UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
PPGCM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
***CAMPUS* DE ILHA SOLTEIRA**

RENATO DE SOUZA MIRANDA

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE HIDROGÉIS FÍSICOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM ALGINATO DE CÁLCIO

Ilha Solteira
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
***CAMPUS* DE ILHA SOLTEIRA**

RENATO DE SOUZA MIRANDA

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE HIDROGÉIS FÍSICOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM ALGINATO DE CÁLCIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de concentração: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada
Orientador

Ilha Solteira
2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M672o

Miranda, Renato de Souza.
Otimização dos parâmetros de síntese de hidrogéis físicos magnéticos baseados em alginato de cálcio / Renato de Souza Miranda. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
99 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2023

Orientador: Fauze Ahmad Aouada

Inclui bibliografia

1. Processos biomédicos. 2. Hidrogéis. 3. Remediação de águas contaminadas. 4. Biopolímeros. 5. Hidrogéis magnéticos.

Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9061
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE HIDROGÉIS FÍSICOS MAGNÉTICOS BASEADOS EM ALGINATO DE CÁLCIO

AUTOR: RENATO DE SOUZA MIRANDA
ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participaçao Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE (Participaçao Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. ROBERTO OUTA (Participaçao Virtual)
Faculdade de Tecnologia Professor Fernando Amaral de Almeida Prado / Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, FATEC

Ilha Solteira, 25 de agosto de 2023

IMPACTOS DA PESQUISA

Impacto socioeconômico

A fim de suprir as demandas visando a substituição de materiais não renováveis e proporcionar novas tecnologias no ramo de materiais, sendo um ponto forte do grupo de pesquisas GCNH (Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos), a busca de materiais projetados para solucionar diversos problemas do nosso dia a dia tem crescido constantemente.

No âmbito social, o uso de matrizes utilizando polímeros, mais precisamente polissacarídeos, abrange o interesse na solução de possíveis métodos, sejam eles na questão ambiental ou até mesmo, os relacionados à saúde. Uma vez que boa parte da população não tem acesso causados pelo alto custo elevado de alguns procedimentos e rotas ou até mesmo a não abundância de certos materiais.

No âmbito econômico, a aplicação de biopolímeros pode ser uma alternativa para a cadeia de produção parcial ou total sobre os polímeros sintéticos, que em alguns casos, podem oferecer um custo elevado em seus processos. Por isso, cada vez mais pesquisas surgem para buscar respostas e otimização de processos em diferentes áreas com foco em beneficiar futuramente a sociedade.

Impacto científico

Pesquisas com o uso de alginato e outros polissacarídeos vêm ganhando espaço em muitos estudos dentro das ciências dos materiais. Quando se trata do âmbito científico, a disponibilidade de pesquisa em novos materiais e novas rotas de sínteses se torna interessante entre pesquisadores, pois o uso de matrizes a partir de polímeros e nanocompósitos tem aberto novos caminhos para investigações com possíveis metodologias sustentáveis.

Outro assunto também pode caminhar na multidisciplinaridade, tanto na área biomédica, apostando em métodos menos invasivos, como na área ambiental, com a síntese de materiais de origem natural e renováveis e para o tratamento de águas. Além disso, esta pesquisa visa difundir conhecimento.

RESEARCH IMPACTS

Socioeconomic impact

In order to meet demands aimed at replacing non-renewable materials and providing new technologies in the field of materials, being a strong point of the GCNH research group (Hybrid Composites and Nanocomposites Group), the search for materials designed to solve many problems in our daily lives has grown constantly.

In the social sphere, the use of matrices using polymers, more precisely polysaccharides, includes the interest in solving possible methods, being they by environmental issues or even those related to health. Since a large part of the population does not have access due to the high cost of some procedures and routes or even the lack of abundance of certain materials.

In the economic sphere, the application of biopolymers can be an alternative to the partial or total production chain over synthetic polymers, which in some cases, can result in high costs in their processes. Therefore, more and more research is emerging to seek answers and optimize processes in different areas with a focus on benefiting society in the future.

Scientific impact

Research using alginate and other polysaccharides has been gaining ground in many studies within materials science. When it comes to the scientific field, the availability of research into new materials and new synthetic routes becomes interesting among researchers, for the use of matrices from polymers and nanocomposites has opened new paths for investigations with possible sustainable methodologies.

Another subject can also be multidisciplinary, both in the biomedical area, focusing on less invasive methods, and in the environmental area, with the synthesis of materials of natural and renewable origin and for water treatment. Furthermore, this research aims to spread knowledge.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado a vida, condições para superar desafios nesta pesquisa e na vida, garantindo bom ânimo e graça em dias de fraqueza.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada, pela orientação, conhecimentos transmitidos, pela paciência e motivação nos momentos difíceis da pós-graduação durante a pandemia. A Prof. Dra. Márcia Regina Moura Aouada por todo o apoio, compartilhamento de conhecimento e acolhimento.

Aos companheiros Fabricio (Tanaka), Gabriel, Tatiana, Kely, Renan, e ao GCNH, Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos, pela troca de ideias e auxílios em diversos detalhes das análises e caracterizações. Ao Bruno (Crepaldi) do PPGEM da UNESP FEIS pela troca de ideias [sobre o alginato] e pelo companheirismo.

Ao Prof. Dr. Roberto Outa da Faculdade de Tecnologia "Prof. Fernando Amaral de Almeida Prado" – FATEC Araçatuba, pois além de ser um grande amigo que conquistei desde a graduação, sendo elemento motivador e multiplicador de sonhos, me encorajando a encarar o desafio da pós-graduação.

À minha família, meu alicerce, que nas dificuldades, nas alegrias e perdas ao longo do mestrado por nunca me deixarem sozinho (mesmo à distância). Em especial a minha mãe Elizabete Fátima dos Santos Miranda† (in memoriam) que, mesmo estando no seio do Nosso Deus Pai Todo-Poderoso, nos deixou teu legado, tornando as minhas irmãs e eu pessoas de bem. Por isso, a considero minha melhor graduação até hoje, efetivamente.

A todo o grupo GPol., tendo à frente os Professores José Malmonge e Luiz Francisco Malmonge, pelo apoio nas caracterizações de DRX e TG, em especial a Josiane e ao Vilches.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), Faculdade de Engenharia (FEIS) da UNESP, campus Ilha Solteira. Ao corpo docente, funcionários e colegas do Departamento de Física e Química (DFQ), pela contribuição na realização desse projeto em meu crescimento pessoal e profissional.

E a todos que direta e indiretamente participaram de todo este meu processo de formação. Muito obrigado!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e ao CNPq (#132953/2020-0) pela bolsa de mestrado.

“Porque vivemos por fé, e não pelo que vemos”.

2 Coríntios 5:7

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um monômero e de um polímero. Como exemplo, temos um hidrocarboneto, tendo como seu monômero uma molécula de um propileno..... 27

Figura 2 – Esquemática de classificação dos polímeros quanto ao tipo de ligação..... 28

Figura 3 – Homopolímero e copolímeros: representação genérica. 29

Figura 4 – Principais polissacarídeos utilizados na Ciência e Engenharia de Materiais e suas respectivas fontes de origem. 31

Figura 5 – Classificação geral dos hidrogéis.....32

Figura 6 – Representação simplória de hidrogéis químicos e hidrogéis físicos.....32

Figura 7 – Os monômeros que compõem o alginato de sódio, sendo ácido (1-4) β-D manurônico (M) observado em (A), em (B) tem-se o ácido (1-4) α-L gulurônico (G), e em (C) o bloco GM formado pelos dois monômeros ligados.....34

Figura 8 – Esquema do processo de reticulação física do alginato de sódio em alginato de cálcio**.**.....35

Figura 9 – Magnetismo: imã e indução por elétrons gerando campo magnético..... 37

Figura 10 – Estrutura cristalográfica da magnetita (Fe_3O_4) 39

Figura 11 – Procedimento para o preparo das soluções de alginato de sódio 44

Figura 12 – NPs de $Fe_3O_4.NH_2$ e agitador ultrassônico.....44

Figura 13 – Dispersão das NPs de magnetita funcionalizadas..... 45

Figura 14 – Preparo da solução para o preparo dos hidrogéis nanocompósitos.....45

Figura 15 – Preparo da solução reticulante em três diferentes concentrações.....46

Figura 16 - Esquemática de produção das macroesferas de alginato de cálcio (controle e nanocompósitos magnéticos) 47

Figura 17 - Esquemática do preparo dos hidrogéis: do molde da solução polimérica, sistema de reticulação com íons bivalentes de cálcio (Ca^{2+}) até o procedimento de diálise..... 49

Figura 18 – Moldes, em "disco", dos hidrogéis e procedimento de secagem..... 49

Figura 19 – Intumescimento em água deionizada (macroesferas de AlgCa) 51

Figura 20 – Intumescimento em água deionizada ("discos" de AlgCa) 52

Figura 21 – Procedimento de intumescimento em diferentes faixas de pH..... 53

Figura 22 – Fotografia digitais das etapas das macroesferas de alginato de cálcio. (controle e incorporadas com NPs) 57

Figura 23 – Fotografia digitais de macroesferas de alginato de cálcio após a etapa de secagem, sendo controle (A) e macroesferas de géis incorporados com $Fe_3O_4.NH_2$ (B) 58

Figura 24 – Fotografia digitais de macroesferas de alginato de cálcio macroesferas de géis incorporadas com NPs, para teste magnético qualitativo 59

Figura 25 – Falha da síntese: decantação das NPs de Fe_3O_4 e de Fe_3O_4.GO na matriz 60

Figura 26 – Amostra de hidrogel no formato de macroesferas obtidas na síntese no pós-secagem (à esq.) e, à direta, uma amostra após procedimento de intumescimento..... 61

Figura 27 – Nova rota de síntese seguida para elaboração dos hidrogéis baseados em alginato de cálcio. Amostras reticuladas em solução salina de 1,0% m/V, no qual temos molde em acrílico pós reticulação (A), moldes circulares pré-secagem (B e C) e géis pós-secagem (D)..... 62

Figura 28 – Teste de atração magnética. Em (A) temos o imã de neodímio utilizado para o ensaio. Já as imagens (B), (C), (D) e (E) são testes realizados com uma das amostras de géis nanocompósitos contendo NPs $Fe_3O_4.NH_2$..... 63

Figura 29 – Os 6 sistemas de hidrogéis sintetizados, controle e com NPs, intumescidos em água deionizada e pós secagem em mufla a 40ºC por 24 h..... 65

Figura 30 – Comparativo de uma amostra de hidrogel em formato de disco obtidas na síntese no pós-secagem (à esq.) e, à direta, uma amostra após procedimento de intumescimento..... 66

Figura 31 - Comparativo do grau de intumescimento de hidrogéis, em diferentes concentrações de reticuladores, em função do tempo em água deionizada. (A) alginato puro ou controle. (B) alginato incorporado com 10% em massa de NPs funcionalizadas ($Fe_3O_4@NH_2$ NPs). (C) Comparativo entre os valores de estados de equilíbrio de intumescimento dos seis sistemas de hidrogéis (controle e incorporados com NPs) em função das figuras (A) e (B)..... 67

Figura 32 – Esquemática de reticulação com íons bivalentes (Ca^{2+}) e ação de grupos aminas ($-NH_2$), presente na magnetita funcionalizada, sobre o material nanocompósito baseado em alginato..... 68

Figura 33 – Vista superior de hidrogéis dos 6 sistemas sintetizados, controle e com NPs, intumescidos em solução ácida pH 1 (A); intumescimento de alginato reticulados em $CaCl_2$ 2,5% m/V, com NPs, em solução alcalina pH 8 (B); alginato reticulado em 5% m/V intumescidos em solução alcalina pH 10 (C); vistas panorâmicas da Figura "A" (D); Figura "B" (E) e da Figura "C" (F)..... 69

Figura 34 – Obtenção dos valores de pKa a partir do grau de intumescimento em diferentes faixas de pH nas amostras de géis (controle e incorporados) nos sistemas reticulados em solução salina. Controle (A) e contendo NPs (B) reticulados com 2,5% m/V. Já em (C) controle e (D) reticulados com NPs, em solução 5,0% m/V..... 71

Figura 35 – Obtenção dos valores de pKa a partir do grau de intumescimento em diferentes faixas de pH nas amostras de géis (controle e incorporados) nos sistemas reticulados em solução salina. Controle (A) e em solução contendo NPs (B) reticulados em solução 1,0% m/V..... 72

Figura 36 – Esquemática de protonação do alginato de sódio em função do pKa..... 74

Figura 37 – Exemplo de obtenção dos parâmetros de difusão a partir da Eq. 4 para o hidrogel controle reticulado em solução de 1,0% m/V de $CaCl_2$ 75

Figura 38 – Espectros de FTIR das amostras de NPs 3-aminopropiltrietoxisilano pura ($Fe_3O_4.NH_2$), alginato puro (controle) e alginato + NPs, onde (A) reticulados em solução salina de 1,0% m/V, (B) 2,5% m/V e (C) 5,0% m/V, respectivamente..... 77

Figura 39 – Difratogramas de raios-X das amostras controle e incorporadas com as NPs metálicas, e a magnetita funcionalizada pura. Em (A) temos as amostras reticuladas em solução salina 1,0% m, (B) 2,5% m/V e (C) 5,0% m/V..... 79

Figura 40 – Análise termogravimétrica de nanopartículas de magnetita funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxisilano nos diferentes sistemas, sendo (A) curvas termogravimétricas em função da perda de massa (%) e (B), curvas da derivada de massa (%/ºC) de cada amostra..... 81

Figura 41 – Micrografias eletrônicas obtidas por MEV e espectros de EDS das amostras de alginato de cálcio reticulados em diferentes contrações de agente reticulante: (a) controle e (b) com NPs reticulados com 1,0 % Ca^{2+}; (c) controle e (d) com NPs reticulados com 2,5 % Ca^{2+}; (e) controle e (f) com NPs reticulados com 5,0 % Ca^{2+} (Nota: destacado por círculo vermelho a identificação de pequenos aglomerados das NPs)..... 84

LISTA DE EQUAÇÕES

Eq. 1 – Cálculo de intumescimento (Q) 51

Eq. 2 – Modelo semiempírico de Ritger-Peppas, cinética de intumescimento (n e k) 53

Eq. 3 – Modelo genérico de equação para variáveis não lineares 53

Eq. 4 – Cálculo genérico de linearizar dois parâmetros usando logaritmos neperianos 54

Eq. 5 – Cálculo da lei de Bragg 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas propriedades físicas e magnéticas de diferentes óxidos de ferros 38

Tabela 2 – Relação de reagentes utilizado na síntese de hidrogéis da pesquisa 42

Tabela 3 – Comparativo entre pKa de hidrogéis controle e incorporados com magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano..... 72

Tabela 4 – Valores dos parâmetros cinéticos n e *k* para os hidrogéis estudados.....75

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Quantidade aproximada de publicações relacionadas a hidrogéis dentre os anos de 1999 e 2023 (meados de junho) na plataforma Science Direct..... 33

Gráfico 2 – Resultados de intumescimento das amostras de hidrogel no formato de microesferas (controle/hidrogéis magnéticos, sendo amostras contendo suas respectivas NPs: AlgCa+Fe_3O_4.NH_2 (I), AlgCa+ Fe_3O_4.GO (II), AlgCa+ Fe_3O_4 (III) e controle (IV). 61

LISTA DE ABREVIATURAS

AlgNa	Alginato de sódio
AlgCa	Alginato de cálcio
$\overrightarrow{F_m}$	indução eletromagnética
Ca^{2+}	Íon de cálcio
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Cl^-	Íon de cloro
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
cNPs	contém nanopartículas
C-O-C	Grupamento funcional éter
$-COO^-$	Grupamento carbonila
Cu	Átomo de cobre
DRX	Difração de raios-X
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
Eq.	Equação
EtOH	Etanol
Fe	Átomo de ferro
Fe_3O_4	Óxido de ferro (magnetita)
Fe_3O_4.GO	Magnetita funcionalizada com óxido de grafeno
$Fe_3O_4.NH_2$	Magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
G	Gulurônico
HCl	Ácido clorídrico
KBr	Brometo de potássio
M	Manurônico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_t	massa da amostra de hidrogel intumescida
M_s	massa da amostra de hidrogel seca
MNPs	Magnetic nanoparticles ou nanopartículas magnéticas

mV	miliVolts
NaOH	Hidróxido de sódio
Na^+	Íons sódio
$-NH_2$	Grupamento amina
NPs	Nanopartículas
O	Átomo de oxigênio
GO	Grafene oxide ou óxido de grafeno
-OH	Grupamento hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
Q	Grau de intumescimento
Qeq	Intumescimento em equilíbrio
Si	Átomo de silício
sNPs	sem nanopartículas
TG	Análise termogravimétrica
Ton.	Tonelada

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

^{o}C	graus Celsius
cm^{-1}	centímetros, na relação (1/cm)
cm^{2}	centímetros quadrados
g	grama (unidade de medida, massa)
h	hora
Hz	Hertz
k	constante cinética para liberação
L	litros
min.	minutos
mL	mililitros
MM	massa molar
M_{eq}	massa da amostra em estado de equilíbrio
% m/V	concentração massa por volume
n	expoente de difusão
nm	nanômetro
λ	comprimento de onda
pKa	constante de ionização (ou dissociação) ácido
r	coeficiente de liberação controlada
r^{2}	correlação linear
rpm	rotações por minuto
Θ	ângulo de incidência (DRX), temperatura.
t	tempo
ω	frequência angular

RESUMO

Nas últimas décadas, a engenharia de materiais tornou-se de grande interesse profissional para formação acadêmica e oportunidades no eixo de negócios em prol da sociedade, em função das propriedades interessantes existentes em cada tipo de material. Visto isso, temos os hidrogéis, que são materiais poliméricos hidrofílicos cujo sua estrutura é tridimensionalmente reticulada a partir der ligações cruzadas, sendo eles compostos por polímeros naturais, sintéticos ou semissintéticos. Dentre os compostos naturais, podemos citar o alginato que é um copolímero extraído das algas marrons e da via metabólica de alguns microrganismos. Esta dissertação teve como objetivo otimizar os parâmetros de síntese de hidrogéis físicos magnéticos baseados em alginato de cálcio ($(CaC_6H_7O_6)_n$) observando suas propriedades de interesse científico. Com elemento de atração magnética, foram inseridas NPs de magnetita funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxissilano ($Fe_3O_4.NH_2$). Algumas caracterizações foram realizadas nestes materiais para avaliar seu comportamento físico-químico, tais como grau de intumescimento, FTIR, DRX, TG e MEV. Nos estudos de intumescimento, todas as amostras demonstraram mecanismos de difusão *Fickiana.* Em relação ao pKa, foi verificado para matrizes com menores densidade de reticulação uma redução de 2,98 para 2,08 em amostras de mesma formulação e incorporadas com NPs magnéticas. A técnica de FTIR indicou a presença das NPs magnéticas e possíveis interações com a matriz, o que foi corroborado com a técnica de DRX, e pela redução de absorção de água. Através dos ensaios termogravimétricos, verificou-se que em temperaturas em aproximadamente 350 a 550ºC houve degradação da cadeia carbônica formando o carbonato. Não foi observado alteração na temperatura inicial de decomposição com a inserção de NP. A partir da técnica de MEV, foi constatado a superfície porosa com poros interconectados de todos os materiais estudados. A partir dos resultados de EDS, foi possível confirmar a presença das NPs na matriz de alginato a partir da detecção do elemento Fe. Desta forma, conclui-se que a matriz possui estabilidade térmica favorável, com características interessantes de captação de água e diversas aplicações para remediação de água contaminada ou até mesmo na área médica, buscando principalmente novas alternativas sustentáveis, biodegradáveis e de baixo custo

***Palavras-chave**: Processos biomédicos; hidrogéis; remediação de águas contaminadas; biopolímeros; hidrogéis magnéticos.*

ABSTRACT

In recent decades, materials engineering has become of great professional interest for academic training and business opportunities in favor of society, due to the interesting properties existing in each type of material. As a result, we have the hydrogels, which are hydrophilic polymeric materials whose structures are formed by chains in three-dimensional cross-linked form. They are composed of natural, synthetic or semi-synthetic polymers. Among the natural materials, we can mention the alginate that is a copolymer extracted from brown algae and from the metabolic pathway of some microorganisms. This dissertation aims to optimize the synthesis parameters of magnetic physical hydrogels based on calcium alginate ($(CaC_6H_7O_6)_n$), and evaluate the influence of magnetite NPs functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane ($Fe_3O_4.NH_2$) on their physicochemical properties. Swelling degree, FTIR, XRD, TG, and SEM techniques were investigated. From swelling degree studies, it was possible to observe that all samples showed *Fickian* diffusion mechanisms. In addition, the addition of NPs reduced the pKa values from 2.98 from 2.08 for matrix with less crosslink density. FTIR technique indicated the presence of NPs and possible interaction points with the matrix, corroborated by DRX technique and by reduction of water absorption of the nanocomposite matrices. Thermogravimetric analysis (TG) revealed the temperature of degradation of carbon chain (forming carbonate) around 350-550ºC. No alteration in the initial temperature of decomposition was observed with NPs addition. From SEM technique, it was possible to observe that the morphologies of all hydrogels are highly porous randomly distributed. The incorporation of NPs was also confirmed from EDS analysis by detection of Fe element. In this way, we conclude that all alginate-based matrices (with or without NPs) had favorable thermal stability, with interesting properties of water uptake and potential use for remediation of contaminated water and medical area, aiming new sustainable, biodegradable and low-cost alternatives.

Keywords*: Biomedical process; hydrogels; remediation of contaminated water; biopolymers; magnetic hydrogels.*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 24

2. REVISÃO TEÓRICA..... 27

2.1 Polímeros: definição, características e propriedades..... 27

2.2 Polissacarídeos..... 30

2.3 Hidrogéis..... 31

2.4 Alginato..... 34

2.5 Nanopartículas metálicas..... 36

2.6 Hidrogéis magnéticos 40

3. OBJETIVO GERAL 41

3.1 Objetivos específicos..... 41

4. JUSTIFICATIVAS 41

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 42

5.1 Materiais 42

5.2 Hidrogéis de microesferas alginato de cálcio (AlgCa)..... 43

5.2.1 Preparo de soluções: para obtenção dos hidrogéis nos diferentes sistemas (controle e incorporado) e do processo de reticulação 43

5.2.1.1 Preparo das soluções de alginato de sódio (AlgNa) 43

5.2.1.2 Preparo das soluções nanocompósitas: alginato de sódio (AlgNa) com NPs de $Fe3O4.NH_2$ 44

5.2.1.3 Preparo da solução reticuladora 46

5.3 Síntese de macroesferas e hidrogéis 46

5.3.1 Preparo dos discos de alginato de cálcio (controle) e nanocompósitos magnéticos 46

5.4 Hidrogéis no formato "disco" de alginato de cálcio (AlgCa).....48

5.4.1 Preparo dos discos de alginato de cálcio (controle) e nanocompósitos magnéticos..... 48

5.4.1.1 Preparo dos hidrogéis compósitos 48

5.4.1.2 Preparo dos hidrogéis nanocompósitos 50

6. CARACTERIZAÇÕES.....51

6.1 Grau de intumescimento..... 51

6.1.1 Meio de Intumescimento (macroesferas de alginato de cálcio): água deionizada: água deionizada..... 51

6.1.2 Meio de Intumescimento ("discos" de alginato de cálcio): água deionizada..... 52

6.1.3 Meio de intumescimento: diferentes faixas de pH..... 52

6.1.4 Propriedades cinéticas..... 53

6.2 Teste de atração magnética das amostras (avaliação qualitativa) 54

6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)..... 55

6.4 Difração de raios-x (DRX)..... 55

6.5 Análise Termogravimétrica (TG) 56

6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva (EDS) 56

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

7.1 Análise da síntese de macroesferas de alginato de cálcio..... 57

7.1.1 Intumescimento em H_2O deionizada (macroesferas de alginato) 60

7.2 Análise do grau de intumescimento..... 62

7.2.1 Intumescimento em H_2O deionizada (cilíndricos ou "discos" de alginato) 62

7.3 Avaliação das propriedades magnéticas dos hidrogéis (análise qualitativa). 63

7.4. Análise da síntese de hidrogéis no formato de "disco" e grau de intumescimento (Q)..... 65

7.4.1 Intumescimento em H_2O deionizada ("discos" de alginato) 66

7.4.2 Influência do pH no grau de intumescimento..... 69

7.5 Parâmetros cinéticos (n e k) 74

7.6 Análise de espectroscopia infravermelho transformada de Fourier (FTIR)..... 76

7.7 Análise de difração de raios -X (DRX)..... 78

7.8 Análise termogravimétrica (TG)..... 80

7.9 Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Detector de energia dispersiva (EDS) 83

8. CONCLUSÕES.....87

REFERÊNCIAS.....89

1. INTRODUÇÃO

O estudo de novos materiais dentro das engenharias e do meio científico tem uma longa história, nos quais as ricas conquistas neste campo foram documentadas sob a forma de trabalhos acadêmicos. Conceitua-se materiais como substâncias cujo suas propriedades as tornam úteis na estruturação e construção de máquinas, produtos e muitos dispositivos.[1] A multidisciplinaridade da ciência dos materiais, que caminha na solução de problemas cotidianos, se estende desde a otimização de produtos até a recuperação ambiental.

Muitos materiais são pesquisados em prol a sociedade, otimizando processos, e que atendam questões sustentáveis, destas enquadradas em algum dos 17 objetivos do desenvolvimento sustentável, as ODS, propostos pela Nações Unidas – Agenda 2030.[2] No âmbito socioambiental temos os recursos hídricos, já que a água é um recurso natural essencial para os seres vivos, participando de diversos processos metabólicos para a manutenção da vida. No caso, Nasrollahzadeh e seus colaboradores [3] comentam que o uso da água está presente em operações unitárias nas indústrias. Neste contexto, podem-se exemplificar áreas como a alimentícia, têxtil, biocombustíveis, curtume, saúde e entre outros setores.

No entanto, nas últimas décadas, este recurso natural tem despertado certa preocupação aos ambientalistas. Isto ocorre devido à redução dos índices de água potável no mundo. Já que a escassez é um problema em vários continentes, podendo se estender as futuras gerações em função do mau uso dos recursos hídricos. [3] Além disso, outro problema é o crescimento das áreas urbanas e industriais, no qual notou-se a presença de metais pesados, corantes e outros poluentes lançados em corpos d'água. [4]

A maioria dos efluentes, caso não sejam tratados corretamente, são devolvidos aos cursos d'águas contendo substâncias tóxicas, trazendo sérios danos à saúde de seres vivos. [2] Dentre as substâncias que podem ser encontradas, podemos citar o azul de metileno considerado cancerígeno, sendo ele um corante de caráter catiônico com elevada solubilidade em água e nocivo à saúde. [5] Doenças do fígado, problemas no sistema nervoso e insuficiência renal estão na lista de complicações que os corantes podem acarretar. [3,5]

Os corantes são caracterizados pela complexidade que compõem estas moléculas, tornando difícil a degradação natural destes compostos solubilizados. Em torno de

10.000 tipos de pigmentos são utilizados na produção têxtil com valores em torno de 7-10^5 toneladas por ano, em todo o mundo. [4,6]

Pesquisas referentes ao assunto mostram alternativas para o tratamento de efluentes, mitigando possíveis interferências ambientais. Dentre elas temos reações de troca iônica, separação por adsorção de moléculas utilizando carvão ativado, processos bioquímicos, eletroquímicos, entre outros. [3]

Outra questão interessante refere-se a pesquisa na área biomédica, já que a busca de materiais inteligentes também tem sido encontrada nesta parte da ciência com foco na saúde. A procura por processos menos invasivos e de maior eficiência teve aumento ao longo destes últimos 20 anos. Nesse caso, Bernardo e colaboradores ressaltam a importância dos biomateriais e os definem como substâncias ou combinações desde que sejam biologicamente ativas que possam interagir com sistemas biológicos para fins de tratamentos, substituição de tecidos vivos e órgãos de seres vivos.[6]

Diversas pesquisas científicas abordam materiais com propriedades que se enquadram nesta aplicação e que sejam de baixo custo. Dentre estes materiais se encontram os hidrogéis, nos quais são materiais poliméricos amorfos e reticulados, com características hidrofílicas. Vários materiais, sejam eles naturais ou sintéticos, se encaixam como hidrogéis. [4,7]

Uma macromolécula muito importante para este trabalho será a alginato de cálcio. O alginato está contido dentro dos grupos dos polissacarídeos e é oriundo do ácido algínico, extraído da parede celular das algas marrons ou por via metabólica bacteriana. [8] Segundo Yan e seus colaboradores,[9] o alginato de sódio é um copolímero que não tem toxicidade *in vivo,* possuem propriedades interessantes devido a sua solubilidade em água, é renovável por ser um copolímero natural, biocompatível e biodegradável. Segundo estudos de Kaklamani e seus colaboradores,[10] quando o alginato de sódio entra em contato com cátions bivalentes, como Ca^{2+} e Mg^{2+}, passa a ter característica gelatinosa. Por fim, ele é um polissacarídeo de caráter aniônico, pertencente ao grupo dos copolímeros lineares de ácido α-l-gulurônico e ácido β-d-manurônico.

Outro componente utilizado neste trabalho é a magnetita (Fe_3O_4). Estruturada sob a forma de nanopartículas, esta foi funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano sendo incorporada na matriz polimérica para avaliar as propriedades destes para potenciais aplicações em meio as ciências. Como características interessantes para o uso de nanopartículas metálicas em pesquisas, vale ressaltar suas propriedades como

afinidade química, suas propriedades magnéticas, a baixa toxicidade e por serem biocompatíveis, favorece as diversas áreas da ciência como materiais multifuncionais. [11]

Dentro desta abordagem, a aplicação de hidrogéis tem ganhado notoriedade e se mostrando como um recurso viável através de suas propriedades, tais como a formação de estruturas porosas tridimensionais definidas e por possuírem caráter hidrofílico para adsorção que facilita a dos solutos no hidrogel com água, formando complexos mais estáveis. Os diferentes tipos de polímeros e compósitos permitem com suas propriedades encapsular macromoléculas e materiais hidrofóbicos ou hidrofílicos, como lipídeos, fármacos, vitaminas, corantes da indústria têxtil, enzimas. Podem apresentar também propriedades organolépticas aplicáveis à indústria de alimentos. [4,5]

Para este trabalho, dividiu-se o mesmo em capítulos, dos quais todos permeiam para a utilização de amostras de hidrogéis baseados em alginato de cálcio incorporados com magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), dando origem a um material nanocompósito com propriedades magnéticas, cujo a proposta foi otimizar seus parâmetros de síntese e seu impacto de relevância social, conforme preterido a todos os programas de pós-graduação credenciados na CAPES.

Os dois primeiros capítulos consistiram numa introdução e revisão teórica, orientando o leitor sobre uma visão geral dentro do estudo da arte do trabalho em si, demonstrando principalmente a aplicação no tratamento de água contaminada e na biomedicina. Para o terceiro e quarto capítulo teremos o objetivo da pesquisa e suas justificativas.

O quinto capítulo segue com a descrição dos materiais utilizados e toda a metodologia descrita, ou seja, a rota da síntese experimental, para que se possa entender a dinâmica do trabalho principalmente na rota da síntese para produção de *macroesferas* de alginato de cálcio e sua alteração para a nova rota, produzindo nanocompósitos híbridos magnéticos cilíndricos.

O sexto capítulo explicará como as amostras foram caracterizadas, sendo elas: o grau de intumescimento, FTIR, DRX, testes magnéticos qualitativos, e análise térmica e MEV acompanhado por EDS.

Os resultados e discussões vem na sequência, denominado como sétimo capítulo, ilustrando o ponto chave do trabalho, com análises e observações em função do capítulo anterior a este, verificando principalmente a conformação, cristalinidade do material, capacidade de absorção de água, propriedades térmicas e morfologia dos materiais sintetizados. Ao final, são comentadas as considerações da pesquisa.

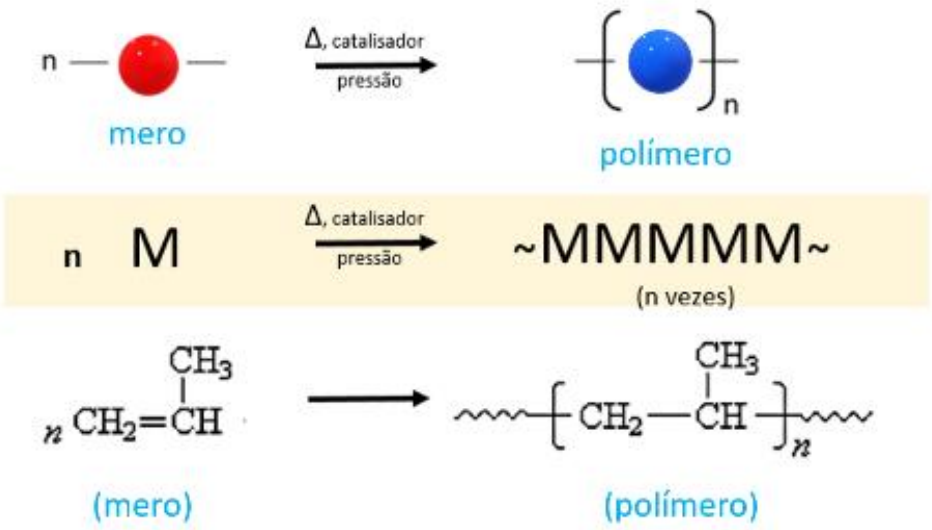
2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 *Polímeros: definição, características e propriedades*

O nome é derivado do grego *poli* que significa várias e *mero* que são unidades de repetição. Numa definição direta, polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas (meros) ligadas por interações químicas simples ou covalentes, sendo elas constituídas de material orgânico (ou inorgânico) de alta massa molar (geralmente entre 10.000 < MM > 1.000.000). [12]

Para chegarem à condição de um polímero, os monômeros passam por um processo ao qual eles se combinam, cujo tal reação é denominada polimerização. Existem polímeros de origem natural ou sintética, no qual estes possuem massa molecular e quantidade de meros muito grande, o que se faz difícil e incomum a sua representação molecular polimérica na forma estrutural. Por isso a unidade estrutural do polímero é colocada entre colchetes (ou parênteses) para representar a molécula. [12, 15] Na Figura 1, apresenta-se uma forma genérica da representação de um polímero fictício, e como um exemplo do polímero, temos o polietileno com seu monômero, ou seja, uma molécula de propileno:

Figura 1 – Representação esquemática de um monômero e de um polímero. Como exemplo, temos um hidrocarboneto, tendo como seu monômero uma molécula de um propileno.

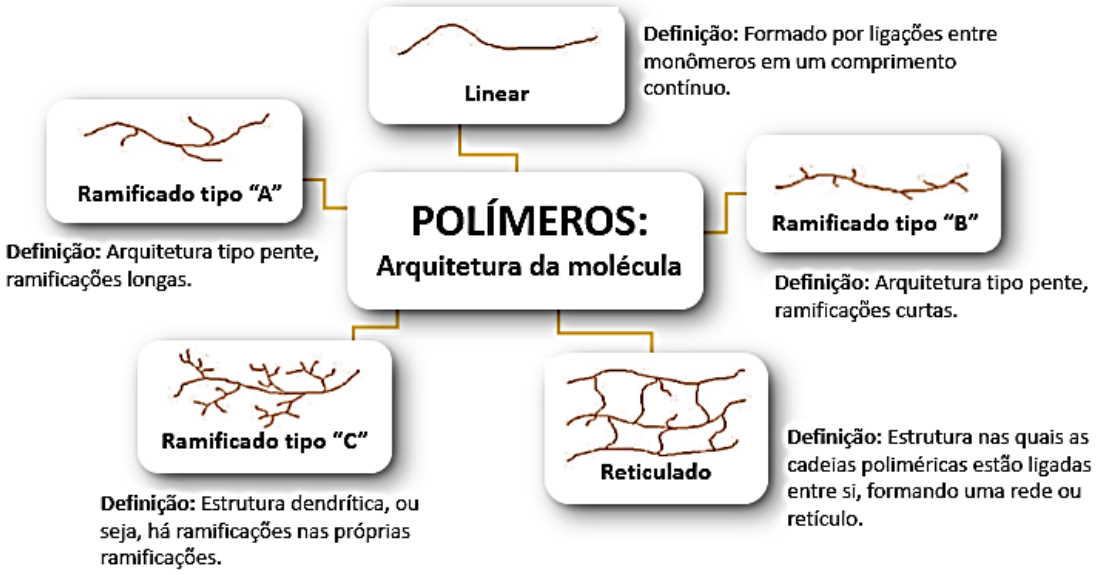


Fonte: Adaptado de Canevarolo (2002) [12] e Lucas, Soares e Monteiro (2001). [15]

A existência de polímeros lineares e ramificados (Figura 2) que têm cadeias laterais ou ramificadas de tamanhos significativos dão versatilidade a diversas pesquisas; e os polímeros em rede, nos quais as cadeias estão ligadas umas às outras, através de ligações cruzadas, formando uma estrutura tridimensional, como por exemplo, os hidrogéis. Já a utilização de polímeros incorporados com íons se destaca na busca de alternativas de uso de material adsorvente em aplicações na área de alimentos, ambientais, farmacêutica, e clínica, principalmente no uso de nanomateriais, biomoléculas compostos híbridos.[11,12]

Dentro de algumas características dos polímeros, podemos citar algumas, tais como a presença de um heteroátomo em sua cadeia, o tipo de cadeira da qual ela é composta, as interações atômicas e a quantidade de meros (iguais ou diferentes) presentes na cadeia polimérica do composto em estudo. [12]

Figura 2 – Esquemática de classificação dos polímeros quanto ao tipo de ligação.



Fonte: Adaptado de LUCAS, SOARES, MONTEIRO (2001). [15]

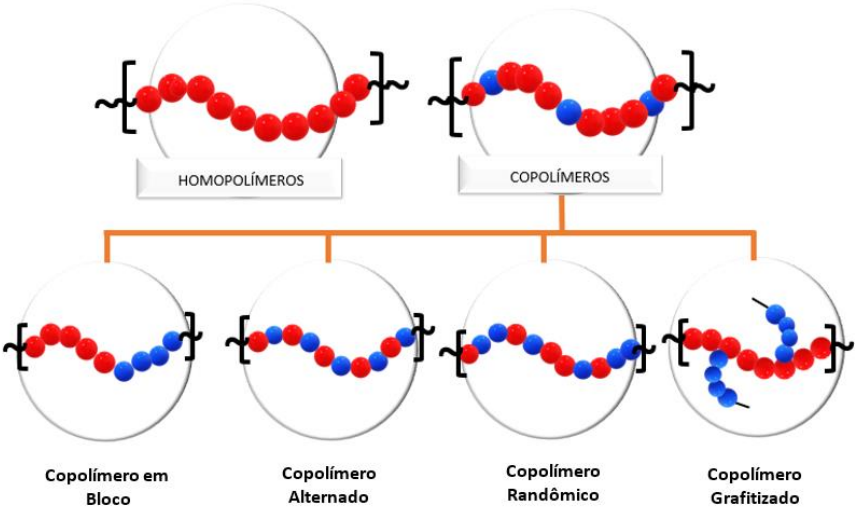
Sobre a estrutura molecular dos polímeros, aplicações comerciais estão fortemente relacionadas a este item, sendo polímeros com ligações primárias ou intramoleculares e ligações secundárias ou intermoleculares. Nos polímeros, as ligações intramoleculares são consideradas ligações mais fortes. Enquanto, as forças intermoleculares são mais fracas de fácil rompimento. [12]

Para as ligações intramoleculares, temos: (i) *iônica ou eletrovalente*, sendo aquela que satisfaça a regra de octeto, ou seja, onde o átomo com apenas um elétron na sua camada de valência cede este elétron para outro átomo contendo sete elétrons na sua última camada e assim proporcionalmente estabelecendo oito elétrons; (ii) *coordenada*, esta ocorre em polímeros semi-orgânicos ou inorgânicos, da qual um átomo contribui com um par eletrônico de seu sistema afim de formar uma ligação; (iii) *covalente*, sendo esta muito comum em polímeros, e permite o compartilhamento de elétrons e por serem realizadas em pequenas distâncias entre os átomos possuem altas bandas energéticas, e (iv) *metálica*, esta não muito comum entre polímeros, somente ocorre quando é incorporado íons metálicos na matriz polimérica. [12]

Já as forças intermoleculares envolvem as chamadas ligações de hidrogênio e as forças de van der Waals, sendo ela subdividida em ligações de dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e forças de dispersão de London.[14]

Quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular, os polímeros podem ser classificados de duas maneiras: polímeros preparados a partir de um único monômero, que são chamados de homopolímeros; e polímeros em que dois ou mais monômeros são empregados, os copolímeros. Nestes últimos, as unidades monoméricas podem ser distribuídas randomicamente (copolímeros randômico ou aleatório), de modo alternado (copolímero alternado), ou em blocos (copolímero em bloco) e, ainda, um polímero pode ramificar a cadeia de um outro polímero, constituindo um copolímero grafitizado ou enxertado [12, 14, 15] (Figura 3).

Figura 3 – Homopolímeros e copolímeros: representação genérica.



Fonte: Próprio autor.

Existem algumas outras classificações para os polímeros. Este sistema de classificação evidencia a distinção química entre os dois grupos. Os termoplásticos incluem essencialmente os polímeros lineares ou levemente ramificados, enquanto os termorrígidos são substancialmente os polímeros reticulados (Figura 2), consistido de uma extensiva rede tridimensional de ligações químicas covalentes. Conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, os polímeros podem ser arbitrariamente distribuídos em inúmeros grupos, como polihidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliéters, poliacetais, poliuretanos, entre outros. [13,14]

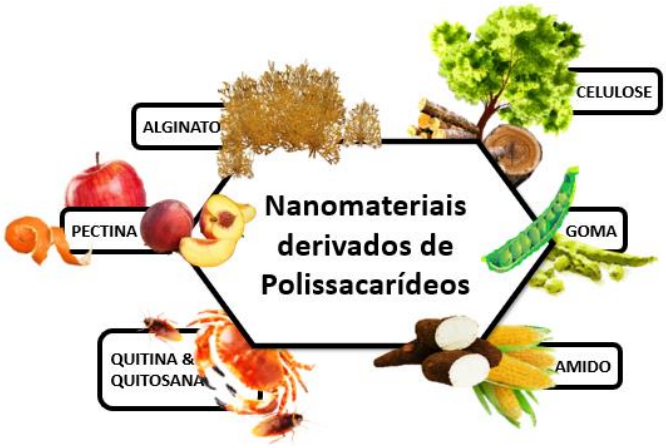
2.2 Polissacarídeos

Define-se carboidratos como compostos formados basicamente por átomos de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Além destes, em alguns casos, podem conter outros átomos em sua composição, como o nitrogênio (N). Por isso, quimicamente, recebe o nome de hidrato de carbono, cuja fórmula geral é $C_x(H_2O)_y$.[13] Eles representam em torno de 90% da matéria seca em vegetais (com exceção da água contida neles). As 3 principais funções dos carboidratos são: função energética; função estrutural; participação na formação dos ácidos nucleicos. São classificados como monossacarídeos (carboidratos mais simples), dissacarídeos ou polissacarídeos. [16,17]

Os polissacarídeos são polímeros naturais baseados em carboidratos obtidos através da polimerização de um ou mais tipos de monossacarídeos, tendo em torno de 3 a 10 unidades de monossacarídeos unidos, em sua estrutura, por ligações hemiacetálicas (ou ligações glicosídicas). [6] Estes podem ser encontrados nas escalas micro e nano, sendo constituídos em blocos para seres vivos e materiais complexados. [6, 17,18]

Na Figura 4 é possível observar os principais polissacarídeos usados em diversas pesquisas no ramo de ciência e engenharia dos materiais. Comentando sobre os polissacarídeos mais utilizados, quando se fala em ciência e engenharia de materiais, todos esses compostos bioquímicos possuem forte presença em pesquisas científicas, seja como filmes e embalagens comestíveis ou biodegradáveis, como materiais compósitos e nanocompósitos, entre outros. Dentre tais aplicações citadas anteriormente, o material que compôs a matriz polimérica desta pesquisa foram os hidrogéis.

Figura 4 – Principais polissacarídeos utilizados na Ciência e Engenharia de Materiais e suas respectivas fontes de origem.



Fonte: Adaptado de Nasrollahzadeh et al (2021). [3]

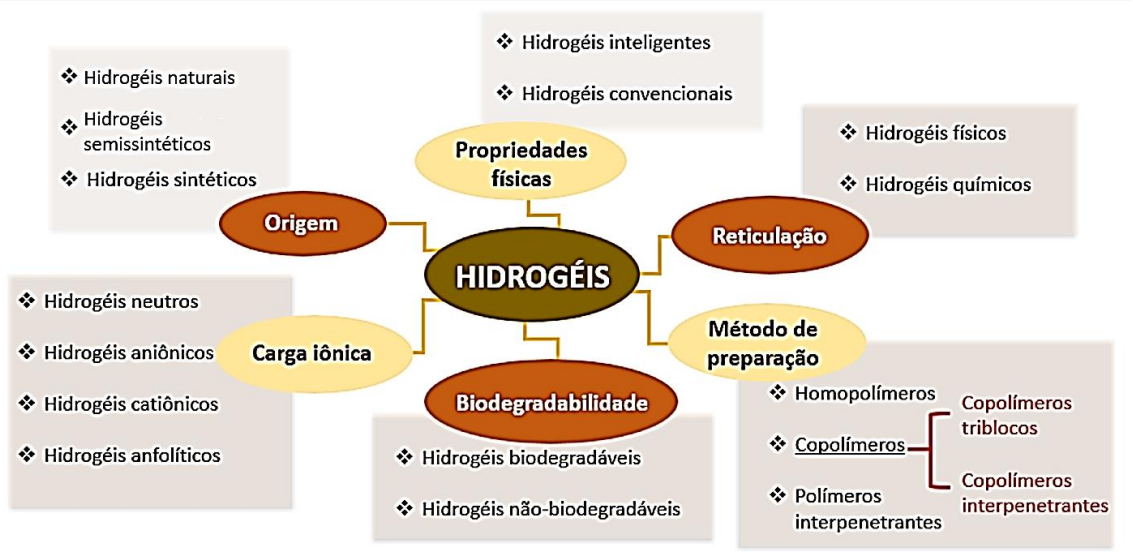
2.3 Hidrogéis

Conforme definição de alguns autores, hidrogéis são cadeias poliméricas capazes de serem reticuladas tridimensionalmente por ligações iônicas e covalentes (reticulação química), ou por interações físicas (reticulação física), com alta capacidade de absorver um volume significativo de água ou fluidos em relação a sua massa seca. A cadeia polimérica de um hidrogel pode ser formada por meio da polimerização de um ou mais monômeros, sendo que pelo menos um dos monômeros que compõem a rede seja hidrofílico. O fenômeno osmótico faz com que moléculas de água se orientem para o interior do hidrogel, sendo este fator responsável pela expansão das cadeias poliméricas que nele compõe devido o aprisionamento da água. [19, 20] Na literatura isto se define como grau de intumescimento.[20] Na Figura 5 é apresentada uma classificação geral dos hidrogéis.

As pesquisas sobre os hidrogéis têm se intensificado desde os últimos anos em função de suas características biológicas, químicas e físicas, assim diversificando suas áreas de aplicação. Existem duas classificações de hidrogéis, quanto a seus tipos de interações e/ou ligações formadoras das cadeias. Por definição, hidrogéis químicos como cadeias formadas por reticulações permanentes. Já para matrizes formadas por ligações secundárias, como interações de van der Waals ou ligações de hidrogênio, temos os hidrogéis físicos (Figura 6). [22, 23]. Estas podem ser desfeitas por meio de algum estímulo externo (pH, temperatura entre outros); enquanto para os hidrogéis químicos, esses

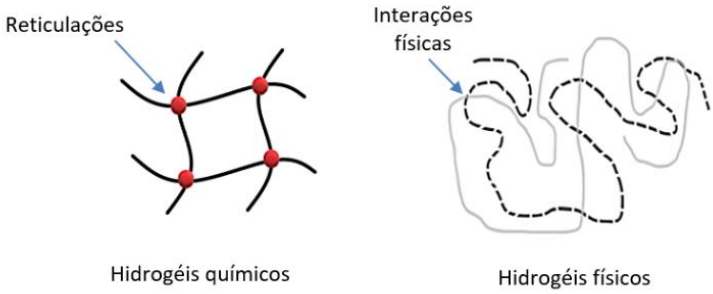
estímulos não provocam o mesmo efeito, ou seja, as cadeias poliméricas permanecem intactas.

Figura 5 – Classificação geral dos hidrogéis



Fonte: Adaptado de Alcântara (2013). [21]

Figura 6 – Representação simplória de hidrogéis químicos e hidrogéis físicos



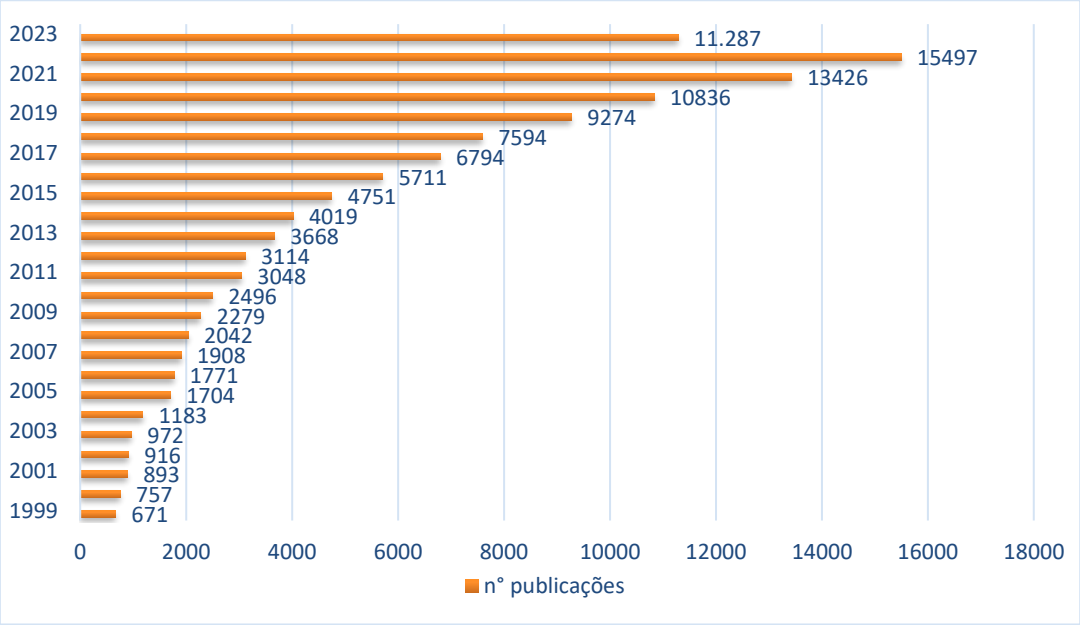
Fonte: Adaptado de Aouada et al (2009). [23]

Quimicamente, a presença de grupos catiônicos ou aniônicos na estrutura dos hidrogéis torna-se muito mais complexa a contribuição da rede polimérica. Aouada e colaboradores complementam que a natureza química e a composição dos hidrogéis (neutro ou iônico), sejam estes puros ou nanocompósitos, podem alterar as características do meio externo, tais como pH, intensidade iônica ou da quantidade de algum analito químico específico, por exemplo, corantes, pesticidas e ou nutrientes. [22, 23]

Geralmente macios e semissólidos, os hidrogéis tem como outra característica importante, e a ser considerada como promissora na literatura, o fato de ser um material amorfo. Aouada et al. (2009) comenta que a caracterização de hidrogéis se dá através de análises sobre a matriz polimérica de estudo, avaliando suas propriedades contidas no material polimérico, tais como capacidade de intumescimento, propriedades térmicas, estruturais e morfológicas, em função da aplicabilidade do material. [23]

A partir da segunda metade do século XX, as buscas cientificas por hidrogéis tornou-se mais intensa por causa do interesse comercial, surgindo assim inúmeras publicações sobre tal tema. O gráfico 1 mostra as publicações com busca somente na palavra “hidrogel” entre o período de 1999 a 2023, na base de dados da Science Direct.

Gráfico 1 – Quantidade aproximada de publicações relacionadas a hidrogéis dentre os anos de 1999 e 2023 (meados de junho) na plataforma Science Direct.



Fonte: Próprio autor.

Outro termo muito encontrado refere-se à aplicação de hidrogéis inteligentes. Estes têm como característica o uso de estímulos externos. Os estímulos são detectados por agentes externos que interagem com a matriz do hidrogel dando alterações nas propriedades iniciais do hidrogel, ou seja, antes de ser estimulado.[23] Isto é de grande importância como síntese de materiais biomarcadores na área biomédica, ambiental, agrícola e entre outras. Tais estímulos podem ser físicos ou químicos interagindo

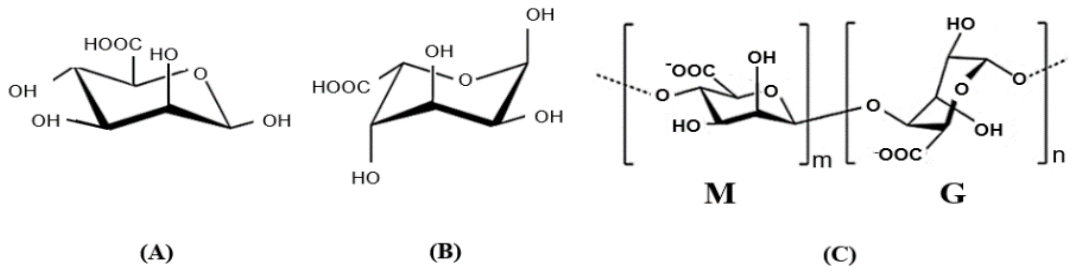
material/ambiente, sendo eles a luz, campo elétrico, temperatura, campo magnético ou quaisquer alterações de pH no meio.

2.4 Alginato

De acordo com alguns pesquisadores, o termo “alginato” faz referência ao grupo de polissacarídeos naturais que podem ser extraídos de processos metabólicos de bactérias ou de algas marinhas marrons. Em sua composição há segmentos lineares formados de ácidos β-(1→4) -D - manurônico (M) e α- L -gulurônico (G) diferindo em suas proporções relativas, cujo a sequência de monômeros (M, G) varia de acordo com a fonte da qual foi extraído o alginato. O composto do qual originam o alginato é o ácido algínico. Ele é um dos polissacarídeos naturais mais investigados, estando presente em pesquisas nas diversas áreas da Engenharia de materiais, bioquímica e alimentícia. [24,25]

A variedade de compostos algínicos disponíveis atualmente é o resultado de um intensivo trabalho de pesquisa, desenvolvimento, marketing e serviços, durante cerca de 30 anos nos principais países produtores. [25] O alginato de sódio é encontrado como um pó fino ou grosso de cor branco-amarelada, ele tem característica quase inodora e insípida, sendo também um composto bastante hidrossolúvel, formando uma solução coloidal viscosa e espessa. [26] A Figura 7 mostra o fragmento da estrutura do alginato de sódio como sal de sódio do ácido algínico.

Figura 7 – Os monômeros que compõem o alginato de sódio, sendo ácido (1-4) β-D manurônico (M) observado em (A), em (B) tem-se o ácido (1-4) α-L gulurônico (G), e em (C) o bloco GM formado pelos dois monômeros ligados.



Fonte: Adaptado de Brada (2019) [24] e Bernardo et al (2021) [27]

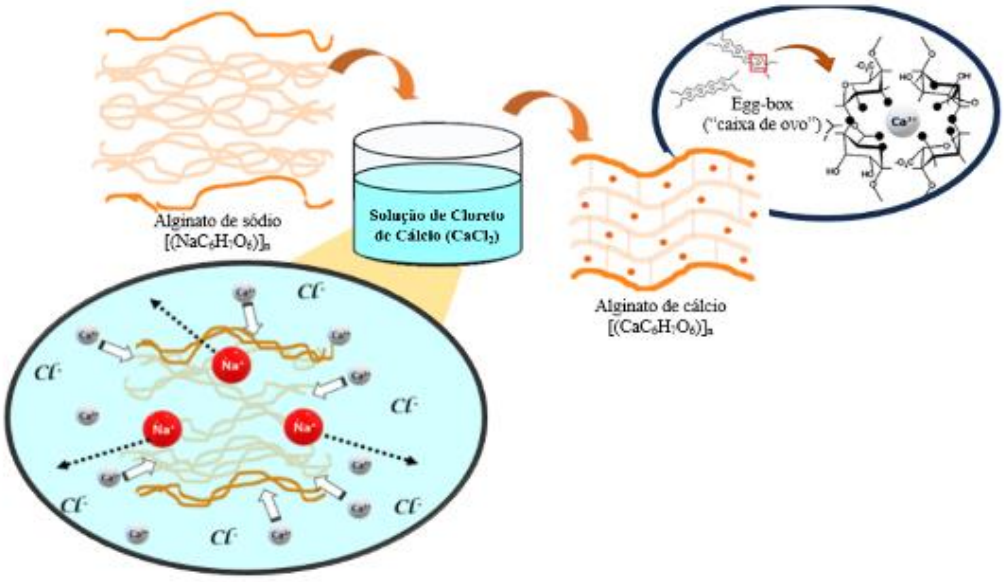
Para aplicações biomédicas, o alginato tem como característica o fato de ser biocompatível, biodegradável, não tóxico, custo relativamente baixo e excelente capacidade de mucoadesão, o que o torna de grande interesse científico. Neste caso, por

ser um poliânion, ele tem a facilidade de se transformar em gel na presença de cátions (Figura 8), com aplicações como curativos, regenerativos de tecidos vivos e até mesmo em procedimentos mais invasivos. [8, 24, 28]

Em se tratando de resistência mecânica, o alginato não seria muito apropriado pois é um material classificado com baixa resistência. Para otimização de hidrogéis a base de alginato, pesquisadores têm testado outros tipos de reticulações e testes incorporando compostos inorgânicos a matriz polimérica, tais como nanoargilas, sílicas e até mesmo nanopartículas metálicas. [29]

De grande importância científica, a gelificação de polissacarídeos são processos que têm abrangido uma gama de estudos aplicados dentro da engenharia de materiais, principalmente no ramo industrial. Destes podemos citar áreas desde a alimentícia até a produção de fármacos. [30] Uma das propriedades do alginato é a capacidade de gelificar na interação com íons divalentes. Deles pode-se citar Mn^{2+}, Zn^{2+} e Ca^{2+}. [31] As ligações formadas serão fortes, formando o que chamamos de *egg-box* ou caixa de ovo, conforme observado na Figura 8.

Figura 8 – Esquema do processo de reticulação física do alginato de sódio em alginato de cálcio.



Fonte: Adaptado de Bernardo et al [27], Cao et al [28] e Torres et al. [29]

Para a reação do alginato de sódio, o contato com íons ocasiona o processo de reticulação química gerando géis de alginato, entretanto, com uma maior densidade. A troca de íons Na^{+} por Ca^{2+} na reação, nesse caso, seria o fator primordial para este processo reticulador.

A presença de grupamentos -OH e -COOH na cadeia polimérica fazem com que haja forte interação entre o ácido algínico e diversos íons metálicos, possibilitando a aplicação de remoção de corantes em águas, por exemplo. Shehzad e seus colaboradores [33] observaram várias modificações que aumentam a integridade dos biopolímeros e o número de sítios ativos, contendo bases de Lewis, entidades que N/O/P/S, que com aplicabilidade também na área ambiental, para a remoção de corantes e metais em águas residuais. [30-32]

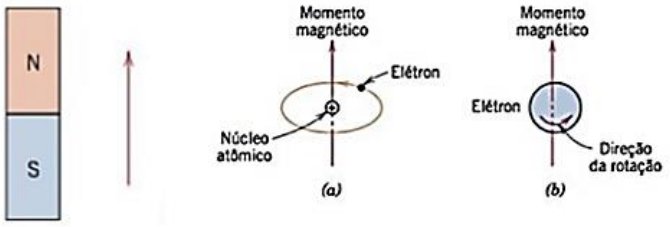
2.5 Nanopartículas metálicas

Define-se nanotecnologia como estudo e aplicação de estruturas cujo tamanho se encontra em dimensões entre 1 e 100 nanômetros. Ela estuda estruturas em escala a níveis moleculares, manipulando sistemas atômicas de materiais. O termo "nanopartícula" está relacionado ao grupamento de átomos ou moléculas cujo se resultado num composto nanométrico, ou seja, suas dimensões são iguais a bilionésima parte do metro ($1x10^{-9}$ m). [34]

Para melhor entendimento sobre nanopartículas magnéticas, Ribeiro e colaboradores comentam que elas são fundamentadas em propriedades magnéticas incorporadas no material polimérico ou não contendo sítios ativos e trocas entre íons ativos de moléculas orgânicas e inorgânicas, ou também de materiais poliméricos que possuam alguma funcionalização agregada a esta propriedade.[35]

Partículas de elétrons carregadas, ao serem movimentadas, geram forças de interação magnética. Essas forças são formadas pela movimentação causada na eletrosfera do átomo, pois o orbital ao redor do núcleo tem como função gerar um campo magnético de menor intensidade. Além disso, este pode gerar, também, um momento magnético por meio da rotação do elétron em seu próprio eixo (spin). [36] Isto possibilita com que cada elétron gere seu próprio campo magnético. A Figura 9 permite visualizar as duas formas em que o elétron pode gerar um campo magnético.

Figura 9 – Magnetismo: imã e indução por elétrons gerando campo magnético.



Fonte: Adaptado de Callister (2013). [36]

De acordo com Batlle e colaboradores, a busca por materiais nanoestruturados teve grande crescente nos últimos anos, o que trouxe em especial a presença das nanopartículas magnéticas em diversos estudos dentro da nanociência e da nanotecnologia, trazendo avanços em diversas áreas, uma delas a área biomédica por exemplo. Devido suas propriedades químicas e físicas, estas têm despertado grande interesse no meio científico e tecnológico. [37, 38]

Outra característica muito interessante das NPs magnéticas é a sua capacidade de movimento direcional em função de um campo magnético externo, isso certamente facilita o controle delas por um meio externo. Para aplicações biomédica e entrega de fármacos, a aplicação por ressonância do qual pode-se aplicar método por hipertermia, ou seja, via de aquecimento. Até este momento, as nanopartículas magnéticas têm participado de inúmeros estudos nas áreas que envolvem ciência e engenharia dos materiais. Por isso, testes de NPs microfluídicas ou incorporadas a outros materiais são constantemente testados para otimização de procedimentos e processos. [38,39]

Dentre as nanopartículas, as baseadas em óxido de ferro são utilizadas sob a forma de hematita (α-Fe_2O_3), maghemita (γ-Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), tendo pelo menos uma dimensão dentro de 1 a 100 nm. A aplicabilidade das NPs ganhou destaque no ramo científico. A procura por esses compostos se dá graças a suas características sendo elas: biocompatibilidade, propriedades químicas, térmicas, magnéticas e mecânicas, além de ter baixa toxicidade. Por isso, aplicações como seu uso na hipertermia, no armazenamento de dados remediações ambientais são alguns exemplos. Por outro lado, o grande desafio ainda é a produção em larga escala, o que intensificam pesquisas no assunto. [39,40] A Tabela 1 demonstra um comparativo entre esta nanopartículas a base de óxido de ferro.

Tabela 1 – Algumas propriedades físicas e magnéticas de diferentes óxidos de ferros.

Propriedades	**Óxidos**		
	Hematita	**Magnetita**	Maghemita
Fórmula molecular	α-Fe_2O_3	**Fe_3O_4**	γ- Fe_2O_3
Densidade (g/cm3)	5.26	**5.18**	4.87
Tipo de magnetismo	Fracamente ferromagnético ou Antiferromagnético	**Ferromagnético**	Ferrimagnético
Temperatura de Curie (K)	956	**850**	820 a 986
Energia livre padrão de formação ΔG_r^o (kJ/mol)	-742,7	**-1012,6**	-711,1
Sistema cristalográfico	Romboédrico ou hexagonal	**Cúbico**	Cúbico ou tetraédrico

Fonte: Adaptado de TEJA & KOH (2009). [41]

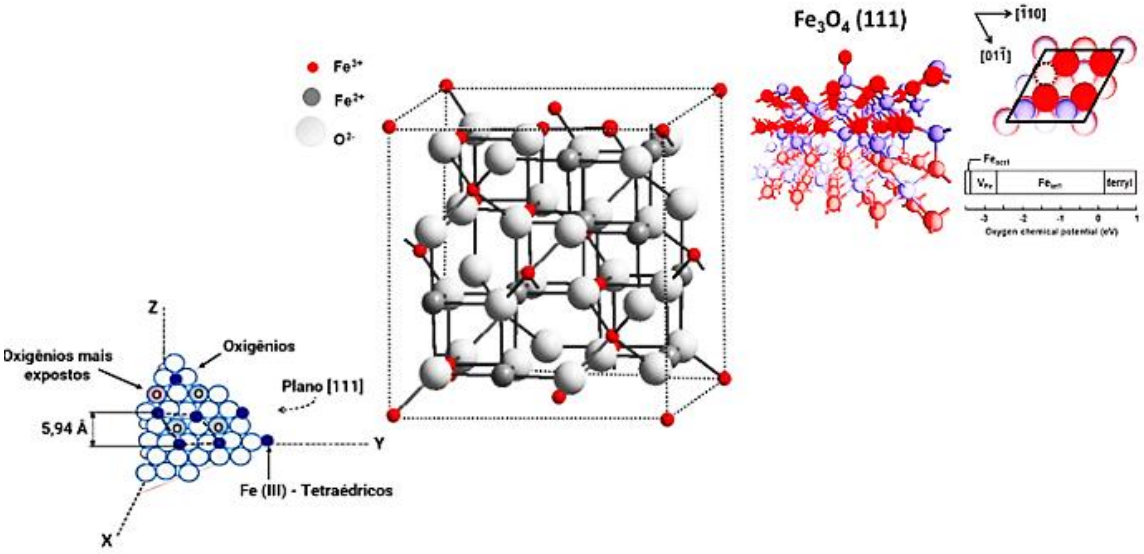
As ferritas são representadas a partir da fórmula geral MFe_2O_4, sendo M é um elemento metálico do composto. [1, 41]

A cristalografia da magnetita, cujo sua estrutura é cúbica, apresenta o cátion Fe^{++} ocupando interstícios octaédricos e o cátion Fe^{+++}, interstícios tetraédricos. Isso mostra o quanto ele pode ser combinado a partir de revestimentos usando outros compostos. Nesse rearranjo, ânion O^{--} se apresenta magneticamente neutro. A magnetita é o protótipo ferritas sendo representada sobre a fórmula Fe_3O_4, que pode ser reescrita como $Fe^{++}O^{--}(Fe^{+++})_2(O^{--})_3$. Como o comportamento dessas partículas é fortemente dependente de seu tamanho, morfologia cristalina e química de superfície, a síntese de nanopartículas magnéticas deve ser o mais simples e reprodutível possível. [1, 42]

Quando se encontra o termo nanopartículas magnéticas, o material mais comum de ser pesquisado é a composta por magnetita (Fe_3O_4). Na literatura, este tipo de nanopartícula é muito encontrado em sua forma funcionalizada. O uso de nanopartículas

magnéticas pode ser eficiente em aplicações ambientais na despoluição de águas residuais. Tais nanopartículas possuem baixo custo de síntese e facilidade na separação por meio da utilização de campos magnéticos externos, devido à propriedade ferromagnética.[43, 44] Na Figura 10 é mostrada a estrutura cristalográfica da magnetita.

Figura 10 – Estrutura cristalográfica da magnetita (Fe_3O_4).



Fonte: Adaptado de Noval et al (2017) [43] e de Noh et al. (2015). [44]

Isto se dá devido à disposição dos átomos do elemento ferro em seu conjunto. Inúmeras pesquisas têm tido a presença constante de heteroátomos. Dentre eles podemos citar fósforo, nitrogênio, enxofre, boro, flúor. Também pode ser inserido nessa relação metais como Zn, Mg, Ag, Au, Cu, que além do Fe, possuem propriedades de grande interesse científico para dopagem de cadeias carbônicas. São exemplificados nessa categoria de elementos aqueles pertencentes as famílias 1 A (metais alcalinos), 2 A (metais alcalinos terrosos) e toda a família B (elementos de transição) da tabela periódica. Todos esses metais podem ser considerados dopantes para os pontos de cadeia carbônica.

De acordo com Tejwan e seus colaboradores, os metais têm melhor capacidade de doar elétrons quando comparados com os heteroátomos comumente usados, pois são envolvidos com um maior número de orbitais desocupados fora deles, além disso, os íons metálicos possuem um raio atômico maior. A funcionalização das nanopartículas pode ser estudada devido à localização externa dos átomos de ferro e das propriedades dos íons metálicos. Outro detalhe são as ligações iônicas pois na magnetita tem-se a presença de íons férricos, o que possibilita maior interação. [45]

2.6. *Hidrogéis magnéticos*

O conceito de hidrogéis o torna interdisciplinar devido suas propriedades, sendo aproveitadas por diversas pesquisas e aplicações. Eles estão presentes dentro das ciências agrárias, na química, na biomedicina e entre outros. Nele, rege a ideia advinda dos nanocompósitos que são materiais que se interagem entre si, sendo que uma delas está na escala nanométrica. [42, 46]

Os hidrogéis magnéticos fazem parte deste contexto, ao qual uma fase é compósita e outra é dispersa, ou seja, aquela envolvida pela fase que se estrutura o material, chamada de matriz. Nesse caso, observando propriedades nanotecnologias, podemos considerar no hidrogel como a fase compósita um polímero ou biopolímero e, como fase dispersa, nanopartículas constituídas de óxidos metálicos. [42]

A composição química destes materiais está diretamente relacionada a atividades físico-químicas e biológicas dos hidrogéis. Visto isso, a definição de hidrogéis magnéticos como materiais que contêm nanopartículas magnéticas em sua estrutura, que lhes conferem propriedades magnéticas. Esses materiais têm como foco o uso da atração magnética para diversos fins. Quando se fala em hidrogéis magnéticos, poderia se questionar sobre como há a atração magnética entre polímeros. [42, 47]

Com as propriedades dos biopolímeros e dos óxidos metálicos, pesquisas vêm surgindo para diferentes aplicações aproveitando oportunidades de intumescimento, biocompatibilidade e propriedades magnéticas das nanopartículas metálicas, são úteis principalmente no desenvolvimento de sensores, na engenharia de tecidos, liberação controlada de fármacos e potencializar na remoção de compostos polidispersos presentes em efluentes aquáticos poluídos. Isso torna interessante a realização de testes com o biopolímero alginato com NPs metálicas disperso em sua matriz para estudo e possíveis aplicações.[48]

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal é desenvolver uma metodologia adequada para obtenção de nanocompósitos híbridos magnéticos à base em hidrogéis de alginato de cálcio e nanopartículas de magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano. A síntese dos nanocompósitos magnéticos tem como perspectiva, a potencial aplicação na remoção de corantes presentes em águas ou em atuação na área biomédica.

3.1 Objetivos Específicos

A proposta buscou alternativas sustentáveis e de baixo custo para um potencial tratamento de efluentes ou na biomedicina. Dentro dos objetivos gerais, podem-se citar os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver metodologias adequadas relacionadas a dispersão de nanopartículas magnéticas em matrizes de alginato de sódio, e posterior formação dos nanocompósitos híbridos.
- Caracterizar as propriedades hidrofílicas, cinéticas, morfológicas, estruturais e térmicas dos hidrogéis nanocompósitos de alginato de cálcio e magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

4. JUSTIFICATIVAS

O alginato de cálcio está presente em inúmeras pesquisas, principalmente dentro das ciências dos materiais devido suas propriedades intrínsecas, pois é um polímero de origem natural, com fácil capacidade de formar materiais nanocompósitos.

No presente trabalho, foram avaliadas propriedades de hidrogéis de alginato reticulados, verificando seus comportamentos para amostras controle e incorporadas com nanopartículas de magnetita funcionalizadas, observando possíveis alterações e oportunidades de aplicação em processos biomédicos e ambientais.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materiais

Para esta pesquisa, foram utilizados os reagentes estão relacionados na tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Relação de reagentes utilizado na síntese de hidrogéis da pesquisa

REAGENTE	INFORMAÇÕES	FORNECEDOR
Alginato de sódio (AlgNa)	Mv: 85.000 g/mol; blocos M = 68%, blocos G= 32%; M/G = 2,1	Cromoline® Química fina
Cloreto de cálcio anidro	$CaCl_2.2H_2O$; MM = 147,01 g/mol	Êxodo cientifica®
NPs de magnetita funcionalizada	$Fe_3O_4.NH_2$ (funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano); tamanho médio = 240 nm.	Gentilmente cedidas pelo Prof. Daniel Araújo Gonçalves da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

Fonte: Próprio autor.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem qualquer purificação.

5.2 Hidrogéis de microesferas alginato de cálcio (AlgCa)

Inicialmente, o projeto foi baseado na rota de síntese de microesferas de alginato pesquisado por Fernandes [49]. Tal procedimento foi derivado dentro da literatura, da qual utilizou-se na síntese de hidrogéis nanoestruturados (ou nanocompósitos) a partir de sistemas com polissacarídeos, gerando alginato de cálcio ou de alumínio (ambos nos sistemas controle/com nanoargila cloisita-Na^+).

Para a escolha da matriz do projeto, optou-se apenas pelo alginato de cálcio, na concentração de 1% m/V, como a matriz e para a fase dispersa, foram testadas algumas NPs metálicas baseadas em óxidos metálicos simples (Fe_3O_4) e outros funcionalizados (Fe_3O_4.GO) e (Fe_3O_4.NH_2).

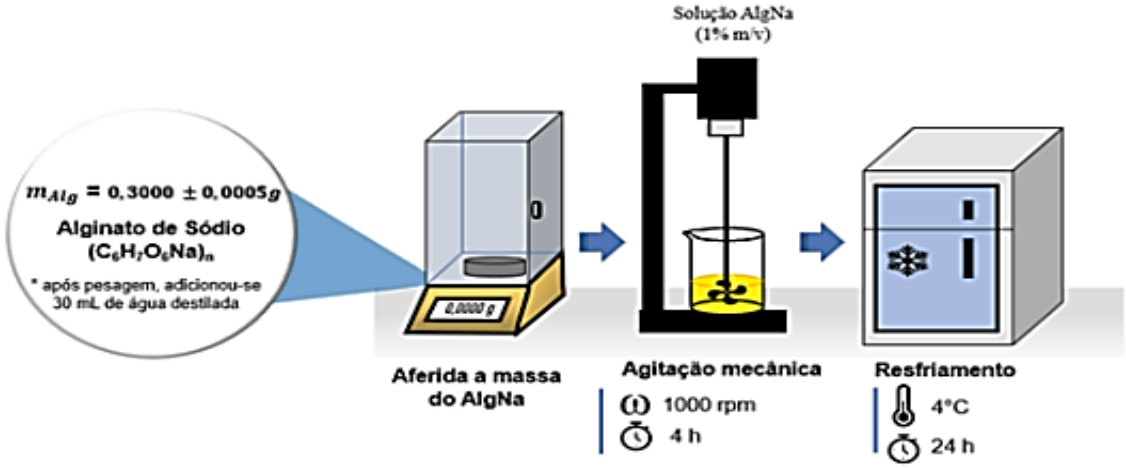
5.2.1 Preparo de soluções: para obtenção dos hidrogéis nos diferentes sistemas (controle e incorporado) e do processo de reticulação

5.2.1.1 Preparo das soluções de alginato de sódio (AlgNa)

Preparou-se soluções de alginato de sódio (AlgNa) com concentração de 1,0 % m/V em relação ao volume final da solução. Para soluções controle, ou seja, que contenham apenas AlgNa, seguiu-se a solubilização em água destilada sob agitação magnética contínua até a obtenção de uma solução homogênea. Para isso, adicionou-se a massa em pó de AlgNa (massa de 0,3000 ± 0,0005 g) em 30 mL de água deionizada sob agitação mecânica em temperatura ambiente.

A solução, após a mistura, permaneceu por agitação mecânica (ω = 1000 rpm, por 4h) para a melhor dissolução do polímero. Ao final desta etapa, as soluções de AlgNa foram armazenadas numa temperatura de 4ºC (Figura 11). Todo este preparo de solução foi promovido para os hidrogéis controle.

Figura 11 – Procedimento para o preparo das soluções de alginato de sódio.



Fonte: Próprio autor.

5.2.1.2 Preparo das soluções nanocompósitas: alginato de sódio (AlgNa) com NPs de $Fe_3O_4.NH_2$

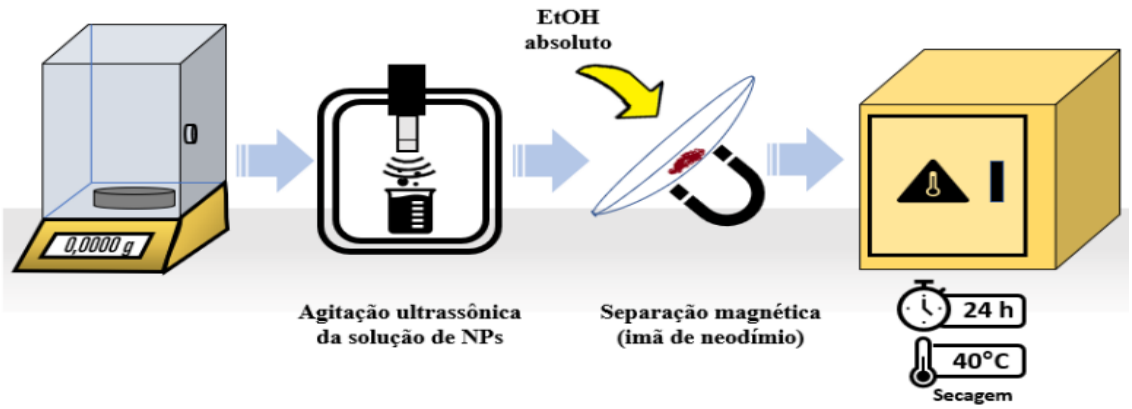
Antes de incorporar as nanopartículas (NPs) de magnetita na matriz polimérica, elas passaram por um pré-tratamento chamado de dispersão. Conforme demonstrado a seguir na Figura 12, foi aferido, em balança analítica, as massas de $Fe_3O_4.NH_2$ passando em seguida por agitação em agitador ultrassônico (5 ciclos de 1 min., a 60 Hz).

Após este processo, as amostras de NPs de $Fe_3O_4.NH_2$ foram separadas com o auxílio de um ímã de neodímio, limpas com etanol absoluto e secas em estufa (sob temperatura de 40°C por 24 h). A finalidade desta etapa foi obter massas de magnetita equivalentes a 0,0300 ± 0,0005 g para o preparo da solução, conforme observado a esquemática na figura 13 a seguir.

Figura 12 – NPs de $Fe_3O_4.NH_2$ e agitador ultrassônico.

Fonte: Próprio autor.

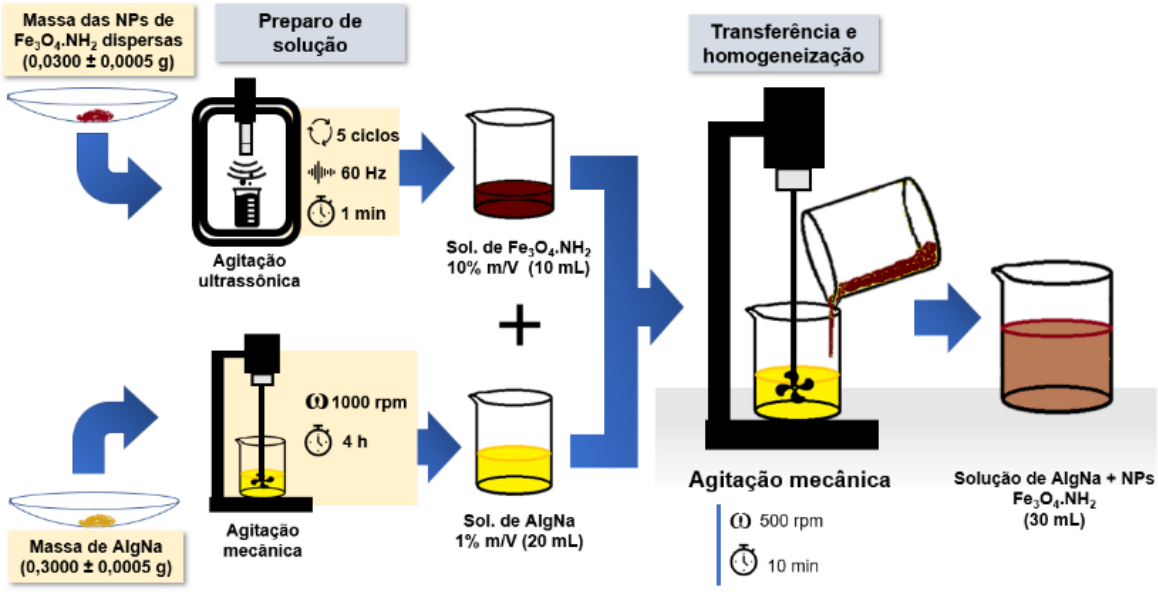
Figura 13– Esquemática de dispersão das NPs de magnetita funcionalizadas.



Fonte: Próprio autor.

Para o preparo da solução de nanopartículas magnéticas com os biopolímeros, dispersou-se o alginato em água destilada durante 30 minutos sob agitação magnética. Uma outra solução foi preparada pela dispersão de nanopartículas em um agitador ultrassônico de ponta, a qual passou por 5 ciclos de 1 minuto com 60 Hz de frequência. Após o processo ultrassônico da solução de NPs (10% em relação a massa de alginato), ela foi adicionada a solução de AlgNa, permanecendo sob agitação mecânica para melhor homogeneização durante 10 minutos, conforme ilustrada na Figura 14.

Figura 14 – Preparo da solução para o preparo dos hidrogéis nanocompósitos.

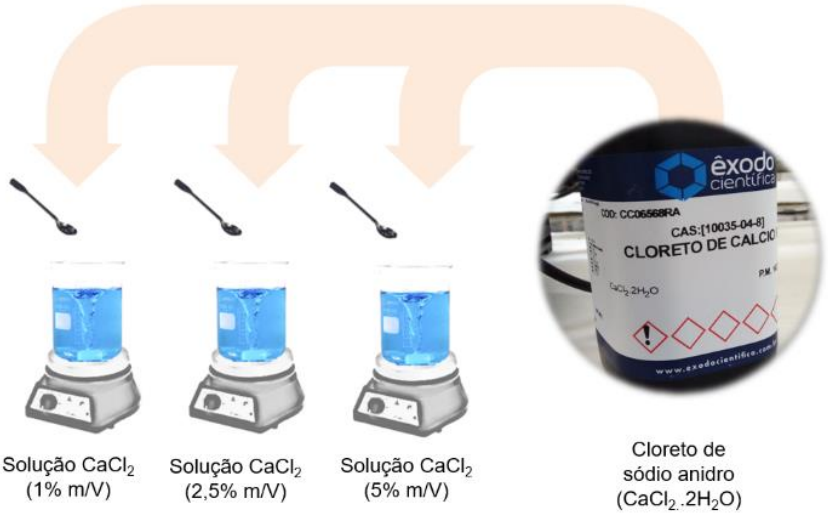


Fonte: Próprio autor.

5.2.1.3 Preparo da solução reticuladora

Para o processo de reticulação, conforme a figura 15 a seguir, foram elaboradas soluções de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) em 3 concentrações: 1,0; 2,5 e 5,0% m/V.

Figura 15 – Preparo da solução reticulante em três diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

Para base de cálculo, foram utilizados o volume de 100 mL de água deionizada para a diluição e preparo de cada solução. As porções do sal tiveram suas respectivas massas aferidas em balança analítica e diluídas sob agitação magnética, a 200 rpm, até a completa diluição.

Elas foram alocadas em seus respectivos recipientes, para reticular hidrogéis controle e incorporados separadamente.

5.3 Síntese de macroesferas e hidrogéis

5.3.1. Preparo das macroesferas de alginato de cálcio (controle) e nanocompósitos magnéticos

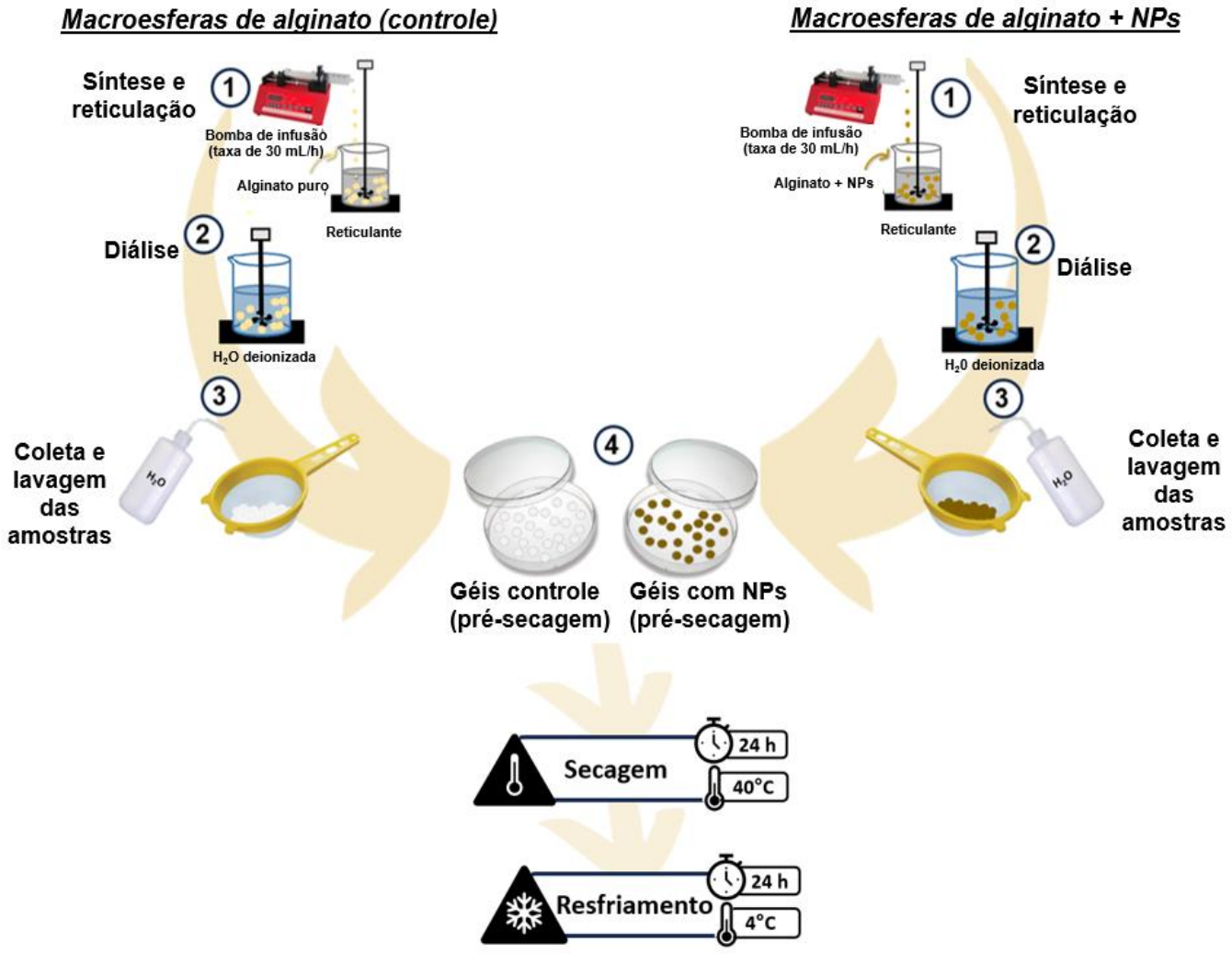
Inicialmente, o procedimento experimental teve como foco a síntese de macroesferas nanocompósitos híbridos magnéticos baseados em alginato de cálcio. Foram preparadas soluções de alginato de sódio 1,0% m/V. Como investigação inicial, utilizou-se três NPs de magnetita, sendo ela na condição pura (Fe_3O_4), e as

funcionalizadas com óxido de grafeno (Fe_3O_4.GO) e com 3-aminopropiltrietoxisilano (Fe_3O_4.NH_2), ambas na proporção de 2,0%, em massa, em relação a massa de magnetita.

Dentre as NPs testadas, optou-se pelos macroesferas constituídos de alginato e NPs de magnetita funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxisilano (Fe_3O_4.NH_2).

A esquemática da produção das macroesferas de alginato de cálcio podem ser vistas na figura 16 a seguir:

Figura 16 - Esquemática de produção das macroesferas de alginato de cálcio (controle e nanocompósitos magnéticos)



Fonte: Próprio autor.

As soluções de alginato foram preparadas e homogeneizadas em agitação mecânica (ω = 1000 rpm, t = 4 h).

Já na reticulação dos macroesferas, utilizou-se o cloreto de cálcio ($CaCl_2$) como solução salina nas concentrações de 1,0; 2,5 e 5,0% m/V. Para a formação das microesferas de alginato, foi utilizado uma seringa de 10 mL modelo BD, da qual gotejava as soluções de alginato, controladas com o auxílio de uma bomba de infusão (New Era, modelo NE-300) em uma taxa de dosagem de 30 mL/h. Os grânulos formados permaneceram em solução salina, para o processo de reticulação, sob agitação mecânica (ω = 200 rpm, t = 1 h). Após o processo de reticulação, os grânulos de alginato foram peneirados, lavados e acondicionados em um béquer contendo 100 mL de água destilada, para diálise (ω = 200 rpm, t = 1 h).

Em seguida, as macroesferas foram peneiradas, lavados e colocados em placas de Petri. Todas as amostras passaram por procedimento de secagem em estufa (Θ = 40ºC, t = 24 h). Após a secagem, as amostras foram armazenadas para serem caracterizadas nas quais passaram por testes de intumescimento em água deionizada.

5.4 Hidrogéis no formato "disco" de alginato de cálcio (AlgCa)

O projeto passou por uma mudança na rota e foi baseado na rota de síntese de "discos" de alginato, hidrogéis cilíndricos, pesquisado por Fernandes [50], conforme a literatura.

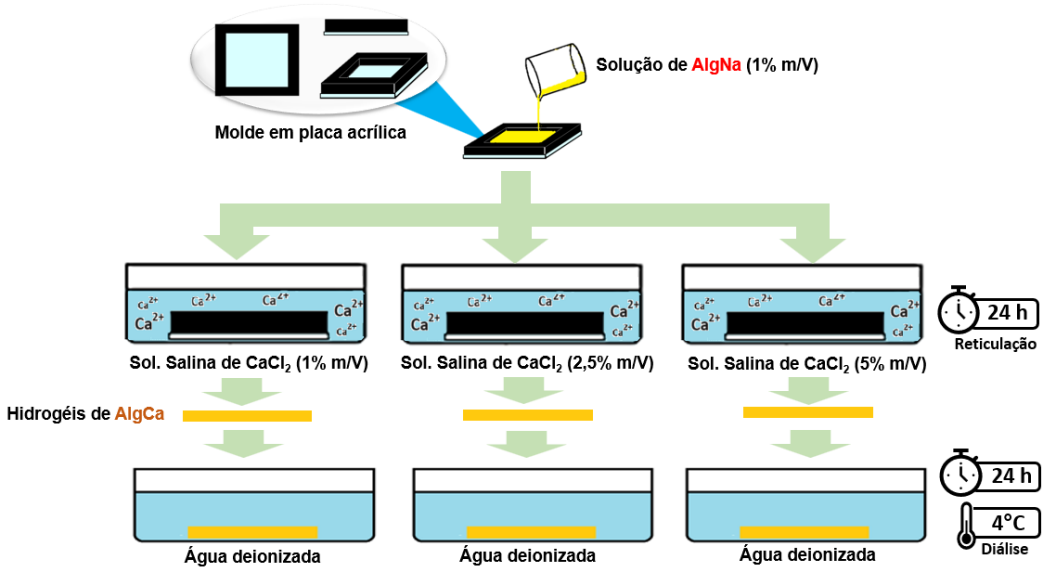
A matriz polimérica não passou por alteração quando comparado a iniciada neste projeto, sendo o alginato de cálcio. Entretanto, o sistema escolhido como fase dispersa foram as NPs de magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano ($Fe_3O_4.NH_2$).

5.4.1 Preparo dos discos de alginato de cálcio (controle) e nanocompósitos magnéticos

5.4.1.1 Preparo dos hidrogéis compósitos

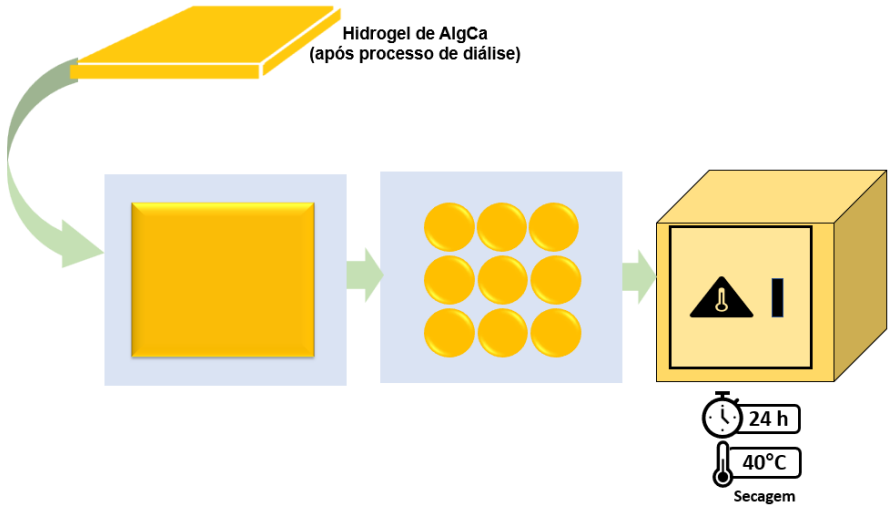
Em 3 moldes de acrílico de 8 cm^2, adicionou-se separadamente 30 mL da solução polimérica. Em seguida, separou-se 3 recipientes, onde em cada um deles colocou-se as soluções salinas baseadas em cloreto de cálcio ($CaCl_2$), nas respectivas concentrações: 1,0; 2,5 e 5,0%. Após isso, imergiu-se cada molde em acrílico contendo a solução polimérica nos seus respectivos recipientes contendo a solução salina. O tempo de imersão foi de 24 horas, para uma efetiva reticulação da matriz polimérica e moldes circulares, "em disco" (figuras 17 e 18):

Figura 17 - Esquemática do preparo dos hidrogéis: do molde da solução polimérica, sistema de reticulação com íons bivalentes de cálcio (Ca^{2+}) até o procedimento de diálise.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18 – Moldes, em "disco", dos hidrogéis e procedimento de secagem.



Fonte: Próprio autor

Após 24 horas, os hidrogéis foram retirados do recipiente e das placas de acrílico, e imersos em outro recipiente contendo água destilada para diálise, por 24 horas a 4ºC. Nesse caso, os hidrogéis foram cortados em formato circular, com o auxílio de um molde cilíndrico (diâmetro 2,6 cm) e secos em estufa a 40°C.

5.4.1.2 Preparo dos hidrogéis nanocompósitos:

Os hidrogéis incorporados foram preparados seguindo o mesmo procedimento descrito para os hidrogéis controle. Entretanto, foi alterado o volume de água deionizada para o preparo da solução de AlgNa, de 30 mL para 20 mL. A solução final (30mL) teve a proporção de 20 mL de solução AlgNa para 10 mL de solução de nanopartículas de magnetita funcionalizadas.

A solução de nanopartículas foi adicionada a solução de AlgNa que permaneceu por agitação mecânica (ω = 500 rpm, por 10 min). Após a homogeneização, as soluções de AlgNa/NP $Fe_3O_4.NH_2$ foram colocadas em moldes de acrílico, respectivamente. Os procedimentos de reticulação, diálise, secagem e armazenamento seguiram-se os mesmos realizados para os hidrogéis controle.

6. CARACTERIZAÇÕES

6.1 Grau de intumescimento (Q)

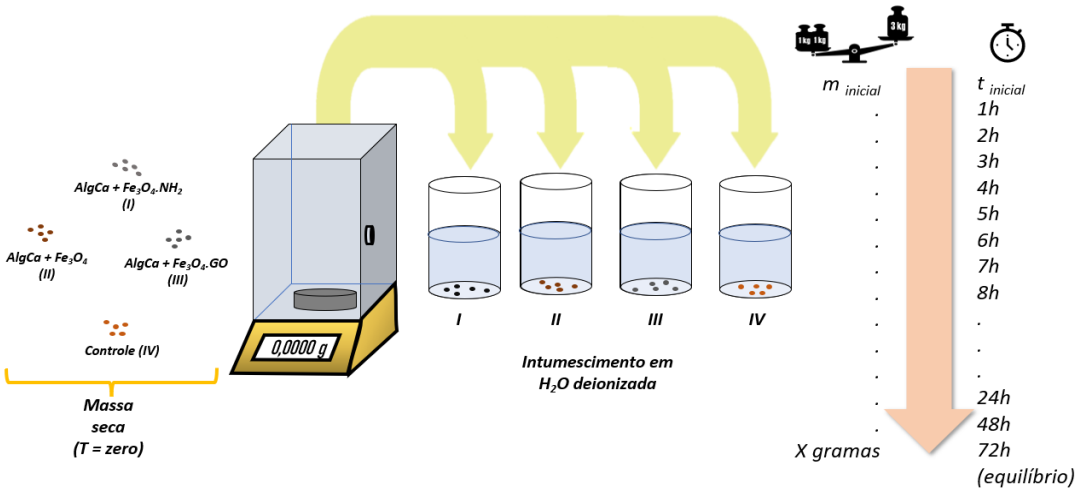
Este método é utilizado para avaliar a capacidade de absorção de água dos hidrogéis. O grau de intumescimento (Q) investiga as propriedades hidrofílicas do material em função do tempo de exposição a diferentes meios de intumescimento, sendo em água destilada e em soluções com diferentes faixas de pH. Os valores de Q foram encontrados através do quociente da massa das amostras de géis intumescidos (M_t) em um tempo t, pela massa seca (M_s), conforme a Equação 1:

$$Q = \frac{M_t}{M_s} \qquad \text{Eq. 1}$$

6.1.1 Meio de Intumescimento (macroesferas de alginato de cálcio): água deionizada

Para este procedimento, foram separados grupos de amostras de quatro a cinco macroesferas: controle, com NPs magnetita (Fe_3O_4), e as funcionalizadas com óxido de grafeno (Fe_3O_4.GO) e com 3-aminopropiltrietoxisilano ($Fe_3O_4.NH_2$). Elas tiveram aferidas, em balança analítica, a massa seca (t = 0h). Em seguida, foram imersas em recipientes contendo 20 mL de água deionizada (Figura 19). No período de imersão foram acompanhadas suas massas nos seguintes tempos: 0, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 24, 48, e 72 horas.

Figura 19 – Intumescimento em água deionizada (macroesferas de AlgCa)

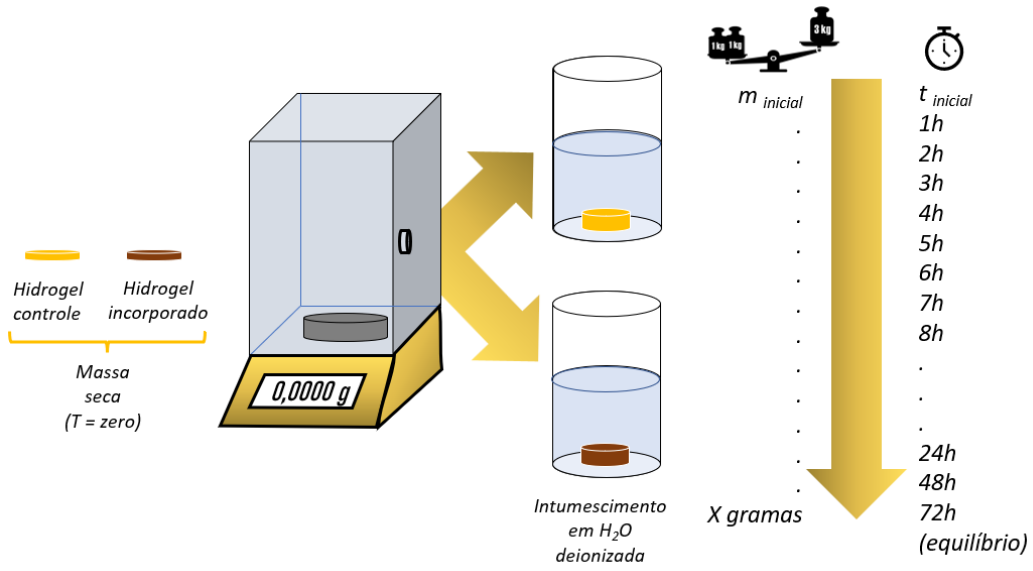


Fonte: Próprio autor.

6.1.2 Meio de Intumescimento ("discos" de alginato de cálcio): água deionizada

Cada amostra teve aferida, em balança analítica, a massa seca (t = 0h). Em seguida, foram imersas em recipientes contendo 20 mL de água deionizada (Figura 20). No período de imersão foram acompanhadas suas massas nos seguintes tempos: 0, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 24, 48, e 72 horas.

Figura 20 – Intumescimento em água deionizada ("discos" de AlgCa).



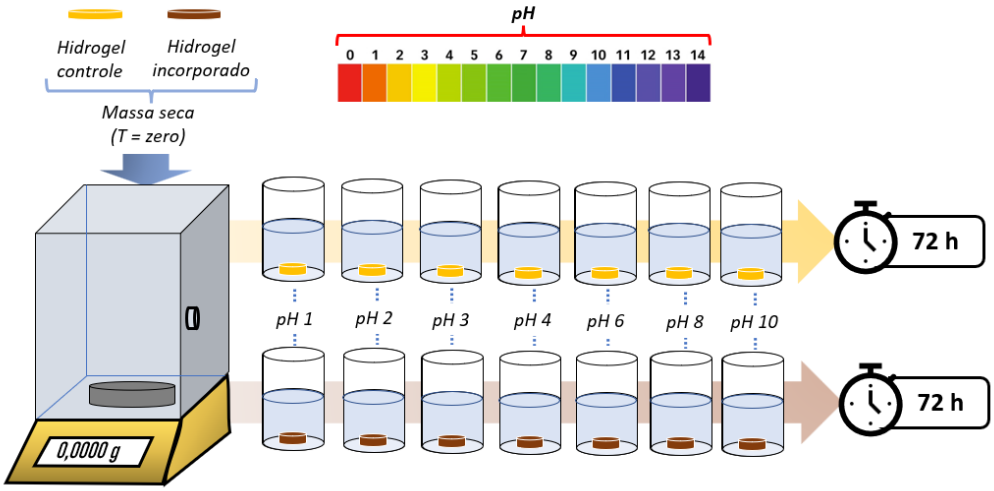
Fonte: Próprio autor.

6.1.3 Meio de intumescimento: diferentes faixas de pH

Para este ensaio, foram preparadas soluções de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 0,1 mol/L. As soluções de NaCl foram padronizadas para cada sistema, com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl), ambos em concentração 0,1 mol/L. O intuito foi obter soluções nas diferentes faixas de pH, sendo elas: 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 10.

O procedimento de imersão das amostras de géis seguiu-se o mesmo procedimento em água deionizada, porém, foram apenas acompanhadas as massas secas nos tempos t = 0 e t = 72 h (equilíbrio). Toda a esquemática do intumescimento em diferentes faixas de pH pode ser observada a seguir na Figura 21:

Figura 21 – Procedimento de intumescimento em diferentes faixas de pH.



Fonte: Próprio autor.

6.1.4 Propriedades cinéticas

O estudo das propriedades hidrofílicas dos hidrogéis foram realizadas através de medidas do grau de intumescimento (Q) das amostras em função do tempo e em diferentes meios de intumescimento. Para os cálculos das propriedades cinéticas foi utilizado o modelo semiempírico de Ritger-Peppas [51] (Equação 2) por regressões lineares, calculando valores como constante cinética (k) e o expoente cinético (n), Equação 2:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \qquad \text{Eq. 2}$$

Para melhor análise, foi utilizado modelagem para relacionamento funcional entre duas variáveis, onde o método matemático para variáveis não lineares, como nos parâmetros de *n* e *k*. [52] Nesse caso, para que se possa linearizar estes dois parâmetros utiliza-se de logaritmos neperianos (ln). Para linearizá-los é preciso aplicar esta metodologia, como segue:

$$\beta_0 = \bar{y} + \beta_1 \bar{x} \qquad \text{Eq. 3}$$

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_{eq}}\right) = lnk + n * lnt \qquad \text{Eq. 4}$$

De acordo com a literatura, os parâmetros *n* e *k* são determinados analisando apenas 60% da curva, já que o grau de intumescimento dos hidrogéis demostra um padrão linear até esse intervalo. Após isso as mínimas variações indicam o estágio de equilíbrio do hidrogel, ou seja, ponto acima de 60% da curva. Para melhor entendimento, o parâmetro n corresponde ao coeficiente angular e o parâmetro k pode ser encontrado a partir do coeficiente linear. [53]

Utilizando o modelo de Ritger-Peppas, os diferentes mecanismos de difusão que podem ser atribuídos ao parâmetro *n*, a saber: (i) difusão *Fickiana* (transporte caso-I), é quando os valores de *n* estão entre 0 e 0,45; (ii) o transporte anômalo ou não-*Fickiano* os valores de *n* estão entre 0,45 e 0,89. Esse mecanismo é caracterizado pela contribuição da difusão *Fickiana* e do relaxamento de cadeias; (iii) o relaxamento de cadeias (transporte caso-II), os valores de *n* será igual a 0,89; e (iiii) transporte super caso-II seria quando os valores de $n > 0{,}89$. [53, 54]

Para um melhor entendimento, o mecanismo de difusão, em função do movimento browniano, é a movimentação de átomos e moléculas de uma região de alta concentração à outra região com concentrações mais baixas. A difusão depende diretamente do gradiente de concentração do meio. Sobre a velocidade de difusão, a primeira Lei de Fick conceitua isso, pois quanto maior a concentração do meio, maior será a velocidade de difusão, ou seja, a velocidade de difusão é inversamente proporcional à distância e diretamente proporcional ao gradiente de concentração do meio. [55]

6.2 Teste de atração magnética das amostras (avaliação qualitativa)

Para este ensaio, realizou-se testes de contato indireto entre as amostras, em hidrogéis controle e incorporados com as NPs de magnetita funcionalizadas, e um imã para ver um possível comportamento de atração magnética. Foi utilizado um imã neodímio com as amostras submersas em água destilada, após o período de intumescimento. Para isso, foram realizados movimentos circulares e diagonais com o imã posicionado externamente ao fundo dos recipientes de intumescimento.

6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar os grupos funcionais dos materiais e possíveis interações no material sintetizado, foi utilizada análise espectroscópica FTIR. Os hidrogéis (controle e incorporados) foram macerados, adicionados ao brometo de potássio (KBr) e em seguida prensados sob pressão aproximada à 3,0 Ton., obtendo uma pastilha para leitura. Os espectros de cada material foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Nicolet – NEXUS 670 FTIR. A análise foi observada na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1}, com intervalos de 128 varreduras na resolução de 2 cm^{-1}.

6.4 Difração de raios-x (DRX)

A estrutura e cristalinidade da nanopartícula pura, hidrogéis controle e respectivos nanocompósitos contendo nanopartículas de magnetita funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxisilano, reticulados nas diferentes concentrações de soluções salinas foram investigadas por meio da técnica de difração de Raios-x (DRX). Para isto, os hidrogéis secos foram macerados, alocados em porta amostras de vidro e posicionados no difratômetro (Shimadzu – XRD600).

Os parâmetros de análise utilizados foram: fonte de raios - X de Cuα; $\lambda = 0{,}154$ nm; voltagem = 30 kV; corrente 40 mA; intervalo angular 2θ de 5 – 50° e velocidade de varredura 1°/min. O espaçamento interplanar (d) das amostras foi calculado utilizando a lei de Bragg, representada pela equação a seguir:

$$n\,\lambda = 2.d.\mathrm{sen}\,\theta \qquad \text{Eq. 5}$$

onde n é igual ao número inteiro de comprimento de onda; λ representa o comprimento de onda da radiação incidente (Cu/Kα); θ representa o ângulo de incidência, que é determinado pela medição entre o feixe incidente e o plano da amostra.

6.5 Termogravimetria (TG)

Para esta análise, utilizou-se um analisador térmico TA Instruments SDT Q600. Para isso, cerca de 8 mg das amostras foram alocadas em porta amostra de platina, sendo então aquecidas programando uma rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 800°C, em uma taxa de 10°C/min. A vazão de nitrogênio durante as análises foi de 100 mL/min.

6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Detector de energia dispersiva (EDS)

A fim de investigar a morfologia da superfície dos hidrogéis de ambos os sistemas, controle e nanocompósitos incorporados com magnetitas funcionalizadas, todas as amostras foram caracterizadas através de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura ZEISS (EVO/LS15) com acoplamento de Detector de Energia Dispersiva (EDS). Para que não fosse alterada a estrutura inicial do material, as amostras foram imersas em nitrogênio líquido para o processo de congelamento criogênico, sendo todas liofilizadas à temperatura aproximada de -55 ºC durante um período de 24 horas. Após a liofilização, todos os hidrogéis foram alocados em um porta amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro, sob uma tensão de aceleração de 7 kV.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

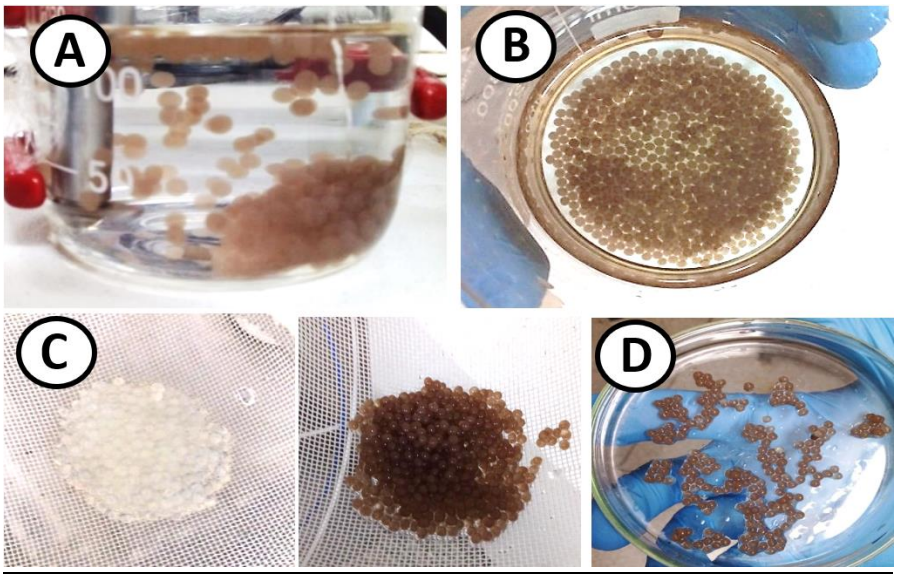
7.1 Análise da síntese de macroesferas de alginato de cálcio

Em processos biomédicos, a aplicação de hidrocoloides associados a alginato de cálcio tem sido proposta para auxiliar na cicatrização de lesões e feridas cutâneas.[56]

A síntese dos macroesferas de alginato de cálcio foi realizada com a finalidade de observar testes de incorporação na matriz polimérica, verificando tanto as esferas de alginato puro como na matriz polimérica incorporada com NPs de magnetita pura (Fe_3O_4), e magnetitas funcionalizadas com óxido de grafeno e 3-aminopropiltrietoxissilano (Fe_3O_4.GO e $Fe_3O_4.NH_2$, respectivamente). Considerando a coalescência e consequente decantação das NPs na solução de alginato de sódio, a que obteve a maior estabilidade foram as NPs de $Fe_3O_4.NH_2$. Desta forma, estas foram selecionadas para obtenção dos hidrogéis nanocompósitos caracterizados nesse trabalho.

Foram avaliados a formação dos macroesferas através do processo de reticulação nas três concentrações de $CaCl_2$ (1,0, 2,5 e 5,0% m/V). Como descrito no item 5.3.1, os géis formados, após os procedimentos de reticulação e diálise, foram peneirados e lavados com água deionizada. Em seguida, as amostras foram colocadas em placas de Petri para secagem. Na Figura 22, é possível ver alguns resultados das etapas da síntese dos macroesferas de alginato de cálcio, tais como a formação, reticulação, peneiragem e géis após secagem em estufa.

Figura 22 – Fotografia digitais das etapas das macroesferas de alginato de cálcio. (controle e incorporados com NPs)



Fonte: Próprio autor.

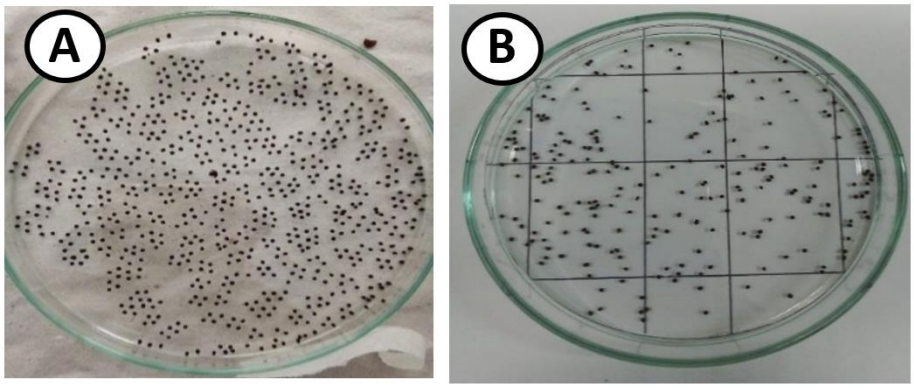
Na figura 22 é possível ver imagens digitais da síntese das macroesferas de alginato de cálcio, onde nas figuras 22.a e 22.b temos o gotejamento dos géis com o auxílio de uma bomba de infusão em solução reticulante e a diálise das amostras, respectivamente. Os géis em tons marrons são as macroesferas contendo magnetita funcionalizada. Na figura 22.c são as amostras controle e com magnetita funcionalizada pós-diálise e, 22.d são as amostras em placa de Petri preparadas para a secagem em mufla.

Na Figura 22.a, é possível observar o alginato de sódio sendo reticulado em solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) que formam as microesferas (esferas de hidrogéis), se sintetizando em alginato de cálcio. As esferas de alginato de cálcio têm densidade maior que a água e tendem a permanecer no fundo do béquer em movimento rotativo com a solução.

Com a alta rotação de agitação, a reatividade entre a solução gelatinosa de alginato e a solução salina aumenta devido a cinética de contato entre os compostos. O formato de esferas se dá ao cisalhamento das gotas de alginato ao serem gotejadas com o auxílio de uma seringa (Figuras 22.c). Estas foram lavadas com água deionizada, inseridas em placar de Petri e secas à 40ºC durante 24 h.

Vale ressaltar que as quatro etapas foram aplicadas tanto para as amostras controle como para que continham NPs de magnetita funcionalizada. O resultado pós-secagem pode ser visto na figura 23 a seguir:

Figura 23 – Fotografia digitais de macroesferas de alginato de cálcio após a etapa de secagem, sendo controle (A) e macroesferas de géis incorporados com $Fe_3O_4.NH_2$ (B)



Fonte: Próprio autor.

Fotografias digitais das amostras pós-secagem podem ser observadas entre as Figuras 23.a, que demonstra as macroesferas controle, e 23.b que são imagens das macroesferas contendo NPs de $Fe_3O_4.NH_2$. As macroesferas de Fe_3O_4 e de Fe_3O_4.GO que

deram certo, visualmente tiveram os mesmos aspectos da figura 23.b. Nelas, foram alocadas em desenhos de quadrantes para contagens dos macroesferas secas. No caso, percebeu-se que após a secagem das macroesferas dos três tipos de NPs trabalhados neste estudo tiveram aglomeração entre si, em alguma das placas de Petri. Foram geradas nesta síntese um total de e 416 esferas controle e 754 esferas de alginato com NPs. Sendo deste último grupo: 325 macroesferas de $Fe_3O_4.NH_2$, 267 de Fe_3O_4.GO e 162 de Fe_3O_4.

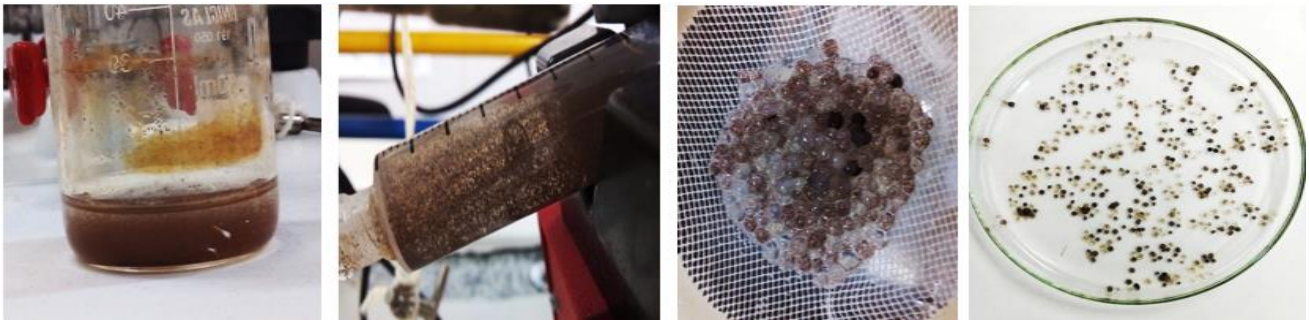
Após secagem e condicionamento das amostras, os macroesferas passaram pelo procedimento de intumescimento em água deionizada, pois os testes com macroesferas de alginato de cálcio são constantemente aplicados em avaliações biomédicas e composição de novos materiais nanocompósitos baseados em alginato. [57, 58] Para as amostras de macroesferas de géis nessa etapa, foi realizado teste magnético qualitativo (figura 24), mostrando êxito nas amostras incorporadas com NPs.

Figura 24 – Fotografia digitais de macroesferas de alginato de cálcio macroesferas de géis incorporados com NPs, para teste magnético qualitativo

Fonte: Próprio autor.

Porém, foi observado um problema na síntese dos géis que seria na transferência das soluções (alginato/NPs) para a seringa (gotejamento para reticulação), já que estava prejudicando a formação dos macroesferas de alginato contendo NPs, no qual pode ser visto na Figura 25.

Figura 25 – Falha da síntese: decantação das NPs de Fe_3O_4 e de Fe_3O_4.GO na matriz



Fonte: Próprio autor.

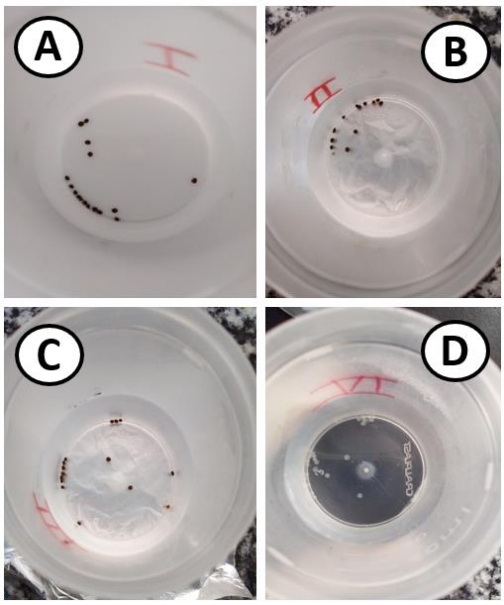
Na Figura acima demonstra as ocorrências de falhas na etapa de formação dos macroesferas devido a coalescência das nanopartículas. Em cada etapa (béquer, inserção na seringa e gotejamento do hidrogel) gerou as imagens vistas na Figura 25, formando esferas irregulares e desuniformidade nas quantidades de nanopartículas. Tal resultado ficou como ponto de observação para as próximas etapas, aguardando o resultado de intumescimento das amostras que tiveram êxito durante a síntese.

7.1.1 Intumescimento em H_2O deionizada (macroesferas de alginato)

Um hidrogel é considerado hidrofílico quando, em contato com a água, suas cadeias se expandem - sem que se dissolvam = cujo as ligações secundárias interagem com o solvente assim vindo a absorvê-lo, e por consequência, provoca o inchamento do material no meio aquoso. Esse processo é chamado de intumescimento, sendo este um parâmetro avaliativo de suma importância para a caracterização de hidrogéis. O alginato e demais polissacarídeos apresentam essa característica. Como diz o conceito de hidrogel, a absorção de água nas amostras é nítida.

Para avaliação qualitativa da estrutura dos hidrogéis secos em estufa, a Figura 26 demonstra imagens antes e depois do processo de intumescimento de uma das amostras de hidrogéis.

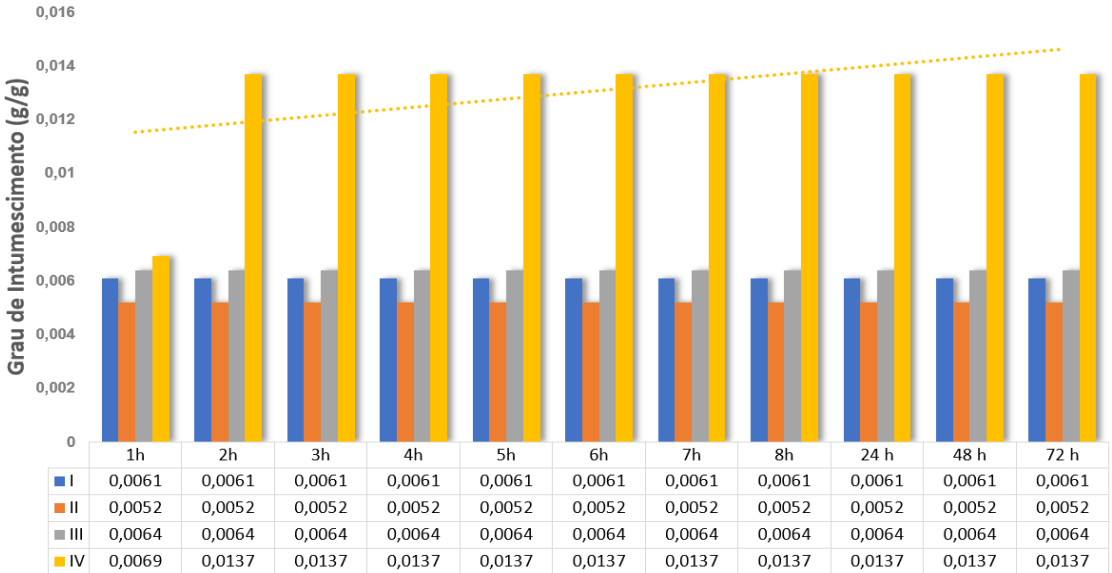
Figura 26 – Amostra de hidrogel no formato de macroesferas obtidas na síntese no pós-secagem (à esq.) e, à direta, uma amostra após procedimento de intumescimento.



Fonte: Próprio autor

A partir do intumescimento observado na figura 26, foram obtidos dados no qual gerou gráfico 2 a seguir:

Gráfico 2 Resultados de intumescimento das amostras de hidrogel no formato de microesferas (controle/hidrogéis magnéticos), sendo amostras contendo suas respectivas NPs: AlgCa+Fe_3O_4.NH_2 (I), AlgCa+ Fe_3O_4.GO (II), AlgCa+ Fe_3O_4 (III) e controle (IV).



	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h	24 h	48 h	72 h
I	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061
II	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052	0,0052
III	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064
IV	0,0069	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137	0,0137

Fonte: Próprio autor

A partir da análise deste gráfico, percebeu-se junto com a dificuldade da qualidade de grande parte da formação das macroesferas durante a síntese, os resultados sem sucesso de intumescimento das macroesferas de géis de alginato (controle e incorporados com NPs). Somente as macroesferas controle (amostras IV) apresentaram intumescimento, porém com pouca expressão na primeira hora do teste.

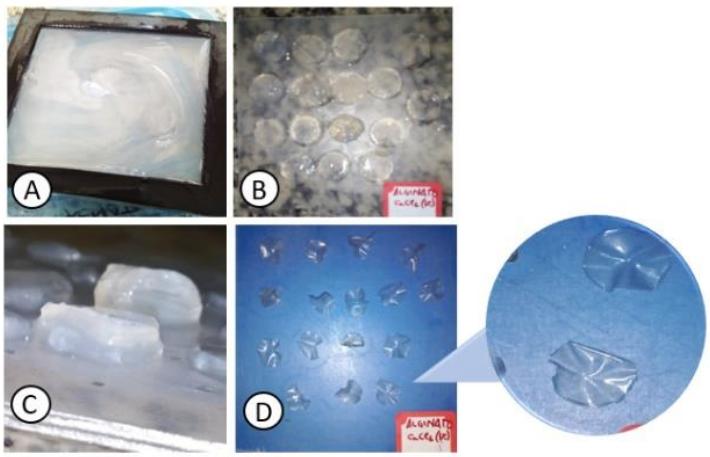
Devido a isso, os resultados de intumescimento e caracterizações apresentados nos capítulos a seguir foram realizados em função da nova rota proposta para o projeto: hidrogéis cilíndricos.

7.2 Análise do grau de intumescimento (Q)

7.2.1 Intumescimento em H_2O deionizada (cilíndricos ou "discos" de alginato)

A amostras de géis demonstradas acima (Fig. 27.a-27.d) são hidrogéis baseados em alginato controle reticulados em solução salina ($CaCl_2$) na concentração de 1,0% m/V, onde a figura 27.a representa a matriz de alginato pós reticulação e dialisada, porém, ainda no molde de acrílico. Nas figuras 27.b e 20.c são amostras de hidrogéis recortados em moldes circulares. E, por fim, a figura 27.d representa amostras de géis após sua secagem. Ressalta-se que todos os demais hidrogéis nos diferentes sistemas de reticulação, hidrogéis controle e incorporados com as NPs $Fe_3O_4.NH_2$, passaram pelas mesmas etapas desta nova rota de síntese.

Figura 27 – Nova rota de síntese seguida para elaboração dos hidrogéis baseados em alginato de cálcio. Amostras reticuladas em solução salina de 1,0% m/V, no qual temos molde em acrílico pós reticulação (A), moldes circulares pré-secagem (B e C) e géis pós-secagem (D).



Fonte: Próprio autor

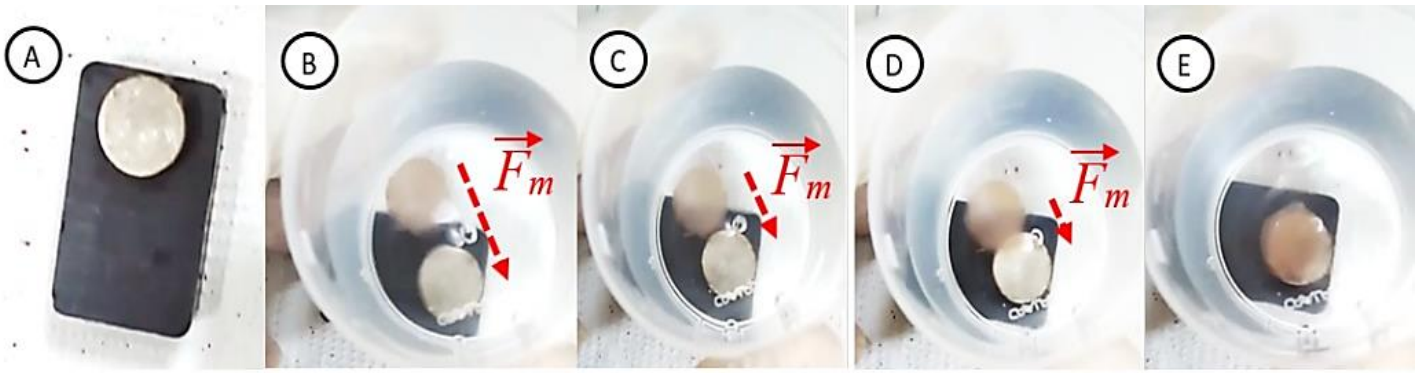
Além disso, todo os resultados citados a seguir neste capítulo foram baseados nas caracterizações a partir desta rota comentada, passando pelas caracterizações que serão discutidas na sequência.

7.3. Avaliação das propriedades magnéticas dos hidrogéis (análise qualitativa)

Tendo em vista que a proposta deste projeto foi sintetizar e caracterizar nanocompósitos híbridos magnéticos, foram realizados testes magnéticos em todas as amostras de géis de alginato incorporados com as nanopartículas.

Com o auxílio de um imã de neodímio, foi perceptível a movimentação das amostras imersas em água e intumescidas através da força de atração magnética ($\vec{F}_m$). A resposta foi imediata para todos os géis incorporados com NPs $Fe_3O_4.NH_2$, pois apresentaram características magnéticas satisfatórias, como no caso, a atração junto ao imã de neodímio. (Figura 28).

Figura 28 – Teste de atração magnética. Em (A) temos o imã de neodímio utilizado para o ensaio. Já as imagens (B), (C), (D) e (E) são testes realizados com uma das amostras de géis nanocompósitos contendo NPs $Fe_3O_4.NH_2$.



Fonte: Próprio autor

A Figura 28.a mostra o imã de neodímio utilizado para o teste magnético. Ele foi colocado do lado externo dos recipientes de intumescimento de todas as amostras (controle e géis incorporados com NPs metálicas). Por conta do efeito da não conservação da orientação magnética dos átomos de maneira individualizada, a magnetização das NPs de magnetitas somente ocorre sobre a atuação de campo magnético externo e, do contrário, esse campo é retirado. [54]

Para os géis controle, ao realizar tal teste, não apresentaram movimentação por atração magnética. Já as amostras contendo NPs metálicas houve atração magnética, conforme as Figuras 28.b-28.e, demonstradas acima. Esses hidrogéis podem ser incorporados em dispositivos eletrônicos, como sensores magnéticos flexíveis e atuadores, além de contribuir para o desenvolvimento de componentes magnéticos microscópicos. [59]

Outras aplicações comentadas na literatura podem ser empregadas na criação de sensores sensíveis a campos magnéticos, que têm aplicações em monitoramento ambiental, controle de qualidade e diagnóstico médico. A combinação de propriedades magnéticas e hidrofílicas dos hidrogéis magnéticos pode ser explorada em pesquisas de nanotecnologia, abrindo caminho para a criação de materiais e dispositivos avançados em nanoescala. [60, 61]

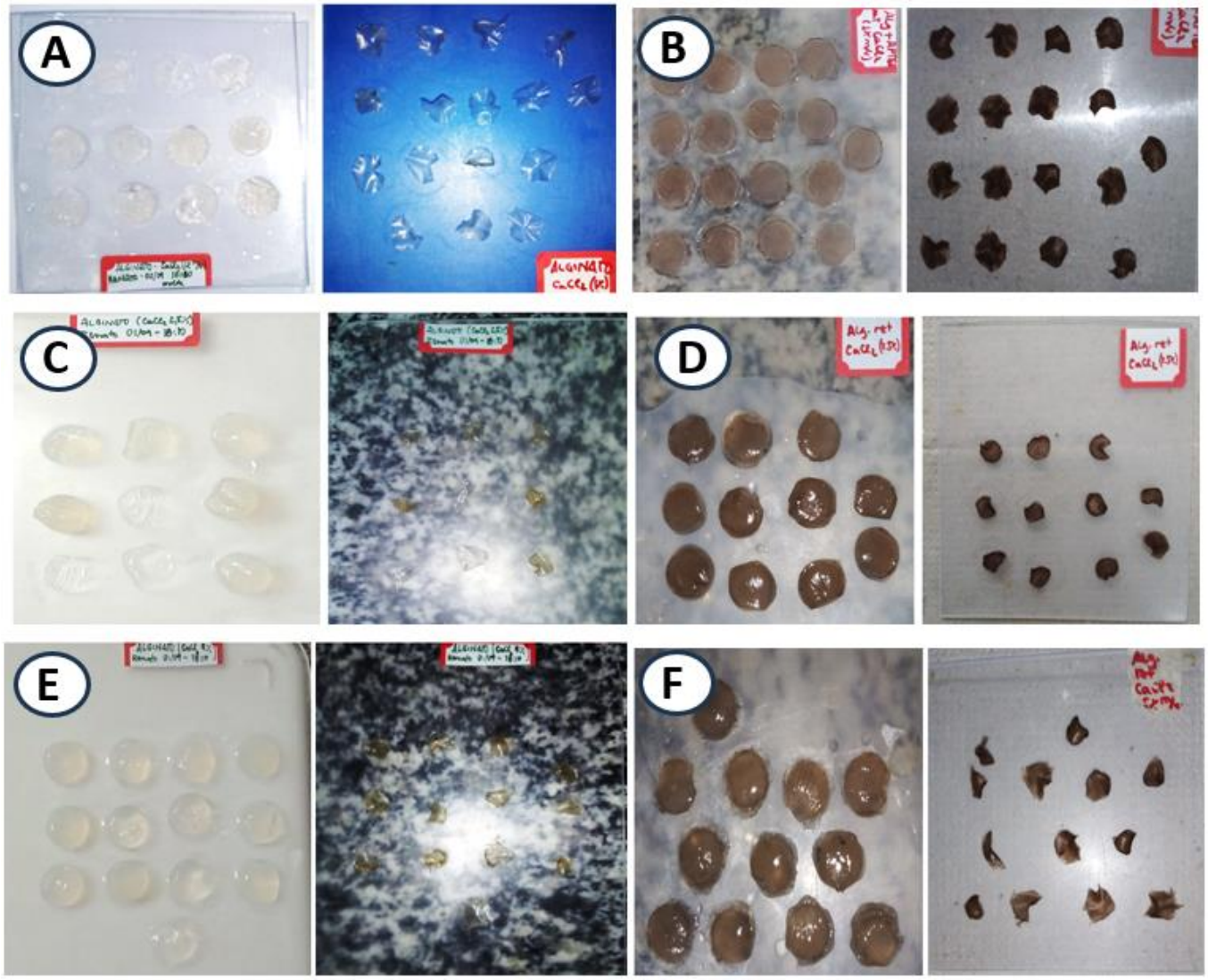
Os hidrogéis magnéticos podem ser projetados para liberar substâncias (como medicamentos) de forma controlada e direcionada, aumentando a eficácia e minimizando efeitos colaterais. Esses materiais podem ser usados em experimentos para estudar interações entre células e moléculas em ambientes tridimensionais, contribuindo para o avanço da biologia e das ciências da vida [56, 57]

Com isso, foi possível observar que a atração magnética qualitativa foi visível, tendo êxito na incorporação das NPs de magnetita na matriz polimérica de alginato de cálcio. Adicionalmente, foram realizadas outras caracterizações para avaliar hidrofilicidade, morfologia, cristalinidade e possíveis interferências das NPs sobre a matriz estudada. [60-62]

7.4 Análise da síntese de hidrogéis no formato de "disco" e grau de intumescimento (Q)

A figura 29 a seguir, é possível observar as amostras de hidrogéis de alginato de cálcio dos seis sistemas reticulados em concentrações salinas conhecidas, 1,0; 2,5 e 5% m/V:

Figura 29 – Os 6 sistemas de hidrogéis sintetizados, controle e com NPs, intumescidos em água deionizada e pós secagem em mufla a 40ºC por 24 h.



Fonte: Próprio autor

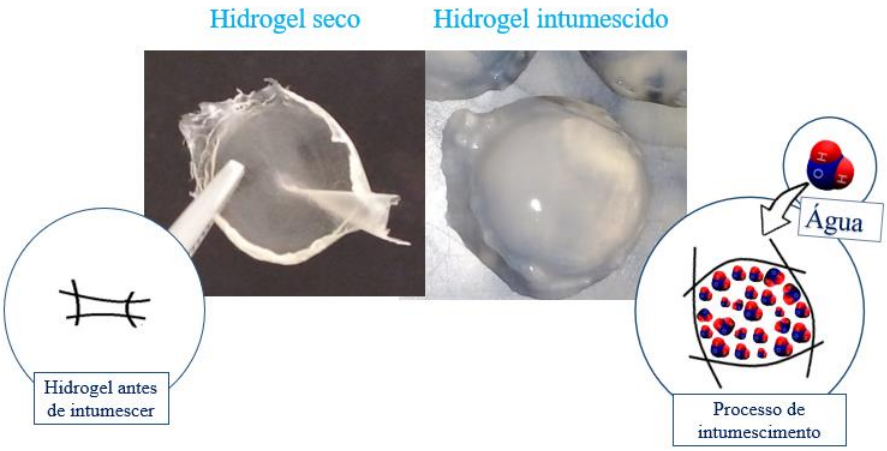
As Figuras 29.a a 29.f demonstram os resultados de intumescimento das amostras dos géis de alginato de cálcio (controle/com NPs de magnetita funcionalizada) reticulados em solução salina de $CaCl_2$, nas seguintes concentrações: 1,0%, 2,5% e 5,0% m/V. Em

29.a e 29.b estão descritos os hidrogéis de alginato controle/com NPs, reticulados em solução em $CaCl_2$ 1,0% m/V, respectivamente. Nas figuras em 29.c e 29.d, temos hidrogéis de alginato controle/com NPs, reticulados em solução em $CaCl_2$ 2,5% m/V, respectivamente. E em 29.e e 29.f, hidrogéis de alginato controle/com NPs, reticulados em solução em $CaCl_2$ 5% m/V, respectivamente.

7.4.1 Intumescimento em H_2O deionizada (“discos” de alginato)

A figura 30 a seguir é possível observar a esquemática de um hidrogel seco e outro intumescido quando interage com a água.

Figura 30 – Comparativo de uma amostra de hidrogel em formato de disco obtidas na síntese no pós-secagem (à esq.) e, à direta, uma amostra após procedimento de intumescimento.



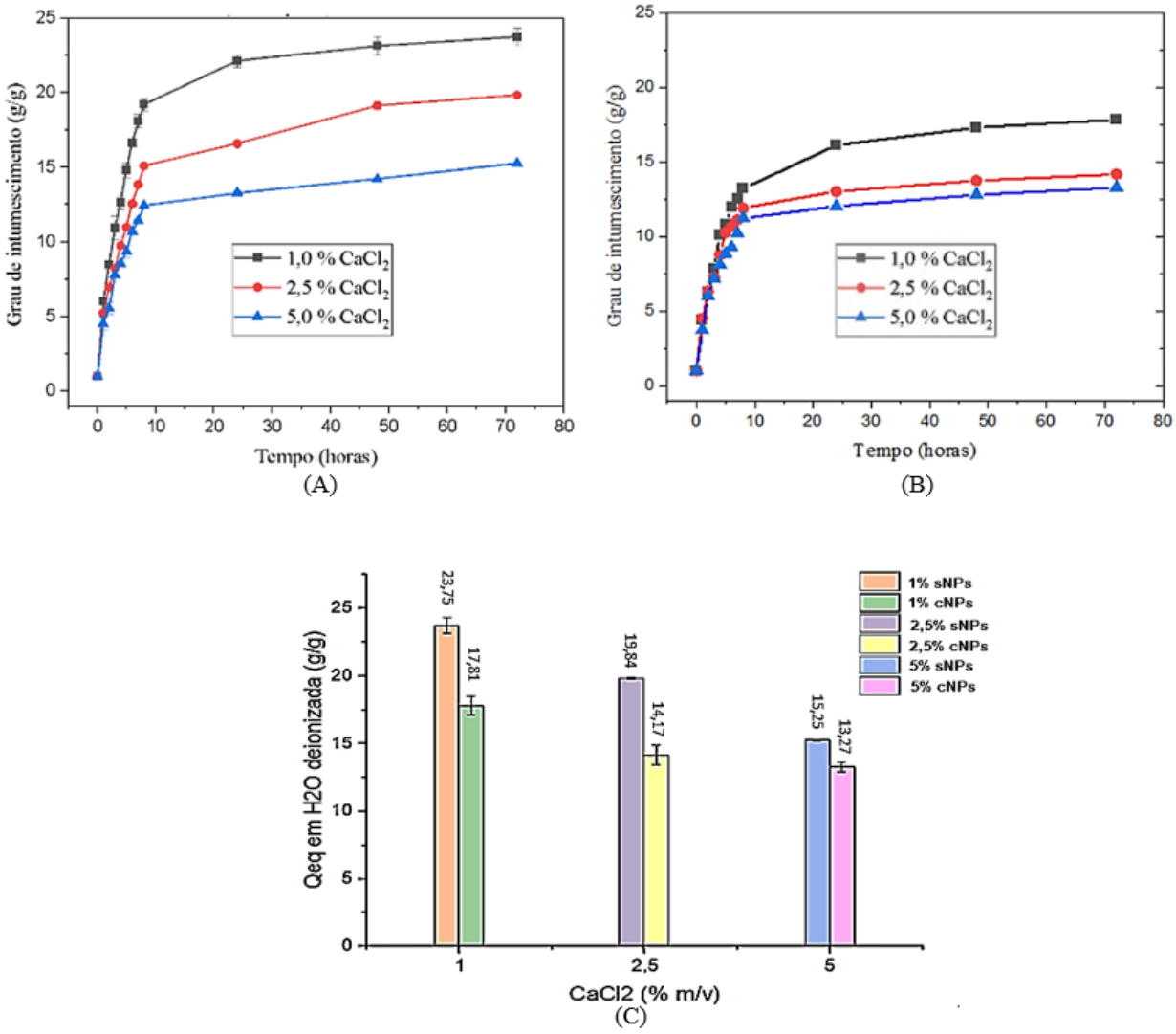
Fonte: Próprio autor

A hidrofilicidade é uma característica muito comum nos hidrogéis a base de alginato por ser um composto hidrossolúvel e ter caráter aniônico pois este, ao entrar em contato com água, tem forte interação com a matriz polimérica. As reticulações dão estabilidade as cadeias poliméricas, permitindo a retenção de água. Este efeito é chamado de intumescimento, ou seja, a ação de inchar-se por meio de processo de incorporar água ou fluido de uma solução.

Algo muito observado dentro nas características do alginato de sódio é a instantaneidade do processo de reticulação, uma vez que o hidrogel composto por esse copolímero forma-se a partir das interações de íons bi e trivalentes. É possível avaliar que

cada uma das concentrações da solução salina de $CaCl_2$ apresentaram um comportamento de intumescimento distinto. [51,63] Na figura 31 é possível observar os resultados de intumescimento em água deionizada.

Figura 31 - Comparativo do grau de intumescimento de hidrogéis, em diferentes concentrações de reticuladores, em água deionizada. (A) controle. (B) alginato incorporado com 10% em massa de NPs funcionalizadas (Fe_3O_4@NH_2 NPs). (C) é um **c**omparativo entre os valores de estados de equilíbrio de intumescimento dos seis sistemas de hidrogéis (controle e incorporados com NPs) em função das figuras (A) e (B).



Fonte: Próprio autor.

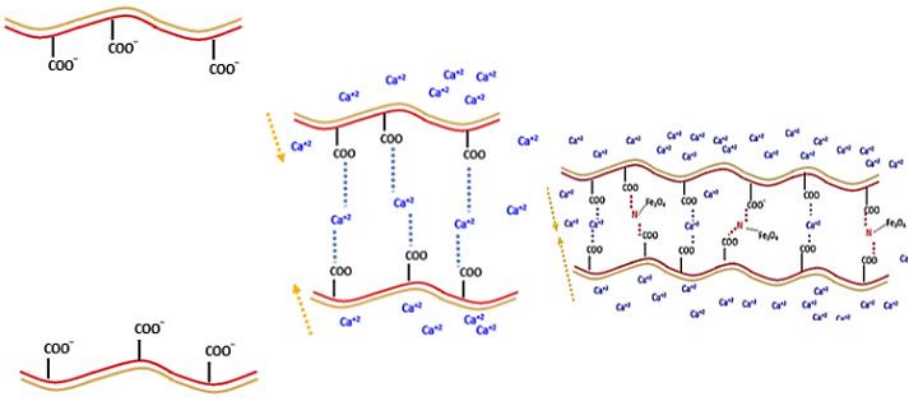
Ao analisarmos os resultados intumescimento, percebe-se que quanto maior concentração do agente reticulador (Ca^{2+}), menores serão os valores do grau de intumescimento. Ou seja, a concentração do agente reticulador é inversamente

proporcional ao grau de intumescimento da matriz. As aplicações que o alginato possibilita com suas características são muito interessantes, destacando as aquelas presentes no ramo da biomedicina, especificamente os veículos carreadores em processos de liberação controlada de fármacos.[63]

Outro fator observado na literatura seria quanto ao raio atômico do íon cálcio. As dimensões de raio atômico de compostos metálicos contidos em sais também são responsáveis por alterações muito consideráveis nos compostos poliméricos. Outro fator comparativo é o raio atômico dos elementos cálcio, manganês e zinco no qual foram realizados testes de intumescimento nas diferentes concentrações das respectivas soluções salinas.[64]

Um possível mecanismo de formação dos pontos de reticulação das cadeias polímeras de alginato é representado abaixo, Figura 32. Nela, é possível entender a atuação do agente reticulante, apresentada uma comparação nos valores de grau de intumescimento em equilíbrio (Qeq) dos hidrogéis sintetizados (controle e incorporados com magnetita) em diferentes teores de íons Ca^{2+}.

Figura 32 – Esquemática de reticulação com íons bivalentes (Ca^{2+}) e ação de grupos aminas ($-NH_2$), presente na magnetita funcionalizada, sobre o material nanocompósito baseado em alginato.



Fonte: Adaptado de Cacuro & Waldman, 2018.[63]

As nanopartículas funcionalizadas com a função amina pode estar atuando como reforço mecânico aumentando a interação entre as cadeias poliméricas, via principalmente interações de hidrogênio, com os grupamentos carbonila ($-COOH^-$) presentes na estrutura das cadeias reticuladas de alginato de cálcio. Estas interações

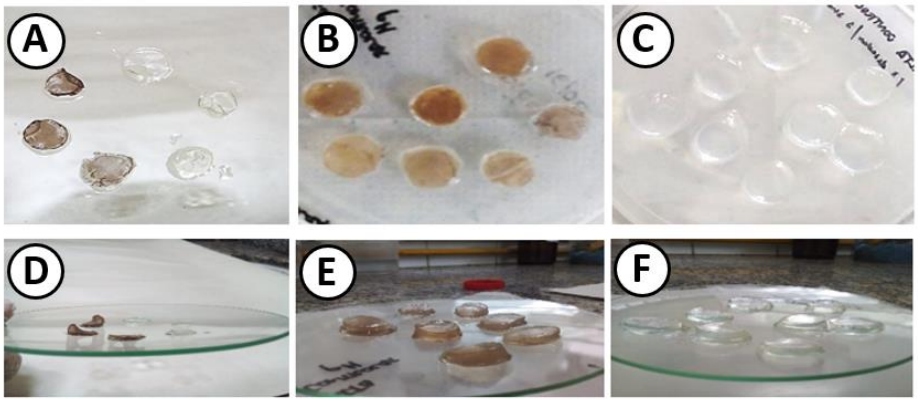
lembram o conceito de uma ligação peptídica. Este efeito reduz a capacidade de absorção de água da matriz. Pois essas novas interações nanopartícula-matriz desfavorecem a relaxação das cadeias poliméricas no momento da reticulação em solução salina. [63,64]

7.4.2 Influência do pH no grau de intumescimento

Outra caracterização realizada foi o intumescimento das amostras de géis em meios com diferentes faixas de pH. Esse estudo é de grande importância para avaliar o comportamento dos hidrogéis em meios com pH ácido e alcalino para determinadas aplicações.

Para a padronização das soluções de NaOH e HCl, o uso da solução de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 0,1 mol/L foi essencial para garantir que a intensidade iônica não sofra alterações significativas após a adição das soluções de ajuste de pH, mantendo o equilíbrio iônico do sistema. Na Figura 33, é possível observar algumas das amostras de géis intumescidas em diferentes faixas de pH e seus respectivos resultados qualitativos.

Figura 33 – Vista superior de hidrogéis dos 6 sistemas sintetizados, controle e com NPs, intumescidos em solução ácida pH 1 (A); intumescimento de alginato reticulados em $CaCl_2$ 2,5% m/V, com NPs, em solução alcalina pH 8 (B); alginato reticulado em 5% m/V intumescidos em solução alcalina pH 10 (C); vistas panorâmicas da Figura "A" (D); Figura "B" (E) e da Figura "C" (F).



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 33.a e 33.d, as amostras intumescidas não apresentaram um inchamento significativo. Todas as amostras deste item são géis de alginato de cálcio,

controle e com NPs metálicas de magnetita (diferenciadas pela coloração), reticuladas em solução salina de 1,0% m/V. As demais amostras reticuladas em 2,5% m/V e 5,0% m/V tiveram o mesmo aspecto. Já as Figuras 33.b, 33.c, 33.e e 33.f representam amostras reticuladas em soluções com o pH alcalino. Diferentemente, essas apresentaram grau de intumescimento considerável. Isso se dá pois o alginato, quando exposto em meio aquoso alcalino suas cadeias tendem a expandir quando o pH aumenta. Os hidrogéis controle (Figuras 33.c e 33.f) foram as que apresentaram maior inchamento.

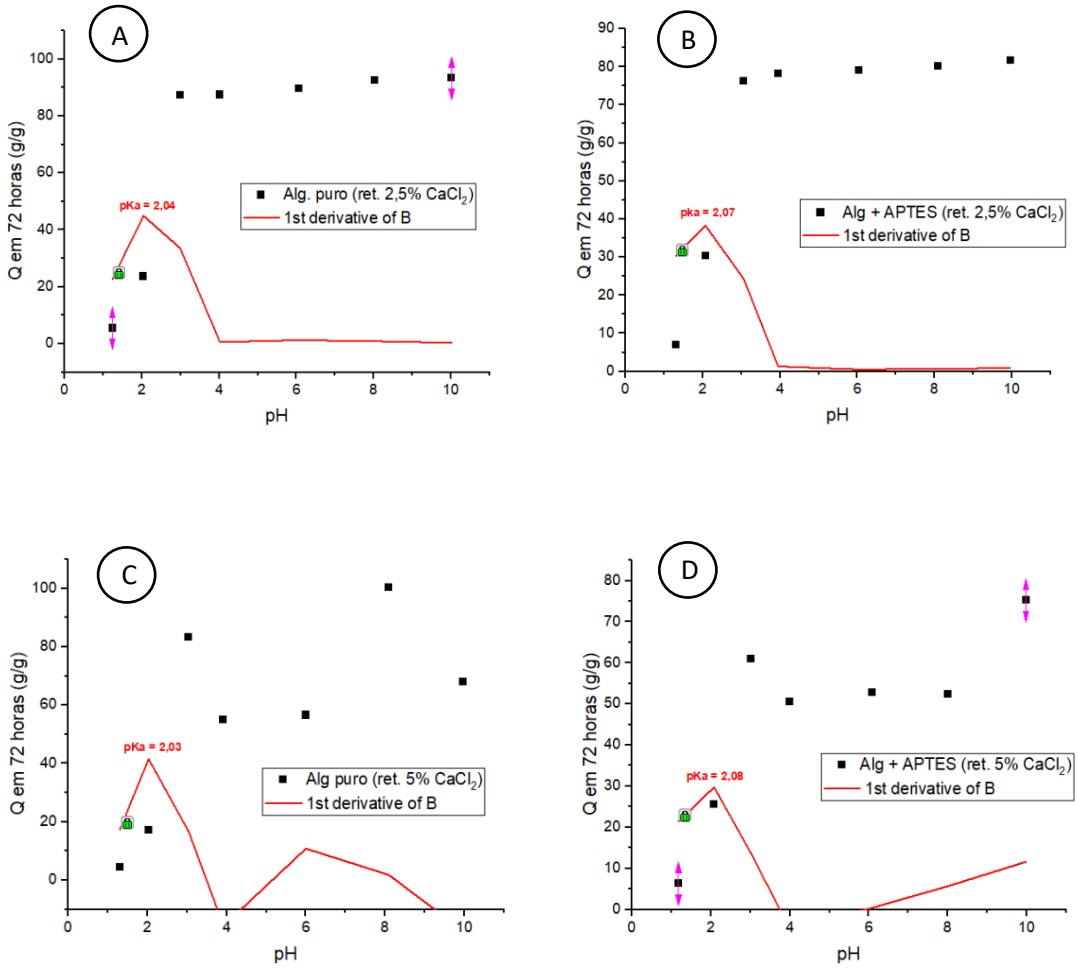
Os hidrogéis possuem diversas características, sendo que a principal constantemente utilizada em pesquisas, é em relação a parâmetros de sensibilidade a parâmetros externos. No caso de aplicações biomédicas, por exemplo, tendem a observar o comportamento do material sintetizado em meios com diferentes faixas de pH e temperatura. [65]

Em relação aos materiais poliméricos, é muito comum investigar os grupos funcionais presentes em sua composição, pois facilita o estudo do material em função das interações intermoleculares contidas na cadeia polimérica, ou seja, sua capacidade de protonação ou de desprotonação dos compostos. Na matriz polimérica, isto influi em ações como propriedades cinéticas do material e o meio a ser aplicado, no comportamento em seu estado de intumescimento, e até mesmo no processo de sorção e dessorção de compostos.

No caso de hidrogéis compostos por polieletrólitos, estes têm como característica de serem sensíveis ao meio em que se encontram, pois apresentam sensibilidade ao pH do meio, o que faz repelir ou atrair grupamentos químicos presentes na cadeia polimérica em função do pH do meio em que estão. [65,66]

A Figura 34 representa o grau de intumescimento no estado de equilíbrio, obtidos em diferentes faixas de pH, sendo estes das amostras reticuladas em solução salina de Ca^{2+} sob concentrações de 2,5% m/V e 5,0% m/V.

Figura 34 – Obtenção dos valores de pKa a partir do grau de intumescimento em diferentes faixas de pH nas amostras de géis (controle e incorporados) nos sistemas reticulados em solução salina. Controle (A) e contendo NPs (B) reticulados com 2,5% m/V. Já em (C) controle e (D) reticulados com NPs, em solução 5,0% m/V.

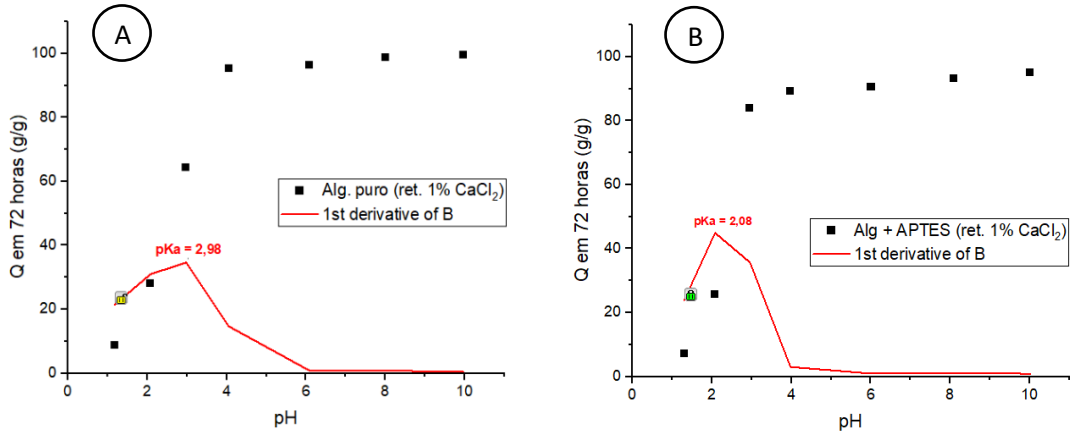


Fonte: Próprio autor.

Ao observar a figura acima, apesar das diferenças entre o comportamento das amostras nos 4 sistemas, os valores de pKa entre amostras controle e das que continham NPs metálicas, obtidas nas mesmas condições experimentais, ficaram próximos. Em ambos os casos, percebeu-se leve aumento no pKa, estando dentro do erro experimental associado as medidas.

Já na Figura 35, tem-se o mesmo estudo realizado acima, porém utilizando a mais baixa concentração de íons Ca^{2+}, isto é, 1,0% m/V.

Figura 35 – Obtenção dos valores de pKa a partir do grau de intumescimento em diferentes faixas de pH nas amostras de géis (controle e incorporados) nos sistemas reticulados em solução salina. Controle (A) e em solução contendo NPs (B) reticulados em solução 1,0% m/V.



Fonte: Próprio autor.

Já neste caso, é perceptível a diferença entre os valores de pKa do teste em amostras de géis controle e das contendo nanopartículas, decrescendo de 2,98 para 2,08. Fica nítida a diferença quando observamos a Tabela 3, pois foi colocado todos os valores de pKa para cada sistema, realizando um comparativo entre hidrogéis controle e incorporados, em suas respectivas concentrações salinas de reticulação.

Tabela 3 – Comparativo entre pKa de hidrogéis controle e incorporados com magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano.

AMOSTRA	pKa
Hidrogel Controle ret. 1% m/V	**2,98**
Hidrogel + Fe_3O_4.NH_2 ret. 1% m/V	2,08
Hidrogel Controle ret. 2,5% m/V	**2,04**
Hidrogel + Fe_3O_4.NH_2 ret. 2,5% m/V	2,07
Hidrogel Controle ret. 5% m/V	**2,03**
Hidrogel + Fe_3O_4.NH_2 ret. 5% m/V	2,08

Fonte: Próprio autor.

Observou-se que os hidrogéis reticulados em solução eletrolítica baseada em $CaCl_2$ na concentração de 1,0% m/V tiveram maior diferença entre os valores de pKa (entre amostras controle e nanopartículas incorporadas) dos que os demais sistemas.

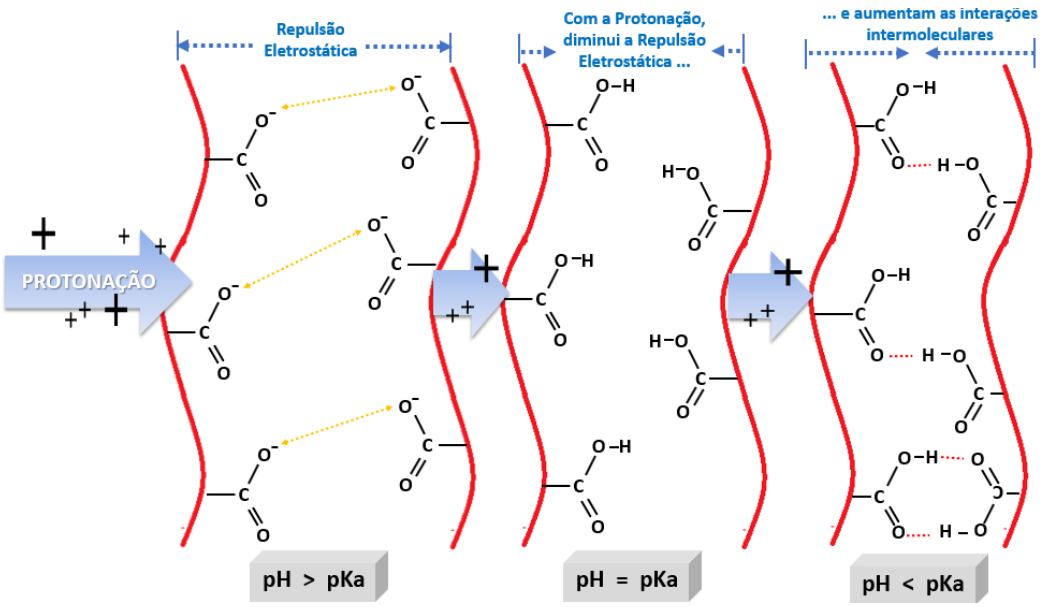
Indicando a influência das nanopartículas na protonação dos grupos funcionais presentes na cadeia polimérica de alginato. Isto também é um outro indicativo que há interação das nanopartículas com a matriz. Sendo que essa interação é mais efetiva em sistemas com cadeias poliméricas mais flexíveis, tendo em vista que os valores de pKa para sistemas mais reticulados (2,5 e 5,0 % de Ca^{2+}) permaneceram inalterados. Devido a características interessantes como biocompatibilidade com organismos vivos e alta hidrofilicidade, o emprego de hidrogéis com grande versatilidade, principalmente na área biomédica como na engenharia tecidual, testes de fármacos em sistemas semelhantes a organismos vivos e no diagnóstico de novos medicamentos dentro do meio científico tem se destacado. [65, 66, 67]

Para Wu e seus colaboradores, o que determina as características de um polímero ser sensível ao pH é o caráter iônico de seus monômeros, no qual se dividem em dois grupos: catiônico ou aniônico. No caso, a carga do monômero principal e o pKa do meio são balizadores de como será o comportamento de intumescimento da matriz polimérica.[68]

Outro detalhe a ser observado é a presença de nanopartículas de magnetita funcionalizadas. Srikhao e seus colaboradores comentam que os hidrogéis tendem a controlar a liberação de droga em função do pH nos diferentes ambientes corporais. Desta forma, o estudo realizado aqui é de suma importância para avaliar o comportamento do material em processos biomédicos, pois dependendo da funcionalidade de determinado órgão em testes *in vivo* há diferentes faixas de pH. Como exemplo, pode-se citar o intestino e o estômago cujo seus valores de pH são de **7,4** e **1,2**, respectivamente. [67, 69]

Na Figura 36 é possível observar a esquemática de reticulação do alginato em função de sistemas protonados, assim, unindo as cadeias.

Figura 36 – Esquemática de protonação do alginato de sódio em função do pKa.



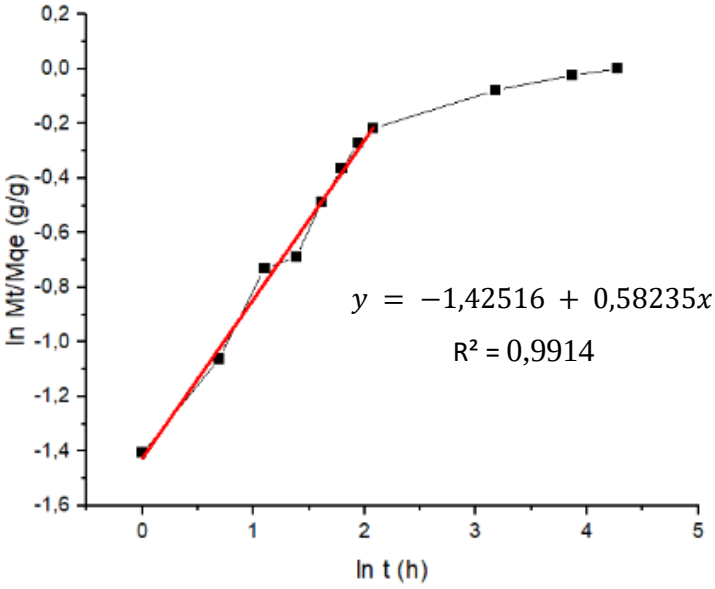
Fonte: Adaptado de Medeiros (2013)[65], Cacuro & Waldman (2018) [63] e Cacuro (2019)[66].

7.5 Parâmetros cinéticos (n e k)

O estudo de parâmetros cinéticos de intumescimento é de suma importância, principalmente nas pesquisas com hidrogéis, pois auxilia e facilitam nos ensaios compreendendo os mecanismos de difusão de um dado solvente no interior das amostras de géis e seus respectivos comportamentos, de acordo com os compostos do dado material.

Foram realizadas análises dos hidrogéis, em triplicata, para cada concentração de solução reticuladora de $CaCl_2$. Para os hidrogéis cilíndricos, utilizou-se os cálculos baseados no modelo Ritger & Peppas nos quais diferentes mecanismos de difusão podem ser atribuídos a partir do parâmetro *n*[51, 54]. Exemplo da curva de ln Mt/Meq *vs* ln t do hidrogel controle, no qual foram obtidos os valores do expoente difusional (*n*), da constante de difusão (*k*) e coeficientes de regressão linear (R^2), está apresentado na Figura 37.

Figura 37 – Exemplo de obtenção dos parâmetros de difusão a partir da Eq. 4 para o hidrogel controle reticulado em solução de 1,0% m/V de $CaCl_2$.



Fonte: Próprio autor.

Os valores dos parâmetros cinéticos n e k estão apresentados na Tabela 4, a seguir.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros cinéticos n e *k* para os hidrogéis estudados.

Amostra	**Teor de $CaCl_2$ na solução reticuladora (% m/V)**	n	***K***	**R^2**
Alginato Puro (Controle)	*1,0*	0,57 ±0,01	0,247 ±0,009	0,9914 ± 0,0039
	2,5	0,51 ±0,01	0,269 ±0,004	0,9837 ± 0,0048
	5,0	0,50 ±0,05	0,283 ±0,030	0,9787 ± 0,0024
Alginato + NPs	*1,0*	0,55 ±0,01	0,246 ±0,009	0,9898 ± 0,0032
	2,5	0,47 ±0,01	0,320 ±0,009	0,9892 ± 0,0030
	5,0	0,50 ±0,01	0,299 ±0,007	0,9812 ± 0,0015

Fonte: Próprio autor.

De acordo com os dados obtidos de *n*, foi observado que todas as amostras, controle e incorporados, apresentaram característica anômala ou não-*Fickiana*, ou seja, elas podem apresentar características com relação a relaxação de cadeias e difusão *Fickiana* simultaneamente. [53, 55, 69]

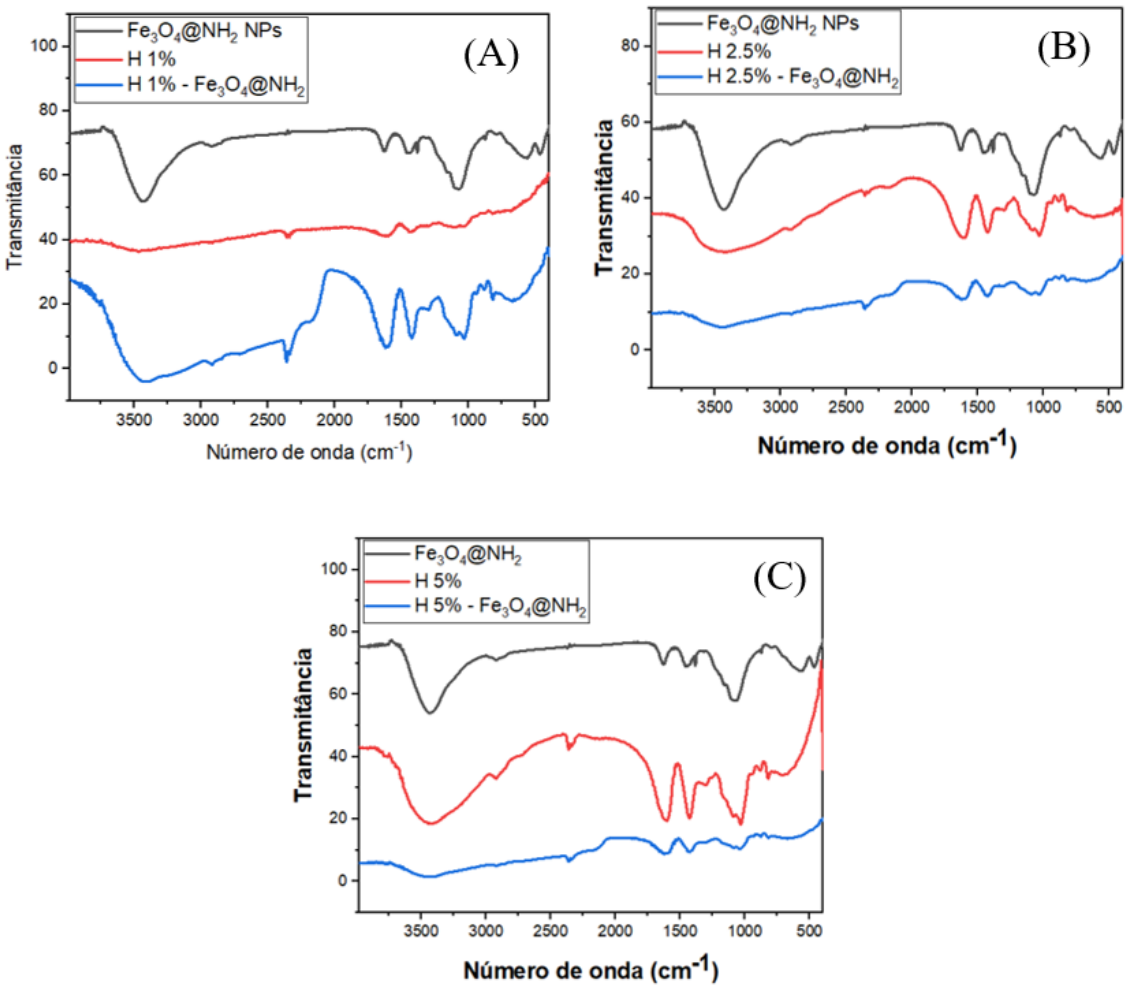
Outro ponto a se considerar é o comparativo entre as amostras reticuladas, pois com a adição das nanopartículas ao alginato, verificou-se uma tendência de redução nos valores de *n*. Evidenciando as interações intermoleculares tais como ligações hidrogênio e dipolo-dipolo [70] entre NPs e alginato. Já os valores de regressão linear demonstram a precisão na análise dos dados. Pois quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2, maior confiabilidade dos resultados. No caso, verificou-se que foi satisfatório para todas as amostras.

Para uma mesma formulação, ou seja, concentração de alginato e íons Ca^{2+}, não foi observada variação significativa no parâmetro cinético *k* após a adição de nanopartícula na matriz de alginato. Isto indica que a velocidade de absorção de água não sofreu alteração pela presença de NPs. Também não foram observadas alterações significativas nestes parâmetros quando a concentração da solução reticuladora foi alterada.

7.6. Análise de espectroscopia infravermelho transformada de Fourier (FTIR)

Com a finalidade de caracterizar e investigar as possíveis interações entre os grupos funcionais presentes na estrutura da NP pura ($Fe_3O_4.NH_2$), dos hidrogéis controle e dos hidrogéis magnéticos, foram realizadas análises de FTIR. Os espectros podem ser observados na Figura 38, a seguir.

Figura 38 – Espectros de FTIR das amostras de NPs 3-aminopropiltrietoxisilano pura ($Fe_3O_4.NH_2$), alginato puro (controle) e alginato + NPs, onde (A) reticulados em solução salina de 1,0% m/V, (B) 2,5% m/V e (C) 5,0% m/V, respectivamente.



Fonte: Próprio autor

Quando analisado o espectro das NPs de magnetitas revestida com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), exibidas pelas curvas em preto na Figura 30 (a), (b) e (c), notam-se picos característicos do alongamento de ligações Si-O-Si, representados pelas bandas em 1089 cm^{-1}. As bandas espectroscópicas em 583 e 464 cm^{-1} são referentes as vibrações de estiramentos Fe-O e Si-O, respectivamente. Já as bandas em 3447 e 1635 cm^{-1} são oriundas dos grupamentos hidroxila e amina, respectivamente. O sinal espectroscópico referente ao estiramento C–H pode ser visto em torno de 2923 cm^{-1}. [71-75]

As bandas entre 2923 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são relacionadas as vibrações de alongamento de C-H. A vibração correspondente a flexão C–H foi atribuída as bandas em 1492 cm^{-1} e 1452 cm^{-1}. Outra banda atribuída a vibração de vibração flexão N-H foi observada em 1601 cm^{-1}. [76]

Nos espectros de alginato, representado pela linha em vermelho, bandas em 3325 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento das hidroxilas (-O-H). Como a estrutura química do alginato é composta principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, foi observada uma banda característica da vibração C-O em 1045 cm^{-1}. A banda em 1641 cm^{-1} é devido ao alongamento C-O do grupo -COOH da unidade de ácido algínico. Nota-se também nos espectros de alginato, uma banda característica dos grupos C–OH em 1032 cm^{-1}. [74, 76, 77]

De acordo com Fernandes e colaboradores, os espectros de FTIR nos géis reticulados mostraram que bandas em 1621 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} podem indicar os estiramentos de ligações presentes nos grupamentos – COO^-, formando estruturas reticuladas tridimensionais, por ordenação em rede devido as ligações com os íons divalentes de cálcio. Em vista disso, possivelmente as interações entre os grupamentos – COO^- e íons de cálcio promoveram o deslocamento destas bandas espectroscópicas. [78]

Quando se compara com os espectros das diferentes concentrações das soluções salinas, foi possível observar de forma mais detalhada que os géis reticulados na concentração em $CaCl_2$ 1,0% m/V apresentaram maior deslocamento nas bandas próximas de 1621 e 1637 cm^{-1}. [78]

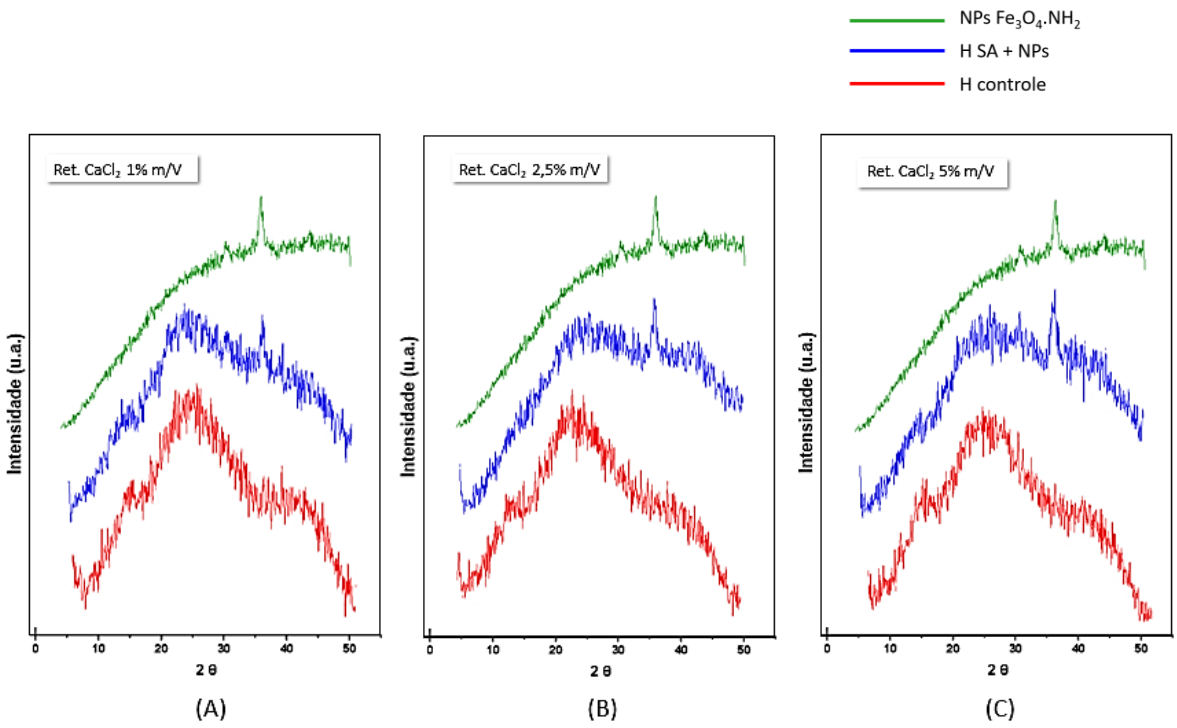
Nos três espectros de alginato contendo 3-aminopropiltrietoxisilano e reticulados nas concentrações de 1,0%, 2,5% e 5,0% m/V, pode-se observar flexão na banda próxima a 3450 cm^{-1}. Dentre todas as amostras, podemos destacar a reticulada em solução $CaCl_2$ 1,0% m/V, com menor densidade de reticulação, favorecendo as interações químicas com as nanopartículas, interagido com grupamentos aminas. Entretanto, só poderia confirmar esta afirmação através de outras caracterizações do material, sendo uma delas a investigação por difração de raios-x (DRX).

7.7. Análise de difração de raios-x (DRX)

Na técnica de difração de raios X, cada fase de um determinado material apresenta um padrão de difração único, revelado nos difratogramas na forma de picos, o que permite a identificação e a caracterização estrutural de um material cristalino (ou amorfo na

ausência destes). [79] As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração. A Figura 39 apresenta os espectros dos seis sistemas de reticulação (entre hidrogéis contendo NPs de magnetita e na forma pura do alginato) e da amostra de NPs de magnetita funcionalizada pura.

Figura 39 – Difratogramas de raios-X das amostras controle e incorporadas com as NPs metálicas, e a magnetita funcionalizada pura. Em (A) temos as amostras reticuladas em solução salina 1,0% m, (B) 2,5% m/V e (C) 5,0% m/V.



Fonte: Próprio autor.

Observou-se que o hidrogel composto somente por alginato apresentou uma flexão de difração de forma alargada entre 2 θ = 20 a 30°, com seu máximo de intensidade em aproximadamente 2 θ = 25°, comportamento esperado para a matriz de alginato. De acordo com Larosa e seus colaboradores, o alginato apresenta uma estrutura semicristalina com regiões amorfas dominantes e picos alargados correspondentes aos grupos gulurônicos e manurônicos. [79, 80]

Um detalhe muito importante sobre a análise de DRX nas amostras é que o alginato não possui alta cristalinidade, principalmente nas amostras nanocompósitas, pois além de estar reticulado, ele é um copolímero. Uma possível explicação dá-se devido aos copolímeros terem dificuldade no grau de empacotamento, por possuir dois meros

diferentes na cadeia principal, o que pode apresentar pequena ou nenhuma cristalinidade após o processo de síntese ou tratamento da matriz polimérica. A intensidade máxima correspondente aos grupos gulurônicos ocorre em 2θ = 13,6° e é referente ao plano de difração (110). O pico de difração atribuído aos grupos manurônicos - plano (200) – foi observado em 2θ = 21,8°. O autor ainda afirma que o alargamento da fase amorfa ocorre até, aproximadamente, 2θ = 50°, o que nos permite inferir que a banda apresentada na Figura 32.c corresponde à fase amorfa do alginato. [78, 81]

A partir da Figura 39.a, observar-se uma leve atenuação da banda entre 2θ = 20-50° nos difratogramas dos hidrogéis reticulados em solução salina na concentração de 1,0 % m/V, quando comparados aos difratogramas entre amostras controle e de nanocompósitos magnéticos, nas mesmas condições de reticulação. Outra característica perceptível é a preservação do caráter amorfo do material, e ao adicionar-se as NPs na matriz polimérica, percebe-se um leve incremento da cristalinidade no material.

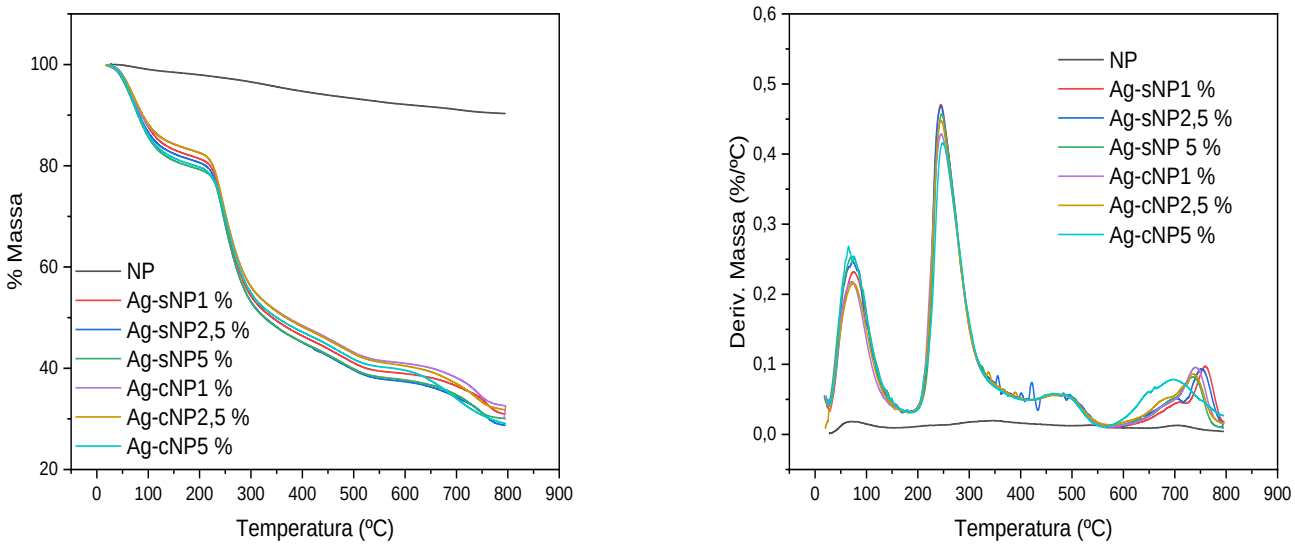
Já quando se compara picos específicos, observa-se um pico em 2θ = 37,0° na amostra de NPs pura, e nos nanocompósitos entre 2θ = 34,8-36,0°, o que confirma a incorporação da magnetita na matriz polimérica, ao qual demonstrou êxito na síntese. Nas três figuras, 32.a a 32.c

7.8. Análise termogravimétrica (TG)

Um dos testes de suma importância na área de materiais, esta é uma avaliação quanto a altas temperaturas. Tal técnica permite conhecer os efeitos que o aquecimento pode ocasionar no material, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa. Isso faz observar características de materiais renováveis a fim da substituição de polímeros ditos clássicos, ou seja, de origem fóssil, observando seu caráter de formação de resíduos, por exemplo. Inúmeros pesquisadores têm investigado uso de biopolímeros visando a demanda por materiais sustentáveis. [81, 82]

A termogravimetria avalia as características físico-químicas dos hidrogéis na presença de temperatura avaliando seu comportamento térmico. Neste estudo, avaliou-se algumas características como estabilidade e degradabilidade térmicas, num comparativo entre amostras controle e matriz polimérica incorporada com as nanopartículas. Na Figura 40, podem ser vistas as curvas dos seis sistemas analisados.

Figura 40 – Análise termogravimétrica de nanopartículas de magnetita funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxisilano nos diferentes sistemas, sendo (A) curvas termogravimétricas em função da perda de massa (%) e (B), curvas da derivada de massa (%/ºC) de cada amostra.



(A) (B)

Fonte: Próprio autor

Ao primeiro evento considerado, em ambas as Figuras 32a e 32b, pode-se observar a perda de água e outros voláteis nas amostras dos hidrogéis na região até 120ºC. Houve perdas próximas de 20% da massa inicial das amostras de géis controle e de seus nanocompósitos.

É perceptível um segundo estágio térmico de degradação para o alginato de sódio (curva vermelha), entre 218 e 350°C. Esta perda de massa foi atribuída à degradação do grupo carboxila ($-COO^-Na^+$) resultando na liberação de óxido de sódio (Na_2O) e dióxido de carbono (CO_2). De acordo com a literatura, em temperatura entre 200 e 350ºC ocorre a degradação dos segmentos manurônico e gulurônico. [79, 80]

De acordo com Fernandes e colaboradores, íons bivalentes de Ca^{2+} influenciam diretamente no comportamento térmico de amostras de géis reticulados, sendo que em sistemas mais reticulados com os íons Ca^{2+}, apresentaram degradação em temperatura mais elevadas. Isto se dá devido as interações relacionadas às ligações glicosídicas, dando maior interação entre estes compostos. [78, 80]

Seguindo o ponto de vista da decomposição térmica, um polímero se decompõe por conta de reações endotérmicas ou exotérmicas, onde as reações exotérmicas estão relacionadas a oxidações dos compostos da matriz e as reações endotérmicas, se associam à processos de ruptura das ligações da estrutura do polímero, que envolvem também volatilização de compostos e até mesmo a despolimerização. [62, 63, 75]

O terceiro estágio ocorreu entre 350 e 550°C. Dados da literatura mostram que este estágio de pirólise é associado ao processo de quebra da matriz polimérica e a geração de resíduos carbonáceos após o final do ensaio, ou seja, acima de 800°C.

Todas as amostras, com exceção das amostras de NPs puras e da matriz de alginato incorporada e reticulada em Ca^{+2} 5,0% m/V (AlgCa^{++}cNP5%), tiveram evento de geração de resíduo semelhante na faixa de temperatura de 600 a 800ºC. Por outro lado, a amostra AlgCa NPs5% obteve um comportamento diferente das demais amostras ao final do processo, gerando um pouco mais de massa do resíduo termodegradado. Isso se dá devido à influência das NPs de magnetita presentes na matriz polimérica desse sistema, que culminou a antecipação do evento térmico. [74, 75]

A seguir, pode-se verificar as equações estequiométricas de cada etapa da degradação térmica ocorrida pelo processo de pirólise dos nanocompósitos analisados nesta caracterização, sendo consideradas cada etapa um estágio do processo termogravimétrico das amostras:

Estágio II: $\mathbf{Na_2CO_{3\,(l)} \xrightarrow{\Delta} Na_2O_{\,(s)} + CO_{2\,(g)} \nearrow}$

Estágio III: $\mathbf{Na_2O_{\,(s)} \xrightarrow{\Delta} 2\,Na_{\,(s)} + ½\,O_{2\,(g)} \nearrow}$

Estágio IV: $\mathbf{CaCO_{3\,(l)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{\,(s)} + CO_{2\,(g)} \nearrow}$

Ao contrário das amostras das NPs de magnetitas funcionalizadas (que não apresentaram eventos térmicos significativos), todas as demais amostras de hidrogéis reticulados com Ca^{2+} demonstraram um evento térmico acima de 600°C. Neste caso, a influência da decomposição do $CaCO_3$ foi responsável por este evento.[77]

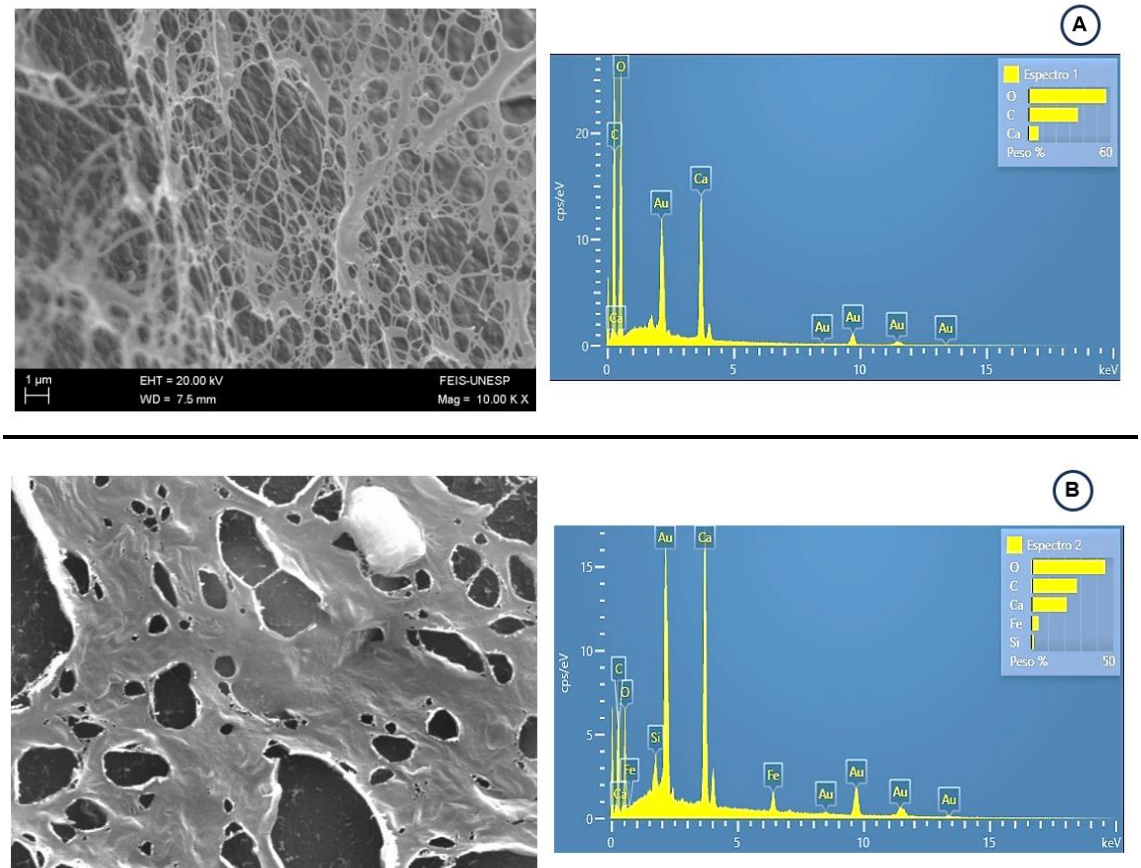
Não foi observado alteração significativa na temperatura inicial de degradação das matrizes, segundo evento térmico, com a inserção de NP. Porém, a adição de NPs à matriz polimérica contribuiu para a diminuição da área total deste pico, sendo um indício de aumento da estabilidade térmica da matriz.

7.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva (EDS)

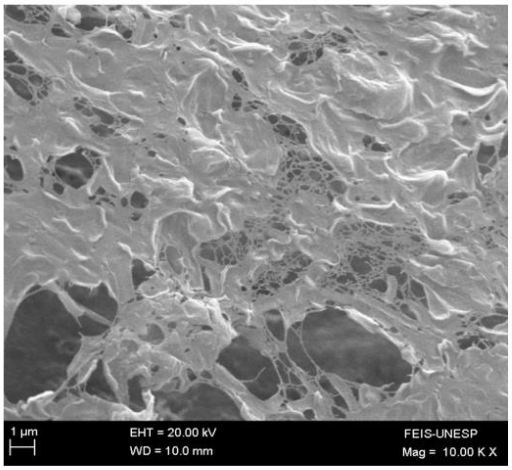
Esta caracterização visa analisar a morfologia dos materiais, interfaces de blendas, superfícies irregulares, falhas (com surgimento de trincas), porosidade. [79, 82] É possível observar na Figuras 41 que as superfícies de todos os nanocompósitos analisados apresentaram morfologias porosas com os poros interconectados. Não foram observadas regiões de separações de fases entre os componentes NPs e alginato. O que demonstra a miscibilidade entre estas classes de materiais.

Devido a heterogeneidade em relação ao tamanho e forma, não foi possível quantificar o tamanho médio dos poros. Porém, nota-se nitidamente que esses diminuíram com o aumento do teor de íons Ca^{2+} na solução reticuladora. O que era esperado, e corrobora com os resultados de grau de intumescimento. Onde estes diminuíram com o aumento de íons Ca^{2+} devido ao aumento das reticulações físicas entre as cadeias de alginato.

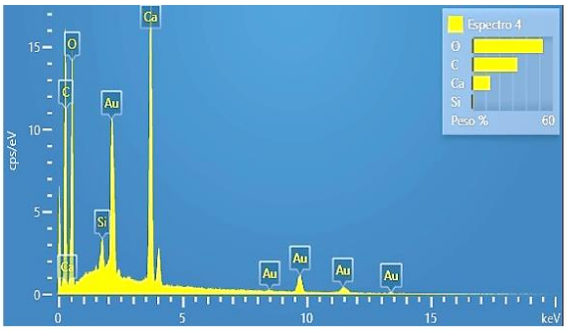
Figura 41 – Micrografias eletrônicas obtidas por MEV e espectros de EDS das amostras de alginato de cálcio reticulados em diferentes contrações de agente reticulante: (a) controle e (b) com NPs reticulados com 1,0 % Ca^{2+}; (c) controle e (d) com NPs reticulados com 2,5 % Ca^{2+}; (e) controle e (f) com NPs reticulados com 5,0 % Ca^{2+} (Nota: destacado por círculo vermelho a identificação de pequenos aglomerados das NPs).

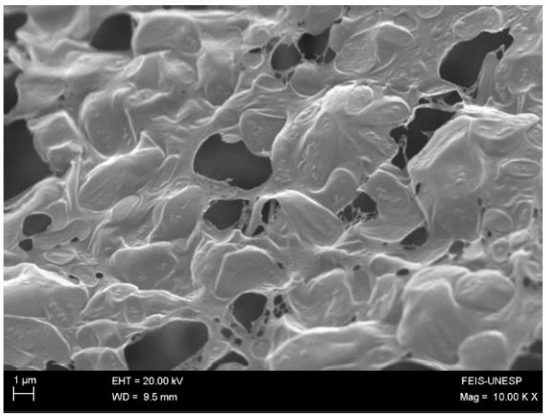


Fonte: Próprio autor

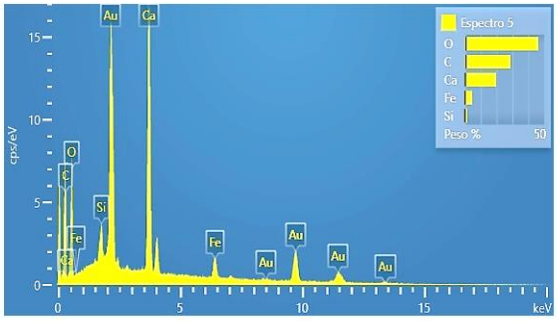

1 µm
EHT = 20.00 kV
WD = 10.0 mm
FEIS-UNESP
Mag = 10.00 K X

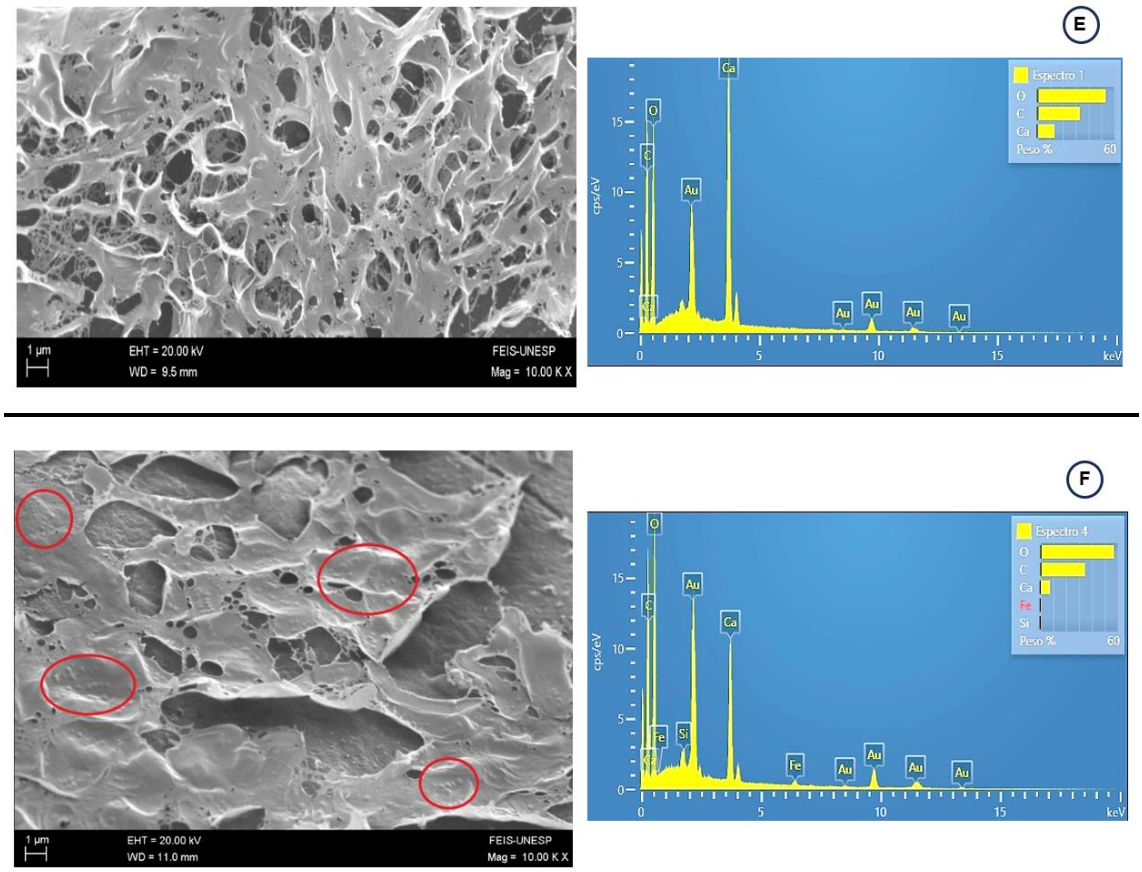
C


Espectro 4
O
C
Ca
Si
Peso %
60
cps/eV
keV
O
C
Au
Si
Ca
Au
Au
Au
Au


1 µm
EHT = 20.00 kV
WD = 9.5 mm
FEIS-UNESP
Mag = 10.00 K X

D


Espectro 5
O
C
Ca
Fe
Si
Peso %
50
cps/eV
keV
Au
Ca
O
C
Si
Fe
Fe
Au
Au
Au
Au



Fonte: Próprio autor

Quando um detector de EDS é acoplado a um sistema de microscopia eletrônica, amplia-se os dados coletados de uma amostra, ao qual forma a coletar os sinais de raios X característicos emitidos pela amostra, faz com que seja possível a obtenção de informações sobre a composição química da amostra em estudo.

De maneira similar ao que ocorre em uma fonte de raios X de um difratômetro, como discutido anteriormente, o elétron de alta energia, ao interagir com o átomo através de espalhamentos inelástico irá provocar a emissão de raios X contínuos e característicos. A técnica de EDS também indicou o sucesso na incorporação das NPs devido ao aparecimento dos sinais referentes ao elemento Fe.

8. CONCLUSÕES

Esta dissertação teve como objetivo principal desenvolver metodologia adequada para obtenção de nanocompósitos híbridos magnéticos à base de hidrogéis de alginato de cálcio e nanopartículas de magnetita funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano. A síntese dos nanocompósitos magnéticos tem como perspectiva, a potencial aplicação na remoção de corantes presentes em água contaminada ou em atuação na área biomédica.

Em relação a metodologia inicial, viu-se que não teve êxito pois os *macroesferas* de alginato de cálcio não intumesceram de forma significativa. Além disso, foram realizados testes com três tipos de NPs metálicas sendo a magnetita (Fe_3O_4), e magnetitas funcionalizadas com óxido de grafeno (Fe_3O_4.GO) e funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxisisilano ($Fe_3O_4.NH_2$). Destas três NPs, foi escolhida a última comentada por ter apresentado melhor estabilidade na matriz polimérica, ao longo da síntese dos hidrogéis. Isso nos motivou a alterar a rota de síntese, optando para a síntese de hidrogéis cilíndricos de alginato de cálcio. A reticulação baseou-se em íons divalentes de cálcio em diferentes concentrações (1,0; 2,5 e 5,0 % m/V).

Com a alteração para a nova rota da síntese, foi possível acompanhar as caracterizações, em relação à capacidade de absorção de água no material (grau de intumescimento) em água deionizada e em meio ácido e alcalino nas diferentes faixas de pH (1, 2, 3, 4, 6, 8 e 10), além de suas propriedades cinéticas, estruturais, térmicas, espectroscópicas e morfológicas.

A magnetita interferiu na absorção de água da matriz, pois sua adição fez com que os hidrogéis tivessem resultados menores de grau de intumescimento. As NPs de magnetita atuaram como agentes reticulantes físicos juntamente com íons bivalentes de Ca^{++} para a formação de nanocompósitos híbridos. Na caracterização de FTIR, foi possível verificar a ocorrência das NPs nanocompósitos, principalmente em regiões espectroscópicas menores que 1000 cm^{-1}. Na caracterização via DRX, verificou-se a característica amorfa das amostras. E, quando comparadas com os espectros das NPs puras, viu-se nos picos próximos de $2\Theta = 37º$ que houve êxito em incorporar NPs à matriz polimérica. Outro teste realizado que comprovou tal incorporação foi a análise magnética qualitativa, pois com o auxílio de um imã, percebeu-se a movimentação dos hidrogéis nanocompósitos por atração magnética.

Com relação a análise térmica, pode-se observar que todas as amostras são termicamente estáveis até a faixa de temperatura de uma possível aplicação, seja nas áreas

de remediação de água contaminada ou médica. Entretanto, precisamos observar com mais caracterizações para obtermos novas estratégias para a obtenção de hidrogéis aplicados para liberação controlada em algumas faixas de pH. Com a presença das NPs magnéticas, percebeu-se que não houve alterações na temperatura inicial de decomposição do material.

A partir da técnica de MEV, foi confirmada a superfície porosa com poros interconectados de todos os materiais estudados. Na caracterização por detector de energia dispersiva, o EDS, auxiliou a análise das micrografias, na qual confirmou a presença, além dos elementos contidos na matriz como Ca^{+2}, O e C, teve o elemento Fe com os resultados obtidos, frisando principalmente a presença do elemento metálico na matriz nanocompósita.

Por fim, avaliando as amostras no geral, nos três sistemas, oi observado com êxito a incorporação das NPs de magnetita funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxissilano na matriz de alginato de cálcio.

REFERÊNCIAS

[1] PADILHA, A. F. ***Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades.*** Curitiba: Ed. HEMUS, 1997. 349 p.

[2] UNRIC. Centro Regional de Informação das Nações Unidas para a Europa Ocidental. Disponível em https://unric.org/pt/wp-content/uploads/sites/9/2019/01/SDG_brochure_PT-web.pdf. Acessado em 27 de junho de 2023.

[3] NASROLLAHZADEH, M.; SAJJADI, M.; IRAVANI, S. e VARMA, R. S. ***Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review.*** Carbohydrate Polymers 251 (2021) 116986

[4] SHALLA, A. H.; BHAT, M. A.; YASEEN, Z. ***Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview.*** Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 5938.

[5] MAMANÍA, A.; RAMÍREZ**,** N.; DEIANA, C.; GIMÉNEZ, M. e SARDELLA, F. ***Highly microporous sorbents from lignocellulosic biomass: Different activation routes and their application to dyes adsorption.*** Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103148.

[6] BERNARDO, M. P.; PASCHOALIN, R. T.; SANTOS, D. M. dos; BILATTO, S.; FARINAS, C. S.; CORREA, D. S.; OLIVEIRA Jr., O. N.; e MATTOSO, L. H. C. ***Processamento e aplicação de biomateriais poliméricos: avanços recentes e perspectivas.*** Quim. Nova 44 (2021) 1311.

[7] AHMED, E. M. ***Hydrogel: Preparation, characterization and applications: A review.*** Journal of Advanced Research 6 (2015) 105.

[8] BOTARO, V. R.; e RODRIGUES, J. de S. ***Hidrogéis derivados de polímeros naturais: desenvolvimento e aplicações.*** São Carlos: EdUFSCar, 2021. CAP 5, pag. 89.

[9] YAN, H.; CHEN, X.; FENG, M.; SHI, Z.; ZHANG, W.; WANG, Y.; KE, C.; e LIN, Q. ***Entrapment of bacterial cellulose nanocrystals stabilized Pickering emulsions droplets in alginate macroesferas for hydrophobic drug delivery.*** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 177 (2019) 112.

[10] KAKLAMANI, G; CHENELER, D.; GROVER, L. M.; ADAMS, M. J.; e BOWEN, J. ***Mechanical properties of alginate hydrogels manufactured using external gelation.*** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 36 (2014) 135.

[11] SILVEIRA, M. L. D. C.; SILVA, I. M. B.; e MAGDALENA A. G. ***Synthesis and characterization of Fe_3O_4-NH_2 and Fe_3O_4-NH_2-chitosan nanoparticles.*** Cerâmica 67 (2021) 295.

[12] CANEVAROLO Jr, S.V. ***Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.*** Artliber Editora. São Paulo: 2002. 3ª Ed. Reimpressão 2020.

[13] MARESTONI, L. D; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; SEGATELLI, M. G.; SARTORI, L. R.; e TARLEY, C. R. T. ***Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em Química Analítica.*** Química Nova, 36 (2013) 1194.

[14] MANO, E.B; e MENDES, L.C. ***A natureza e os polímeros: geopolímeros, fitopolímeros e zoopolímeros.*** São Paulo: Blucher, 2013. 404 p. ISBN 978-85-212-0739-9

[15] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. ***Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica.*** Ed. E-papers. Rio de Janeiro: 2001, 366p.

[16] DALA-PALMA, B.M. ***Quimica e bioquimica de alimentos***. Alfenas-MG: Ed. Universidade Federal de Alfenas (UniFal), 2021. 250 fls. ISBN: 978-65-86489-32-3 (e-book).

[17] FONTAN, J. dos S., & AMADIO, M. B. ***O uso do carboidrato antes da atividade física como recurso ergogênico: revisão sistemática***. Revista Brasileira de Medicina do Esporte, 21 (2015) 2.

[18] SEIDI, F.; YAZDI, M. K.; JOUYANDEH, M; HABIBZADEH, S.; MUNIR, M. T; Henri VAHABI, H.; BAGHERI, B.; RABIEE, N; ZARRINTAJ, P; SAEB, M. R. ***Crystalline polysaccharides: A review.*** Carbohydrate Polymers 275 (2022) 11862.

[19] LI, Y; YANG, H. Y; LEE, D. S. ***Advances in biodegradable and injectable hydrogels for biomedical applications.*** Journal of Controlled Release 330 (2021) 151.

[20] BORTOLIN, A.; AOUADA, F.A.; MATTOSO, L.H.C.; RIBEIRO, C. ***Nanocomposite PAAm/Methyl Cellulose/Montmorillonite hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Realease of Fertilizers.*** Journal of Agricultural and Food Chemistry 61 (2013) 7431.

[21] ALCÂNTARA, Mara Tânia Silva. ***Hidrogéis poliméricos com nanopartículas de prata para aplicações médicas.*** 2013. 165 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

[22] TANAKA, F.C. ***Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas.*** (Tese de Doutorado). UNESP FEIS. Ilha Solteira: [s.n.], 2019 154 f.

[23] AOUADA, F. A; **MUNIZ, E. C,** VAZ, C.M.P.; e MATTOSO, L. H. C. ***Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose.*** Química Nova 32 (2009) 1482.

[24] URBANOVA, M.; PAVELKOVA, M.; CZERNEK, J.; KUBOVA, K.; VYSLOUZIL J.; PECHOVA, A.; MOLINKOVA, D.; VYSLOUZIL, J.; VETCHY, D.; BRUS, J. ***Interaction Pathways and Structure−Chemical Transformations of Alginate Gels in Physiological Environments.*** Biomacromolecules 20 (2019) 4158.

[25] BRADA, S. B. ***Estudo do equilíbrio em sistemas contendo polímeros naturais: fibroína e alginato de sódio.*** (Dissertação de mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. USP, São Paulo: 2019. 80 p.

[26] PEREIRA, B. B. ***Aditivos alimentares: conceitos, aplicações e toxicidade.*** [livro eletrônico]. Monte Carmelo, MG: Editora FUCAMP, 2013. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.unifucamp.edu.br/wp-content/uploads/2019/06/editora-fucamp-livro-boscolli-3-2019.pdf

[27] BERNARDO, M. P.; PASCHOALIN, R. T.; SANTOS, D. M. dos; BILATTO, S.; FARINAS, C. S.; CORREA, D. S.; OLIVEIRA Jr, O. N.; MATTOSO; L. H. C. ***Processamento e aplicação de biomateriais poliméricos: avanços recentes e perspectivas.*** Química Nova 44 (2021) 1311.

[28] CAO, L.; LU, W; MATA, A; NISHINARI, K; FANG, Y. ***Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review.*** Carbohydrate Polymers 242 (2020) 116389.

[29] TORRES, M. R.; SOUSA, A. P. A.; SILVA FILHO, E. A. T.;. MELO, D. F.; FEITOSA, J. P. A.; DE PAULA, R. C. M.; LIMA, M. G. S. ***Extraction and physicochemical characterization of Sargassum vulgare alginate from Brazil.*** Carbohydrate Research 342 (2007) 2067.

[30] YIN, W. et al. ***Effects of the lyotropic series salts on the gelation of konjac glucomannan in aqueous solutions.*** Carbohydrate Polymers, v. 74, n. 1, p. 68-78, 2008.)

[31] BOGÊA, C, P. ***Desenvolvimento de nanopartículas de alginato de zinco para fortificação de alimentos.*** Tese (Doutorado em Química). 92 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

[32] LI, J. MA; J.; CHEN, S.; Y.; HUANG; HE, J. ***Adsorption of lysozyme by alginate/graphene oxide composite macroesferas with enhanced stability and mechanical property.*** Materials Science & Engineering C 89 (2018) 25.

[33] SHEHZAD, H; AHMED, E; SHARIF, A; DIN, M. I; FAROOQI, Z.H; NAWAZ, I; BANO, R.; e IFTIKHAR, M. ***Amino-carbamate moiety grafted calcium alginate hydrogel macroesferas for effective biosorption of Ag(I) from aqueous solution: Economically competitive recovery.*** International Journal of Biological Macromolecules 144 (2020) 362.

[34] BEDÊ, P. M. ***Produção e Caracterização de Nanopartículas Polimérico-Magnéticas para Utilização Biomédica.*** Dissertação (mestrado) - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010. 61 fls.

[35] RIBEIRO, A. da C.; COSTA, M. da; SANTOS, C. R. dos; BONADIO, T. G. M.; & TOMINAGA, T. T. ***Obtenção de nanopartículas magnéticas utilizando materiais do cotidiano: síntese, caracterização e abordagem didática para o ensino médio.*** Revista Brasileira De Ensino De Física, 43(Rev. Bras. Ensino Fís., 2021 43). <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0374>

[36] CALLISTER, W. D. ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma. Introdução.*** John Wiley & Sons, Inc. (Traduzido) Rio de Janeiro: LTC, 2013. 8ªed.

[37] BATLLE, X.; MOYA, C.; ESCODA-TORROELLA, M.; IGLESIAS, O.; Arantxa Fraile RODRÍGUEZ, A.F.; LABARTA; A. ***Magnetic nanoparticles: From the nanostructure to the physical properties.*** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 543 (2022) 168594.

[38] JIANG, K.; ZHANG, L; e BAO, G. ***Magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications.*** Current Opinion in Biomedical Engineering (2021) 100330.

[39] ESKANDARIA, M. J.; e HASANZADEH, I. ***Size-controlled synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles via an alternating magnetic field and ultrasonic-assisted chemical co-precipitation.*** Materials Science & Engineering B 266 (2021) 115050.

[40] TALBOT, D.; ABRAMSON, S.; GRIFFET, N; BÉE, A. ***pH-sensitive magnetic alginate/γ-Fe_2O_3 nanoparticles for adsorption/ desorption of a cationic dye from water.*** Journal of Water Process Engineering 25 (2018) 301.

[41] TEJA, A. S.; KOH, P-Y. ***Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles.*** Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55 (2009) 22.

[42] NICULESCU, A-G; CHIRCOV, C; e GRUMEZESCU, A. M. ***Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review.*** Methods Volume 199, March 2022, Pages 16-27. https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018

[43] NOVAL, V. E.; OCHOA PUENTES, Cristian; CARRIAZO, J. G. Magnetita (Fe_3O_4): ***Una estructura inorgánica con multiples aplicaciones en catálisis heterogénea.*** Rev. Colomb. Quim 46 (2017) 42.

[44] NOH, J.; OSMAN, O. I.; AZIZ, S. G.; WINGET, P.; BRÉDAS, J-L. ***Magnetite Fe_3O_4 (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties.*** Chemistry of Materials 27 (2015) 5856.

[45] TEJWAN, N; SAINI, A. K; SHARMA, A; SINGH, Th. A.; KUMAR, N; DAS, J. ***Metal-doped and hybrid carbon dots: A comprehensive review on their synthesis and biomedical applications.*** Journal of Controlled Release 330 (2021) 132.

[46] LIU, P.; CHEN, Y; YU, Z. 2016. ***Organic-Inorganic Hydrophobic Nanocomposite Film with a Core-Shell Structure*** Materials 2016, 9(12), 1021; https://doi.org/10.3390/ma9121021

[47] SANFELICE, R. C; PAVINATTO, A.; and CORRÊA, D.S. ***Nanotecnologia aplicada a polímeros***. São Paulo: Blucher, 2022. 614 p

[48] ASADI, S; ERIS, S; and AZIZIAN, S. ***Alginate-Based Hydrogel Beads as a Biocompatible and Efficient Adsorbent for Dye Removal from Aqueous Solutions.*** ACS Omega 2018, 3, 11, 15140–15148 https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02498

[49] FERNANDES, Renan da Silva. ***Síntese e caracterização de hidrogéis nanoestruturados contendo argila e zeólita com potencialidade de aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos***. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista (UNESP). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química Dos Materiais, Ilha Solteira: [s.n.], 2016. 114 p.

[50] FERNANDES, Renan da Silva. ***Desenvolvimento de hidrogéis bionanocompósitos ativos baseados em amido e alginato com potencial aplicação na agricultura e na biomedicina.*** Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista (UNESP). Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química Dos Materiais, Ilha Solteira: [s.n.], 2020. 217 p.

[51] RITGER, P.L; PEPPAS, N.A. ***A Simple Equation for Description of Solute Release I. Fickian and Non-Fickian Release from Non-Swellable Devices in the Form of Slabs, Spheres, Cylinders or Discs.*** Journal of Controlled Release 5 (1987) 23.

[52] RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. ***Planejamento de experimentos e otimização de processos.*** Ed. Casa do espírito amor e fé. 3ªedição. Campinas: 2014, 358 p.

[53] FERNANDES, R. S.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. ***Otimização da síntese de hidrogéis nanocompósitos intercalados para possível aplicação na área médica.*** Química Nova 40 (2017) 60.

[54] IBRAHIM, S; NAWWAR, G. A. M; SULTAN, M. ***Development of bio-based polymeric hydrogel: Green, sustainable and low-cost plant fertilizer packaging material.*** Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 203.

[55] AOUADA, F. A. ***Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas.*** 2009. 141 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, SP, 2009.

[56] PINHEIRO, L. S.; BORGES, E.L.; DONOSO, M. T. V. ***Uso de hidrocolóide e alginato de cálcio no tratamento de lesões cutâneas.*** Revista Brasileira de Enfermagem 66 (2013) 760.55

[57] RAVULAPALLI, S.; RAVINDHRANATH, K. ***Novel adsorbents possessing cumulative sorption nature evoked from Al_2O_3 nanoflakes, Curens seeds active carbon and calcium alginate macroesferas for defluoridation studies.*** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 101 (2019) 50.

[58] CARVALHO, Priscila de Freitas Siqueira. ***Preparação e caracterização de géis de alginato, quitosana e nanoceluloses para aplicações biomédicas.*** 2019. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

[59] FRACHINI, E. C. G.; and PETRI, D. F. S. ***Magneto-Responsive Hydrogels: Preparation, Characterization, Biotechnological and Environmental Applications.*** Journal of the Brazilian Chemical Society. 30 (10) • Oct 2019. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190074

[60] MADEO, D; BEVILACQUA, G; BIANCALANA, V; DANCHEVA, Y; and MOCENNI, C. ***A physical model for the characterization of magnetic hydrogels subject to external magnetic fields***. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. (2020), 165674 https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165674

[61] BERCEA, M. ***Bioinspired Hydrogels as Platforms for Life-Science Applications: Challenges and Opportunities***. Polymers 2022, 14 (12), 2365; https://doi.org/10.3390/polym14122365

[62] PEREIRA, L.; FERREIRA, F. C.; PIRES, F.; and PORTUGAL, C. A. M. ***Magnetic-Responsive Liposomal Hydrogel Membranes for Controlled Release of Small Bioactive Molecules—An Insight into the Release Kinetics.*** Membranes 2023, 13(7), 674; https://doi.org/10.3390/membranes13070674

[63] CACURO, T. A.; WALDMAN, W. ***Alginato e seu Uso Como Polímero Sensível a pH.*** Revista Virtual de Química 10 (2018) 1607.

[64] FERNANDES, R. da S; TANAKA, F. N; MOURA, M. R de; e AOUADA, F. A. ***Development of alginate/starch-based hydrogels crosslinked with different ions: Hydrophilic, kinetic and spectroscopic Properties.*** Materials Today Communications 8 (2019) 100636.

[65] MEDEIROS, G. C. R. de. ***Determinação espectrofotométrica do pKa e desenvolvimento de dispersões sólidas da nova entidade química LPSF/FZ4: um***

promissor agente esquistossomicida. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas, Inovação Terapêutica. Recife: 2013. 144 fls.

[66] CACURO, T. A. ***Compósitos de Alginato como material inteligente. Modulação de solubilidade e objeto de ensino.*** (Tese de Doutorado) UFSCar. Sorocaba: 2019. 121 fls.

[67] SUHAIL, Muhammad; LIU, Jia Yu; HSIEH, Wan Chu; LIN, Yu Wen; USMAN MINHAS, Muhammad; WU, Pao Chu. ***Designing of pH-responsive ketorolac tromethamine loaded hydrogels of alginic acid: Characterization, in-vitro and in-vivo evaluation.*** Arabian Journal of Chemistry 15 (2022) 103590.

[68] WU, Q.; WANG, L.; YU, H.; WANG, J.; CHEN, Z. ***Organization of glucose-responsive systems and their properties.*** Chemical Reviews 111 (2011) 7855.

[69] N. SRIKHAO; K. CHIROCHRAPAS; N. KWANSANEI; P. KASEMSIRI; A. OUNKAEW; M. OKHAWILAI; C. LIKITAPORN; S. THEERAKULPISUT; e H. UYAMA. ***Multi-Responsive Optimization of Novel pH-Sensitive Hydrogel Macroesferas Based on Basil Seed Mucilage, Alginate, and Magnetic Particles.*** Gels 8 (2022) 274.

[70] S. HUA; H. MA; X. LI; H0. YANG; e A. WANG. ***pH-sensitive sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogel macroesferas prepared by combined Ca^{2+} crosslinking and freeze-thawing cycles for controlled release of diclofenac sodium.*** International Journal of Biological Macromolecules 46 (2010) 517.

[71] BOTARO, V. R.; RODRIGUES, J. de S.; ***Hidrogéis derivados de polímeros naturais: desenvolvimento e aplicações.*** São Carlos: EdUFSCar, 2021. 235 p.

[72] JIN, S.; PARK, B. C.; HAM, W. S; PAN, L.; KIM, Y. K. ***Effect of the magnetic core size of amino-functionalized Fe_3O_4-mesoporous SiO_2 core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions.*** Colloids and Surfaces A 531 (2017) 133.

[73] MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, HY.; ZHANG, HG.; GU, N. ***Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane.*** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 212 (2003) 219.

[74] BORDBAR, A. K.; RASTEGARI, A. A.; AMIRI, R.; RANJBAKHSH, E.; ABBASI, M.; KHOSROPOUR, A. R. ***Characterization of Modified Magnetite Nanoparticles for Albumin Immobilization.*** Biotechnology Research International (2014) 705068.

[75] LI, J.; PENG, Cong; LI, Z.; WU, Z.; LI, S. ***The improvement in cryogenic mechanical properties of nano-ZrO2/epoxy composites via surface modification of nano-ZrO_2.*** RSC Advances 6 (2016) 61393.

[76] BHAGYARAJ, S.; KRUPA, I. ***Alginate-Mediated Synthesis of Hetero-Shaped Silver Nanoparticles and Their Hydrogen Peroxide Sensing Ability.*** Molecules 25 (2020) 435.

[77] WANG, Y.; WANG, W.; SHI, X.; WANG, A. ***A superabsorbent nanocomposite based on sodium alginate and illite/smectite mixed-layer clay.*** Journal of Applied Polymer Science (2013) 161.

[78] FERNANDES, R. S; MOURA; M. R. de; GLENN, G. M.; e AOUADA, F. A. ***Thermal, microstructural, and spectroscopic analysis of Ca^{2+} alginate/clay nanocomposite hydrogel macroesferas.*** Journal of Molecular Liquids 265 (2018) 327.

[79] CANEVAROLO Jr, S.V. ***Técnicas de caracterização dos polímeros.*** Artliber Editora. São Paulo: 2003. 3ª Ed. Reimpressão 2017

[80] LAROSA, C.; SALERNO, M; LIMA, J. S. de; MERI, R. M.; SILVA, M. F. da; CARVALHO, L. B. de; e CONVERTI, A. ***Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate macroesferas by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses.*** International Journal of Biological Macromolecules 115 (2018) 900.

[81] BLANCO I, SIRACUSA V. ***The Use of Thermal Techniques in the Characterization of Bio-Sourced Polymers.*** Materials 14 (2021) 1686.

[82] JING, H.; HUANG, X.; DU, X.; MO, L.; MA, C.; WANG, H. ***Facile synthesis of pH-responsive sodium alginate/carboxymethyl chitosan hydrogel beads promoted by hydrogen bond.*** Carbohydrate Polymers 278 (2022) 118993.