



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E NANOBIOTECNOLOGIA – PPG/NANO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDAS MAGNÉTICAS A BASE DE ÁCIDOS
CLOROGÊNICO E LABDÂNICO**

MAURO GUILHERME FERREIRA BEZERRA

Brasília – DF

2015

MAURO GUILHERME FERREIRA BEZERRA

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDAS MAGNÉTICAS A BASE DE ÁCIDOS
CLOROGÊNICO E LABDÂNICO**

ORIENTADOR:

Prof. Dr. JUDES GONÇALVES DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Nanociência e Nanobiotecnologia.

Brasília – DF

2015.



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA E NANBIOTECNOLOGIA – PPG/NANO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDAS MAGNÉTICAS A BASE
DE ÁCIDOS CLOROGÊNICO E LABDÂNICO**

POR

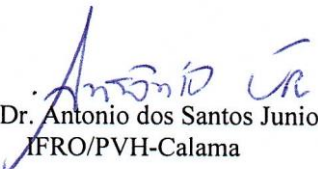
Mauro Guilherme Ferreira Bezerra

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção ao grau de Mestre em Nanociências e Nanobiotecnologia.

Aprovada Por:


Prof. Dr. Judes Gonçalves dos Santos
Orientador


Profa. Dra. Anailde Ferreira da Silva
DFIS/UNIR


Prof. Dr. Antonio dos Santos Junior
IFRO/PVH-Calama

Brasília, 10 de junho de 2015.

*Agradeço a Deus pelo fôlego de vida
concedido, a todos os meus familiares e
amigos, minha querida companheira e
amiga Keila e a minha amada filha Júlia
pelo apoio, compreensão e amor.*

DEDICATÓRIA

A minha Mãe Raimunda Ferreira Bezerra, meus irmãos Sueli Ferreira Bezerra, Joel Guilherme Ferreira Bezerra e Joelma Ferreira Bezerra, a todos os familiares e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha amada esposa Keila Cristina de Souza Barbosa, pelo apoio, incentivo e um ombro amigo nas horas mais difíceis da minha vida.

A minha filhota Júlia de Souza Bezerra, presente que Deus me concedeu o qual sou eternamente grato.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Judes Gonçalves dos Santos, pela oportunidade para realização deste projeto, bem como a todos os trabalhos que iremos realizamos juntos e principalmente pela oportunidade de me permitir crescer neste meio científico o qual tinha pouco conhecimento.

Aos meus amigos desta empreitada pelos ensinamentos e discussões nos mais diversos assuntos nesse novo mundo que é nanociência.

Ao Laffert Gomes Ferreira da Silva meu companheiro desta empreitada o qual compartilhamos algumas experiências nessa nova etapa de nossas vidas.

Ao coordenador do curso Professor Dr. Sebastião Willian da Silva.

Aos funcionários da secretaria do Programa de Pós-Graduação.

Ao INCT Centro-Oeste e Norte de Nanobiotecnologia.

A CAPES, por fornecerem os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

“Uma mente que se abre para uma nova ideia nunca retorna ao seu tamanho normal.”

Albert Einstein.

RESUMO

Este estudo investiga a síntese e caracterização de nanoblendas magnéticas a base de Poli (ácido clorogênico) e Poli (ácido labdânico) obtidos do extrato de folhas de *Cecropia obtusa* e de *Leonotis nepetifolia*. Para obtenção da nanoblenda magnética, primeiramente, realizou-se a síntese das nanopartículas magnéticas de magnetitas pelo método de coprecipitação, extração alcoólica e polimerização dos ácidos graxos extraídos das folhas por meio de tratamento térmico e ainda a complexação das nanopartículas com os biopolímeros sintetizados. A caracterização foi realizada usando as seguintes técnicas: difração de raios X; microscopia eletrônica de transmissão; microscopia eletrônica de varredura; espectroscopia ultravioleta e visível; espectroscopia infravermelho próximo; espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Os resultados obtidos permitem descrever os parâmetros físico químicos, sugerindo a obtenção de uma nanoestrutura com características híbridas e parâmetros magnético-ópticos detectáveis como: identificação dos planos cristalinos, forma e diâmetro médio das nanopartículas, espectros de absorção, energia e reflexão dos grupos moleculares dos biopolímeros e da nanoblenda. Acredita-se que o prosseguimento dos estudos para a cerca das propriedades dessa nanoblenda permitirão identificar aplicações em diversas áreas como, por exemplo: medicina, nanotecnologia, entre outros.

Palavras-chave: Ácido Clorogênico e Ácido Labdânico, Biopolímeros.

ABSTRACT

This study investigates the synthesis and the characterization of the magnetic nanoblends constituted of Poly (Chlorogenic acid) and poly (Labdânico acid) obtained from leaves extract of *Cecropia obtusa* and *Leonotis nepetifolia*. To obtain the magnetic nanoblenda, at first, there is the synthesis of the magnetic nanoparticles of magnetite using the coprecipitation process, the alcohol extraction and polymerization of fatty acid extracted from leaves by the heat treatment, also the complexation of nanoparticles with synthesized biopolymers. The characterization was made using the following techniques: X-ray diffraction; transmission electron microscopy; scanning electron microscopy; UV and visible spectroscopy; Infrared spectroscopy next; Infrared spectroscopy per Fourier transform. The results obtained allow to describe the physical and chemical parameters, suggesting the obtaining a hybrid nanostructure with characteristics and magnetic optical parameters detectable such as: identification of crystal planes, shape, and average diameter of the nanoparticles, absorption spectra, reflection energy and the molecular groups of the biopolymer and nanoblends. It is believed that the continuation of scientific studies about some of the properties of nanoblends will identify applications in several areas as, for example: medicine, nanotechnology, among others.

Keywords: Chlorogenic Acid and Labdane Acid, Biopolymers.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	xii
Lista de figuras	xiii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xvi
Lista de equações.....	xviii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	19
1.1. OBJETIVOS.....	20
1.1.1 Objetivo Geral	20
1.1.2 Objetivo Específico	20
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Nanopartícula Magnética - Magnetita.....	21
2.2. Nanoblenda Magnética Polimérica	23
2.3. Embaúba (<i>Cecropia obtusa</i>).....	24
2.4. Cordão-de-Frade (<i>L. nepetifolia</i>).....	25
CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
3.1. Síntese da Nanopartícula Magnética	28
3.2. Extrações dos Polímeros e Obtenção da Nanoblenda Magnética	30
CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	33
4.1. Difração de Raio X (<i>DRX</i>)	33
4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>MET</i>).....	35
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>MEV</i>).....	37
4.4. Espectroscopia Ultravioleta e Visível (<i>UV-VIS</i>)	39
4.5. Espectroscopia Infravermelho Próximo (<i>NIR</i>).....	41

4.6. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>).....	42
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1. Espectroscopia de Difração de Raio X.....	45
5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
5.4. Espectros de Medidas Ultravioleta e Visível	52
5.5. Espectros de Medidas Infravermelho Próximo	60
5.6. Espectros de Medidas Infravermelho com Transformada de Fourier	62
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO	64
CAPÍTULO 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nome das amostras com suas respectivas concentrações em mg/ml e nomenclaturas.	30
Tabela 2 - Comparativo dos picos experimentais obtidos por <i>DRX</i> com os picos tabelados pela ASTM	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação hipotética dos sítios tetraédrico (sítio A), octaédrico (sítio B) da célula unitária da magnetita, conforme estrutura espinélio [16].	22
Figura 2: Na imagem a) árvore embaúba (<i>Cecropia obtusa</i>) e b) fruto da embaúba [27].	24
Figura 3: Formula estrutural do ácido clorogênico [29].	25
Figura 4: Na imagem a) árvore cordão de frade nome popular da (<i>L. nepetifolia</i>) e b) fruto do cordão de frade [33].	26
Figura 5: Formula Estrutural do ácido labdânico [39].	27
Figura 6: Esquema da rota de síntese da nanopartículas de magnetita.	29
Figura 7: Rota de preparação das amostras extrato alcoólico do ácido clorogênico, extrato alcoólico do ácido labdânico, polímero a base do ácido clorogênico, polímero a base do ácido labdânico, nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico.	32
Figura 8: Diagrama esquemático dos principais componentes e processo de um equipamento de difração de raios X.	33
Figura 9: Representação geométrica da lei de Bragg [48].	34
Figura 10: Representação esquemática dos principais componentes, bem como as etapas de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Transmissão [49].	36
Figura 11: Representação esquemática dos principais componentes e processos de funcionamento no Microscópio Eletrônico de Varredura [52].	38
Figura 12: Difratoograma das nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) com as identificações dos cinco planos cristalinos característicos da estrutura espinélio conforme carta	

ASTM. O pico de maior intensidade aparece no ângulo de 36,6 ° é identificado como plano cristalino 311 (<i>hkl</i>).....	45
Figura 13: Micrografia das nanopartículas magnética de magnetita (Fe_3O_4) obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) com barra de referência de 100 nm.....	47
Figura 14: Histograma da contagem das partículas da amostra, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (Eq. 1.3).....	48
Figura 15: Micrografia realizado no MEV das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) diluídas em água destilada.	49
Figura 16: Micrografia obtida no MEV das nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas na matriz poli-ácido clorogênico (P1).....	50
Figura 17: Micrografia obtida por meio da técnica de microscopia MEV das nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas na matriz poli-ácido labdânico (P2).....	51
Figura 18: Espectros de absorção das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (EX1), polímero a base do ácido clorogênico (P1) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (NB1) com identificação das bandas de absorção de maior intensidade.....	52
Figura 19: Espectro da banda de energia de excitação das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (EX1), polímero a base do ácido clorogênico (P1) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (NB1) com identificação dos grupos moleculares presentes nas amostras.	54
Figura 20: Espectros de absorção das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (EX2), polímero a base do ácido labdânico (P2) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (NB2) com identificação das bandas de absorção de maior intensidade.....	55
Figura 21: Espectro da banda de energia de excitação das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (EX2), polímero a base do ácido labdânico (P2) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (NB2) com identificação dos grupos moleculares presentes nas amostras. ...	56

Figura 22: População nos níveis eletrônicos ($N2/N1$) em função da energia em eletro-volt das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico ($EX1$), polímero a base do ácido clorogênico ($P1$) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico ($NB1$).....	57
Figura 23: População nos níveis eletrônicos ($N2/N1$) em função da energia em eletro-volt das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico ($EX2$), polímero a base do ácido labdânico ($P2$) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico ($NB2$).	59
Figura 24: Espectro NIR de reflectância em função do comprimento de onda para amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico ($EX1$), polímero a base do ácido clorogênico ($P1$), nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico ($NB1$) e nanopartícula magnética (NP).	60
Figura 25: Espectro NIR reflectância em função do comprimento de onda para amostras de extrato alcoólico ácido labdânico ($EX2$), polímero a base do ácido labdânico ($P2$), nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico ($NB2$) e nanopartícula magnética (NP).	61
Figura 26: Espectro de medida FTIR de Transmitância em função do número de onda das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico ($EX1$), polímero a base do ácido clorogênico ($P1$), extrato alcoólico ácido labdânico ($EX2$) e polímero a base do ácido labdânico ($P2$), para observar os espectros que estavam sobrepostos realizou-se um deslocamento dos mesmo para uma melhor observação.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Constante.

A – Absorbância.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

atm – Pressão atmosférica.

B – Largura de linha.

c – Concentração.

°C – Graus Celsius.

cfc – Cúbica de face centrada.

D – Diâmetro médio das partículas.

DRX – Difração de Raio X.

hkl – Representação de planos cristalinos (índices de Miller)

EX1 – Extrato alcoólico ácido clorogênico.

EX2 – Extrato alcoólico ácido labdânico.

f – Frequência.

Fe – Ferro

Fe₃O₄ – Magnetita.

γ-Fe₂O₃ – Maghemita.

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

h – Constante de Planck.

I₀ – Radiação incidente.

I - Radiação incidente transmitida.

K_B – Constante de Boltzmann.

kV – Quilo volts.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão.

NB1 – Nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico.

NB2 – Nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico.

nm - Nanômetros.

NP - Nanopartícula magnética.

P1 - Polímero a base do ácido clorogênico.

P2 - Polímero a base do ácido labdânico.

pH - Potencial hidrogeniônico.

T – Temperatura absoluta.

T – Transmitância.

u.a. - Unidade arbitrária.

UV-VIS-NIR – Ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

α – Difusividade térmica.

γ – Gama.

δ – Espessura.

$\Delta\rho$ – Diferença de densidades da partícula.

$\epsilon(\lambda)$ – Coeficiente de absorção.

η – Viscosidade.

θ – Ângulo de incidência.

λ – Comprimento de onda.

ρ_s – Densidade da partícula.

σ – Polidispersão do diâmetro.

LISTA DE EQUAÇÕES

Eq. 1.1 - Lei de Bragg.....	33
Eq. 1.2 - Debye-Scherrer	34
Eq. 1.3 - Distribuição log-normal modificada.....	36
Eq. 1.4 - Lei de Lambert-Beer	38
Eq. 1.5 - Modelo de distribuição de Boltzman modificada.....	38
Eq. 1.6 - Transformada de Fourier do interferograma.....	40

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados exibem propriedades intrínsecas, as quais não podem ser observadas quando em escala micro e macro. São materiais que possuem diversas aplicações desde tecnológicas até biomédicas, dependendo da metodologia e aplicação desejada. A nanociência e nanobiotecnologia fazem o estudo da manipulação de átomos e moléculas, que formam esses materiais nanoestruturados, são essas ciências que desenvolvem metodologias para síntese, caracterização e as mais variadas aplicações destes materiais em escala nanométrica [1, 2].

Atualmente com o avanço da nanotecnologia e nanobiotecnologia, pode-se observar um elevado índice de produção de novos materiais na ordem de nanômetros (materiais que apresentam ao menos uma de sua dimensão ou componente do sistema na escala nanométrica), esses novos materiais vêm despertando interesse de pesquisadores de diversas áreas com aplicações em tecnologias e biomédicas [2].

As pesquisas relacionadas a esses novos materiais são de suma importância para o desenvolvimento científico e tecnológico de um país, com destaque para síntese de material nanoestruturado com propriedades híbridas, as quais propiciam a formação de um sistema a partir de um conjunto de dois ou mais componentes, almejando ao final desta síntese promover a junção das propriedades de cada material ou atribui ao conjunto uma nova característica [3, 4, 5].

Neste sentido o desenvolvimento de nanoblenda magnética a base dos biopolímeros ácido clorogênico e ácido labdânico extraídos das folhas de embaúba *Cecrópia obtusa* e de cordão-de-frade *Leonotis nepetifolia(L.)R.Br* para formar novos materiais nanoestruturado com características híbridas, mostram-se bastante promissor não só pelo fato desses vegetais

produzirem substância utilizada na medicina popular, mas também por apresentarem propriedades físico-química interessantes para aplicações nas mais diversas áreas [24, 32].

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar as nanoblendas magnéticas a base de Poli (ácidos clorogênico) e Poli (ácidos labdânico), sintetizados a partir de extratos de plantas provenientes da região amazônica, utilizando diferentes métodos de caracterização.

1.1.2 Objetivo Especifico

Sintetizar nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) pelo método químico da coprecipitação, extrair os biopolímeros das folhas de embaúba (*C. obtusa*) e do cordão-de-frade (*L. nepetifolia*) e obter nanoblendas magnéticas a base dos biopolímeros.

Realizar caracterizações estruturais, morfológicas, topológicas e fotofísica das nanopartículas magnéticas, biopolímeros bem como das nanoblendas magnéticas a base dos biopolímeros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanopartícula Magnética de Magnetita (NP)

Com o advento da nanotecnologia, surgiram os materiais nano-estruturados, materiais em que ao menos uma de suas dimensões ou um de seus componentes está na escala nanométrica. Nanopartículas magnéticas são comumente estudadas nesta área interdisciplinar, almejando as propriedades intrínsecas que as mesmas exibem, tais como: magnetização espontânea, propriedades superparamagnéticas, alta coercividade, alta área de contato, biocompatibilidade e biodegradabilidade quando recobertas por compostos orgânicos, dentre outras propriedades [6, 7, 8].

As partículas mais utilizadas são as de óxidos de ferro como, por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$). Existem métodos físicos e químicos para a obtenção dessas partículas nanométricas, citando alguns deles: coprecipitação, sol-gel, decomposição térmica, microemulsões [9, 10]. As nanopartículas sintetizadas geralmente apresentam-se como esféricas, sendo do tipo espinélio, onde seu arranjo cristalino é uma rede cúbica de face centrada (*c.f.c*), possuindo dois sítios: um tetraédrico onde se encontram os metais bivalentes (M^{2+}) e outro sítio octaédrico onde se encontram metais bivalentes e trivalentes (M^{2+}/M^{3+}). As propriedades magnéticas desses materiais nano-estruturados estão relacionadas com o movimento dos elétrons dos átomos e/ou os momentos magnéticos dos spins [11, 12].

A magnetita é um óxido de ferro que se apresenta com tonalidade preta podendo ser encontrada na natureza ou sintetizada em laboratório. Como mineral, a magnetita pode ser observada em abundância nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Suas propriedades tanto magnéticas quanto elétricas estão relacionadas em função de seus raios iônicos e de

valência e ainda, das suas propriedades químicas, morfológica, estequiometria e tamanho de partícula [13, 14].

A estrutura da magnetita exhibe dois sistemas de rearranjo onde estão situados os ferros bivalentes e trivalentes, tal característica estrutural da magnetita é que faz a mesma ser diferente entre os outros óxidos. Seu arranjo cristalino é caracterizado como sistema cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido o qual consiste em oito células unitárias cúbicas de faces centradas (*c.f.c*). Sua célula unitária é dividida em sítios tetraédricos (ou sítio A) e sítios octaédricos (ou sítio B), sendo que no sítio tetraédrico a magnetita apresenta oito íons Fe^{3+} e apresenta no sítio octaédrico oito íons $Fe^{3+} Fe^{2+}$. Desta maneira podemos escrever sua fórmula estrutural pela seguinte maneira $[Fe^{3+}_8] \{Fe^{3+}_8; Fe^{2+}_8\} O_{32}$, sendo a primeira representando o sítio tetraédrico e o segundo o sítio octaédrico [15, 16]. Na Figura 1 temos esquema da estrutura da magnetita [16].

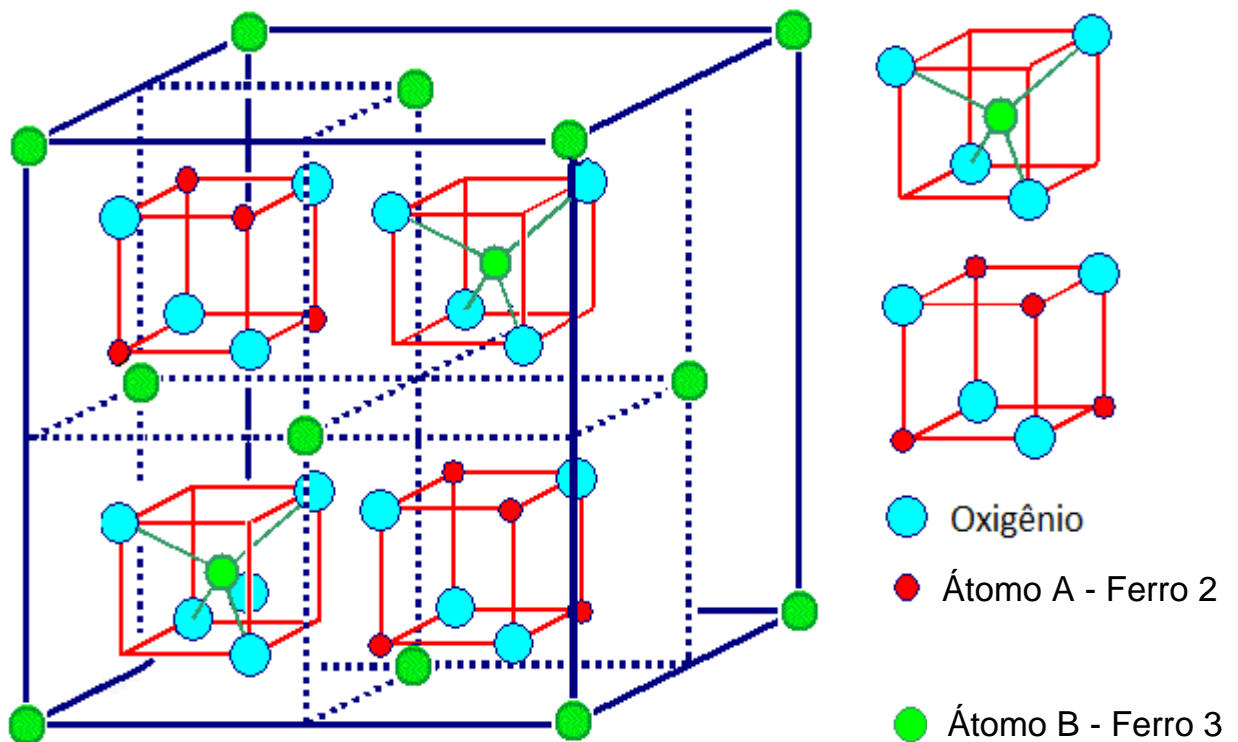


Figura 1: Representação hipotética dos sítios tetraédrico (sítio A), octaédrico (sítio B) da célula unitária da magnetita, conforme estrutura espinélio [16].

2.2 Nanoblenda Magnética Poliméricas

Nos últimos anos, pode se observar que é crescente a busca por novos materiais que apresentem propriedades específicas. Os polímeros a partir de recursos renováveis vêm se destacando ultimamente devido às preocupações ambientais e percepção de que os nossos recursos petrolíferos são finitos [17, 18].

Sistemas poliméricos produzidos a partir de multicamada de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros são denominado de blendas poliméricas, esses sistemas permitem a combinação de propriedades característica de cada polímero, formando assim um novo sistema polimérico com característica híbrida [19].

Com o advento da nanotecnologia a busca por novas metodologias para sintetizar materiais com característica híbrida tem adeptos na comunidade científica, permitindo o avanço no desenvolvimento de blendas poliméricas nanoestruturadas, que são materiais com propriedades superiores aos desenvolvidos em micro escala [20, 21].

Alguns estudos têm indicado a produção de nanoblendas poliméricas por vias alternativas de síntese. As nanoblendas magnéticas polimérica são sintetizadas pela junção da matriz polimérica com nanopartículas magnéticas, originando materiais nanoestruturados onde ao menos um de seus compostos ou dimensões estão na ordem de nanômetros [22]. Esses nanomateriais apresentam propriedades físico-químicas, que implicam em possibilidade de aplicação em diferentes áreas de concentração [23].

As nanoblendas magnéticas a base de biopolímeros extraídos de vegetais mostram-se bastante promissoras visto que suas propriedades com possibilidade biocompatíveis são importantes na área biomédica e tecnológicas, sendo assim o objeto de estudo desta pesquisa [23].

2.3 Embaúba (*Cecropia obtusa*)

A embaúba (*Cecropia obtusa*) é uma planta nativa do continente americano (região sul e central) e na Índia, pertencente à família Urticaceae. A árvore pode apresentar altura próximo dos 15 m, sendo o caule cilíndrico com folhas grandes de haste oca inseridas nos ramos de forma alterna espiralada, seus frutos apresentam formatos eretos e protegidos por uma folha modificada [24, 25]. Tem crescimento rápido e adapta-se em qualquer tipo de solo, podendo ser utilizada para fabricação de aeromodelos, brinquedos e cosméticos e com propriedades medicinais com ampla aplicação como fitoterápico [26, 27]. Na Figura 2 pode ser observada a imagem da embaúba (*Cecropia obtusa*) e seu fruto.



Figura 2: Na imagem **a)** árvore embaúba (*Cecropia obtusa*) e **b)** fruto da embaúba [27].

A utilização da embaúba na medicina popular engloba várias aplicações, dentre elas podemos citar, a atividade anti-inflamatória, empregada no tratamento de asma, diabetes, bronquite, tosse, etc. Os seus principais constituintes são o ácido clorogênico, isoorientin e fitoesteróis [28]. O composto utilizado para sintetizar o biopolímero a partir da embaúba é o ácido clorogênico, sua formula estrutural pode ser observada na Figura 3.

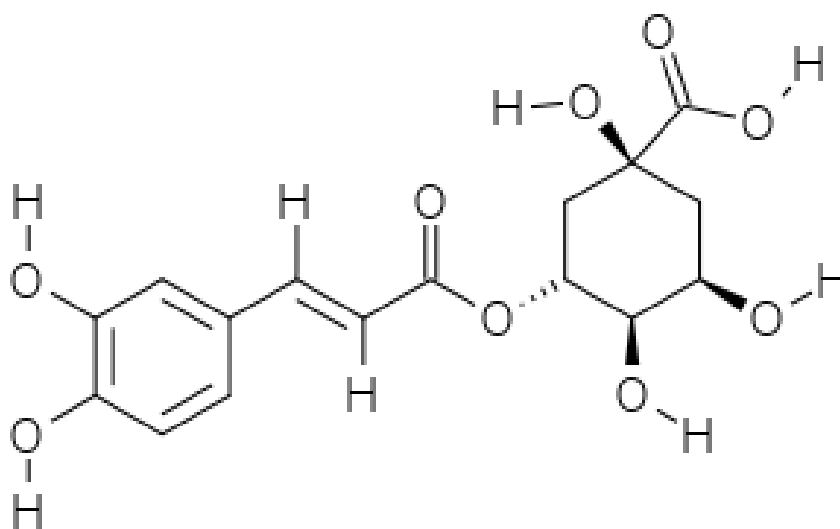


Figura 3: Formula estrutural do ácido clorogênico [29].

2.5 Cordão-de-Frade (*L. nepetifolia*)

L. nepetifolia mais conhecida popularmente como cordão-de-frade é um arbusto de procedência africana e das índias Orientais, pertencente à família Lamiacea [30, 31]. Atualmente encontra-se distribuída em todos os continentes; sendo amplamente distribuída nas regiões do Brasil, exceto na região sul, em virtude do clima frio [32]. Na Figura 4 pode ser observado a imagem do cordão-de-frade (*L. Nepetifolia*).



Figura 4: Na imagem **a)** árvore cordão de frade nome popular da (*L. nepetifolia*) e **b)** fruto do cordão de frade [33].

Consiste em uma planta de regime anual, sua reprodução se dá por sementes, sendo que desenvolvem praticamente em qualquer tipo de solo: arenoso ou argilosos, dentre outros. Sua estrutura física apresenta-se como ereta, com poucas ramificações, sendo fortemente aromática, com caule quadrangulado de aproximadamente 80 a 160 *cm* de altura. As folhas de *L. nepetifolia* são membranáceas, sendo simples, opostas e longo-pecioladas, apresentando coloração verde esbranquiçada em sua face inferior, tendo cerca de 5 a 12 *cm* de comprimento [35, 36].

Suas flores são labiadas de tonalidade laranjada, com sépalas de ponta aguda e áspera. Consideradas como plantas daninhas, em virtude de seu potencial de infestação em lavouras e terrenos baldios [37].

A *L. nepetifolia* apresenta em sua composição: ácido labdânico, diterpeno metoxinepetefolino, alcoóis terpênicos nepetefolinol e leonotina, dentre outros constituintes [31, 38].

O cordão de frade é utilizado na medicina popular nos mais diversos tratamentos terapêuticos, bem como: bronquite crônica, malária, diarreia, febre, tosse, reumatismo dentre outras aplicações [31, 32]. Na Figura 5 é apresentado a formula estrutural do ácido labdânico uns dos principais constituinte da *L. nepetifolia*.

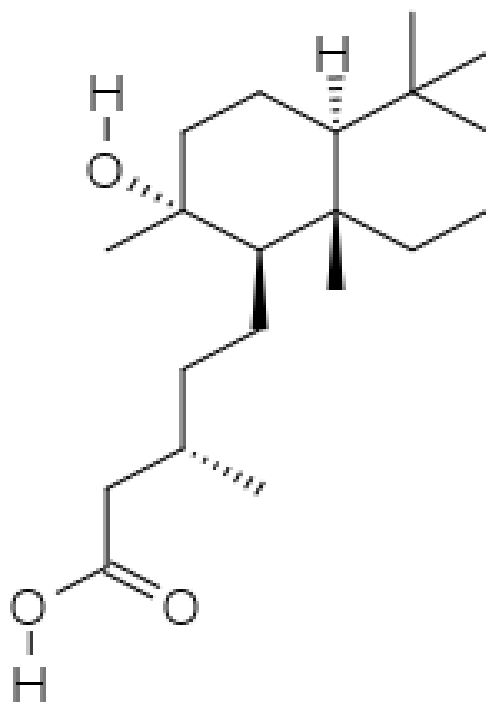


Figura 5: Formula Estrutural do ácido labdânico [39].

CAPÍTULO 3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 Síntese de Nanopartícula Magnética.

A síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada pelo método da coprecipitação [40, 41]. Tal processo consiste na precipitação de sais de Fe^{3+}/M^{2+} , onde M^{2+} é um metal bivalente – podendo M^{2+} ser Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , em um sistema alcalino aquoso, sendo utilizados diferentes tipos de base bem como, por exemplo: hidróxido de sódio ($NaOH$), hidróxido de amônia (NH_4OH), dentre outras.

O processo de síntese foi obtido pelo método da coprecipitação por hidrólise alcalina de íons de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) a 25%. O procedimento inicia-se com a homogeneização dos sais de ferro: cloreto férrico ($FeCL_3.6H_2O$) e cloreto ferroso ($FeCL_2.4H_2O$) com água a temperatura a 60 °C. Em seguida a mistura é submetida a um agitador magnético sob-rotação de 800 rpm mantendo a temperatura de 60 °C por 20 mim. Depois é adicionado a base ($NaOH$ a 2 molar), nessa etapa é possível observar a coloração do precipitado de nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4). O sistema é retirado do agitador depois de permanecer sob agitação e ter alcançado uma temperatura de 100 °C e deixado sob repouso em um campo magnético externo. Após a decantação as nanopartículas são lavadas com água deionizada até o pH 8 a 9. A última etapa do processo de síntese das nanopartículas, consiste no processo de secagem do precipitado a temperatura ambiente ou calcinação a uma determinada temperatura [10]. Na Figura 6, é apresentado o esquema da rota de síntese da nanopartícula de magnetita.

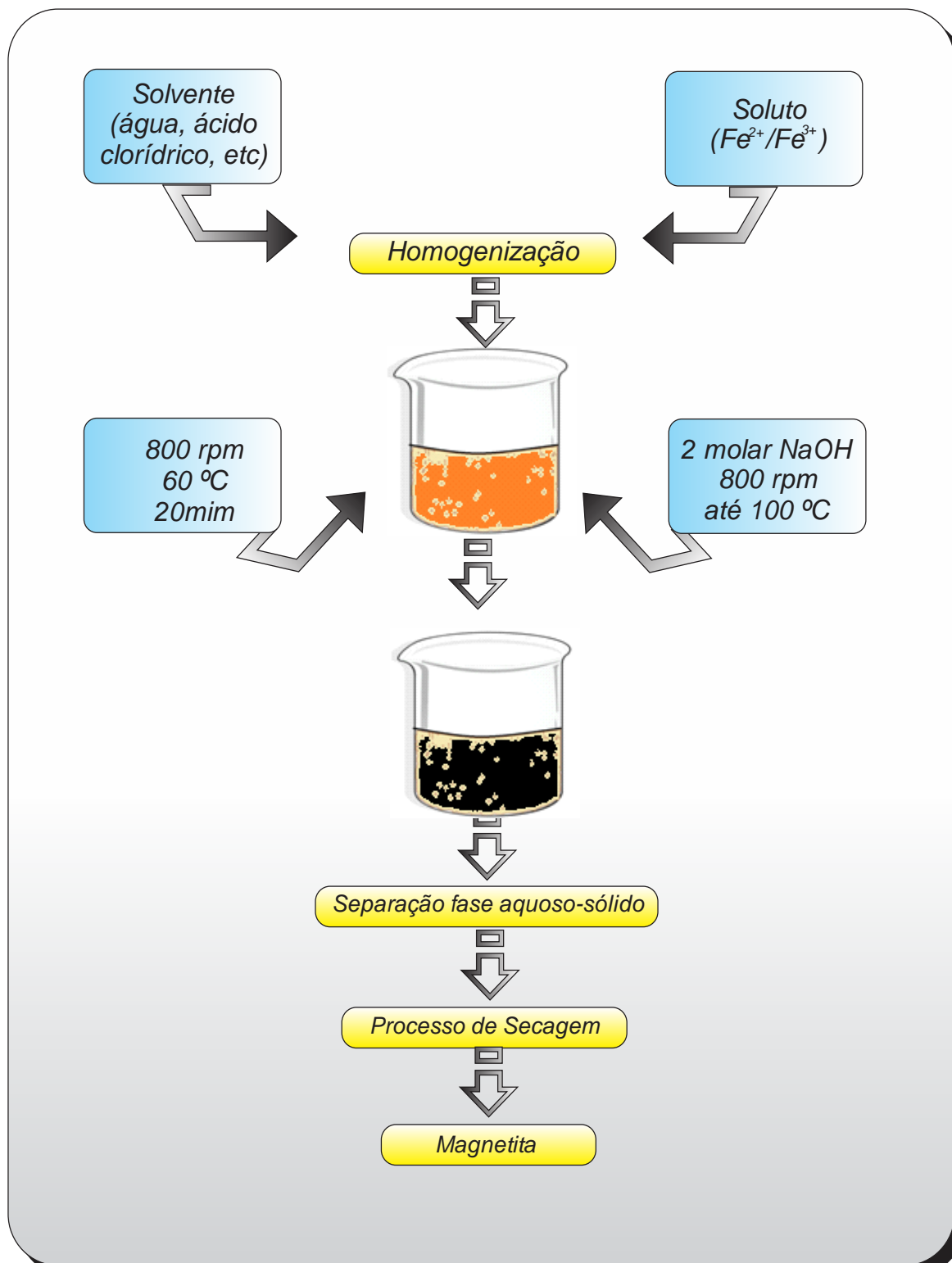


Figura 6: Esquema da rota de síntese da nanopartículas de magnetita.

3.2 Extrações dos Polímeros e Obtenção da Nanoblenda Magnética

Os extratos vegetais são soluções aquosas extraídas a partir de plantas (matéria-prima), normalmente utilizam-se vegetais secos. O processo de obtenção desses extratos se dá pela utilização de solventes orgânicos, o qual se faz a separação de determinadas substâncias específicas de meio reacional até a fase de concentração, via eliminação do solvente. Os constituintes específicos extraídos das plantas são comumente utilizados para fabricação de fármacos, cosméticos, matrizes vegetais, dentre outras aplicações. Uma classe de materiais em destaque são os polímeros extraídos de matérias-primas naturais, a base de extratos vegetais [42, 43].

O método mais utilizado para obtenção dos polímeros/compostos bioativos das plantas (matéria-prima) é através de tratamento térmico, o qual se relaciona com a solubilidade dos componentes fitoquímicos, temperatura, pressão, polaridade das soluções, agitação, dentre outras. O uso de polímero natural é descrito na literatura científica como uma ótima alternativa, devido tanto a sua origem renovável, além de suas propriedades pouco exploradas [44, 45, 46].

O processo de síntese para obtenção da nanoblenda magnética a base dos biopolímeros, iniciou-se pela extração dos ácidos clorogênico e labdânico a partir folhas das plantas: embaúba (*C. obtusa*) e cordão-de-frade (*L. nepetifolia*), tratamento térmico para polimerização e complexação dos biopolímeros com a nanopartícula magnética pelo controle de *pH*.

O processo de extração utilizado foi a via etanólica, que iniciou-se pela secagem das folhas em estufa com temperatura a 60 °C por dois dias e posteriormente trituradas obtendo duas amostras a I das folhas da embaúba e II das folhas do cordão de frade. As mesmas foram misturadas na proporção de 20 g de amostra para 100 ml de solvente, sendo o solvente utilizado o etilenoglicol. Em seguida, foram levadas ao retro-evaporador a uma rotação de 40 rpm com

temperatura de 100 °C por duas horas, logo após deixando-se o extrato em decantação por vinte quatro horas partindo para o processo de filtragem. Após essas etapas realizou-se a polimerização dos compostos orgânicos, quando os mesmos foram levados ao auto-clave e mantidos sob pressão de 1,2 atm e a temperatura constante de 120 °C por duas horas. Posteriormente, foi sintetizada a nanoblenda pela dispersão das nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) na matriz polimérica formada pelo processo anteriormente mencionado.

Nesta etapa ocorreu a adsorção de 1 grama nanopartículas magnéticas para 10 ml de cada matriz polimérica analisando-se os valores de *pH* de ambas na proporção ácido-base obtendo as nanoblendas magnéticas a base dos ácidos clorogênico e labdânico. Na Tabela 1 é apresentado o nome das amostras com suas respectivas concentrações e nomenclatura e na Figura 7 está representada a rota de sínteses das amostras.

Tabela 1 - Nome das amostras com suas respectivas concentrações em mg/ml e nomenclaturas.

Nome das Amostras	Concentração mg/ml	Nomenclaturas
Extrato alcoólico ácido clorogênico	0,15	EX1
Extrato alcoólico ácido labdânico	0,15	EX2
Polímero a base do ácido clorogênico	0,15	P1
Polímero a base do ácido labdânico	0,15	P2
Nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico	0,1	NB1
Nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico	0,1	NB2

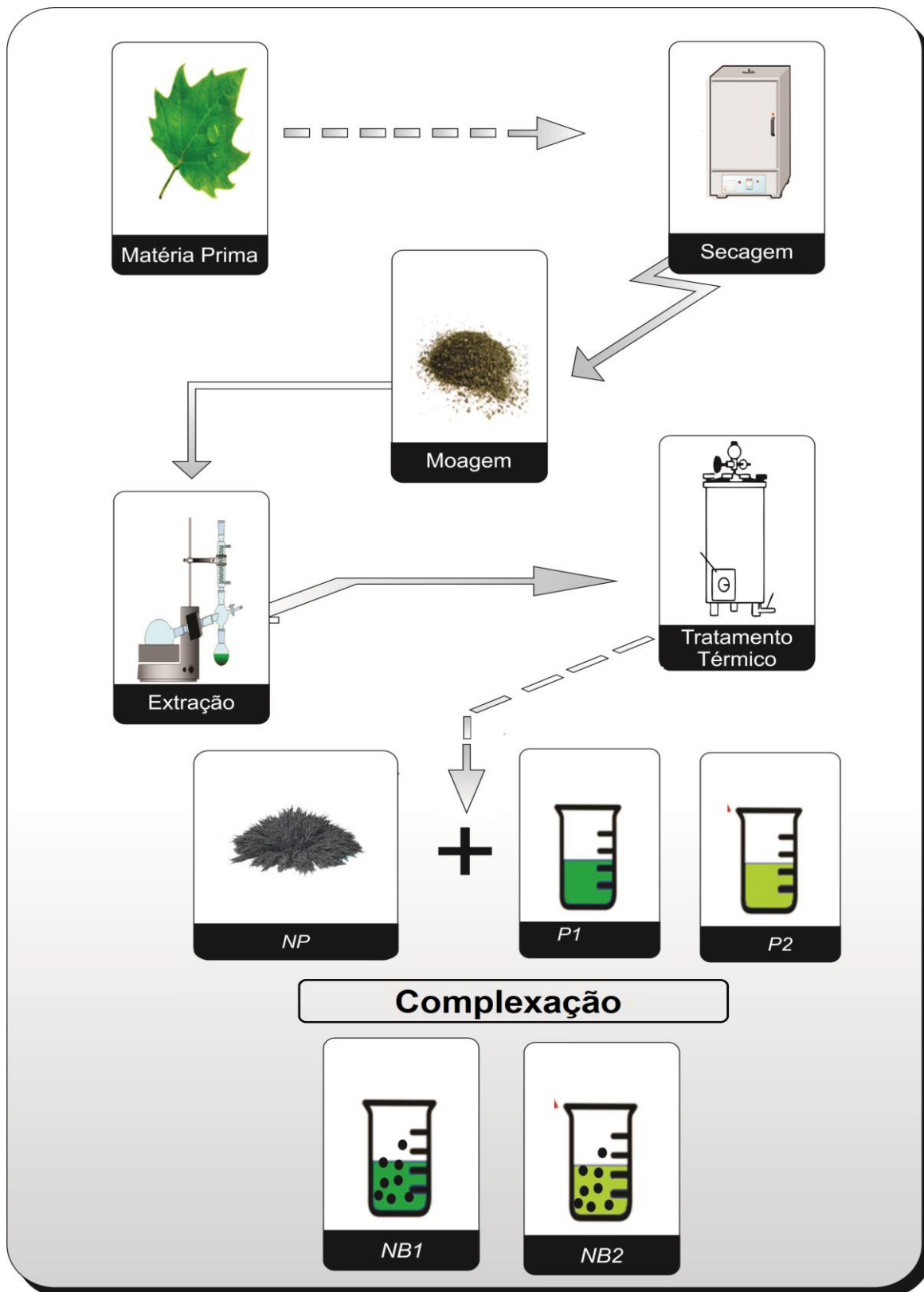


Figura 7: Rota de preparação das amostras extrato alcoólico do ácido clorogênico, extrato alcoólico do ácido labdânico, polímero a base do ácido clorogênico, polímero a base do ácido labdânico, nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico.

CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

Neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais sintetizados nesta pesquisa.

4.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de identificação e caracterização estrutural de materiais, sendo o seu padrão difratométrico equivalente a uma impressão digital do material. Essa técnica, junto com a moderna computação, vem sendo utilizada no estudo e obtenção de dados sobre as estruturas cristalinas, grupos espaciais, coordenadas atômicas, números de ocupação, cálculo preciso dos parâmetros de cela unitária, identificação de fases cristalinas, além da quantificação das fases presentes e outras [47]. Na Figura 8, está representado um diagrama dos principais componentes e esquema de funcionamento de um *DRX*.

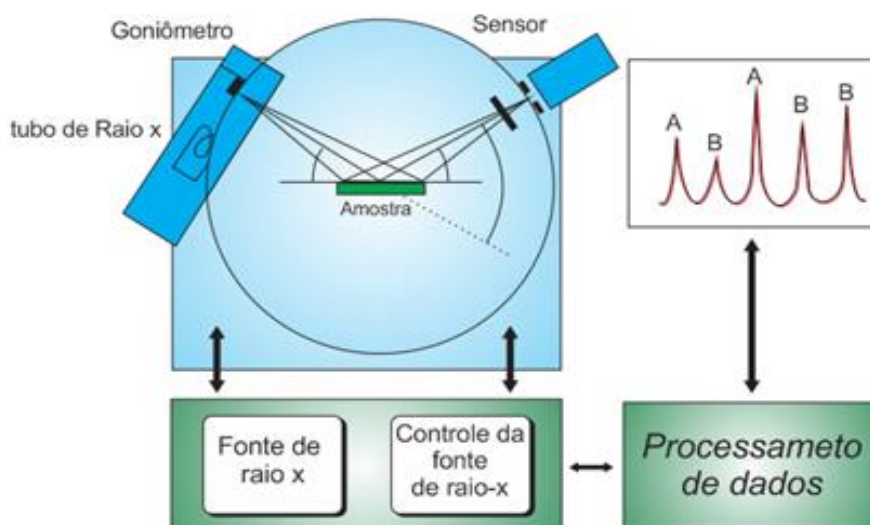


Figura 8: Diagrama esquemático dos principais componentes e processo de um equipamento de difração de raios X.

A formação dos picos de difração em um conjunto de planos cristalinos se deve as condições proporcionadas pela lei de Bragg, a seguir:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad 1.1$$

onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) ilustrado na Figura 9 [48].

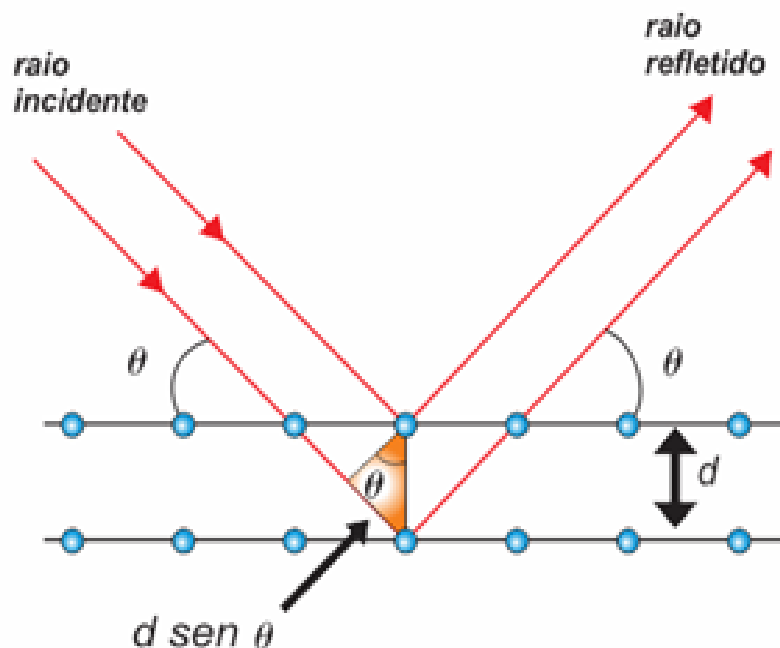


Figura 9: Representação geométrica da lei de Bragg [48].

Considerando que a cristalinidade da amostra seja mantida, ou seja, que o espaçamento interplanar entre os conjuntos dos índices de Miller $[h, k, l]$ seja mantido constante os picos de maior intensidade do difratograma experimental são comparados com valores da ficha padrão *ASTM* (American Society for Testing materials) sendo possível o estudo detalhado a respeito da estrutura cristalina do material em questão [34].

Outra característica importante obtida por meio dos dados de *DRX* é a estimativa do diâmetro médio das nanopartículas, utilizando-se para o cálculo a equação de Debye-Scherrer.

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos(\theta) \quad 1.2$$

onde D é o diâmetro médio entre os domínios cristalinos, a constante K depende da forma da partícula (para partículas esféricas o valor aproximado é 0,94), λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, θ é o ângulo de difração e β é a largura da meia altura do pico de reflexão mais intensa em radiano [47, 48].

As nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) foram caracterizadas pela técnica de Difração de Raios X no Instituto de Química da UnB – Universidade de Brasília. Em um equipamento de difração de raio X, da marca Shimadzu e modelo *XRD 6000*, equipado com goniômetro para medidas de amostras em pó, fonte de radiação Cu-K ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV e 30 mA. Os dados das amostras foram obtidos em condições normais de temperatura e pressão atmosférica em ambiente local, com ângulos de varredura entre 20 a 80 graus em modo contínuo com velocidade de aquisição 2 θ graus por minutos.

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com a descoberta do físico francês De Broglie, sobre o comportamento da dualidade onda-partícula da radiação eletromagnética, se pode introduzir tal conceito na microscopia eletrônica. Assim, 1939, Ernst Ruska e Hinrich Rohrer arquitetaram o primeiro microscópio eletrônico de transmissão, tornando-o desde então o equipamento mais utilizado na área morfológica pela comunidade científica [49, 50].

O *MET* é composto essencialmente em uma fonte de elétrons ou canhão de elétrons, juntamente com um acelerador e conjunto de lentes magnéticas, todo o arranjo montado em um sistema de alto vácuo, sendo aproximadamente de 10^{-5} Pa. O funcionamento consiste em um feixe de elétrons gerados a partir do aquecimento de filamento de tungstênio (cátodo), que posteriormente é colimado e acelerado a partir de uma diferença de potencial de 60 a 300 kV, entre cátodo e anodo. O feixe de elétron é direcionado e focalizado por um conjunto de lentes magnéticas até atingir a amostra em análise. Desde o tubo do cátodo onde o feixe de elétrons é produzido, até onde se encontra a amostra, englobando todo o caminho percorrido pelo feixe de elétrons, é mantido sob alto vácuo, com o propósito de aumentar a qualidade dos resultados do experimento [50]. Na Figura 10, abaixo, pode ser observada a representação esquemática e principais componentes do *MET*.

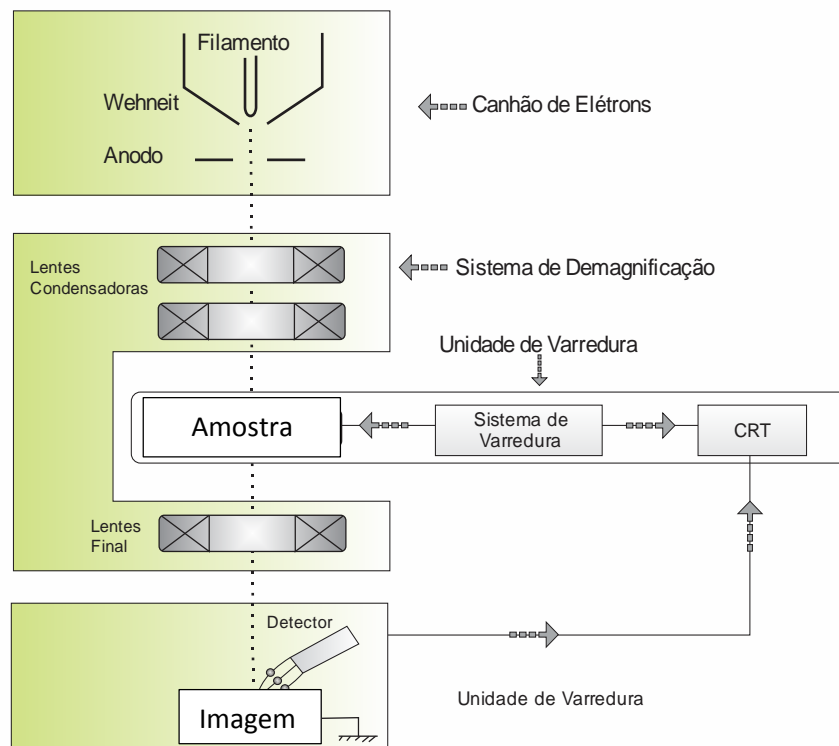


Figura 10: Representação esquemática dos principais componentes, bem como as etapas de funcionamento do Microscópio Eletrônico de Transmissão [49].

A aplicação do *MET* apresenta-se como um método eficiente na determinação de informações sobre morfologia, polidispersão e diâmetro das nanopartículas em sistemas nano-estruturados [50]. Contudo, para realizar a análise dos diâmetros usando micrografias obtidas no *MET* é preciso utilizar um ajuste estatístico no histograma de diâmetro das nanopartículas por meio de uma distribuição log-normal modificada, descrita pela Equação 1.3.

$$P(D) = \frac{\exp(2\sigma^2)}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_M}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad 1.3$$

A função tem como característica o diâmetro modal D_m e uma dispersão σ , obtidos através do ajuste do histograma de contagem das partículas da micrografia considerando-se o diâmetro geométrico das partículas esféricas [51].

As imagens foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (*IB – UnB*). A preparação da amostra se deu pelos processos de diluição em água destilada e desagregação utilizando as técnicas de centrifugação e ultrassônica.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*)

O *MEV* é um instrumento versátil e eficaz para estudos de compostos sólidos microestruturados/nano-estruturados, pois fornece informações importantes sobre a morfologia e a identificação dos materiais. É uma técnica muito utilizada nas áreas de ciências dos materiais, biologia, farmácia, engenharia química, geologia, nanotecnologia, dentre outras.

A técnica de *MEV* consiste na emissão de feixes de elétrons a partir de um filamento de tungstênio, isto devido a uma tensão aplicada próximo de 0,5 a 30 *kV*. Em virtude desta diferença de tensão, torna-se possível a variação da aceleração dos elétrons e o aquecimento do

filamento de tungstênio. Os elétrons gerados são atraídos fortemente pela parte positiva, provocando uma dada aceleração. As lentes condensadoras alinham os feixes em direção a lente objetiva, sendo esta última que adéqua o foco dos feixes de elétrons para que os elétrons emitidos atinjam a amostra submetida ao *MEV* [52]. Na Figura 11, pode ser observada a comparação do microscópio ótico e *MEV* mostrado um esquema dos principais componentes.

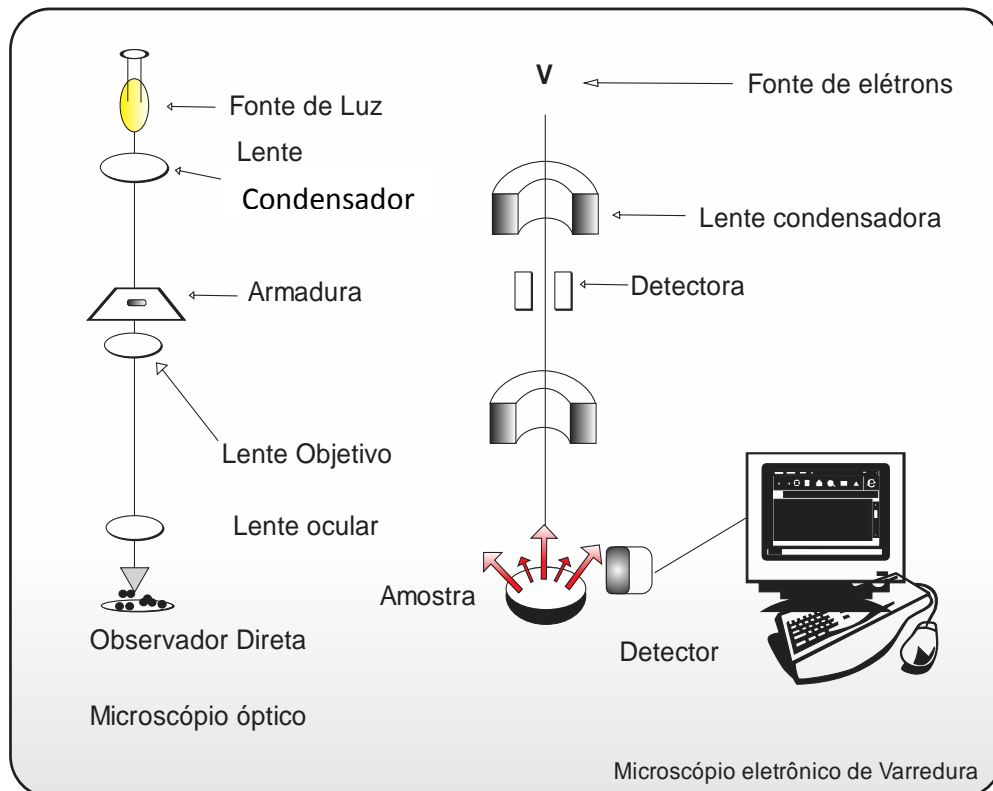


Figura 11: Representação esquemática dos principais componentes e processos de funcionamento no Microscópio Eletrônico de Varredura [52].

As micrografias foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (*IB – UnB*). Onde as amostras foram preparadas pelos processos de diluição e homogeneização utilizando centrifuga e sonicador ultrassônico.

4.4 Espectroscopia Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

A espectroscopia UV-VIS é um dos principais métodos analíticos comumente utilizado na identificação e determinação de compostos orgânicos e inorgânicos. Sendo atualmente uma das técnicas aplicada em diversas áreas do conhecimento devido ao seu custo benefícios [53].

De modo geral, a espectrofotometria é o processo de medida em que, indica através das propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitirem energia eletromagnética, a região do espectro eletromagnético correspondente dos mesmos [53].

A faixa do espectro eletromagnético do ultravioleta está situada comumente no intervalo de 190 a 400 *nm* a faixa do visível entre 400 a 700 *nm*. As energias relacionada a tais regiões do espectro eletromagnético são de 150 a 72 *k.cal.mol⁻¹* para a região do ultravioleta e 72 a 36 *k.cal.mol⁻¹* para a região do visível, sendo energia dessa magnitude está relacionada em grande parte à diferença entre os estados eletrônicos da quantidade de moléculas envolvida [54].

A absorção da radiação ultravioleta e visível depende fundamentalmente do número e dos arranjos dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes, relacionada por meio da Lei de Lambert-Beer (Equação 1.4), a qual fornece a relação entre a intensidade da luz incidente na amostra (I_0), e a intensidade da luz emitida da amostra (I).

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \epsilon cl \quad 1.4$$

onde (A) corresponde a absorbância, (ϵ) absorvidade molecular ou coeficiente de extinção e (c) concentração do material absorvedor (l) espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa [53, 54].

Para uma solução de uma substância qualquer de um determinado solvente, as bandas de absorção, são caracterizadas por dois parâmetros fundamentais: a posição e a intensidade. Onde a posição corresponde normalmente ao comprimento de onda da radiação eletromagnética

responsável pela transição eletrônica e a intensidade depende da energia das orbitais moleculares e probabilidade de transição [55].

Outra característica importante que pode ser obtido por meio do espectro é a estimativa da população de elétrons e seus respectivos níveis de energia. Utilizando um modelo de acordo com a distribuição Boltzman e fazendo a relação por E_1 e N_1 a energia e a população do nível inferior, E_2 e N_2 no caso do nível superior, assim representada pela Equação 1.5.

$$N_1 / N_2 = \exp [-(E_1 - E_2)/KT] \quad 1.5$$

sendo K a constante de Boltzaman e T a temperatura °C [56].

As medidas de *UV-VIS* foram realizadas em um espectrofotômetro marca Nova e modelo 2102 *UVPC*, através do software *Win-sp UV work station* a um computador de mesa. A preparação das amostras *EX1*, *EX2*, *P1*, *P2*, *NB1* e *NB2*, se deu através da sua diluição com o solvente etilenoglicol e homogeneização através do sonicador ultrassônico, obtendo se amostras com volume de 3 ml para serem acondicionadas em uma cubeta de quartzo para análise no espectrofotômetro, a cada procedimento de análise realizou-se a higienização da cubeta a fim de se evitar a contaminação.

Foram obtidos espectros *UV-VIS* na região de (190 a 1100 nm) e foi possível realizar medidas diretas da absorção em função do comprimento de onda e da energia de excitação eletrônica em função do comprimento de onda.

4.5 Espectroscopia Infravermelho Próximo – (NIR)

A espectroscopia no infravermelho próximo – *NIR* se dispõe de uma metodologia de fácil manuseio e de rápida análise química, a qual propicia em segundos os resultados de múltiplos componentes presentes em amostras expostas diretamente a análise. O intervalo da região do espectro eletromagnético do *NIR* corresponde entre 780 e 2500 nm (4000 – 14300 cm^{-1}), onde se pode observar que a espectroscopia tradicional do infravermelho médio tem maior absorção [53,55].

Portanto, considerando a menor absorbância, temos a penetração da radiação emitida da espectroscopia *NIR* em amostras opacas, proporcionando vibrações moleculares nos elétrons externos, independente da necessidade de preparação prévia, alteração da matriz ou diluição da mesma.

Através da energia emitida da radiação da espectroscopia *NIR*, induz a excitação do movimento harmônico e a combinação das vibrações moleculares dos níveis energéticos mais elevados. Tal técnica é amplamente utilizada para ambas medidas qualitativa e quantitativa de grupamentos funcionais orgânicos, especificamente os grupamentos OH, NH e CO [56, 57]. O *NIR* é de suma importância para os laboratórios de pesquisa e indústrias, almejando aplicações ou o controle de processos, devido sua facilidade de manuseio e rápida análise química.

A técnica de caracterização *NIR* foi realizada no laboratório de nanobiomagnetismo – *LNBIOMAG* da Fundação Universidade Federal de Rondônia – Unir, da marca *FEMTO* e modelo *NIR-900* acoplado a um computador de mesa para acionamento e processamentos dos dados. Para realizar as medidas utilizou-se 0,5 μL de amostra líquida que foram homogeneizadas e posteriormente acondicionadas em suporte para obtenção das medidas.

4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As técnicas de espectroscopias no infravermelho se desenvolveram consideravelmente nesses últimos anos, e uma delas é a espectroscopia com transformada de Fourier *FTIR*, a qual possui uma ampla vantagem sobre os instrumentos de dispersão. A faixa de varredura no *FTIR* corresponde aos comprimentos de onda entre 4000 - 400 cm^{-1} . É uma técnica bastante explorada pelos pesquisadores devido a determinação dos grupos funcionais de um dado material [55, 56].

Os dados coletados possuem alta resoluções ($\leq 0,001\ cm^{-1}$) e facilidade de manipulação devido a combinação dos resultados de diversas varreduras, obtendo espectros satisfatórios com pouco ruído e utilizando pouquíssima amostra. O interferograma é obtido através das variações das distâncias pelo qual os feixes percorreram, propiciando em uma série de sequências de interferências construtivas e destrutivas e, portanto havendo variações de intensidade de radiação recebida pelo detector [46]. Assim, a transformada de Fourier converte o interferograma obtido, o qual está no domínio do tempo, para a forma mais aproximada de um interferograma do domínio de frequências. Contudo, ao incidir a radiação em uma amostra tem-se uma ampla faixa de energias. Onde, a faixa de radiação que passa pela amostra dará origem ao espectro completo de infravermelho, sendo posteriormente analisado.

A interpretação dos espectros de infravermelho das moléculas ou dados materiais, se dão pela conversão de parâmetros que a espectroscopia pode medir no espectro, em relação a informações que dispõe sobre sua estrutura dada pela Equação (1.6):

$$I(f) = 4 \int_0^{\infty} \left\{ I(p) - \frac{1}{2} I(0) \right\} \cos(2\pi f p) p dv \quad 1.6$$

onde $I(f)$ é a intensidade da radiação em número de ondas emitida pela amostra f é a frequência da radiação em números de ondas, $I(p)$ é a soma das contribuições de todos os números de ondas presentes no sinal e $I(0)$ é a radiação em $p = 0$.

As frequências de absorção de moléculas ou dados materiais são as características mais importantes do espectro de infravermelho, uma vez que, são parâmetros fundamentais na identificação e interpretação do espectro, tendo em vista a determinação dos grupamentos funcionais presentes nestes materiais [55, 58].

Os espectros obtidos nesta pesquisa foram em um espectrofotômetro marca *Shimadzu* com banda de varredura na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} no Laboratório de Química Analítica da Fundação Universidade Federal de Rondônia - UNIR.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo serão apresentados os resultados das análises dos materiais desenvolvidos e discussão das características. Tais caracterizações são de fundamental importância para a compreensão e entendimento das propriedades físico-químicas da nanoblenda magnética biocompatível, contribuindo assim para trabalhos e aplicações futuras.

As técnicas utilizadas foram: Difratomia de Raios X (*DRX*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*), Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*), Espectroscopia Ultravioleta e Visível (*UV-VIS*), Espectroscopia de Infravermelho Convencional (*NIR*) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR*). As discussões dos resultados foram realizadas em etapas de acordo com as sínteses e caracterização dos materiais, abordando as informações obtidas pelas técnicas e as teorias aplicadas às grandezas físico-químicas.

5.1 - Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raio X foram realizadas em um equipamento de marca Shimadzu e modelo *XRD 6000*, equipado com goniômetro para medidas de amostras em pó, fonte de radiação Cu-K ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV e 30 mA operado em condições normais de temperatura e pressão.

A análise da estrutura cristalina das nanopartículas magnéticas de magnetita baseou-se pela comparação dos dados experimentais obtidos no difratograma com padrões previstos em literaturas, possibilitando a identificação da fase cristalina do material. Na Figura 12, apresentamos o difratograma das nanopartículas magnéticas sintetizada no presente projeto.

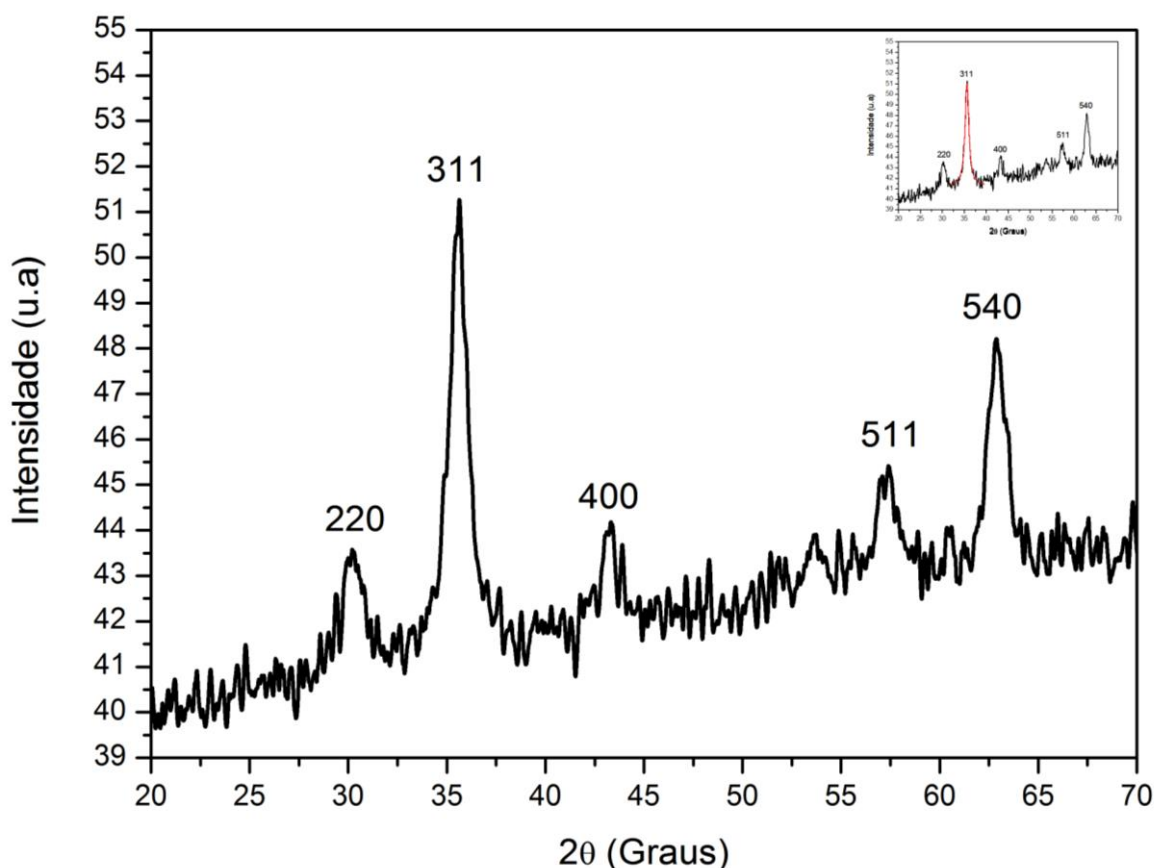


Figura 12: Difratograma das nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) com as identificações dos cinco planos cristalinos característicos da estrutura espinélio conforme carta *ASTM*. O pico de maior intensidade aparece no ângulo de $36,6^\circ$ e é identificado como plano cristalino *311* (*hkl*).

De acordo com o resultado mostrado no difratograma, os picos de reflexão relativos a estrutura cristalina nos planos atômicos 220, 311 e 400 apresentam valores próximos dos registrados pela American Society for Testing and Materials – *ASTM* [34]. A Tabela 2 mostra o quadro comparativo dos picos experimentais e tabelados pela *ASTM* referentes a estruturas cristalinas de nanopartículas magnéticas de magnetita, confirmando assim uma estrutura do tipo espinélio.

Tabela 2 - Comparativo dos picos experimentais obtidos pela difração de raio X com os picos tabelados pela American Society for Testing and Materials – *ASTM*.

		Experimental		ASTM	
	<i>hkl</i>	Intensidade	2 θ	Intensidade	2 θ
Nanopartículas Magnéticas Magnetita	220	33	30,250	30	30,122
	311	100	35,600	100	35,455
	400	25	43,350	20	43,099

Calculando-se a largura do pico (311) à meia altura e aplicando-se a equação de Debye-Scherrer, obteve-se um diâmetro médio de 15,4 *nm* para as partículas sintetizadas.

5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (*MET*)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (*IB – UnB*). A técnica de microscopia eletrônica de transmissão *MET* foi utilizada para levantar informações das nanopartículas magnética de magnetita a respeito da morfologia, diâmetro médio e desvio

padrão com auxílio de cálculos. Na Figura 13 é apresentado a micrografia das nanopartículas magnética de magnetita, por meio da mesma é possível observar a morfologia e polidispersão.

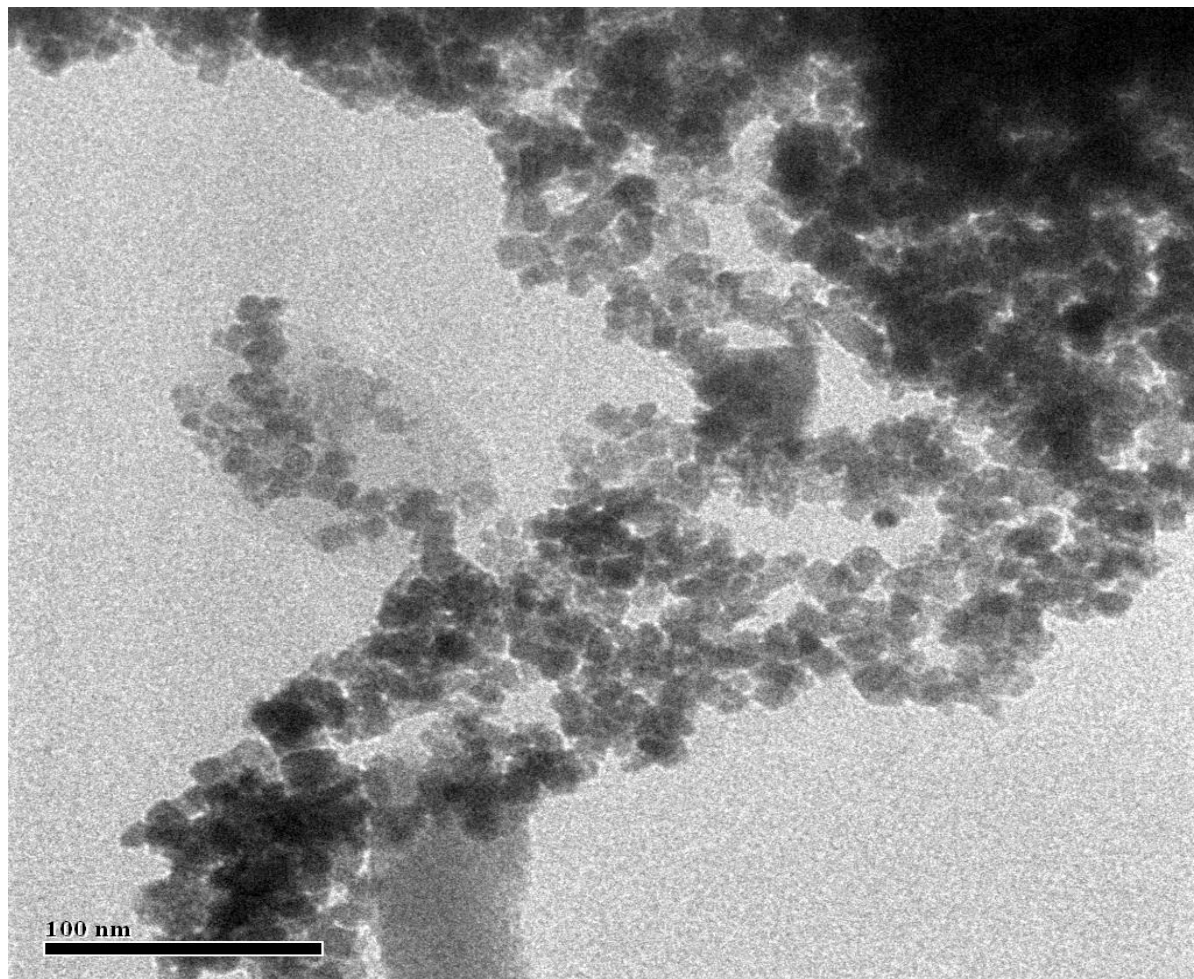


Figura 13: Micrografia das nanopartículas magnética de magnetita (Fe_3O_4) obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) com barra de referência de 100 nm.

Em uma primeira análise pode-se observar por meio da micrografia uma morfologia predominante esférica com diâmetro médio de 12 nm e polidispersão de 0,21 nm, apresentando regiões pouco aglomeradas, tais característica são predominantes pelo processo de síntese utilizado.

Uma das características fundamentais das nanopartículas magnéticas é a determinação do seu diâmetro médio. Podendo ser obtido por meio de um tratamento estatístico, onde se

utiliza as micrografias obtidas no *MET* para fazer uma contagem das partículas utilizando o software *ImageProPlus* da Media Cybernetics, o resultado é um conjunto de números utilizado para fazer o histograma da distribuição estatística.

Para se fazer o ajuste do histograma, utilizou-se a função log-normal modificada (Eq. 1.3), onde foi possível determinar a polidispersão (σ) e o diâmetro médio (D_m) das nanopartículas magnética de magnetita, apresentado na Figura 14.

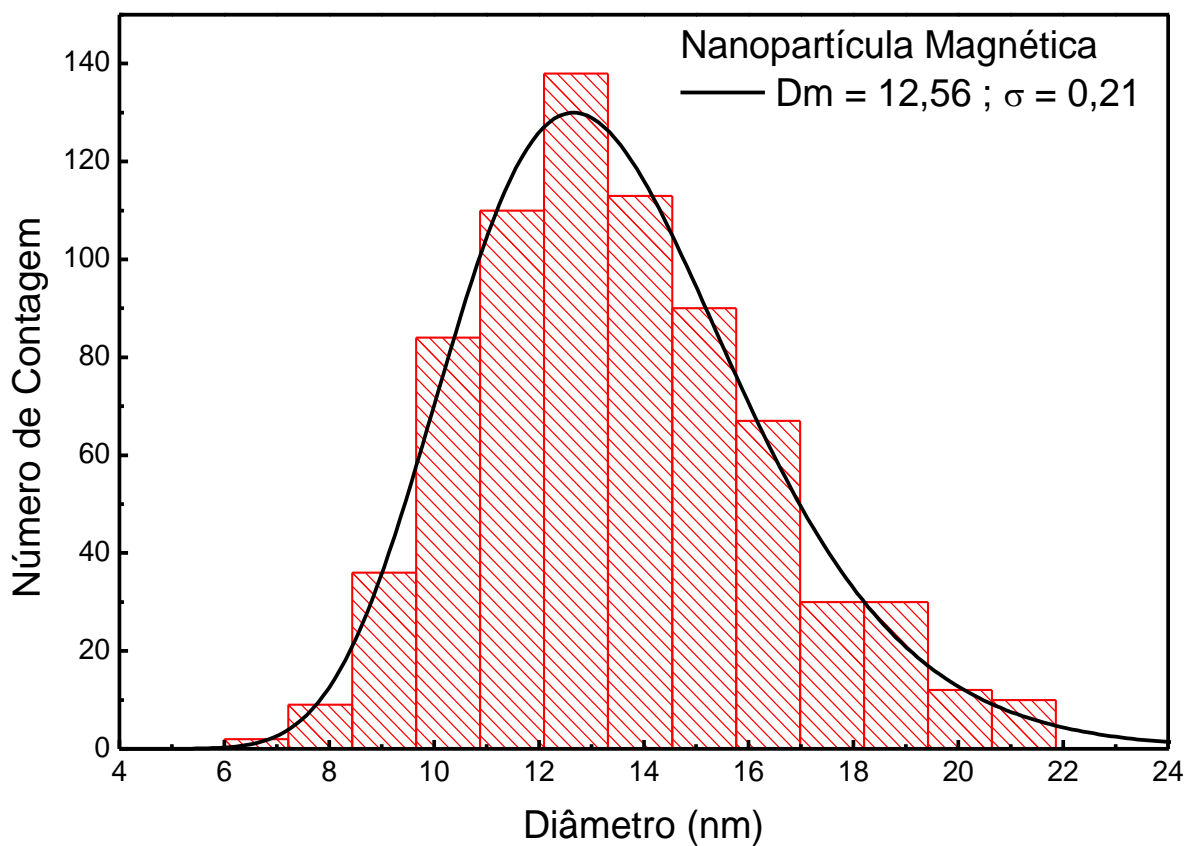


Figura 14: Histograma da contagem das partículas da amostra, onde a linha sólida representa o ajuste usando a função log-normal modificada (Eq. 1.3).

Na Figura 14, pode ser observado o histograma do resultado da contagem das nanopartículas magnética de magnetita pelo diâmetro médio realizado no software *Image*, utilizando o ajuste da função log-normal modificada obteve-se o diâmetro médio $D_m = 12,56$ nm e polidispersão (σ) = 0,21 nm.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília (IB – UnB). A técnica MEV foi utilizada para levantar informações a respeito da morfologia e polidispersão das nanopartículas magnéticas de magnetita e as nanoblendas magnéticas a base dos ácidos propostos.

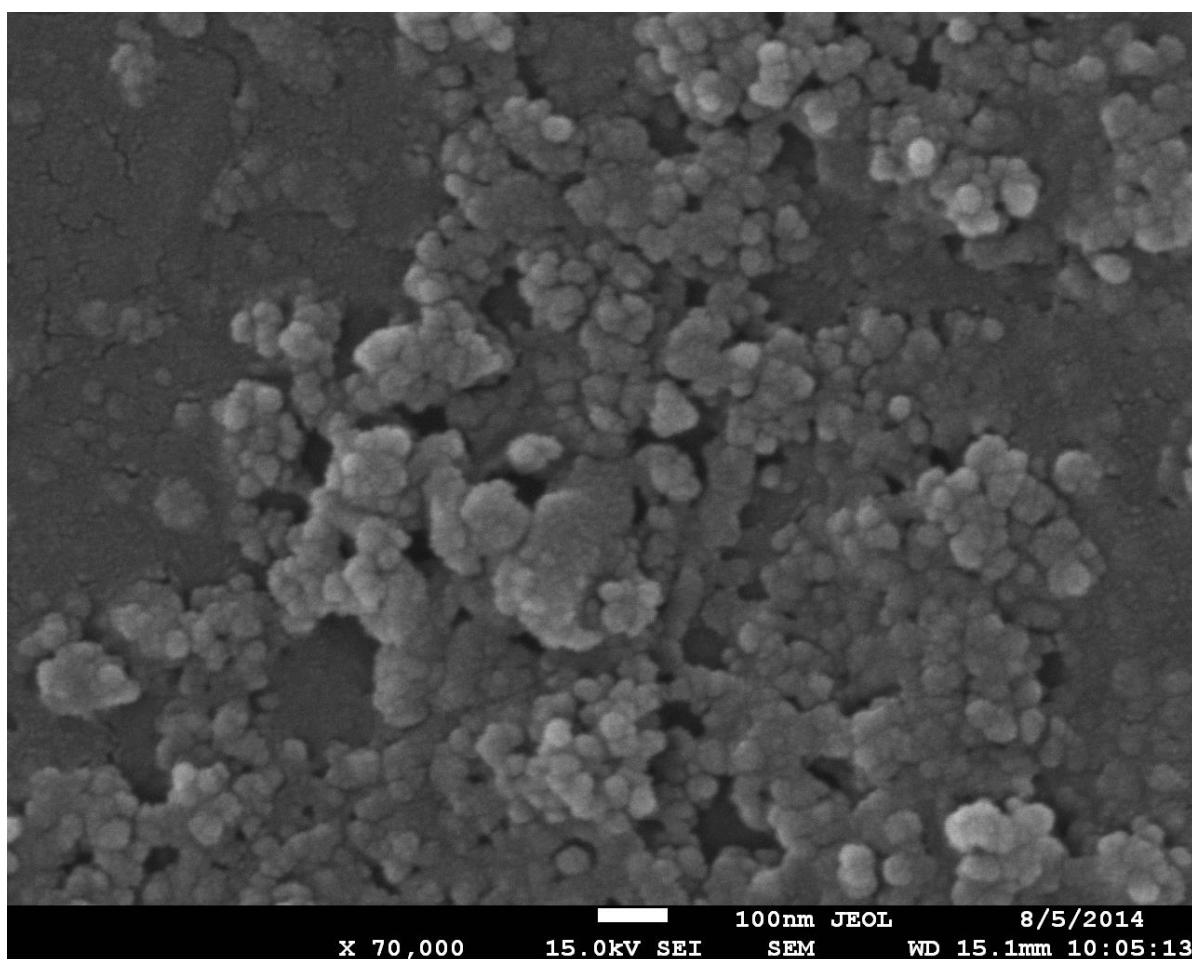


Figura 15: Micrografia realizado no MEV das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (Fe_3O_4) diluídas em água destilada.

A Figura 15, exibe a micrografia obtida a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), das nanopartículas magnéticas de magnetita diluídas em água destilada e passando pelo processo de dispersão por meio do sonicador ultrassônico. Na micrografia obtida pode ser observar a morfologia esférica das nanopartículas bem como uma grande presença de aglomerados, tal característica se deve ao modo de preparo da amostra, já que são secas à temperatura ambiente e conforme ocorre a evaporação da água as nanopartículas tendem a formar aglomerados.

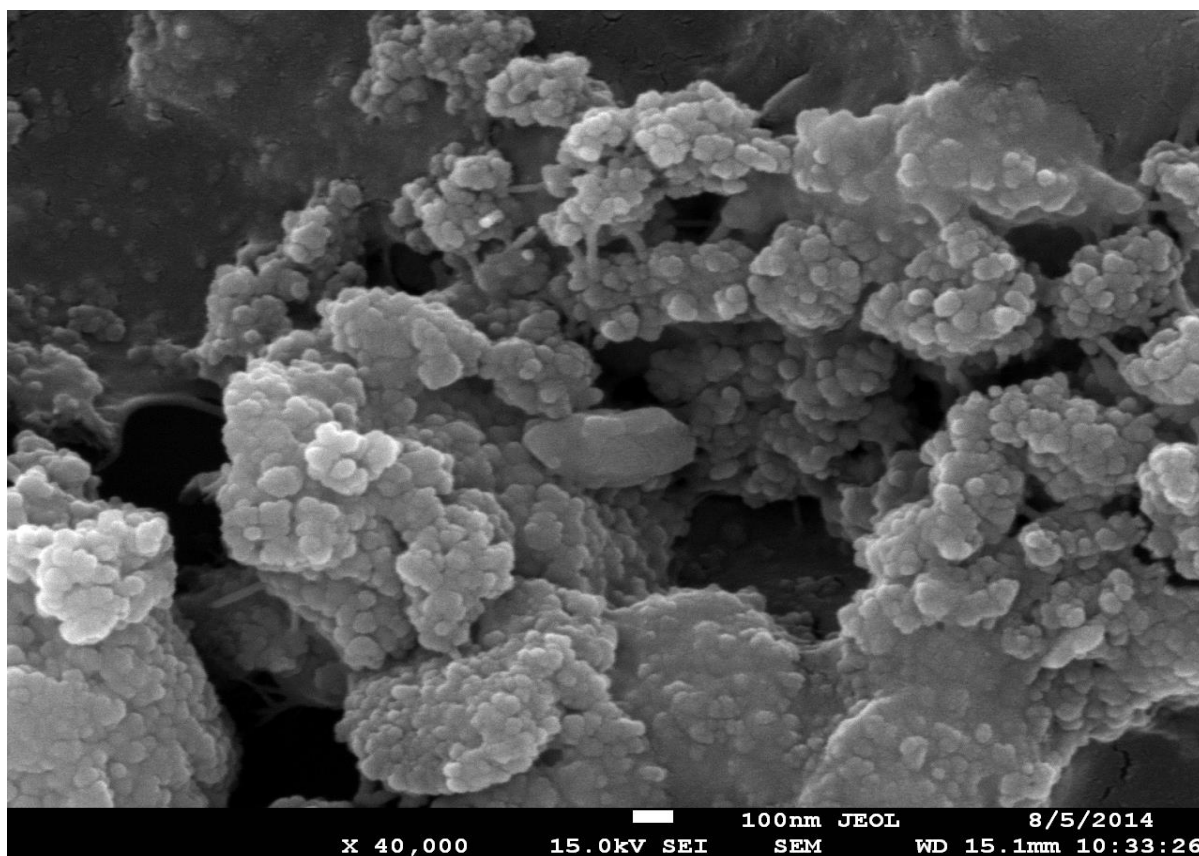


Figura 16: Micrografia obtida no *MEV* das nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas na matriz poli-ácido clorogênico (*PI*).

Na Figura 16, pode ser observada a micrografia das nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas na matriz *PI*, a amostra foi diluída com o solvente etileno glicol e

homogeneizada no sonicador ultrassônico. Os resultados obtidos mostram uma possível cobertura das nanopartículas podendo se dizer que ocorreu a funcionalização da mesma, porém a sua morfologia mostrou-se indefinida devido a presença dos aglomerados, tais resultados precisam se comparados com outras técnicas para sua elucidação.

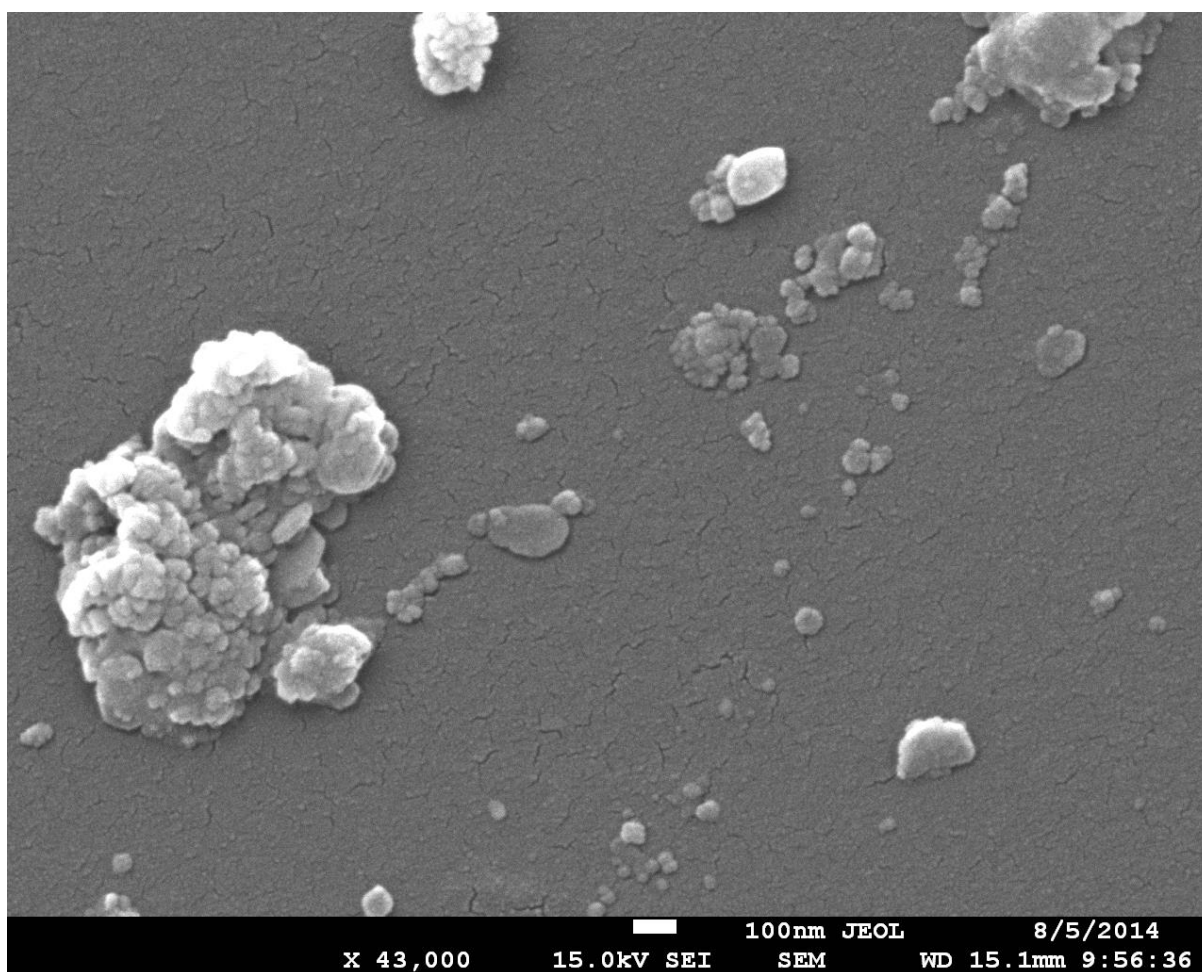


Figura 17: Micrografia obtida por meio da técnica de microscopia *MEV* das nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas na matriz poli-ácido labdânico (*P2*).

Na Figura 17, pode ser observada a micrografia das nanopartículas magnéticas de magnetita dispersas na matriz *P2*, a amostra foi diluída com o solvente etileno glicol e homogeneizada no sonicador ultrassônico. Os resultados obtidos mostram uma presença de aglomerados de nanopartículas totalmente complexadas na matriz *P2*.

5.4 Espectros de medidas Ultravioleta e Visível (UV-VIS)

As medidas de *UV-VIS* foram realizadas em um espectrofotômetro no laboratório de nanobiomagnetismo – *LNBIOMAG* da Fundação Universidade Federal de Rondônia – Unir, com variação de comprimento de onda 190 a 1100 *nm*.

Na Figura 18, estão apresentados os espectros de absorção em função do comprimento de onda das amostras extrato alcoólico ácido clorogênico (*EX1*), polímero a base do ácido clorogênico (*P1*) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (*NB1*).

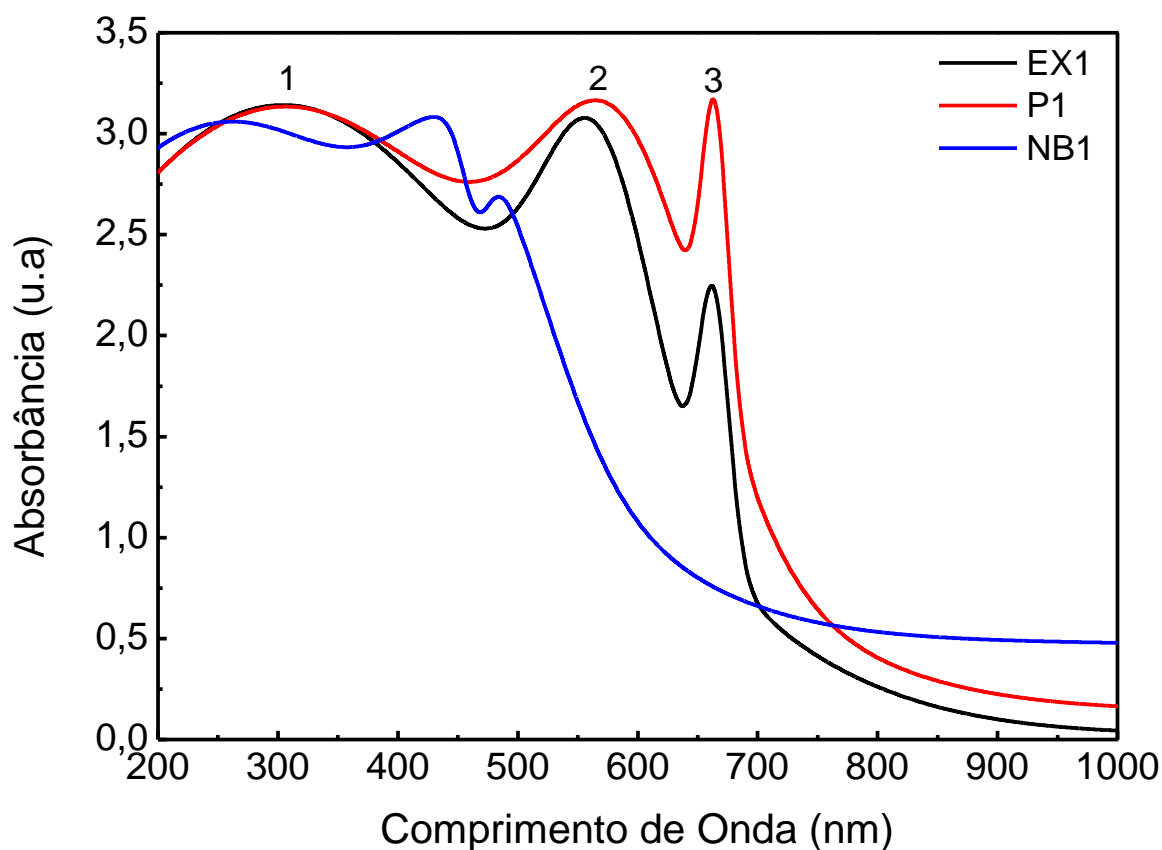


Figura 18: Espectros de absorção das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (*EX1*), polímero a base do ácido clorogênico (*P1*) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (*NB1*) com identificação das bandas de absorção de maior intensidade.

Os espectros das amostras *EXI*, *PI* e *NBI*, apresentaram três bandas características de absorção. As bandas 1, 2 e 3 estão presentes nas amostras *EXI* e *PI*. Na amostra *NBI* as mesmas bandas sofrem saltos para comprimentos de ondas menores. Isto mostra que ocorreu uma transformação no material nanoestruturado dando indícios da complexação de íons orgânicos limitando a probabilidade das transições eletrônicas e mostrando a formação da nanoblenda. Na amostra *EXI* as absorções máximas ocorreram nos comprimentos de ondas 665, 555 e 310 nm em *PI* nos comprimentos de ondas 660, 560 e 310 nm, as regiões 2 e 3 *PI* apresentaram intensidade de absorbância maior que *EXI*. Essas interações sugerem possivelmente a formação polimérica do material, devido as transições eletrônicas dos grupos funcionais OH e provavelmente as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ devido aos grupos carbonílicos [55].

Na Figura 19, pode-se observar os espectros onde relaciona as bandas de energia de excitação em função dos comprimentos de onda das amostras *EXI*, *PI* e *NBI*. Essas características são de fundamental importância para identificação dos grupos moleculares, bem como análise fotofísica.

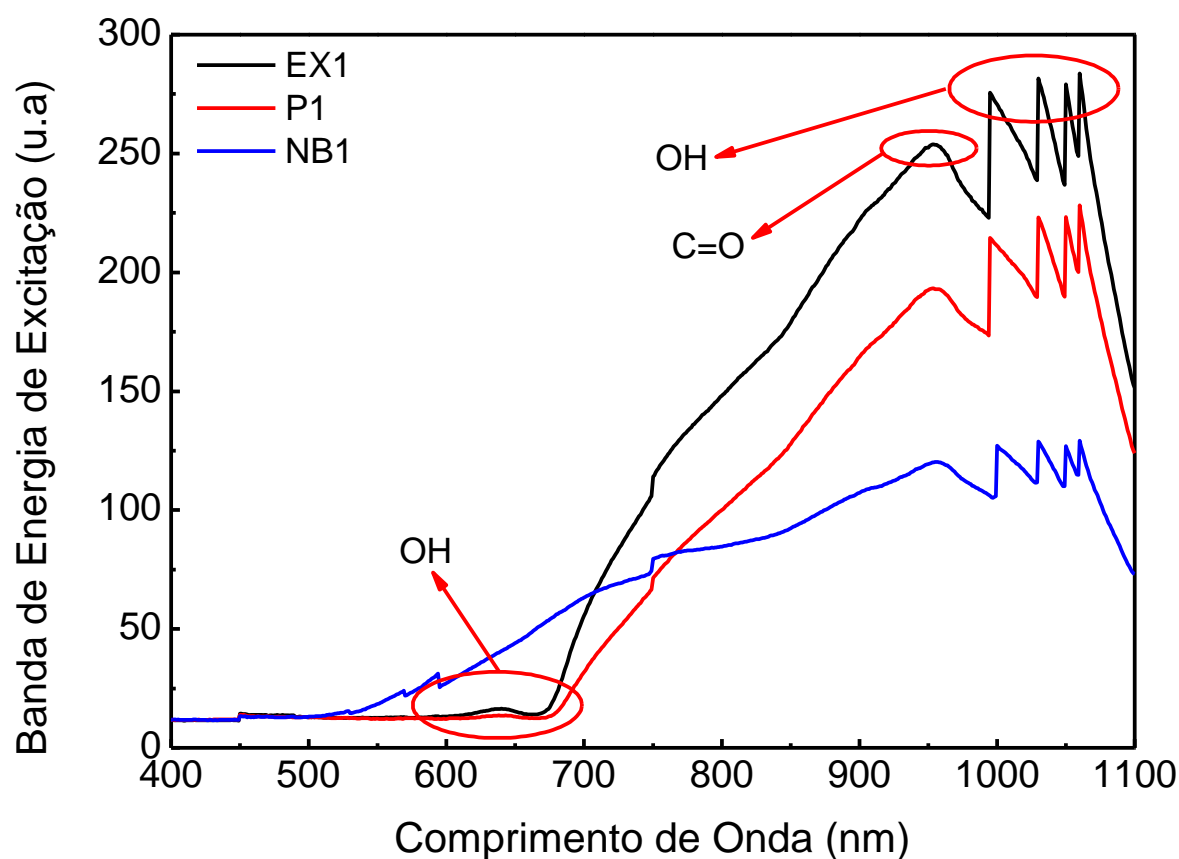


Figura 19: Espectro da banda de energia de excitação das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (*EX1*), polímero a base do ácido clorogênico (*P1*) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (*NB1*) com identificação dos grupos moleculares presentes nas amostras.

Nas medidas de energia foi possível observar interações em três regiões bem definidas em (1100-990 nm), (990-890 nm) e (700-400 nm), que sugerem interações nas estruturas moleculares O-H, C=O e O-H [54].

Na Figura 20, estão apresentados os espectros de absorção em relação aos comprimentos de onda das amostras *EX2*, *P2* e *NB2*.

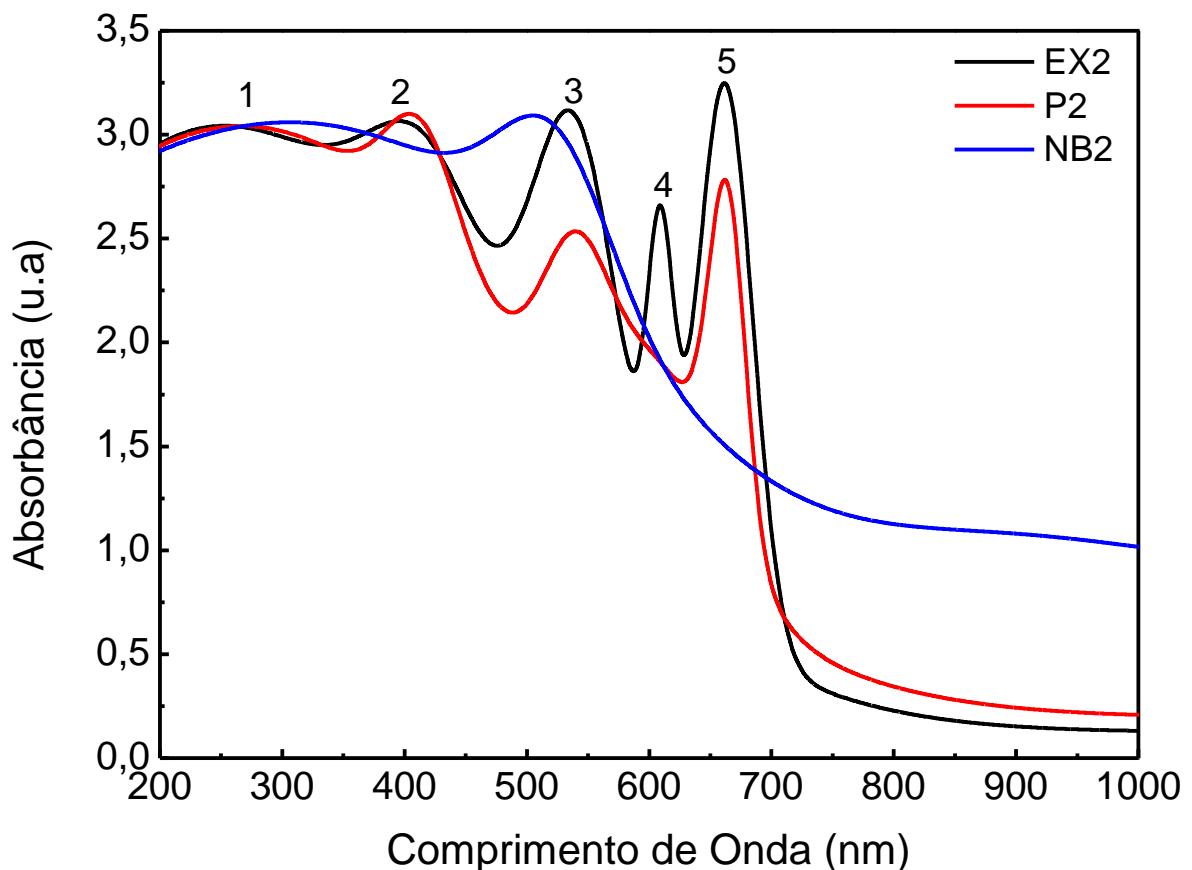


Figura 20: Espectros de absorção das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (*EX2*), polímero a base do ácido labdânico (*P2*) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (*NB2*) com identificação das bandas de absorção de maior intensidade.

Os espectros das amostras *EX2*, *P2* e *NB2*, apresentaram até cinco bandas características de absorção. Na amostra *NB2* as bandas presentes são 1, 2 e 3 onde as mesmas sofrem saltos para comprimentos de ondas menores. Isto mostra que ocorreu uma transformação no material nanoestruturado dando indícios da complexação de íons orgânicos limitando a probabilidade das transições eletrônicas e mostrando a formação da nanoblenda.

Na amostra *EX2* as absorções máximas ocorreram nos comprimentos de ondas 660, 610, 540, 400 e 260 *nm* em *P2* nos comprimentos de ondas 660, 540, 405 e 265 *nm*, as regiões 5 e 3 de *EX2* apresentam intensidade de absorbância maior que *P2*. Essas interações sugerem

possivelmente a formação polimérica do material, devido as transições eletrônicas dos grupos funcionais OH e RCOOH que provavelmente são transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ devido aos grupos carboxílicos [55].

A Figura 21, apresenta os espectros das bandas de energia de excitação em função dos comprimentos de onda das amostras *EX2*, *P2* e *NB2*, onde observa-se os níveis de energia dos grupamentos moleculares.

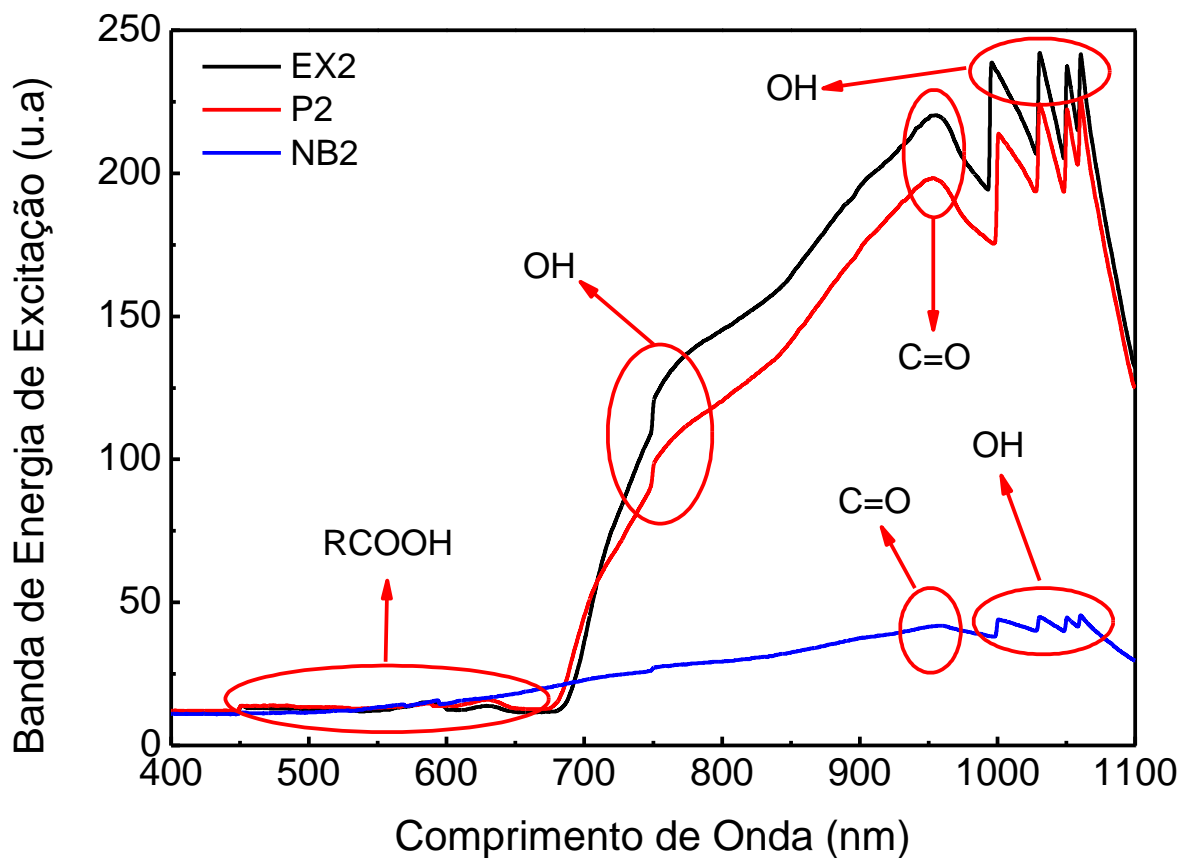


Figura 21: Espectro da banda de energia de excitação das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (*EX2*), polímero a base do ácido labdânico (*P2*) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (*NB2*) com identificação dos grupos moleculares presentes nas amostras.

Na Figura 21, os espectros obtidos apresentam três regiões definidas (1100-1000 nm), (1000-900 nm) e (800-700 nm), essas regiões de excitação são características dos grupamentos moleculares O-H, C=O, O-H e RCOOH [54].

Outra característica que se pode observar a partir dos espectros de absorção são as populações de elétrons participantes na transição dos níveis de energia, essa análise foi obtida por meio dos cálculos das áreas dos picos de absorção e a utilização da (Eq. 1.5). A Figura 22 apresenta o gráfico das populações dos níveis eletrônicos em função da energia em elétron-volts das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (EX1), polímero a base do ácido clorogênico (PI) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (NB1).

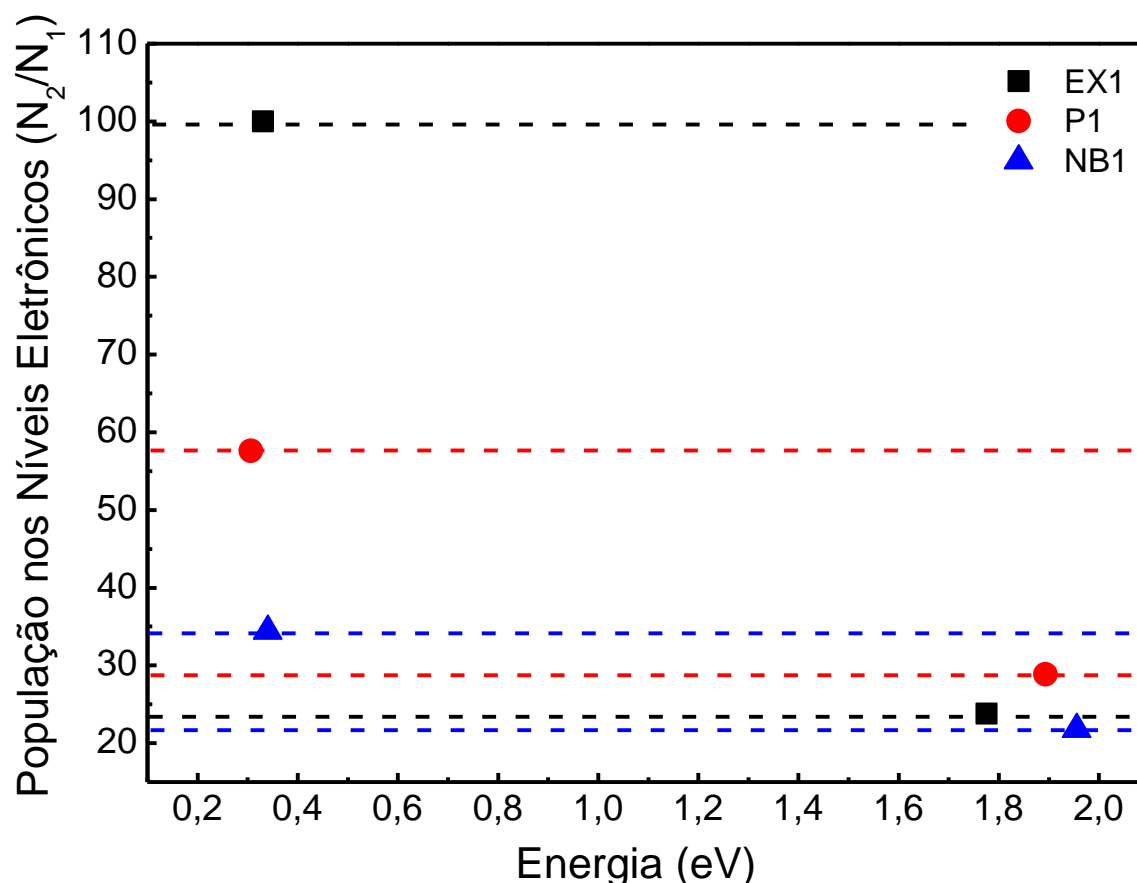


Figura 22: População nos níveis eletrônicos (N_2/N_1) em função da energia em eletro-volt das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (EX1), polímero a base do ácido clorogênico (PI) e nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (NB1).

Através do gráfico da Figura 22 foi possível observar o comportamento de absorção das populações de elétrons na região do *UV-VIS*. Nas amostras *EX1*, *P1* e *NB1* pode se visualizar uma participação dos elétrons em dois níveis eletrônicos onde são caracterizados de baixa e alta energia. Na amostra *EX1* a participação da população de elétrons é aproximadamente 100% no nível de baixa energia enquanto o nível mais alto e menos populoso com aproximadamente 20% da sua população. Para *P1* temos uma população próxima dos 60% para o nível mais baixo e 30% para o nível mais alto. Por último a amostra *NB1* apresenta nível população menos intenso em ambos os níveis de energia aproximadamente 30% para baixa energia e 20% na alta energia. Por meio desta análise é possível sugerir que as amostras apresentam um decaimento em suas populações participante nos níveis eletrônicos, visto que tal característica pode estar associada tanto na formação do polímero bem como na sua complexação com as nanopartículas magnéticas.

A Figura 23 apresenta o gráfico das populações dos níveis eletrônicos em função da energia em elétron-volts das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (*EX2*), polímero a base do ácido labdânico (*P2*) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (*NB2*).

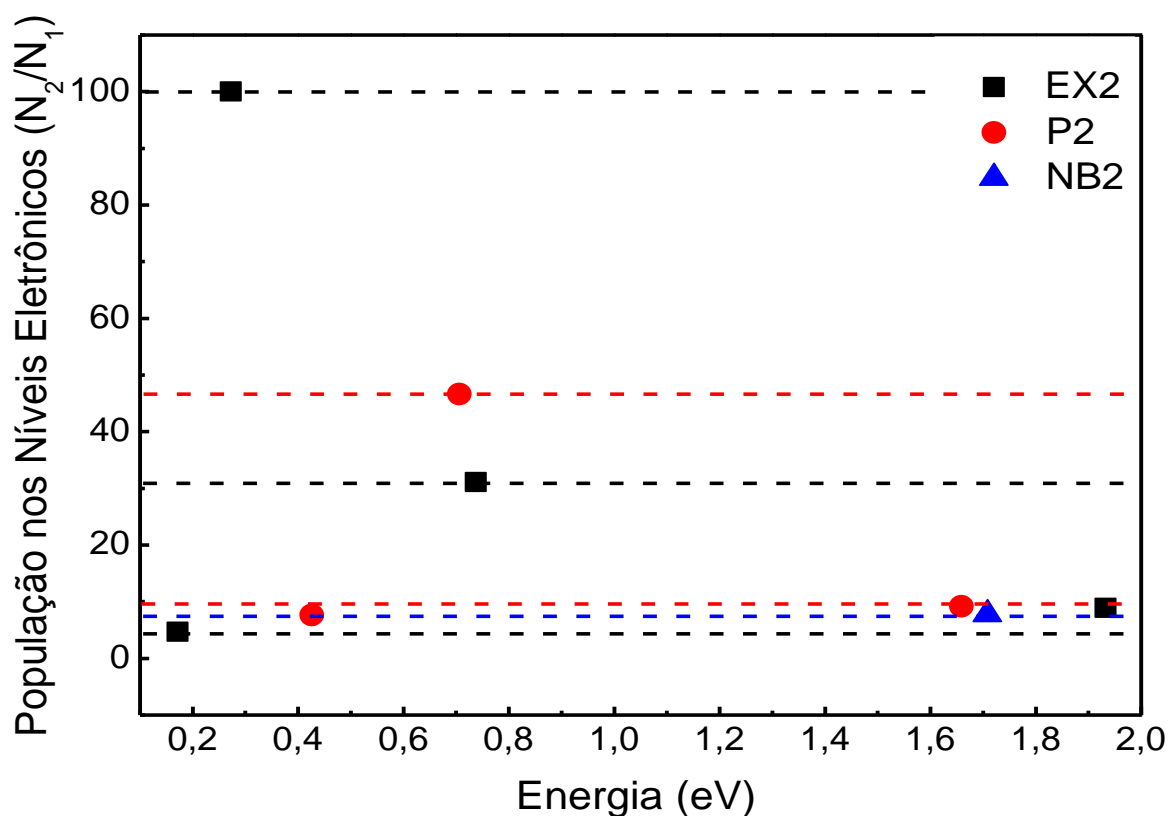


Figura 23: População nos níveis eletrônicos (N_2/N_1) em função da energia em eletro-volt das amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (*EX2*), polímero a base do ácido labdânico (*P2*) e nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (*NB2*).

Na Figura 23, são apresentados o gráfico das amostras *EX2*, *P2* e *NB2* onde é possível observar a população de elétrons participantes nos níveis eletrônicos por meio da absorção na região do *UV-VIS*. Através dos dados é possível visualizar nas amostras *EX2* e *P2* a participação da população de elétrons em várias regiões distintas, enquanto *NB2* apresenta uma região de alta energia. Para *EX2* a população participante é de aproximadamente 5, 100, 30 e 10% iniciando nos menores níveis de energia para o mais alto. Em *P2* a população é 10, 50 e 10% do menor para o maior nível de energia e *NB2* apresenta somente uma população de 10% para alta energia. Essa análise mostra que ocorreu a polimerização do extrato e sua complexação com as nanopartículas magnéticas.

5.5 Espectros de medidas Infravermelho Próximo (NIR)

As medidas de NIR foram realizadas em um espectrofotômetro no laboratório de nanobiomagnetismo – *LNBIMAG* da Fundação Universidade Federal de Rondônia – Unir, com variação de comprimento de onda 1100 a 2500 *nm*. Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os espectros de reflectância em função do comprimento de onda das amostras *EX1*, *EX2*, *P1*, *P2*, *NB1*, *NB2* e *NP*.

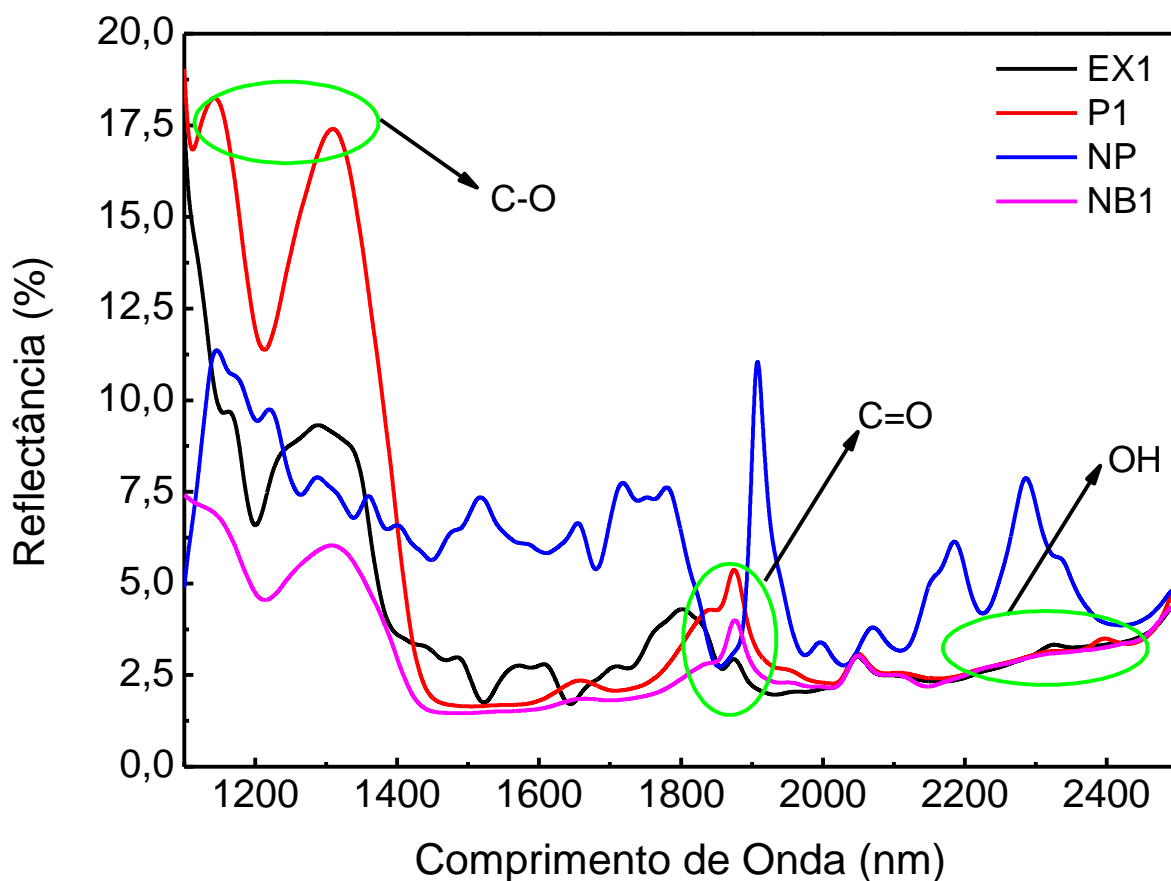


Figura 24: Espectro NIR de reflectância em função do comprimento de onda para amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (*EX1*), polímero a base do ácido clorogênico (*P1*), nanoblenda magnética de poli-ácido clorogênico (*NB1*) e nanopartícula magnética (*NP*).

A Figura 24, mostra o espectro *NIR* de reflectância de *EX1*, *P1*, *NB1* e *NP*. Observa-se três regiões de maior interação em *EX1*, *P1*, *NB1* com intensidades de reflectância diferentes, porém no mesmo comprimento de onda, essas regiões são características dos grupamentos *OH*, *C=O* e *C-O* [57]. Para *NP* observa-se várias regiões de interação porém quando se comparar com *NB1* onde as nanopartículas magnéticas de magnetita foram complexadas a mesma não e observada onde possivelmente tenha sido recoberta pela matriz polimérica.

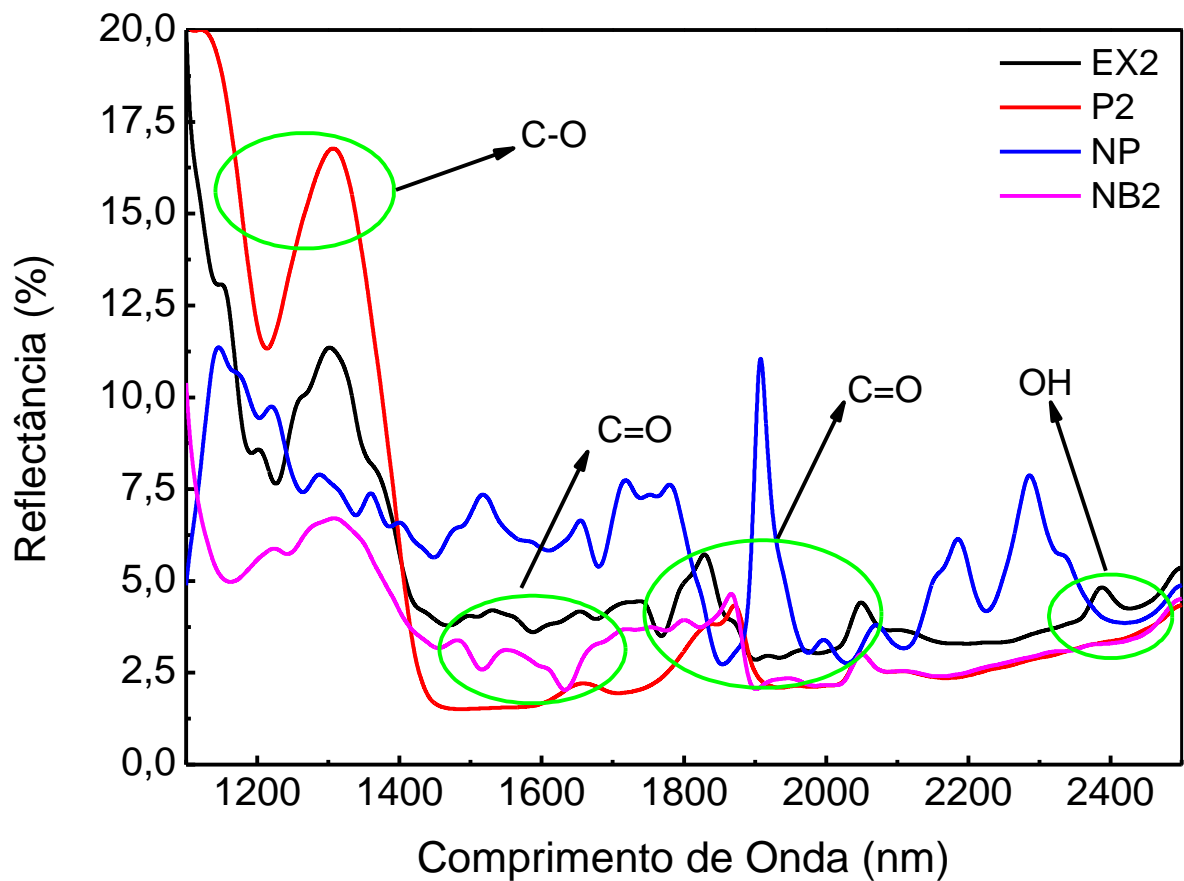


Figura 25: Espectro NIR reflectância em função do comprimento de onda para amostras de extrato alcoólico ácido labdânico (*EX2*), polímero a base do ácido labdânico (*P2*), nanoblenda magnética de poli-ácido labdânico (*NB2*) e nanopartícula magnética (*NP*).

A Figura 25, apresenta o espectro *NIR* de reflectância em função do comprimento de onda para amostras *EX2*, *P2*, *NB2* e *NP*. Observa-se a presença de grupos *OH* na região próxima

dos 2400 nm e *FeO* entre 1100 e 1300 nanômetros. Picos de maior reflexão aparecem entre 2000 e 2200 nanômetros com a presença de *C=O* e *CH* [57].

5.6 Espectros de medidas Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 26, são apresentados os espectros de *FTIR* das amostras *EX1*, *P1*, *EX2* e *P2*.

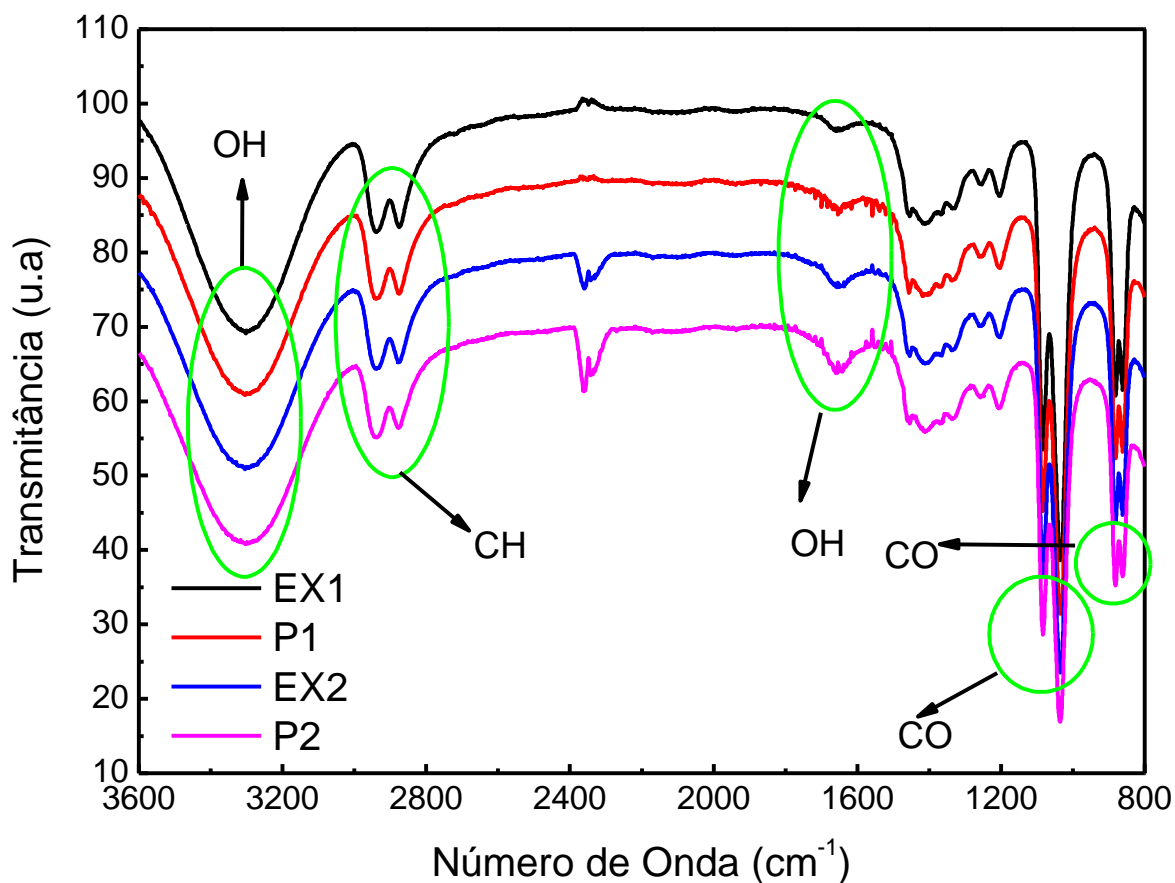


Figura 26: Espectro de medida FTIR de Transmitância em função do número de onda das amostras de extrato alcoólico ácido clorogênico (*EX1*), polímero a base do ácido clorogênico (*P1*), extrato alcoólico ácido labdânico (*EX2*) e polímero a base do ácido labdânico (*P2*), para observar os espectros que estavam sobrepostos realizou-se um deslocamento dos mesmo para uma melhor observação.

Os espectros *FTIR* das amostras, apresentaram bandas características de hidroxilas *OH* na região de 3450 a 3200 cm^{-1} , bandas de absorção molecular em 2970 a 2850 cm^{-1} , referente as vibrações simétricas e assimétricas das ligações *CH*, em 1600 cm^{-1} referente a ligação *C-C*,

bandas de absorção característica de álcool primário em 1050 a 1200 cm^{-1} e ligações de ésteres C-O entre 860 a 898 cm^{-1} [58]. Todas as amostras apresentaram bandas de absorções características iguais, para uma melhor visualização realizou se o deslocamento na transmitância.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO

Foram sintetizadas e caracterizadas nanoestruturas com características híbridas denominadas como nanoblendas magnéticas, que são formadas por nanopartículas magnéticas de magnetita complexadas com os biopolímeros a base dos ácidos clorogênico e labdânico extraídos dos vegetais *C. obtusa* e *L. nepetifolia*.

Por meio da síntese, foi possível obter as nanopartículas magnéticas de magnetita utilizando o processo de coprecipitação, elaborar um protocolo de extração dos biopolímeros através do processo químico-hidrotérmico e desenvolver as nanoblendas a partir dos estudos de concentrações e interação das matérias primas propostas.

Para a caracterização dos materiais sintetizados neste trabalho foram utilizadas técnicas espectroscópicas: *DRX*, *UV-VIS*, *NIR*, *FTIR* e microscopia eletrônica.

Através do *DRX* foi possível a identificação da estrutura cristalina do tipo espinélio característico das magnetitas, bem como o valor do diâmetro médio das nanopartículas magnética de magnetita de aproximadamente de 15,4 *nm* utilizando a equação de Debye-Scherrer.

A análise *UV-VIS* permitiu observar absorção dos grupos moleculares e comparar as diferentes interações entre as amostras *EX1*, *EX2*, *P1*, *P2*, *NB1*, *NB2*. Foi possível, ainda, quantificação da população de elétrons participante nas transições dos níveis eletrônicos sendo possível sugerir que as nanopartículas foram complexada na matriz polimérica.

O espectro obtido por *NIR* permitiu observar a reflectância de grupos *C-C*, *C-O*, *C=O* e *OH* em todas as amostras analisadas.

O *FTIR* mostrou os principais grupos funcionais das amostras sintetizadas, possibilitando distinguir a composição dos fluidos formados.

As micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica proporcionou determinar o estudo da morfologia das amostras *NP*, *NB1* e *NB2*, bem como a estimativa do diâmetro médio $D_m = 12,56 \text{ nm}$ e polidispersão (σ) = $0,21 \text{ nm}$ da nanopartículas magnética de magnetita.

CAPÍTULO 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Recomenda-se a continuação do estudo das propriedades das nanoblendas obtidas, possibilitando assim uma compreensão minuciosa das principais propriedades físico-químicas para futuras aplicações nas mais diversas áreas, em especial a nanobiotecnologia devido à possível biocompatibilidade dos nanomateriais.

Neste sentido como perspectivas futuras para esta pesquisa pretende-se investigar a natureza magnética das nanopartículas, adaptar o método de síntese dos biopolímeros de forma a obter um refinamento e utilizar outras técnicas para a caracterização e novas análises e medidas, variando concentrações, tempo de exposição e outros.

CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZARBIM, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Química Nova*, v. 30, nº. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [2] PASCHOALINO, M. P., et al. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.
- [3] SILVEIRA, L. B. Estudo de propriedades magnéticas de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis. 2006. 207f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2006.
- [4] FERREIRA, H. S., RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- [5] SANTOS, J. G. et al. New Magnetic Fluid Developed with Natural Organic Compounds Biocompatible. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v. 12, p. 4757-4761, 2012.
- [6] CORNELLI, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2ed. Weinheim: John Wiley, 2003.
- [7] WU, W. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.
- [8] MAMANI, J. B. et al. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Materials Characterization*, v. 81, p. 28–36, 2013.
- [9] CHIN, A. B. et al. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 191, p. 235–237, 2007.

- [10] LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, v. 108, n. 6, p. 2064-110, 2008.
- [11] YUE-JIAN, C. et al. Synthesis, self-assembly, and characterization of PEG-coated iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agent. *Drug development and industrial pharmacy*, v. 36, n. 10, p. 1235–44, 2010.
- [12] LIU, X. et al. Review on the Synthesis and Applications of Fe₃O₄ Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 1-7, 2013.
- [13] TEJA, A. S. et al. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 55, p. 22-45, 2009.
- [14] TAKAMI, S. et al. Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles. *Materials Letters*, v. 61, p. 4769–4772, 2007.
- [15] MAGALHÃES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 2008. 215f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2008.
- [16] ARAUJO, B. F. Preparação e caracterização de coloide magnético à base de *carapa guianensis*. 2013. 48f. Monografia (Licenciatura em Física) – Universidade Federal de Rondônia, Porto Velho – RO, 2013.
- [17] PYUN, J. Nanocomposites materials from functional polymers and magnetic colloid. *Polymer Reviews (Print)*, v. 47, p. 231-263, 2007.

- [18] YU, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6), 576–602. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002.
- [19] HU, G. H.; Herve, C.; *Reactive Extrusion: Toward Nanoblends*, *Macromolecules*, 32, p. 4713, 1999.
- [20] TAO, Y., Kim, J., Torkelson, M.J.; *Achievement of Quasi-Nanostructured Polymer Blends by Solid-State Shear Pulverization and Compatibilization by Gradient Copolymer Addition*, *Polymer*, 47, p. 6773, 2006.
- [21] PAUL, D. R.; Newman, S.; *Polymer Blends*, New York: Academic Press, V.1 e 2, 1978.
- [22] EROKHIN, V. et al. *The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology*. Oxford: Elsevier, p. 477, 2008.
- [23] SANTOS, J. G., SILVEIRA, L. B., FEGUEREDO, P. H. S., ARAÚJO, B. F., PETERNELE, W. S., RODRIGUEZ, A. F. R, VILELA E. C, GARG, V. K., OLIVEIRA, A. C., AZEVEDO, R. B., MORAIS, P. C. New magnetic fluid developed with natural organic compounds biocompatible. *J. Nanosci. Nanotechnol*, v.12, p. 4757–4761, 2012.
- [24] GAGLIOTI, A.L. et al 2014. Comunicado Técnico 246. Conhecendo espécies de Plantas da Amazônia: Embaúba (*Cecropia obtusa Trécul*).
- [25] REVILLA-MONSALVE, M. C. et al. Hypoglycemic effect of *Cecropia obtusifolia* Bertol aqueous extracts on type 2 diabetic patients. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 111, p. 636–640, 2007.

- [26] PERÉZ-GUERRERO, C. et al. A pharmacological study of cecropia obtusifolia bertol áqueos extract. Journal of Ethnopharmacology, v.76, p. 279-284, 2001.
- [27] Disponível em: <http://www.rain-tree.com/cecropia.htm#.VADQxPldWdo>. Acesso em 29 de agosto de 2014.
- [28] TOLEDO, V. M. et al. Genotoxicity testing of cecropia obtusifolia extracts in two in vivo assays: The wing somatic mutation and recombination test of drosophila and the human cytokinesis-block micronucleus test. Journal of Ethnopharmacology, v. 116, p. 58-63, 2008.
- [29] BELINATI, K. D. Efeitos do ácido clorogênico sobre funções de neutrófilos: estudos in vitro. 2010. 83f. (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2010.
- [30] RIGOBELLO, A. N. et al. Hepatotoxicidade de plantas medicinais. XXIII. Ação da infusão de *leonotis nepetaefolia* r.br. No rato. Revista científica da Universidade de Franca, v. 5, n. 1/6, p. 117-122, 2005.
- [31] CRUZ, V. B. et al. *Leonotis nepetifolia* (L.) R. Br. (cordão-de-frade): biologia e uso tradicional. *Rev. Pesq. Inov. Farm*, v. 3, n. 1, p.15-28, 2011.
- [32] TOMAZ, M.A. et al. Germinação de sementes de *Leonotis nepetaefolia*, em função do estágio de maturação e da posição do glomérulo na planta. *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 22, n. 3, p. 359-364, 2004.
- [33] Disponível em: <http://www.hortomedicinaldohu.ufsc.br/planta.php?id=299>. Acesso em 29 de agosto de 2014.

- [34] LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews* v. 108, n. 6, p. 2064–110, 2008.
- [35] GOVINDASAMY, L. et al. Structural studies on three plant diterpenoids from *Leonotis nepetaefolia*. *Cryst. Res. Technol.*, v. 37, n. 8, p. 896-909, 2002.
- [36] LORENZI, H. & MATOS, F.J.A. *Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas*. Nova Odessa-SP: Instituto Plantarum; 2002.
- [37] LORENZI, H. *Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas*. 3. ed. Nova Odessa – SP: Instituto Plantarum, 2000.
- [38] PURUSHOTHANAN, K. K. et al. 4, 6, 7-trimethoxy-5-methoxychromen-2-one: A new coumarin from *Leonotis nepetaefolia*. *J. Chem.Soc. Perkin*, v. 1, n. 20, 1976.
- [39] VEIGA JR, V. F.; PINTO, A.C. O GÊNERO *Copaifera* L. *Química Nova*. v. 5, Rio de Janeiro, 2002.
- [40] KANG, Y. S. et al. Synthesis and characterizations of nanometer-size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃, particles. *Chemistry of materials*, v. 8, p. 2209-2211, 1996.
- [41] LEE, J., ISOBE, T., SENNA, M. Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of pva at high pH. *Journal of colloid and interface science*, v. 177, p. 490-494, 1996.
- [42] SIMÕES, C. M. O. et al. Desenvolvimento de medicamento. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. Porto Alegre/Florianópolis: UFGRS/UFSC , p. 300-315, 2003.

- [43] MACIEL, M. A. et al. Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. *Química Nova*, Vol. 25, No. 3, 429-438, 2002.
- [44] MEDEIROS, J. & KAINS, L. A. Avaliação do efeito de polietilenoglicóis no perfil de extratos de *Mikania glomerata* Spreng., Asteraceae, e *Passiflora edulis* Sims, Passifloraceae. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. v. 20, n. 5, p. 796-802, 2010.
- [45] CASCON, V.; GILBERT, B. Characterization of the chemical composition of oleoresins of *Copaifera guianensis* Desf. , *Copaifera duckei* Dwyer and *Copaifera multijug* Hayne. *Phytochemistry*, v. 55, p. 773-778, 2000.
- [46] MONTERO DE ESPINOSA, L., MEIER, M. A. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer scienc. *European Polymer Journal*, 47(5), 837–852. 2011.
- [47] CULLITY, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, USA (1978).
- [48] RIBAS, R.V. & RIZZUTTO, M.A.; *Difração de Raios X e Elétrons*. Laboratório de Estrutura da Matéria II; Instituto de Física – FNC 314 (IF-USP), São Paulo (1996). Disponível em http://socrates.if.usp.br/~lkono/grad/fnc314/raios X_2.pdf.
- [49] DAMIANE, F.; TATSCH, P. J. *Apostila de Medidas para caracterização e análise de materiais – Microscopia Eletrônica de Transmissão*. Campinas – SP: UNICAMP – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – Departamento de Semicondutores Instrumento e Fotônica. 2000.
- [50] FARINA, M. *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*. Rio de Janeiro, Livraria da Física, 1ª ed, 2010.

- [51] STEIN, C. R. Investigação magneto-óptica de fluidos magnéticos biocompatíveis à base de maghemita e ferrita de cobalto. (Dissertação) Universidade Federal de Brasília, 2011.
- [52] DEDAVID, B. A. et al. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [53] CIENFUEGOS, F., & VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2000.
- [54] DYER, J. R. Applications of absorption spectroscopy of organic compounds. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1965.
- [55] SILVERSTEIN, R. M. et al. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, editora LTC, 2000.
- [56] ALMEIDA, B. J. Desenvolvimento de filme magnético utilizando maghemita recoberta com óleo de copaíba. (Dissertação) Universidade Federal de Brasília, 2014.
- [57] BARCELLOS, D. C. Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo. (Dissertação) Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- [58] ALMEIDA, F. M. N. Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril. Dissertação. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal. Novembro, 2009.