não dependem da taxa de cisalhamento (FOLAYAN et al., 2017).

Outro modelo utilizado para modelagem de curvas de fluxo é o de Ostwald de Waale, também conhecido como lei da potência. Esse modelo é muito utilizado quando se quer descrever propriedades de fluxo de fluidos não-newtonianos (BARNES et al., 1989):

$$\boldsymbol{\tau} = \mathrm{K}_c\varphi^{\mathrm{n}} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

Onde K_c é o Índice de consistência (Pa.s^n), φ é a taxa de cisalhamento e n é o Índice de comportamento do fluido (adimensional).

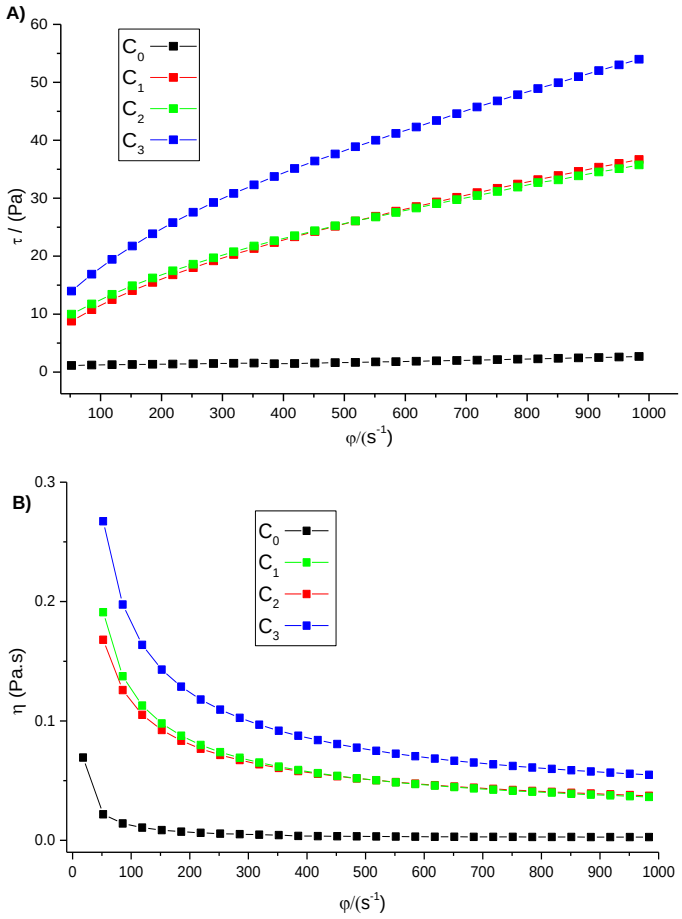
Já o modelo de Herschel-Bulkley é o mais abrangente, por ser uma combinação dos modelos da lei da potência (**Equação 17**) e modelo plástico de Bingham (**Equação 16**) (ANDAVERDE et al., 2019):

$$\tau = \tau_0 + \mathrm{K}\varphi^{\mathrm{n}} \qquad \textbf{Eq. 18}$$

Onde τ_0, denominada tensão de escoamento (Pa), é a tensão limite a partir do qual o material adquire fluidez. Quando o material é submetido a valores de tensão inferiores a τ_0, ele não se escoa, pois se comporta como sólido.

Para os casos em questão, o valor de *n* é um parâmetro útil para quantificação do comportamento não-newtoniano (com $n = 1$, o fluido é newtoniano; $n < 1$, fluido pseudoplástico; e $n > 1$, fluido dilatante).

Figura 17 - Curvas de fluxo (A) e de viscosidade (B) para C_0, C_1, C_2 e C_3, 25 ºC, de $50 \leq \varphi \leq 1000\ s^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

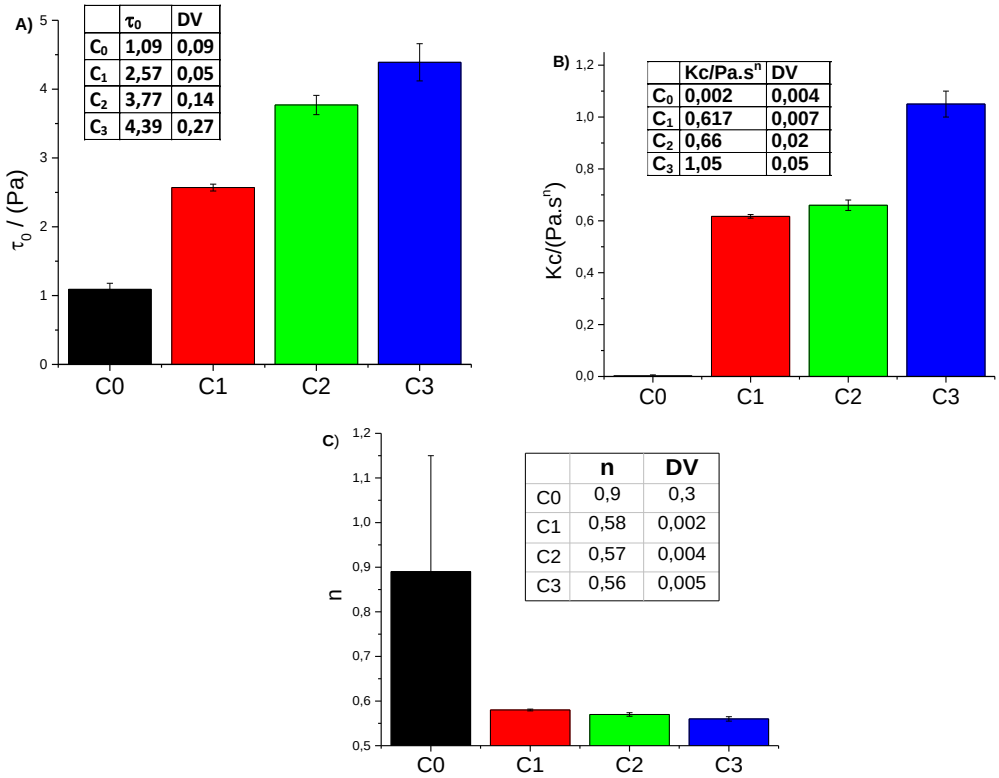
Nas Figuras 17A e 17B são apresentadas as curvas de fluxo e viscosidade para as suspensões dos nanodispostivos C_0, C_1, C_2 e C_3. Podemos observar a partir dos dados, um comportamento pseudoplástico para C_1, C_2 e C_3. Para C_0, observamos um comportamento quase newtoniano na faixa de cisalhamento estudada. Como discutido por DOLZ et al., (1998), o comportamento das suspensões de carbopol é

pseudoplástico. Por outro lado, conforme discutido por DE OLIVEIRA et al., (2017), suspensões de magnetita têm comportamento pseudoplástico bem atenuado, tendendo ao newtoniano. Assim, a incorporação do carbopol na magnetita está intensificando a pseudoplasticidade de suas suspensões devido ao estabelecimento de novas interações com o solvente.

Para os sistemas C_1 e C_2, observamos incorporação de quantidades diferentes de polímero, conforme observado nas análises térmicas, apresentarando comportamento de fluxo bem similar. Provavelmente as diferenças na quantidade de polímero não causam diferenças significativas no comportamento de fluxo.

As curvas de fluxo foram ajustadas através do modelo matemático de Herschel-Bulkley, descrito na **Equação 17,** os quais estão também apresentados nas Figuras 18A, 18B e 18C.

Figura 18 - (A) Tensão de escoamento (τ_0), (B) Índice de consistência (K_c) e (C) Índice de comportamento (n) para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3.



	τ_0	DV
C_0	1,09	0,09
C_1	2,57	0,05
C_2	3,77	0,14
C_3	4,39	0,27

	Kc/Pa.s^n	DV
C_0	0,002	0,004
C_1	0,617	0,007
C_2	0,66	0,02
C_3	1,05	0,05

	n	DV
C0	0,9	0,3
C1	0,58	0,002
C2	0,57	0,004
C3	0,56	0,005

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na Figura 18B é possível observar que o índice de comportamento *Kc*, parâmetro análogo à viscosidade, torna-se maior com o aumento da concentração de carbopol adicionado no momento da síntese, sendo $C_3 > C_2 > C_1 > C_0$. Na Figura 18C observamos o comportamento pseudoplástico para todos os compostos ($n < 1$), sendo que C_0 tem comportamento mais próximo do newtoniano ($n = 0,9 \pm 0,3$). Esse maior desvio em relação aos demais ($\approx$ 30%) pode estar relacionado com a estabilidade da suspensão do composto, que na faixa de cisalhamento estudada pode sofrer sedimentação. Os demais fluidos mostraram índice de comportamento similares, com $n \approx 0,55$.

Dentre os parâmetros τ_0, K_c e n, a tensão de escoamento (Figura 18A) foi a que apresentou valores mais coerentes com a concentração de carbopol. Os dados sugerem que quanto maior a concentração de polímero incorporado, maior será a rigidez do sistema frente ao cisalhamento devido ao maior grau de imobilização das partículas em virtude do aumento da concentração de interações intermoleculares.

Do ponto de vista molecular, o aumento do pH força a ionização das hidroxilas dos grupos carboxilato, favorecendo a formação de interações do tipo íon-dipolo com o solvente, causando assim, a imobilização de grandes quantidades de molécuals de água. Além disso, a ionização dos grupos carboxilatos causam uma expansão das cadeias, aumentando a possibilidade de entrelaçamento molecular, o que contribui para o aumento da viscosidade.

5.6.2 Reologia Oscilatória

Os materiais de modo geral podem apresentar um comportamento sólido ou líquido, dependendo do fator de tempo de relaxação molecular característico (CHHABRA; RICHARDSON, 2011). Materiais que apresentam baixos tempos de relaxação moleculares, podem ser predominantemente líquidos, enquanto que materiais que tenham tempos de relaxação altos, podem se comportar como sólidos (SCHRAMM, 1994; CHHABRA; RICHARDSON, 2011).

Nesse contexto, a fluidez e a elasticidade são duas propriedades dos materiais que se contrapõem a uma força aplicada. Materiais podem apresentar um comportamento fluido, elástico, ou uma mistura de ambos. Nos dois casos, é de

grande relevância compreender o comportamento de um material quanto à sua fluidez ou elasticidade, quando submetido a tensões (SCHRAMM, 1994; CHHABRA; RICHARDSON, 2011).

Neste sentido, três parâmetros são fundamentais para o entendimento de experimentos reológicos oscilatórios: O Módulo de Armazenamento (*G'*/Pa), módulo de perda (*G"*/Pa) e viscosidade complexa (η*/Pa.s). O módulo de armazenamento mede basicamente a elasticidade do material, sendo uma medida da energia armazenada e recuperada por ciclos de deformação. Na prática, *G'* é usado para medir o grau de estruturação do material. O módulo de perda diz respeito a energia dissipada por ciclos de deformação, sendo uma medida da fluidez do material. A viscosidade complexa (η*) tem o mesmo significado físico da viscosidade estacionária (η), contudo, a viscosidade complexa tem a vantagem de poder ser obtida em regiões de baixíssimas taxas, antes da estrutura do fluido se romper irreversivelmente (SCHRAMM, 1994; CHHABRA; RICHARDSON, 2011).

As suspensões dos nanodispositivos foram avaliadas inicialmente através de testes de varredura de amplitude (TVA) conforme Figuras 19A e 19B.

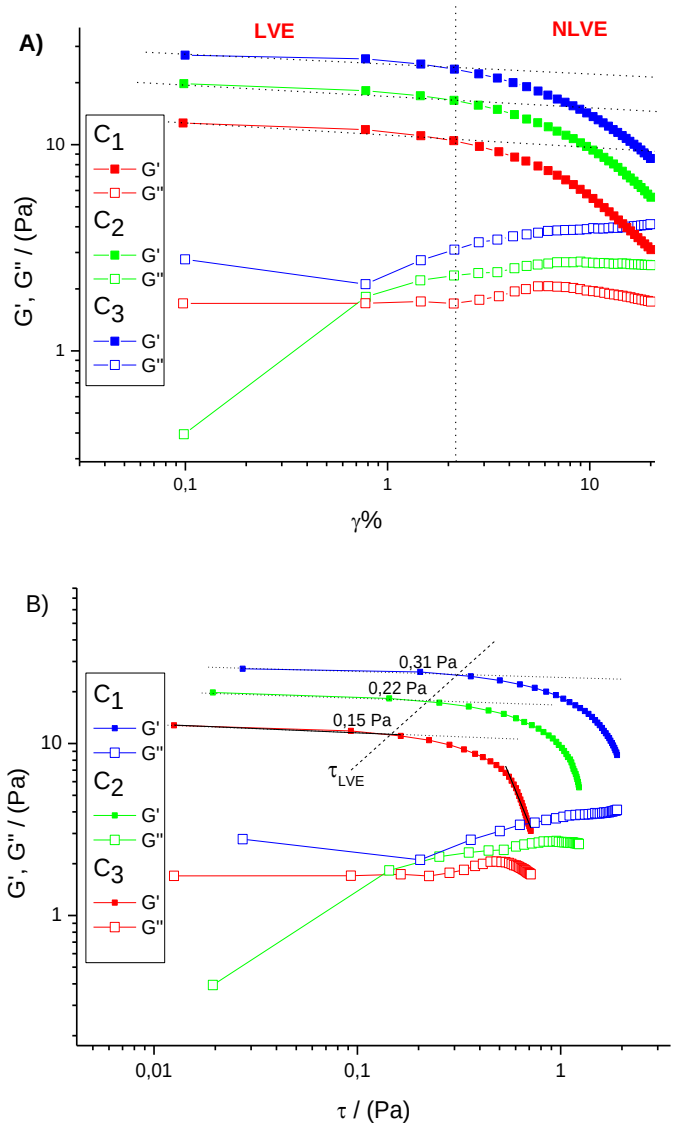
Neste tipo de ensaio, aplica-se baixíssimas tensões e o material não tem a estrutura rompida, ou seja, a estrutura é mantida durante o ensaio sem que entre em regime de fluxo, ao passo que na reologia estacionária, a estrutura é rompida e o material entra imediatamente em regime de fluxo.

Através de experimentos em modo oscilatório, foi possível determinar o limite de viscoelasticidade linear (LVE). O LVE corresponde à maior amplitude de deformação abaixo do qual *G'* mantém uma resposta linear e a estrutura do material se mantém intacta. Para valores maiores que o LVE, o sistema sofre o início do rompimento das interações intermoleculares (início do rompimento da estrutura), até o limite de escoamento τ_0, a partir do qual sua estrutura é completamente desestabilizada, entrando em regime de escoamento (DI GIUSEPPE et al., 2015).

As suspensões dos nanodispositivos sintetizados neste trabalho foram investigadas inicialmente com TVA. Durante os testes, as amostras foram submetidas a uma amplitude de oscilação crescente de 0,1 a 20%, com frequência constante de 2 rad/s e temperatura de 20 ºC. O módulo de armazenamento (*G'*) e o módulo de perda (*G"*) foram avaliados em função da amplitude de deformação (Figura 19A) e em

função da tensão de cisalhamento (Figura 19B). Os dados da Figura 19B são os mesmos da Figura 19A, porém plotados em função da tensão de cisalhamento.

Figura 19 – **A)** Amplitude de oscilação e **B)** Tensão de escoamento *versus* módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') para os nanodispositivos C_1, C_2 e C_3 , frequência angular (ω) = 2 rad/s, amplitude de deformação (γ%)= 0,1 a 20%, T = 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

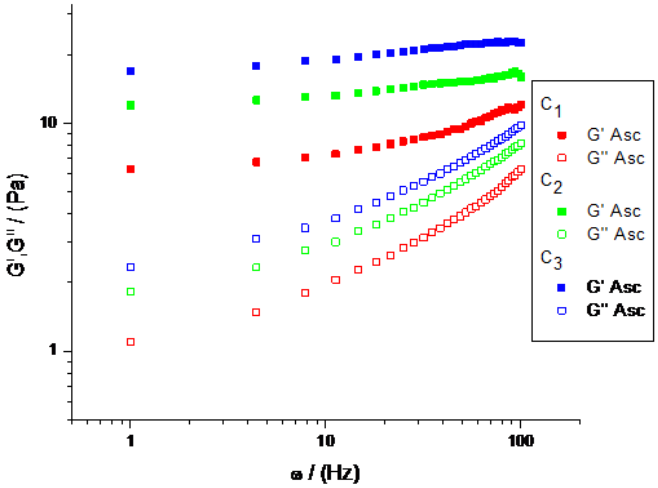
Conforme observado, a magnitude dos valores de G' seguiu a seguinte ordem: $C_3 > C_2 > C_1$. A amostra C_0 foi submetida ao mesmo teste de varredura da amplitude de oscilação, mas a suspensão para esse composto não apresentou dados

satisfatórios, sendo excluída dos demais ensaios**.** Assim, podemos dizer que a magnitude dos valores de G' segue a ordem $C_3 > C_2 > C_1 > C_0$. Este dado indica que a maior incorporação de carbopol tende a tornar os géis ferrofluidos mais estruturados, corroborando os dados de tensão de escoamento τ_0 discutidos anteriormente nos estudos reológicos estacionários.

Além disso, através da Figura 19A podemos observar que as curvas apresentam duas regiões. No lado esquerdo da linha tracejada, em aproximadamente 2% de deformação, observamos o LVE para C_1, C_2 e C_3. Na Figura 19B, podemos observar os valores de tensão de cisalhamento na LVE (τ_{LVE}), sendo respectivamente 0,15 Pa para C_1, 0,22 Pa para C_2 e 0,31 Pa para C_3. Após este valor, temos a região de viscoelasticidade não linear (NLVE), onde se tem gradativamente o rompimento das interações com perda de rigidez dos materiais.

Na Figura 20 podemos observar G' e G'' pela frequência angular. Em toda faixa de frequência varrida, as composições C_1, C_2 e C_3 apresentaram um comportamento mais elástico que fluido (G' > G"), sendo que a ordem do grau de elasticidade encontrada para os nanodispositivos foi: $C_3 > C_2 > C_1$. O resultado está em concordância com os dados de análise térmica (Figura 10A), sugerindo que quanto maior a concentração do polímero no momento da síntese, maior é a concentração ligada às partículas de magnetita. Entretanto, o distanciamento dos valores de G' e G" é maior do que o distanciamento dos valores de viscosidade estacionária apresentados nas Figuras 17A e 17B. Com relação ao módulo de perda (*G''*), podemos observar que tendem a se aproximar de *G'*, mostrando que o aumento da frequência angular é capaz de quebrar a estrutura gélica das dispersões, formando estruturas do tipo sol.

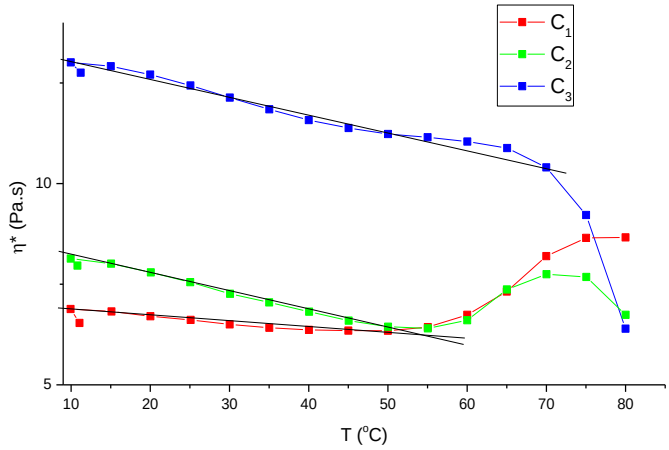
Figura 20 – Valores de G’ e G’’ em função da frequência angular ω (Hz) para os nanodispositivos C_1, C_2 e C_3, frequência angular (ω)= 1 a 100 rad/s, amplitude de oscilação (γ%)= 2%, T = 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

O comportamento das suspensões também foi avaliado em função da temperatura. Para isso, foram realizados ensaios dinâmico oscilatórios, medindo-se o torque oscilatório em função da temperatura, mantendo-se constante a frequência angular (ω = 2 Hz) e a amplitude de deformação ($\gamma_{\%}$ = 2%). Assim, foram construídas curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da temperatura, dentro da LVE, conforme Figura 21.

Figura 21 - Viscosidade complexa (η*) em função da temperatura para os compostos C_1, C_2 e C_3, frequência angular (ω)= 2 Hz, amplitude de oscilação (γ%)= 2% e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Para este experimento, cabe destacar alguns pontos: O primeiro está relacionado a amostra C_1, que praticamente não sofreu influência da temperatura na faixa de 10 ºC a 50 ºC, provavelmente devido à baixa concentração de polímero. Baixa dependência com a temperatura tem sido observado para amostras de ferrita com baixo ou nenhum teor de matéria orgânica (CORRÊA et al., 2015; DE OLIVEIRA et al., 2017). O segundo é que para as suspensões de C_1 e C_2, ocorre aumento da viscosidade acima de 60 ºC, mostrando que os compostos começam a perder água e secar. O terceiro ponto é que observamos uma maior diminuição da η* para a suspensão de C_3 em relação às outras suspensões. Ocorre uma ligeira queda até a temperatura de 60 ºC, ocorrendo uma diminuição brusca da viscosidade acima desta temperatura. Como a suspensão do composto C_3 é mais rica em carbopol e água na estrutura de solvatação, supõe-se que a fração polimérica ganhe fluidez com o aumento da temperatura.

5.6.3 Ensaios magneto-reológicos

Os fluídos magneto-reológicos (FMR) são considerados materiais inteligentes, que possuem diversas aplicações, como em amortecedores, freios, dentre outros (YU et al., 2014). São formados por partículas com diâmetro da ordem de nanômetros,

dispersos em determinado líquido carreador não magnético. São interessantes, uma vez que podem ter suas propriedades moduladas através da aplicação de um campo magnético externo (KIM, et al., 2008).

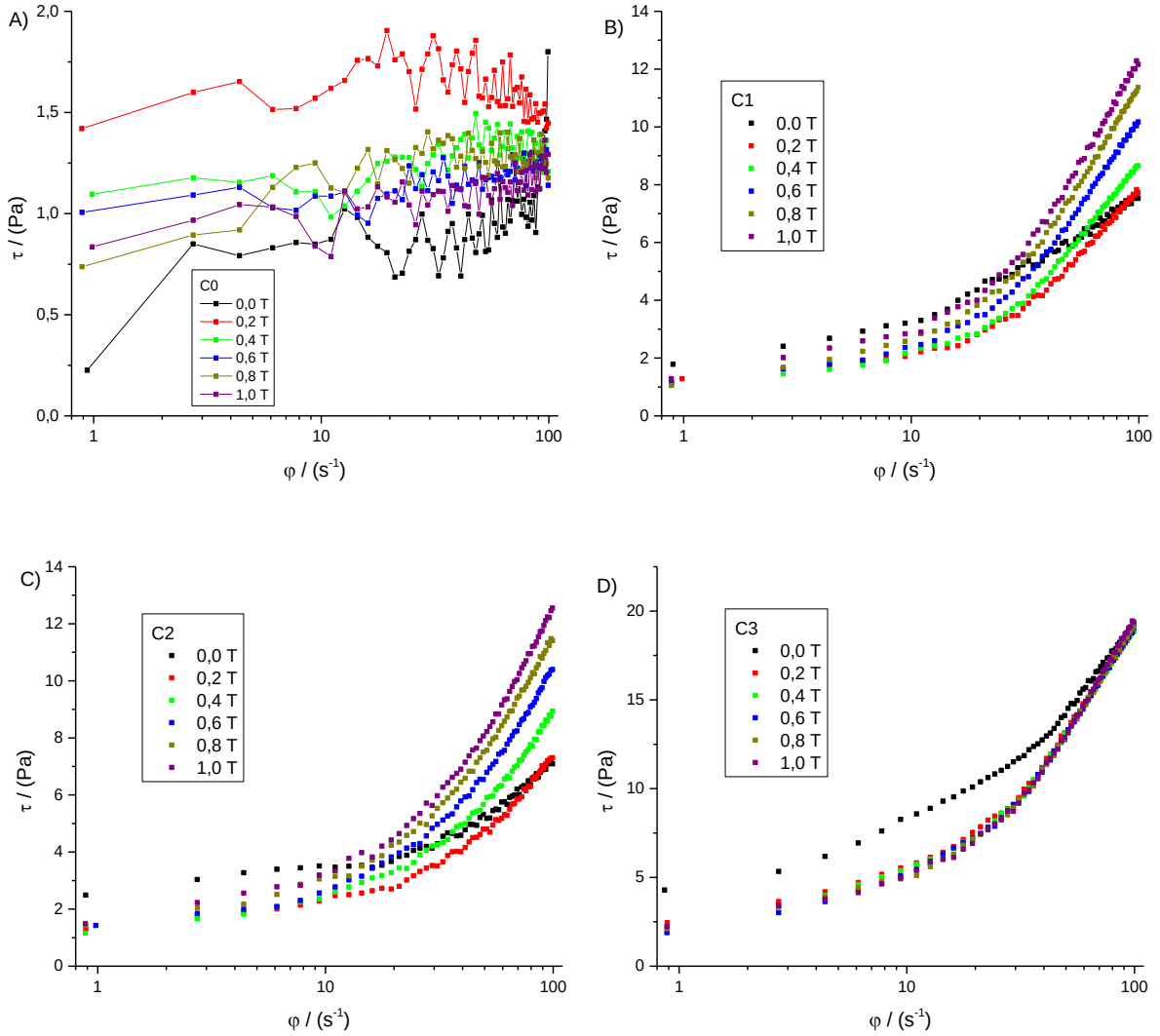
Os fluidos magneto-reológicas em geral apresentam um comportamento não-newtoniano quando na ausência da aplicação do campo magnético. Quando o campo é aplicado em fluidos dessa natureza, ocorre polarização das partículas dispersas, de forma a ocorrer o alinhamento na direção do campo magnético, tendendo ao estado sólido, aumentando a assim, o caráter não newtoniano (KIM, et al., 2008).

No presente trabalho, investigamos o efeito da aplicação de um campo magnético externo nas propriedades de fluxo dos compósitos, com vistas à obtenção de informações acerca da dinâmica de arraste na presença de um íma.

Nas Figuras 22A, 22B, 22C e 22D, podemos observar as curvas de fluxo em função do campo magnético aplicado (B/T) para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3.

Conforme pode ser observado, os fluidos respondem de forma diferente à presença do campo magnético. A amostra C_0, sem nenhum carbopol, apresentou comportamento um tanto oscilante, provavelmente devido à sedimentação das partículas, já que os experimentos foram realizados em taxa de cisalhamento relativamente baixa (1 a 10 s^{-1}). Para sistemas instáveis, em baixas taxas de cisalhamento, é de se esperar algum nível de sedimentação. As amostras C_1 e C_2 responderam razoavelmente bem à presença do campo, apresentando tendência de aumento da viscosidade com o aumento da presença do campo magnético. A princípio, sugere-se que as quantidades de carbopol presentes nesses sistemas sejam suficientes para promover a estabilização das partículas, mas sem comprometer a resposta magnética. Já a amostra C_3, apesar de se apresentar como a mais viscosa, praticamente não apresentou resposta magnética, provavelmente pela elevada proporção polímero/magnetita que faz com que as interações intermoleculares com o meio sejam suficientemente altas para mascarar os efeitos magnéticos.

Figura 22 - Curvas de fluxo em diferentes valores de campo magnético, para as suspensões dos compostos C_0 (A), C_1 (B), C_2 (C) e C_3 (D), T= 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.

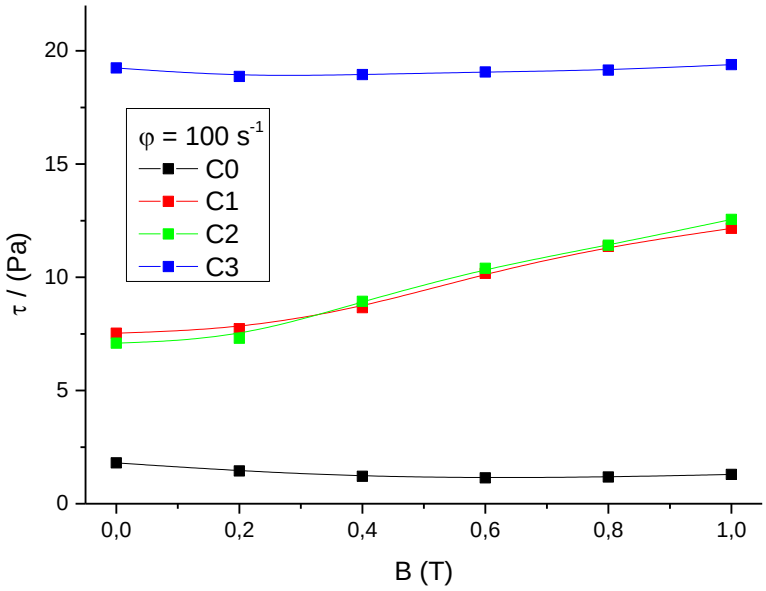


Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Na Figura 23 estão apresentados os valores de tensão de cisalhamento em função da intensidade de campo magnético, na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}, onde é possível observar de forma mais clara, a resposta magnética das amostras C_1 e C_2 que praticamente dobram quando aplica-se um campo de 1 T. Ao mesmo tempo, observa-se a aparente inércia magnética das amostras C_0 e C_3, sendo a primeira devido a um extremo causado pela sedimentação da partículas, enquanto que para a segunda, tem-se o extremo das interações polímero-solvente. Esses dados mostram

que as amostras C_1 e C_2, por responderem à presença do campo magnético, podem ser utilizadas como dispositivos de descontaminação magneticamente dirigidos.

Figura 23 - Valores de tensão de cisalhamento em função da intensidade de campo magnético, a 100 s^{-1} para as suspensões dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

5.7 EFEITO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

A contaminação de ambientes aquáticos com inúmeras substâncias químicas como poluentes orgânicos, inorgânicos e outros fomentou a necessidade de estudar novas alternativas de remoção desses poluentes, tendo em vista que os métodos atualmente utilizados no tratamento das águas não são efetivos na remoção dessas substâncias (NASCIMENTO, 2014).

Um dos métodos mais utilizados para esta finalidade é o mecanismo de adsorção, que teve muito destaque nas últimas décadas, sendo muito utilizado pela indústria para minimizar o efeito da contaminação de seus efluentes (NASCIMENTO, 2014).

Quando a massa de um sólido (adsorvente), entra em contato com uma substância em ambiente aquoso, por exemplo, que pode ser adsorvido (adsorbato), o

processo adsortivo acontece até que ocorra um equilíbrio. O adsorbato presente no meio tende a se ligar na substância adsorvente até que a concentração no líquido seja constante (C_e). Assim, quando o sistema atinge a C_e, é possível estimar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) (NASCIMENTO, 2014).

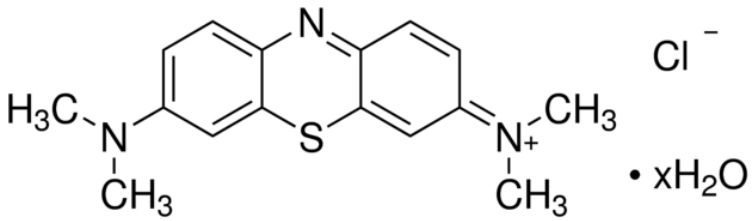
Na **Equação 19** podemos observar a fórmula para obtenção dos valores de capacidade de adsorção no equilíbrio.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \qquad \textbf{Eq. 19}$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção (mg/g); C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg); V é o volume da solução (L); e m é a massa de amostra adicionada do adsorvente (g).

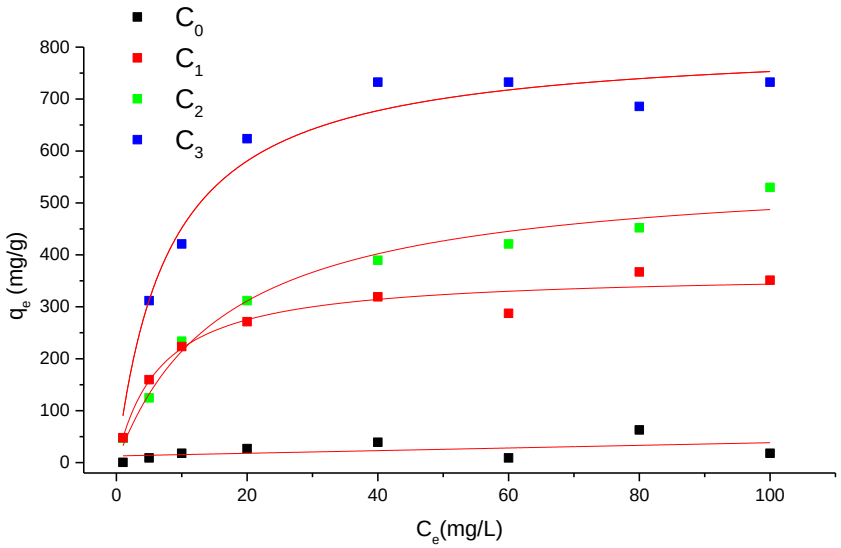
Um poluente muito comum em efluentes industriais é o Azul de Metileno (AM), corante tiazina, catiônico (Figura 24), sendo muito utilizado na indústria têxtil (HUNGER, 2007). Além disso, o azul de metileno é também utilizado como antídoto para intoxicações com cianeto em humanos, antisséptico em medicina veterinária e em diagnóstico *in vitro* em biologia, citologia, hematologia e histologia (MICHAELIS; GRANICK, 1945).

Figura 24 - Estrutura química do Azul de Metileno.



Na Figura 25 podemos observar o gráfico com as curvas de adsorção para os nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3 em relação às soluções de azul de metileno.

Figura 25 - Modelos de isotermas de adsorção do corante AM em solução aquosa contendo os nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3, T= 20 ºC e concentração das suspensões fixada em 5,4 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Observamos claramente uma maior tendência de remoção do corante com o aumento da concentração do polímero incorporado à magnetita no momento da síntese. O comportamento é melhor evidenciado quando obtem-se a capacidade máxima de adsorção e a constante de adsorção através da modelagem matemática com a Isoterma de Langmuir (**Equação 20**) para os compostos (GUO; WANG, 2019).

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1+K_1 C_e} \qquad \textbf{Eq. 20}$$

Onde K_1 é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), q_m é capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); q_e é a capacidade de adsorção (mg/g); e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg); Os dados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Capacidade máxima de adsorção e constante de adsorção de Langmuir para os nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3.

Compostos	q_m	K_1
C_3	813,25 mg/g^{-1}	0,125 L mg^{-1}
C_2	567,58 mg/g^{-1}	0,060 L mg^{-1}
C_1	366,53 mg/g^{-1}	0,150 L mg^{-1}
C_0	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

A isoterma de Langmuir baseia-se no fato de que o fenômeno de adsorção ocorre em monocamada, sendo que o adsorbato forma uma camada na superfície da substância adsorvente (AZIZIAN et al., 2018). O perfil dos gráficos sugere que a adsorção é favorável e que em certo valor ocorre o equilíbrio no processo adsortivo. Além disso, podemos observar uma relação direta do processo de adsorção e o teor de polímero nos nanodispositivos, provavelmente, pela interação iônica dos grupos carboxilatos do carbopol com o grupo catiônico do azul de metileno.

Contudo, de acordo com os dados apresentados na Tabela 5**,** observa-se que, embora a amostra C_1 seja a que apresenta menor capacidade de adsorção (menor valor de q_m), provavelmente pelo menor teor de carbopol incorporado, foi observado que o composto apresentou maior constante de adsorção, sugerindo que a interação adsorbato-adsorvente seja maior para este composto.

5.8 EFEITO DO NANODISPOSITIVO NA ELIMINAÇÃO DE MICRO-ORGANISMOS

A *E. coli* é um micro-organismo capaz de crescer em diversos meios, dentre eles, a água figura como um dos mais comuns (O'FLAHERTY et al., 2019). É um bacilo Gram- negativo, oxidase negativo que faz parte da família *Enterobacteriaceae* e pode ser encontrada em diversos ambientes (CROXEN et al., 2013).

A maioria das linhagens de *E. coli* não oferecem risco à saúde, mas certas linhagens podem ser patogênicas (TORTORA, 2012). Além disso, elas também podem produzir toxinas, que causam distúrbios gastrintestinais, que são coletivamente chamados de gastroenterite por *E. coli* (JAFARI et al., 2012; TORTORA, 2012).

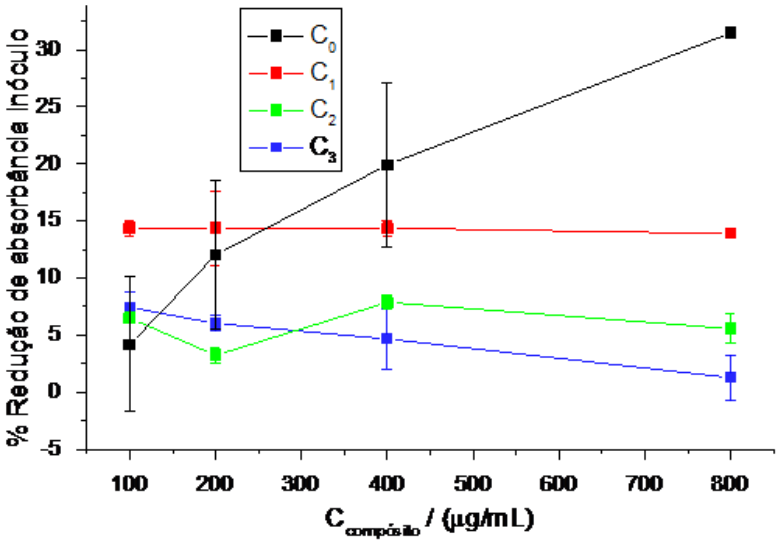
A *E. coli* pode causar um quadro grave de diarreia que antigamente era conhecida como diarreia dos viajantes. Esse quadro provavelmente é causado por uma das várias linhagens de *E. coli*. A *E. coli* enterotoxigenica (ETEC) embora não seja invasiva, produz uma endotoxina que causa uma diarreia aquosa que é semelhante a casos de cólera. Outra linhagem conhecida por causar diarreia é a *E. coli* enteroagregativa (EAEC), sendo definida assim pela sua forma de crescimento, com formação de agregados de bactérias. A *E. coli* enteroinvasiva (EIEC) invade a parede intestinal resultando em inflamação, febre e ocasionalmente uma disenteria

semelhante a causada por *Shigella* (TORTORA, 2012; VÁSQUEZ-GARCÍA et al., 2019).

Uma vez que os micro-organismos são capazes de desenvolver resistência aos antimicrobianos convencionais, a tendência é que daqui algumas décadas esses compostos não tenham mais efeito em cepas bacterianas, o que produzirá uma crise na saúde pública mundial (BENGTSSON-PALME et al., 2018). Assim, os estudos baseados no uso de nanopartículas na eliminação de micro-organismos têm crescido nos últimos anos (MOON et al., 2007; WANG; HU; SHAO, 2017)).

No estudo em questão, foram realizados ensaios para avaliar o efeito dos nanodispositivos sobre micro-organismos em ambiente aquoso, medindo-se indiretamente a concentração de micro-organismos pela medida de turbidez. Os efeitos dos nanodispositivos estão descritos na Figura 26.

Figura 26- Porcentagem de redução da absorbância do inóculo pela concentração dos nanodispositivos C_0, C_1, C_2 e C_3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Podemos observar que ocorre uma maior redução da absorbância do inóculo após 20 minutos do composto C_0 em contato com o inóculo bacteriano e que essa diminuição é proporcional à concentração do nanodispositivo adicionada ao meio, levando a uma redução de aproximadamente 5% em $C_{compósito}$= 100 µg/mL, chegando

a 30% na $C_{compósito}$= 800 µg/mL. Para C_1, observamos uma redução de cerca de 15% na absorbância do inóculo, em todas as concentrações testadas. Para C_2 e C_3, observamos valores de redução de absorbância do inóculo em valores inferiores a 10% em todas as concentrações testadas. É possível inferir que o recobrimento das partículas de ferrita com o polímero minimiza o efeito da magnetita sobre os micro-organismos, levando a resultados inferiores aos observados para C_0. Relatos de Li et al., (2010) sugerem que o recobrimento de nanopartículas de óxido de ferro com polímeros pode impedir a interação física do óxido com a *E. coli,* dimuindo a toxidade desses compostos.

Pressupõe-se que nanodispositivos desta natureza possam atuar através de vários mecanismos, sendo que todos eles de alguma forma conduzem a uma injúria à célula bacteriana, consequentemente levando a morte. Especula-se que esses nanodispositivos possam atuar segundo três mecanismos básicos: **1)** Levando a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO) com aumento do estresse oxidativo; **2)** ligação do composto à parede celular bacteriana levando a dano mecânico ou interagindo com seus componentes, o que provoca o extravasamento do conteúdo celular e liberação de íons metálicos com consequente desnaturação de proteínas; e **3)** através da alteração da atividade de enzimas (JIANG et al., 2010; STANKIC et al., 2016).

Levando em consideração os estudos de diâmetro hidrodinâmico realizados neste trabalho e o fato do tempo de contato ser curto, o mecanismo 2 parece ser o mais plausível. Embora não seja possível identificar o mecanismo exato de injúria celular neste caso, possivelmente pode estar havendo interação dos compostos com a parede celular bacteriana gerando dano mecânico ou interagindo com seus componentes.

Os resultados indicam que a magnetita pura (C_0) tem uma maior capacidade de eliminar micro-organismos da água, provavelmente devido ao seu efeito catalítico sobre a parede celular bacteriana. Esse efeito é minimizado pelo recobrimento das partículas com o polímero. Ao mesmo tempo, os nanodispositivos C_1, C_2 e C_3 são capazes de remover eficientemente corantes catiônicos dos ambientes aquosos. Isso sugere que os nanodispositivos são potencialmente úteis na remoção de poluentes químicos e microbiológicos em ambiente aquoso. Porém, o composto C_1 é o que

poderia ser o de maior potencial para utilização como dispositivo de descontaminação, visto que apresentou simultaneamente capacidade de adsorver o corante e de eliminar micro-organismos, além de apresentar resposta magnética quando em suspensão, como mostra a análise dos resultados de magneto-reologia.

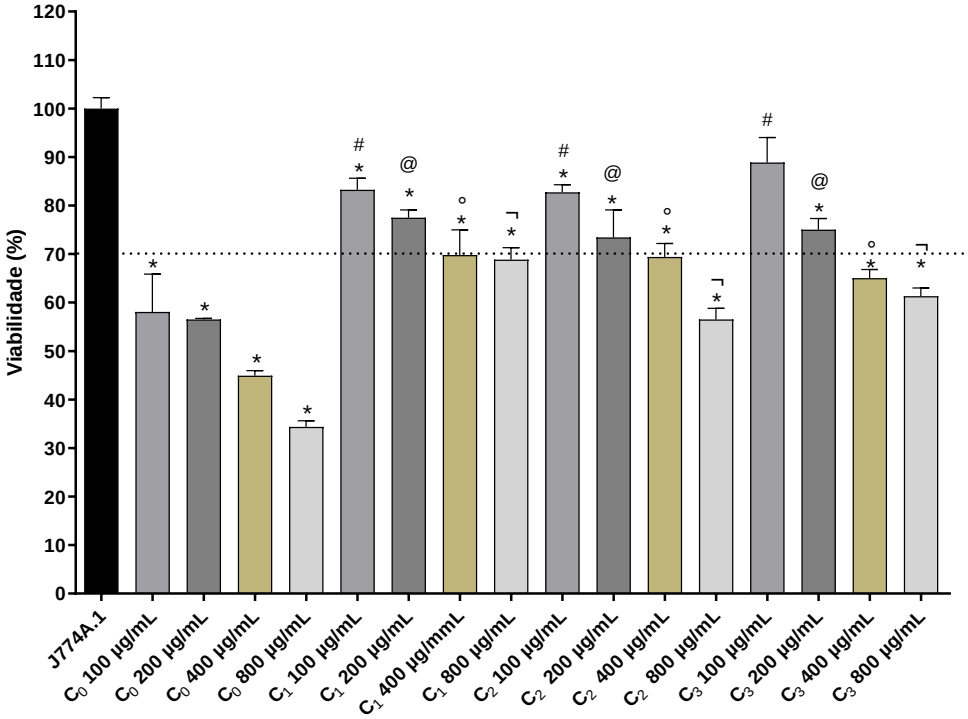
5.9 ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE

O ensaio MTT tornou-se “padrão-ouro” desde o seu desenvolvimento na década de 80 para investigação de toxicidade de substâncias diversas (TONDER et al., 2015). O objetivo do método é permitir que um composto seja classificado como citotóxico ou não para uma cultura de células, sem a nessidade de ser feita uma contagem elaborada (VAN MEERLOO et al., 2011).

O ensaio parte da premissa de que na maioria das células que apresentam viabilidade celular, a atividade mitocondrial é constante. Essa atividade é medida então através da conversão da substância MTT em cristais de formazan, que podem ser solubilizados para uma medição precisa. Desta forma, o aumento ou diminuição da viabilidade celular pode ser detectada através da leitura espectrofomérica da concentração de cristais de formazan em comprimento de onda de 540 e 720 nm (VAN MEERLOO et al., 2011).

No intuito de se avaliar a toxicidade dos compostos, com vistas a uma possível aplicação como dispositivos de descontaminação magneticamente dirigidos, os mesmos foram colocados em contato com macrófagos J774. A1. Esses macrófagos são derivados de tumores da linhagem celular de linfoma histiocítico em camundongos fêmeas BALB/C obtidas primeiramente por Ralph et al., (1976) e apresentam resposta imunológica. O motivo da utilização desses macrófagos está relacionado ao fato de que essas células apresentam crescimento rápido, sendo utilizadas no modelo para ganhar tempo, além de testar os compostos quanto a capacidade de citotoxicidade em células eucarióticas. Na Figura 27, podemos observar o efeito dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 na viabilidade celular de macrófagos J774. A1 em concentrações que variaram de 100 a 800 µg/mL.

Figura 27- Avaliação do efeito dos compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 na viabilidade celular de macrófagos J774. A1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Nota: * $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 e C_0 em todas as concentrações *versus* J774A.1; # $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 (100µg/mL) *versus* C_0 100µg/mL; @ $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 (200µg/mL) *versus* C_0 200µg/mL; o $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 (400µg/mL) *versus* C_0 400µg/mL; ¬p $<0,05$ C_1, C_2, C_3 (800µg/mL) *versus* C_0 800 µg/mL.

É possível observar que todos os compostos levaram a uma redução da viabilidade celular em relação ao controle positivo J774.A1 (*$p<0,05$), sendo que o aumento da concentração foi inversamente proporcional a viabilidade celular. Na Tabela 6 são apresentados os valores percentuais de redução da viabilidade celular para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 nas concentrações de 100 µg/mL, 200 µg/mL, 400 µg/mL e 800 µg/mL.

Tabela 6 - Percentuais de redução de viabilidade celular para os compostos C_0, C_1, C_2 e C_3 nas concentrações de 100 µg/mL, 200 µg/mL, 400 µg/mL, 800 µg/mL.

Compostos	[ ] composto/µg/mL			
	100 µg/mL	200 µg/mL	400 µg/mL	800 µg/mL
C_0	42%	45%	56%	65%
C_1	17%	22%	30%	31%
C_2	17%	27%	31%	43%
C_3	11%	25%	35%	39%

Fonte: Elaborado pelo autor (2020).

Estudos realizados por Mahmoudi et al., (2009) sugerem que a magnetita apresenta níveis aceitáveis de toxicidade celular em ensaio MTT para linhagem celular K562 (linhagem celular leucêmica humana) e L929 (fibroblastos de rato), o que a torna um composto interessante se tratando de um possível candidato em aplicações biológicas.

No experimento realizado neste trabalho, foi possível observar para C_0 um nível inferior a 70% de viabilidade celular em todas as concentrações testadas. Já os compostos que estão combinados com carbopol apresentam níveis de viabilidade celular toleráveis em concentrações baixas. Para C_1, C_2 e C_3, nas concentrações de 100 µg/mL e 200 µg/mL foram observados níveis superiores a 70% de viabilidade celular, possivelmente devido ao fato de que o revestimento com o polímero diminuiu a exposição das células às ferritas. Mas, mesmo com este revestimento, todos os compostos apresentaram uma viabilidade celular abaixo de 70 % nas concentracões de 400 µg/mL e 800 µg/mL.

A análise estatística de Kruskall-Wallis foi realizada para comparar os diferentes compostos nas mesmas concentrações testadas. Foi observado um valor de $p< 0,05$ para todos os grupos com # $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 (100µg/mL) *versus* C_0 100µg/mL; @ $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 (200µg/mL) *versus* C_0 200µg/mL; o $p<0,05$ C_1, C_2, C_3 (400µg/mL) *versus* C_0 400µg/mL; ¬p $<0,05$ C_1, C_2, C_3 (800µg/mL) *versus* C_0 800 µg/mL.

Estes dados mostram que a incorporação de carbopol nos compostos tende a reduzir a citotoxicidade em relação a ferrita pura. Além disso, é importante ressaltar que segundo a ISO 10993-5 (2009), em ensaios de MTT, os compostos que não

reduzem a viabilidade celular a valores inferiores a 70%, são considerados não citotóxicos (ISO 10993-5, 2009).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, nanodispositivos provenientes da associação da magnetita ao polímero carbopol foram obtidos em três proporções e caracterizados no estado sólido e em suspensão através de diversas técnicas. Além disso, os potenciais empregos dessas composições como agentes de descontaminação magneticamente dirigidos foram também foram avaliados. Diante do exposto, podemos concluir que:

Os dados obtidos através da difração de Raios-X, juntamente com os dados de FTIR confirmam que o material obtido pelo método hidrotérmico é de fato a magnetita. Além disto, os dados confirmam a vinculação química do polímero à magnetita, mostrando bandas características de ambos nos espectros de C_1, C_2 e C_3. Foi possível observar, através dos difratogramas de Raios-X uma maior amorficidade para os compósitos, devido ao recobrimento polimérico.

A análise térmica mostrou que quanto maior a concentração de polímero empregada no momento da síntese do composto, maior é teor de polímero incorporado e que a ordem de perda de massa é: $C_3 > C_2 > C1$.

A avaliação dos compostos frente a diferentes valores de pH mostrou que os nanodispositivos tem capacidade tamponante na faixa de pH de 6 a 10. Os dados de D_h mostraram que o pH e a concentração do polímero são determinantes no tamanho de partículas dos nanodispositivos. Os dados de PZ mostraram que o revestimento da magnetita com o polímero tende a deixar o PZ mais negativo, consequentemente aumentando a estabilidade coloidal das suspensões.

A reologia estacionária mostrou que C_0 apresenta comportamento quase newtoniano, enquanto os compostos C_1, C_2 e C_3 apresentaram comportamento pseudoplástico.

Na reologia oscilatória, foi possível observar nos ensaios de G’ e G’’ pela frequência angular que a ordem de viscoelasticidade dos compostos é: $C_3 > C_2 > C_1$. Com o estudo de G’ e G’’ pela frequência angular também foi possível observar que a componente elástica das suspensões de C_1, C_2 e C_3 é mais pronunciada em relação a componente viscosa. A viscosidade complexa mostrou que C_1 e C_2 tendem a perder água e secar após T > 60 ºC. A suspensão de C_3 foi a que apresentou maior

diminuição da viscosidade complexa, uma vez que a temperatura aumentou a fluidez da suspensão.

Na magneto-reologia, observou-se que os compostos C_1 e C_2 apresentaram boa resposta magnética, apresentado um aumento da viscosidade com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado.

Os nanodispositivos obtidos mostraram elevada habilidade de remoção de azul de metileno solubilizado em água. A capacidade de adsorção ficou na seguinte ordem: $C_3 > C_2 > C_1 > C_0$.

A magnetita pura mostrou considerável atividade frente a micro-organismos em água. Esse efeito foi minimizado pelo recobrimento com o polímero. A capacidade de eliminação de micro-organismos ficou na seguinte ordem: $C_0 > C_1 > C_2 \approx C_3$.

Os ensaios de viabilidade celular mostraram que C_0 reduziu consideravelmente a viabilidade celular das células J774.A1 e essa redução foi minimizada pelo recobrimento pelo polímero, com valores de viabilidade celular maiores para C_1, C_2 e C_3 em relação a C_0.

Por fim, a amostra C_1 apresentou resultados satisfatórios, no que diz respeito a capacidade de adsorção de matéria orgânca, eliminação de micro-organismos, boa resposta magnética e biocompatibilidade nos ensaios de viabilidade celular. Os estudos mostram, portanto, que a amostra C_1 é a que apresenta melhor relação *descontaminação química/descontaminação microbiológica.* Os dados sugerem que C_1 possivelmente pode ser ultilizado na descontaminação simultânea de poluentes químicos e microbiológicos de ambientes aquáticos sem maiores efeitos em baixas concentrações em células eucarióticas.

REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y., et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research,** v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AL-GHOUTI, M. A., et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering,** v. 28, p. 222-239, 2019.

ALI, I. New generation adsorbents for water treatment. **Chemical reviews**, v. 112, n. 10, p. 5073-5091, 2012.

AMIRI, M; SALAVATI-NIASARI, M; AKBARI, A. Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 29-44, 2019.

ANDAVERDE, J. A., et al. A practical method for determining the rheology of drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering,** v. 180, p. 150-158, 2019.

ARAKHA, M., et al. Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface. **Scientific reports**, v. 5, p. 14813, 2015.

ARYA, V.; PHILIP, L. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe3O4 coated polymer clay composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 273-280, 2016.

AZIZIAN, S; ERIS, S; WILSON, L. D. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. **Chemical Physics**, v. 513, p. 99-104, 2018.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Elsevier, 1989.

BENGTSSON-PALME, J; KRISTIANSSON, E; LARSSON, DG J. Environmental factors influencing the development and spread of antibiotic resistance. **FEMS microbiology reviews**, v. 42, n. 1, p. fux053, 2018.

BERTONE, E., et al. Hybrid water treatment cost prediction model for raw water intake optimization. **Environmental Modelling & Software,** v. 75, p. 230-242, 2016.

BHAT, P. A., et al. An unprecedented dual responsive gelation of Carbopol induced by Pluronic P123 triblock copolymer. **Polymer,** v. 102, p. 153-166, 2016.

BHATT, A. S.; BHAT, D. K.; SANTOSH, M. S. Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetite nanocomposites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 8, p. 2078-2082, 2010.

BLANEY, L. Magnetite (Fe3O4): Properties, Synthesis, and Applications. **Lehigh Review,** v. 15, 2007.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. Springer Science & Business Media, 2001.

BRUICE, P.Y. **Química Orgânica. 4ª** Edição. São Paulo: Editora Pearson, 2006. Vol. 1. 704 págs.

CASTRO, S. B. R., et al. Synthesis of lipophilic genistein derivatives and their regulation of IL12 and TNF-α in activated J774A.1 cells. **Chemical Biology & Drug Design**, v. 79, n.3, p. 347–352, 2012.

CHEN, L., et al. A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. **Journal of cleaner production**, v. 143, p. 1137-1143, 2017.

CHEN, R., et al. Rapid hydrothermal synthesis of magnetic CoxNi1− xFe2O4 nanoparticles and their application on removal of Congo red. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 226-233, 2014.

CHEN, Z, et al. Synthesis, functionalization, and nanomedical applications of functional magnetic nanoparticles. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 11, p. 1601-1608, 2018.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian flow and applied rheology: engineering applications**. Butterworth-Heinemann, 2011.

CORNELL, R. M.; SCWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Coccurences and Uses**. 2nd. New York: WILEY-VCH, 2003.

CORRÊA, N. M.; CAMARGO JÚNIOR, F. B.; IGNÁCIO, R. F.; LEONARDI, G. R. Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 41, p. 73-78, 2005.

CORRÊA, J. M. L., et al. Modulation of size and viscosity of Ni/Zn ferrites: Effect of doping with βCD and chemical treatment with HNO3 and NaOH. **Journal of Molecular Structure,** v. 1100, p. 438-446, 2015.

CROXEN, M. A., et al. Recent advances in understanding enteric pathogenic Escherichia coli. **Clinical microbiology reviews**, v. 26, n. 4, p. 822-880, 2013.

DAS, J.; MOHOLKAR, V. S.; CHAKMA, S. Structural, magnetic and optical properties of sonochemically synthesized Zr-ferrite nanoparticles. **Powder Technology,** v. 328, p. 1-6, 2018.

DE OLIVEIRA, A. R., et al. Effect of composition on rheological behavior of iron oxides produced by hydrothermal method. **Ceramics International,** v. 43, n. 10, p. 7436-7442, 2017.

DEVARAPU, C. S., et al. Development of multifunctional metal oxide coated magnetite nanocomposites for advanced applications. **Materials Today: Proceedings**, 2019.

DI GIUSEPPE, E., et al. Characterization of Carbopol® hydrogel rheology for experimental tectonics and geodynamics. **Tectonophysics,** v. 642, p. 29-45, 2015.

DIAMOND, M. L., et al. Exploring the planetary boundary for chemical pollution. **Environment International**, v. 78, p. 8-15, 2015.

DIRES, S., et al. Antibiotic resistant bacteria removal of subsurface flow constructed wetlands from hospital wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 6, n. 4, p. 4265-4272, 2018.

DOLZ, M., et al. Flow behaviour of Carbopol-940® hydrogels. The influence of concentration and agitation time. **Pharmazie**, 53: p. 126-130, 1998.

DONG, J.; OZAKI, Y.; NAKASHIMA, K. Infrared, Raman, and near-infrared spectroscopic evidence for the coexistence of various hydrogen-bond forms in poly (acrylic acid). **Macromolecules**, v. 30, n. 4, p. 1111-1117, 1997.

DUMITRESCU, A. M., et al. Advanced composite materials based on hydrogels and ferrites for potential biomedical applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 455, p. 185-194, 2014.

CRAIG, D. Q. M.; TAMBURIC, S.; BUCKTON, G.; NEWTON, J. M. An investigation into the structure and properties of Carbopol 934 gels using dielectric spectroscopy and oscillatory rheometry. **Journal of Controlled Release**, 30, n. 3, p. 213-223, 1994.

EL-NAHAS, A. M., et al. Functionalized cellulose-magnetite nanocomposite catalysts for efficient biodiesel production. **Chemical Engineering Journal,** v. 322, p. 167-180, 2017.

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites. **Reports on Progress in Physics,** v. 15, n. 1, p. 142-172, 1952.

FOLAYAN, J. A., et al. Selecting the most appropriate model for rheological characterization of synthetic based drilling mud. **International Journal of Applied Engineering Research,** v. 12, n. 18, p. 7614-7649, 2017.

GALY, O., et al. Mapping of bacterial biofilm local mechanics by magnetic microparticle actuation. **Biophys J,** v. 103, n. 6, p. 1400-8, 2012.

GEDIKOQLU, A. Mossbauer study of low temperature oxidation in natural magnetite. **Scripta Metallurgica,** v. 17, p. 45-48, 1983.

GHERNAOUT, D. Controlling Coagulation Process: From Zeta Potential to Streaming Potential. **American Journal of Environmental Protection,** v. 4, n. 5, 2015.

GITIS, V.; HANKINS, N. Water treatment chemicals: Trends and challenges. **Journal of Water Process Engineering,** v. 25, p. 34-38, 2018.

GLIŠIĆ, S., et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of carboxymethyl dextrane stabilized silver nanoparticles. **Journal of Molecular Structure,** v. 1084, p. 345-351, 2015.

GUO, X.; WANG, J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, 296, p. 111850, 2019.

HADDADINE, N., et al. Preparation and characterization of carbopol-silver nanocomposites for efficient antimicrobial applications. **Polymers for Advanced Technologies,** v. 29, n. 3, p. 1107-1116, 2018.

HOUSHIAR, M., et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 371, p. 43-48, 2014.

HOO, C. M.; STAROSTIN, N.; WEST, P.; MECARTNEY, M. L. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, 10, n. S1, p. 89-96, 2008.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. John Wiley & Sons, 2007.

HUSSAIN, A., et al. Co2O3 and SnO2 doped MnZn ferrites for applications at 3–5 MHz frequencies. **Ceramics International,** v. 45, n. 9, p. 12544-12549, 2019.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-5**: Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. Geneva, 2009.

JAFARI, A.; ASLANI, M. M.; BOUZARI, S. Escherichia coli: a brief review of diarrheagenic pathotypes and their role in diarrheal diseases in Iran. **Iranian journal of microbiology,** v. 4, n. 3, p. 102-117, 2012.

JIANG, W., et al. Interaction between Oxide Nanoparticles and Biomolecules of the Bacterial Cell Envelope As Examined by Infrared Spectroscopy. **Langmuir,** v. 26, n. 23, p. 18071-18077, 2010.

KARAMI, P., et al. Polymer/nanodiamond composites-a comprehensive review from synthesis and fabrication to properties and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 122-151, 2019.

KASZUBA, M., et al. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1927, p. 4439-4451, 2010.

KIM, J. H., et al. Magnetic composites of conducting polyaniline/nano-sized magnetite and their magnetorheology. **Materials Letters**, 62, n. 17, p. 2897-2899, 2008.

KIM, J.-Y., et al. Rheological properties and microstructures of Carbopol gel network system. **Colloid & Polymer Science,** v. 281, n. 7, p. 614-623, 2003.

KP, M. H., et al. Formulation and evaluation of herbal gel of Pothos scandens Linn. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine,** v. 3, n. 12, p. 988-992, 2010.

SLAVOV, L., et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 14, p. 1904-1911, 2010.

LADD, M. F. C.; PALMER, R. A.; PALMER, R. A. **Structure determination by X-ray crystallography**. New York: Plenum Press, 1985.

THAKUR, L.; SINGH, B. History and applications of important ferrites. **Integrated Research Advances**, 1, n. 1, p. 11-13, 2014.

LI, Z., et al. Adsorbed Polymer and NOM Limits Adhesion and Toxicity of Nano Scale Zerovalent Iron to E. coli. **Environmental Science & Technology,** v. 44, n. 9, p. 3462-3467, 2010.

LI, Q., et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. **Water research**, v. 42, n. 18, p. 4591-4602, 2008.

LI, X., et al. Magnetic domains characterization of clusters of magnetite nanoparticles. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,** v. 112, p. 6-9, 2019.

LUBRIZOL. **Dispersion Techniques for Carbopol®* Polymers.** Technical Data Sheet, 2007.

LUBRIZOL. **Neutralizing Carbopol and Pemulen in Aqueous Hydroalcoholic Systems.** Technical Data Sheet**,** 2009.

LUBY, S. P., et al. Microbiological contamination of drinking water associated with subsequent child diarrhea. **The American journal of tropical medicine and hygiene**, v. 93, n. 5, p. 904-911, 2015.

LV, M., et al. Roles of magnetic particles in magnetic seeding coagulation-flocculation process for surface water treatment. **Separation and Purification Technology,** v. 212, p. 337-343, 2019.

MAHMOUDI, M., et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: promises for diagnosis and treatment of multiple sclerosis. **ACS chemical neuroscience**, v. 2, n. 3, p. 118-140, 2011.

MAHMOUDI, M., et al. Multiphysics flow modeling and in vitro toxicity of iron oxide nanoparticles coated with poly (vinyl alcohol). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 6, p. 2322-2331, 2009.

MALVERN. **Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes** 2014.

MANCHÓN-GORDÓN, A. F., et al. A procedure to obtain the parameters of Curie temperature distribution from thermomagnetic and magnetocaloric data. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 520, 2019.

MASTERI-FARAHANI, M.; GHAHREMANI, M. Surface functionalization of graphene oxide and graphene oxide-magnetite nanocomposite with molybdenum-bidentate

Schiff base complex. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 130, p. 6-12, 2019.

MEHTA, R. V. Synthesis of magnetic nanoparticles and their dispersions with special reference to applications in biomedicine and biotechnology. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p. 901-916, 2017.

MEKONNEN, M. M.; HOEKSTRA, A. Y. Four billion people facing severe water scarcity. **Science Advances,** v. 2, n. 2, p. e1500323, 2016.

MICHAELIS, L.; GRANICK, S. Metachromasy of basic dyestuffs. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 7, p. 1212-1219, 1945.

MOON, Hyung-Mo; KIM, Jin-Woo. Carbon nanotube clusters as universal bacterial adsorbents and magnetic separation agents. **Biotechnology progress**, v. 26, n. 1, p. 179-185, 2010.

MOON, Ji-Won, et al. Microbial preparation of metal-substituted magnetite nanoparticles. **Journal of microbiological methods**, v. 70, n. 1, p. 150-158, 2007.

MORSI, R. E., et al. Polythiophene modified chitosan/magnetite nanocomposites for heavy metals and selective mercury removal. **Egyptian Journal of Petroleum,** v. 27, n. 4, p. 1077-1085, 2018.

MOUSTAFINE, R. I.; VIKTOROVA, A. S.; KHUTORYANSKIY, V. V. Interpolymer complexes of carbopol® 971 and poly (2-ethyl-2-oxazoline): Physicochemical studies of complexation and formulations for oral drug delivery. **International journal of pharmaceutics**, v. 558, p. 53-62, 2019.

MUSCAS, G., et al. Zn-doped cobalt ferrite: Tuning the interactions by chemical composition. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 796, p. 203-209, 2019.

NASCIMENTO, R. F., et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2014.

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of hazardous materials**, v. 184, n. 1-3, p. 538-546, 2010.

NAVAB-DANESHMAND, T., et al. Escherichia coli contamination across multiple environmental compartments (soil, hands, drinking water, and handwashing water) in urban Harare: correlations and risk factors. **The American journal of tropical medicine and hygiene**, v. 98, n. 3, p. 803-813, 2018.

O'FLAHERTY, E., et al. The potential human exposure to antibiotic resistant-Escherichia coli through recreational water. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 786-795, 2019.

OMS. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **Guidelines for drinking-water quality. WHO chronicle,** v. 38, n. 4, p. 104-8, 2011.

OMS. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines.** 2017.

OMS. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. **World health statistics 2018: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals.** Geneva: 2018.

PARKER, V. B.; KHODAKOVSKII, I. L. Thermodynamic properties of the aqueous ions (2+ and 3+) of iron and the key compounds of iron. **Journal of Physical and Chemical Reference Data,** v. 24, n. 5, p. 1699-1745, 1995.

POLLER, J. M., et al. Selection of potential iron oxide nanoparticles for breast cancer treatment based on in vitro cytotoxicity and cellular uptake. **International journal of nanomedicine**, v. 12, p. 3207, 2017.

RALPH, P.; MOORE, M. A.; NILSSON, K. Lysozyme synthesis by established human and murine histiocytic lymphoma cell lines. **Journal of Experimental Medicine,** v. 143, n. 6, p. 1528-1533, 1976.

RISALITI, L., et al. Topical formulations of delta-aminolevulinic acid for the treatment of actinic keratosis: Characterization and efficacy evaluation. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 115, p. 345-351, 2018.

RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, A. A., et al. Spinel-type ferrite nanoparticles: Synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 44, n. 24, p. 12421-12429, 2019.

SAHOO, S., et al. FTIR and Raman spectroscopic investigations of a Norfloxacin/Carbopol934 Polymerie suspension. **Journal of Young Pharmacists**, v. 4, n. 3, p. 138-145, 2012.

SALGOT, M.; FOLCH, M. Wastewater treatment and water reuse. **Current Opinion in Environmental Science & Health,** v. 2, p. 64-74, 2018.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2nd Edition 1994.

SHAFIEI, M.; BALHOFF, M.; HAYMAN, N. W. Chemical and microstructural controls on viscoplasticity in Carbopol hydrogel. **Polymer,** v. 139, p. 44-51, 2018.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: 2002.

STABRAWA, I., et al. Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques. **Thin Solid Films,** v. 671, p. 103-110, 2019.

STANKIC, S., et al. Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties. **Journal of Nanobiotechnology,** v. 14, n. 1, p. 1-20, 2016.

SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 82, p. 269–80, 1999.

SUNDARESAN, V., et al. Dual-responsive polymer-coated iron oxide nanoparticles for drug delivery and imaging applications. **International journal of pharmaceutics**, v. 466, n. 1-2, p. 1-7, 2014.

SYAKTI, A. D., et al. Biological pollution potential in the water of Bintan-Riau Islands Province, Indonesia: First appearance of harmful algal bloom species. **The Egyptian Journal of Aquatic Research,** v. 45, n. 2, p. 117-122, 2019.

TORTORA, G. J.; CASE, C. L.; FUNKE, B. R. **Microbiologia.** 12ª Edição. Artmed Editora, 2016.

UNUABONAH, E. I., et al. Disinfection of water with new chitosan-modified hybrid clay composite adsorbent. **Heliyon**, v. 3, n. 8, p. e00379, 2017.

VÁSQUEZ-GARCÍA, A., et al. Escherichia coli detection and identification in shellfish from southeastern Brazil. **Aquaculture,** v. 504, p. 158-163, 2019.

VENTURINI, J., et al. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe 2 O 4) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties. **Ceramics International,** v. 44, n. 11, p. 12381-12388, 2018.

WANG, L.; HU, C.; SHAO, L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. **International journal of nanomedicine**, v. 12, p. 1227, 2017.

WANG, L. L., et al. Development of in situ gelling and bio adhesive 5-Fluorouracil enema. **PLoS One,** v. 8, n. 8, p. e71037, 2013.

WONGPRATAT, U.; MAENSIRI, S.; SWATSITANG, E. EXAFS study of cations distribution dependence of magnetic properties in Co1−xZnxFe2O4 nanoparticles prepared by hydrothermal method. **Microelectronic Engineering,** v. 146, p. 68-75, 2015.

WWAP. The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, The Untapped Resource, WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). UNESCO, Paris, 2017.

YADAV, R. S., et al. Sonochemical synthesis of Gd3+ doped CoFe2O4 spinel ferrite nanoparticles and its physical properties. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 40, p. 773-783, 2018.

YU, M., et al. Magnetoresistance Characteristics of Magnetorheological Gel under a Magnetic Field. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 53, n. 12, p. 4704-4710, 2014.

YUSMAR, A.; ARMITASARIA, L.; SUHARYADIA, E. Effect of Zn on dielectric properties of Mn-Zn spinel ferrite synthesized by coprecipitation. **Materials Today,** v. 5, p. 14955–14959, 2018.

ZHANG, P.-P., et al. Self-assembled core-shell Fe3O4@SiO2 nanoparticles from electrospun fibers. **Materials Research Bulletin,** v. 48, n. 9, p. 3058-3064, 2013.

ZHANG, X.; WANG, J. Preparation of carbon coated Fe3O4 nanoparticles for magnetic separation of uranium. **Solid State Sciences,** v. 75, p. 14-20, 2018.

ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. To the theory of magnetic hyperthermia in a system of single-domain ferromagnetic particles. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications,** v. 528, 2019.

ZVEREV, V. I., et al. Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v. 459, p. 182-186, 2018.