



RAFAELLA OLIVEIRA DO NASCIMENTO

**PAPEL MINERAL (I-PAPEL) COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS ORGANO-INORGÂNICOS**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

RAFAELLA OLIVEIRA DO NASCIMENTO

**PAPEL MINERAL (I-PAPEL) COMO SUBSTRATO PARA A PRODUÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS FUNCIONAIS ORGANO-INORGÂNICOS**

ORIENTADOR: PROF. DR. OSWALDO LUIZ ALVES

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR RAFAELLA OLIVEIRA DO NASCIMENTO, E ORIENTADA PELO PROF.DR. OSWALDO
LUIZ ALVES.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
ANO**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

N17p	<p>Nascimento, Rafaella Oliveira do (1982-). Papel Mineral (i-papel) como Substrato para a produção de Nanocompósitos Funcionais Organo- Inorgânicos / Rafaella Oliveira do Nascimento. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.</p> <p>Orientador: Oswaldo Luiz Alves.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Fosfato de cério. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nanopartículas de prata. 4. Metais. 5. Remediação. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
------	--

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Mineral paper (i-paper) as substrate for the production of functional organic-inorganic nanocomposites

Palavras-chave em inglês:

Cerium phosphate
Carbon nanotubes
Silver nanoparticles
Metals
Remediation

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Oswaldo Luiz Alves [Orientador]
Antônio Gomes de Souza Filho
Ivo Milton Raimundo Júnior
Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues
Nelson Eduardo Durán Caballero

Data de defesa: 03/04/2013

Programa de pós-graduação: Química

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos"

Fernando Pessoa

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese de Doutorado:

À memória da minha avó Maria Antunes, uma mulher sábia que me ensinou a trilhar os caminhos com perseverança, alegria, amor e paciência. Seus exemplos de bondade e retidão sempre estarão comigo me alertando que é possível ser melhor.

Aos meus pais, Ismael e Helena, por todo o apoio ao longo de todos esses anos. Fica registrada aqui a minha gratidão pelo companheirismo, amor e ensinamentos de vocês. Obrigada por serem quem são.

Aos professores Josué Mendes Filho e Antônio Gomes de Souza Filho, por terem acreditado no meu trabalho desde a iniciação científica. Esta Tese de doutorado é fruto da confiança que vocês depositaram em mim.

AGRADECIMENTOS

- À Deus por todas as oportunidades concedidas.
- Aos meus pais, Helena e Ismael, por tornarem tudo possível e a vida mais alegre.
- Aos meus irmãos, Alexandre, Sara e Ticiania, obrigada por fazerem parte da minha vida.
- À Célia, por toda amizade e carinho. Obrigada por todo o apoio e conselhos.
- Aos meus sobrinhos Mikaela, André Lucas e Raphael, vocês dão cores mais bonitas aos meus dias.
- Ao prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade de desenvolvimento desta tese de doutorado, assim como por todas as orientações para realização desse trabalho.
- Aos professores Amedea Seabra, Antônio Gomes de Souza Filho, Josué Mendes Filho, Nágila M. P. S. Ricardo, Néelson Durán, Oscar E. D. Rodrigues, Priscyla D. Marcato, Renata Lima e Dra. Carla Veríssimo por todas as contribuições neste trabalho e pela possibilidade de colaboração científica.
- Aos amigos e familiares que deixei nas terras de Alencar, no Rio Grande do Sul e No Rio de Janeiro; Suzana, Luizinha, Mocinha, Eduardo, Patrícia, Giordano, Teresa, Teles, Rodrigo, Mara, Felipe, Francisco, Cida, Luciana, Ester, Liliane, Estevan, Marisa, Alcindo, Sandra, Diego, Ivanir, Ivone, Mateus, Beatriz, João, Thiago e Bruno.
- Aos amigos do LQES Ana, Andréia, Amauri, Carlos, Diego, Leandro, Luis, Mateus, Paulo e Roberto, foi um privilégio conviver e trabalhar com vocês.
- Aos amigos do IQ, Jeanifer, Daniele, Fabian, Almaz, Ana Paula, Sonia, Anderson, Paula, Heike e Walkíria obrigada por toda a parceria e amizade.
- Aos amigos que encontrei em Campinas, Erotildes, Vania, Charlene, Luzia, Wagner, José, Wendel, Isabelle, Valdenir, Naciane, Artur, Dayane, Thiago, Thaís, Adélia, Simone, Marcelo, Renata, Leonardo, Priscyla, Alexandre,

Davi, Amedea, Néilson, Júlia, Felipe, Beth, Augusto e Natália. Obrigada serem um pouco minha família aqui.

- Aos professores do Instituto de Química da UNICAMP por aceitarem a árdua tarefa de aliar conhecimento científico, formação e inovação.
- À todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial à Sônia, Anderson, Paula, Raquel, Daniel e Iveraldo por todo o apoio nos experimentos de RMN, ICP-OES, MEV-EDS e colaboração com a parte gráfica. Sem a colaboração de vocês, esta tese não teria chegado a termo.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- Ao Instituto Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação em Materiais Complexos – INOMAT, pelo suporte e apoio financeiro.
- Aos criadores e mantenedores da Universidade Estadual de Campinas pela coragem e determinação de criarem e manterem um dos símbolos do conhecimento em nosso país.

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome: Rafaella Oliveira do Nascimento

Email: raffa.nascimento1@gmail.com

Formação Acadêmica:

Doutorado em Ciências (Agosto/2008 – Abril/2013)

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, Brasil.

Título da Tese: Papel Mineral (i-papel) como substrato para a produção de nanocompósitos funcionais organo-inorgânicos.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

Mestrado em Nanociências (Março/2007 – Agosto/2008)

Área: Nanociências

Local: Laboratório de Síntese Orgânica, Centro Universitário Franciscano (UNIFRA), Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil.

Título da Dissertação: Funcionalização de nanotubos de carbono de parede simples com calcogênios: Preparação de carbono-selênio e tio-nanotubos.

Orientador: Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues

Licenciatura em Química (Fevereiro/2002 – Dezembro/2006)

Local: Universidade Federal do Ceará –UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil.

Produção bibliográfica:

Artigos Científicos

Rodrigues, O. E. D. ; Saraiva, G. D. ; Nascimento, R. O. ; Barros, E. B. ; Mendes Filho, J. ; Kim, Y. A. ; Muramatsu, H. ; Endo, M. ; Terrones, M. ; Dresselhaus, M. S.; Souza Filho, A. G. Synthesis and characterization of selenium-carbon nanocables. *Nano Letters*, v. 8, p. 3651-3655, 2008.

Freire, P. T. C.; Lemos, V.; Lima Jr., J. A.; Saraiva, G. D.; Pizani, P. S.; Nascimento, R. O.; Ricardo, N. M. P. S.; Mendes Filho, J.; Souza Filho, A. G. Pressure Effects on surfactant solubilized single-wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B)*, v. 244, p. 105-109, 2007.

Produção Técnica

Patentes:

1. Alves, O. L.; Nascimento, R. O.; Rodrigues, O. E. D.; Martinez, D. S. T. Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-FUNC) com grupamentos tióis (-SH). **PI 018130003001**, 2013.

2. Alves, O.L.; Nascimento, R.O.; Martinez, D.S.T.; Rodrigues, O.E.D.; Moraes, A.C.M. Processo de obtenção de nanocompósitos auto-suportados de fosfato de cério fibroso (CeP) e nanoestruturas de carbono funcionalizadas (NEC-FUNC), os nanocompósitos obtidos pelo dito processo e o uso dos mesmos. **BR 10 2013 0104337**, 2013.

RESUMO

A presente tese de doutorado tem como objetivo principal utilizar ferramentas da nanociência e da nanotecnologia para contribuir com a remediação/tratamento de poluentes tradicionais, íons de metais como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} utilizando como materiais filtrantes folhas de fosfato de cério fibroso (CeP), assim como nanocompósitos inéditos obtidos pela combinação de CeP e nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizados (MWCNTs-Func) via oxidação (ox-MWCNT) ou via tiolação (MWCNT-SH). Ademais, também foram funcionalizados MWCNT via amidação com 2 - amino- 2 - hidroximetil - propano - 1,3 - diol (TRIS). Tais nanotubos de carbono (ox-MWCNT, MWCNT-SH e MWCNT-TRIS) foram aplicados na síntese de nanocompósitos com nanopartículas de prata (AgNP) através de reação *in situ*, na qual os NTCs foram dispersos no meio reacional de obtenção das AgNP por redução dos íons prata por borohidreto de sódio. Após a caracterização físico-química das amostras obtidas, as AgNP assim como seus nanocompósitos com MWCNT-Func (AgNP/ox-MWCNT, AgNP/MWCNT-SH e AgNP/MWCNT-TRIS) foram submetidos à ensaios de atividade antimicrobiana do tipo concentração inibitória mínima (MIC) e ensaios de tempo-morte. Finalmente, as AgNP e seus nanocompósitos foram submetidas à degradação pela ação das folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT.

ABSTRACT

This doctorate thesis aims the application of the nanoscience and nanotechnology tools in order to contribute with water/wastewater remediation contaminated with traditional pollutants. In this regard, we studied the remediation of metals ions, such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} through the filtration of simulated ions effluents with fibrous cerium phosphate (CeP) and also its inedit nanocomposites obtained by interaction between CeP and functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-Func). Herein, MWCNT-Func were functionalized by oxidation, thiolation and amidation reactions with 2-amino-2-hydroxymethyl-propane-1,3-diol (TRIS). The MWCNT-Func obtained was named ox-MWCNT, MWCNT-SH and MWCNT-TRIS. Adittionally, we prepared silver nanoparticles (AgNP) and their nanocomposites with MWCNT-Func (AgNP/ox-MWCNT, AgNP/MWCNT-SH, AgNP/MWCNT-TRIS) by *in situ* synthesis method. Moreover, we studied their antibacterial properties. Furthermore, we applied the CeP and CeP/MWCNT-Func nanocomposites as photocalytic materials to remediate water/wastewater simulated effluents wherein AgNP and AgNP/MWCNT-Func were present.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xxiii
LISTA DE TABELAS.....	xxix
LISTA DE ANEXOS.....	xxxii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
2.1. O caso da Água	5
2.1.a. Metais como fonte de contaminação da água	5
2.1.b. Metais e a saúde humana.....	8
2.1.c. Remediação de efluentes contaminados por metais	9
2.2. Fosfato de Cério (CeP).....	11
2.3. Nanotubos de Carbono.....	15
2.3.a. Modificações não covalentes em nanotubos de carbono	17
2.3.b. Dopagens em nanotubos de carbono	18
2.3.c. Funcionalizações em nanotubos de carbono	20
2.3.d. Aplicações de nanotubos de carbono	22
2.4. Nanopartículas de Prata	23
2.4.a. Síntese de AgNP utilizando rotas químicas	25
2.4.b. Utilização de rotas biológicas para síntese de AgNP	27
2.4.c. Obtenção de nanocompósitos baseados em AgNP/NTC.	28
3. OBJETIVOS.....	31
3.1. Objetivo Geral.....	31
3.2. Objetivos Específicos.....	31
4. EXPERIMENTAL	33
4.1. Modificações dos MWCNT	33
4.1.a. Oxidação dos MWCNT	33
4.1.b. Funcionalização de NTC com TRIS	34
4.1.c. Funcionalização com tiol (SH).	35
4.2. Síntese de CeP e nanocompósitos com NTC funcionalizados (CeP/ox-MWCNT, CeP/MWCNT-SH, CeP/MWCNT-TRIS)	36
4.2.a. Preparação das folhas de CeP	36

4.2.b. Preparação dos nanocompósitos de CeP e nanotubos de carbono funcionalizados (CeP/ox-MWCNT, CeP/MWCNT-SH e CeP/MWCNT-TRIS)	37
4.3. Síntese de AgNP e de seus nanocompósitos de AgNP/MWCNT-FUNC	38
4.3.a. Obtenção de AgNP por via química	38
4.3.b. Obtenção de nanocompósitos de AgNP/MWCNT-Func	39
4.4. Caracterização físico-química	40
4.4.a. Análise por difratometria de raios-x	40
4.4.b. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho	40
4.4.c. Análise por microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons localizado (FEG-SEM)	41
4.4.d. Análise de RMN ^1H , ^{13}C	41
4.4.e. Análise Termogravimétrica	41
4.4.f. Análise elementar (CHN) da amostra MWCNT-TRIS.	42
4.4.g. Determinação da banda plasmon das AgNP e dos nanocompósitos de AgNP/MWCNT-Func	42
4.4.h. Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	42
4.4.i. Determinação da concentração de prata presente nas AgNP e nos seus nanocompósitos com MWCNT-Func.	42
4.4.j. Determinação da distribuição de cargas nas AgNP e seus nanocompósitos com MWCNT-Func.	43
4.5. Ensaios de Remediação de Metais	43
4.5.a. Preparação das soluções com íons metálicos para ensaios de remediação ambiental	43
4.5.b. Determinação dos teores de remediação dos íons metálicos de Cu, Cd, Co, Pb dos efluentes filtrados com as folhas de CeP, CeP/ox-MWCNT e CeP/MWCNT-SH	43
4.5.c. Determinação da presença de metais pesados nas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT	44
4.6. Determinação de atividade antimicrobiana	45
4.6.a. Ensaios de Concentração inibitória mínima (CIM)	45
4.6.b. Ensaios de tempo-morte	45

4.7. Ensaios de remediação das soluções de AgNP e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono	46
4.7.a. Avaliação da decomposição de AgNP e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono (AgNP/ox-MWCNT, AgNP/MWCNT-SH, AgNP/MWCNT-TRIS) utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT	46
4.7.b. Avaliação da decomposição de AgNP e nanocompósitos de AgNP usando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT como materiais fotocatalíticos	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Avaliação das funcionalizações nos nanotubos de carbono	49
5.1.a. Caracterização via espectroscopia na região do infravermelho	49
5.1.b. Análise de RMN ^1H , ^{13}C	52
5.1.c. Análise termogravimétrica.....	54
5.1.d. Análise elementar (C H N) da amostra de MWCNT-TRIS	57
5.2. Resultados formação das folhas de CeP e seus nanocompósitos com NTC-Func	59
5.2.a. Formação das folhas de CeP e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono (ox-MWCNT, MWCNT-SH, MWCNT-TRIS)	59
5.2.b. Análise por difratometria de raios-x	59
5.2.c. Análise espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	61
5.2.d. Análise por microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons localizado (FEG-SEM).....	63
5.3. AgNP e nanocompósitos AgNP/MWCNT-Func	64
5.3.a. Análise por UV-VIS	64
5.3.b. Análise por microscopia eletrônica de transmissão - TEM	66
5.3.c. Determinação da concentração de prata total (Ag^0/Ag^+) utilizando técnica de ICP-OES presente nos amostras contendo AgNPs	67
5.3.d. Determinação de distribuição de cargas nas amostras de AgNP e seus nanocompósitos com NTC-Func	68
5.4. Ensaios Biológicos com AgNP e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono funcionalizados	69
5.4.a. Avaliação da concentração inibitória mínima (CIM).....	69
5.4.b. Ensaios de tempo-morte	71

5.5. Determinação da capacidade de remediação de efluentes contaminados com metais pesados utilizando folhas de CeP e seus nanocompósitos com NTC-Func	72
5.5.a. Remediação de chumbo	72
5.5.b. Remediação de cádmio	73
5.5.c. Remediação de cobalto	74
5.5.d. Remediação de níquel	75
5.5.e. Remediação de cobre	76
5.6. Mapeamento de metais pesados nas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT após a interação destas folhas com os efluentes contendo íons Pb	78
5.7. Determinação dos teores de remediação de efluentes com AgNP e de nanocompósitos de AgNP e MWCNT funcionalizados	79
5.7.a. Avaliação da remediação de efluentes com nanopartículas de prata utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT	79
5.7.b. Estudo por microscopia eletrônica de transmissão dos efluentes com nanopartículas de prata após a remediação com folhas de CeP	80
5.7.c. Avaliação da remediação de efluentes com nanopartículas de prata utilizando folhas de CeP como materiais fotocatalíticos na degradação desses efluentes.....	82
6. CONCLUSÕES	85
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	87
8. REFERÊNCIAS	89
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01:** Representação esquemática do sistema de interação-solo planta no qual íons de metais em no solo ou em solução interagem com substâncias húmicas e com a superfície radicular dos vegetais.....6
- Figura 02:** Representação esquemática da estrutura lamelar do hidrogenofosfato de cério fibroso (CeP) com presença de água interlamelar e ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio das moléculas de água interlamelar e os hidrogênios ácidos internos dos grupos hidrogenofosfato.....13
- Figura 03:** (a) nanotubo de carbono de parede simples (SWCNTs), (b) nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs).....16
- Figura 04:** (a) Mecanismo de isolamento de NTCs do grupo de NTCs (*bundle*) através do processo de ultrasonicação e interação com surfactante. (b) Mecanismo de interação entre surfactante e NTCs; 1- encapsulamento dos NTCs por uma micela cilíndrica do surfactante; 2- Adsorção hemicelular das moléculas do surfactante na superfície do NTCs; 3- Adsorção randômica das moléculas de surfactante na superfície dos NTCs.....18
- Figura 05:** Representação esquemática dos tipos dopagens em NTCs: (a) endohédrica ou encapsulamento, (b) exohédrica ou intercalação, (c) dopagem no plano ou substitucional.....19
- Figura 06:** Mecanismo de formação de carbânions descrito por Liang e colaboradores.....21
- Figura 07:** Representação esquemática do deslocamento da nuvem eletrônica das NPMs sob ação de uma onda eletromagnética.....24

Figura 08: Exemplo da influência da distância interpartícula na forma e posição da banda plasmon de nanopartículas de ouro recobertas com sílica.....	25
Figura 09: Decoração de NTC com PDDA e AgNP, síntese <i>ex-situ</i>	29
Figura 10: Fluxograma de oxidação dos nanotubos de carbono, segundo o método descrito por Stéfani e colaboradores.....	33
Figura 11: Fluxograma de funcionalização de NTCs com TRIS. Reação direta dos ox-MWCNT com SOCl ₂ para obtenção de grupos de haletos de ácido e posterior reação de amidação com TRIS.....	34
Figura 12: Fluxograma de obtenção dos MWCNTs-SH.....	36
Figura 13: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos de CeP e nanotubos de carbono funcionalizados (ox-MWCNTs e MWCNTs-SH).....	38
Figura 14: Representação esquemática do sistema reacional empregado para obtenção das nanopartículas de prata a partir do método descrito por Sondi e colaboradores.....	39
Figura 15: Fluxograma de obtenção de nanocompósitos de nanopartículas de prata e nanotubos de carbono funcionalizados (AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH, AgNPs/MWCNTs-TRIS), a partir da adaptação da metodologia descrita por Sondi e colaboradores.....	40
Figura 16: (a) Espectro na região do infravermelho de MWCNTs funcionalizados com grupos tióis, (b) espectro na região do infravermelho da amostra MWCNTs-COCl (linha verde), (c) espectro na região do infravermelho das amostras TRIS (linha vermelha), e MWCNTs-TRIS (linha azul).....	49-50
Figura 17: Espectro de RMN ¹³ C da amostra de nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com grupos tióis (-SH). Sinal em 30,6 ppm correspondente à ligação C-S.....	54

Figura 18: Análise termogravimétrica (linha preta) e derivada do percentual de perda de massa em função da temperatura (linha azul) da amostra MWCNTs-SH.....	55
Figura 19: Análise termogravimétrica (linha preta) e derivada do percentual de perda de massa em função da temperatura (linha azul) das amostras: (a) ox-MWCNTs, MWCNTs-COCl, (b) TRIS e MWCNTs-TRIS.....	56-57
Figura 20: Representação esquemática da parede mais externa dos nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com grupos tióis (-SH) e TRIS.....	58
Figura 21: Imagens das amostras: (a) Folhas de CeP, (b) Folhas de CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS.....	59
Figura 22: Difractogramas das amostras de CeP (linha preta), CeP/ox-MWCNTs (linha azul), CeP/MWCNTs-SH (linha laranja) e CeP/MWCNTs-TRIS (linha vinho). Presença do pico em $7^\circ 2\theta$, típico de estruturas lamelares.....	61
Figura 23: Espectros na região do infravermelho das amostras de CeP (linha preta), CeP/ox-MWCNTs (linha azul), CeP/MWCNTs-SH (linha laranja), CeP/MWCNTs-TRIS (linha vinho).....	62
Figura 24: (a) Feixes de CeP decorados com ox-MWCNTs obtidos via sonicação de pedaços da folha auto-suportada com água. (b) Formação de fibrilas de CeP, alíquota retirada do meio reacional. (c) Formação de feixes de CeP. (d)-(e) Interação de ox-MWCNTs com feixes de CeP. (f) Formação de feixes de CeP decorados com aglomerados de ox-MWCNTs.....	63-64
Figura 25: Observação da formação da banda plasmon presente nas AgNP (linha azul), AgNPs/ox-MWCNTs (linha laranja), AgNPs/MWCNTs-SH (linha rosa) e AgNPs/MWCNTs-TRIS (linha roxa).....	65

Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM): **(a)** Nanopartículas de prata, **(b)** nanocompósito AgNPs/ox-MWCNTs, **(c)** nanocompósito AgNPs/MWCNTs-SH, **(d)** nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS.....66-67

Figura 27: Concentração de prata presente nas AgNP (amostra 1), nos nanocompósitos; AgNPs/ox-MWCNTs (amostra 2), AgNPs/MWCNTs-SH (amostra 3) e AgNPs/MWCNTs-TRIS (amostra 4).....68

Figura 28: Remediação de Pb em pH = 4,0- 6,0 para as amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH. pH = 4,0 (vermelho), pH = 5 (laranja), pH = 6,0 (lilás).....73

Figura 29: Teor de redução do Cd, nas faixas de pH = 4,0 – 6,0 para as amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH. pH = 4,0 (azul escuro), pH = 5 (verde), pH = 6,0 (azul claro).....74

Figura 30: Teor de redução do Co, nas faixas de pH = 4,0 – 6,0 para as amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH. pH = 4,0 (amarelo), pH = 5 (oliva), pH = 6,0 (roxo).....75

Figura 31: Teores de remediação de níquel utilizando amostras de CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH sob diferentes condições de pH. pH = 4,0 (vinho), pH = 5,0 (vermelho), pH = 6,0 (lilás).....76

Figura 32: Teor de remediação de cobre utilizando amostras de CeP e CeP/ox-MWCNTs sob diferentes condições de pH. pH=4,0 (verde), pH=5 (amarelo), pH=6,0 (rosa).....77

Figura 33: Resultados da análise por espectroscopia de dispersão de raios-x dos elementos presentes na superfície das folhas CeP (a) e CeP/ox-MWCNTs (b) após a filtração com efluente com chumbo (Pb). Os gráficos mostram a presença deste metal nas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs.....78

Figura 34: Teor de remediação de nanopartículas de prata e nanocompósitos de AgNPs utilizando interações com folhas de CeP e de CeP/ox-MWCNTs.....80

Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM): **(a)** e **(b)** amostra AgNPs/ox-MWCNTs após o tratamento com CeP. Na imagem **(b)** ainda é possível observar a presença de AgNPs, porém estas encontram-se aglomeradas e não formam mais nanocompósito uniforme com os ox-MWCNTs; **(c)** Distribuição do tamanho de partícula da amostra de AgNPs/ox-MWCNTs após o tratamento com CeP.....81

Figura 36: **(a)** Teor de remediação de nanopartículas de prata e nanocompósitos de AgNP utilizando folhas de CeP como agentes fotocatalíticos; **(b)** Teor de remediação de nanopartículas de prata e nanocompósitos de AgNPs utilizando folhas de CeP/ox-MWCNTs como agentes fotocatalíticos. Nos gráficos acima, no eixo X (amostra) os números 1 e 2 correspondem à amostra de AgNPs (síntese com borohidreto de sódio), o número 3 corresponde à amostra AgNPs/ox-MWCNTs, o número 4 corresponde à amostra AgNPs/MWCNTs-SH e o número 5 corresponde à amostra AgNPs/MWCNTs-TRIS.....83

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Atribuição-tentativa dos espectros de infravermelho das amostras MWCNTs-COCl, TRIS e MWCNTs-TRIS.....	52
Tabela 02: Resultados de análise elementar CHN das amostras de MWCNTs-raw e MWCNTs-TRIS.....	57-58
Tabela 03: Dados de potencial zeta das amostras AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH, AgNPs/MWCNTs-TRIS.....	69
Tabela 04: Resultados de CIM para <i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> e <i>Salmonella sp.</i> das amostras de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS.....	71

LISTA DE ANEXOS

Anexo 01: representação esquemática dos vetores unitários a_1 , a_2 no plano xy da folha de grafeno.

Anexo 02: tipos de nanotubos de carbono em função do enrolamento da folha de grafeno.

Anexo 03: (a) Espectro Raman de NTCs de parede dupla do tipo semicondutor@metal dopados com bromo. (b) Espectro Raman de NTCs de parede dupla do tipo metal@semicondutor dopados com bromo.

Anexo 04: ^{13}C RMN, da amostra MWCNTs-COCl com sinais em 206 ppm sugestivo de formação de haleto de ácido na superfície dos NTC.

Anexo 05: (a) ^{13}C RMN da amostra MWCNTs-TRIS com sinal em 123 ppm sugestivo de presença de grupos amida. (b) ^{13}C RMN da amostra TRIS obtidas nas mesmas condições do MWCNT-TRIS.

Anexo 06: Representação esquemática da interação dos NTCs com as lamelas de CeP: (a) CeP/ox-MWCNTs e (b) CeP/MWCNTs-SH.

Anexo 07: Resultados de exposição e tempo de tratamentos de cepas de *E. coli* (a) *Salmonella enterica* (b) frente à diferentes concentrações de AgNPs/MWCNTs-TRIS.

Anexo 08: Resultados dos testes de viabilidade celular em relação ao tempo para cepas de *E. coli* e *Salmonella enterica* tratadas com o nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS.

Anexo 09: Relação entre a capacidade de remediação das folhas de CeP e o pH do meio para os íons dos metais Pb (linha vermelha), Cu (linha preta), Ni (linha azul), Co (linha verde) e Cd (linha rosa).

Anexo 10: Relação entre a capacidade de remediação das folhas de CeP/ox-MWCNTs e o pH do meio para os íons dos metais Pb (linha vermelha), Cu (linha preta), Ni (linha azul), Co (linha verde) e Cd (linha rosa).

Anexo 11: Relação entre a capacidade de remediação das folhas de CeP/MWCNTs-SH e o pH do meio para os íons dos metais Pb (linha vermelha), Ni (linha azul), Co (linha verde) e Cd (linha rosa).

1. INTRODUÇÃO

Um dos questionamentos da humanidade está na melhoria da qualidade de vida da sociedade aliada aos menores impactos ao meio-ambiente. Em vista disto e do crescimento populacional nas últimas décadas é de se imaginar que a escalada do consumo de bens, matérias-primas, alimentos, água e serviços tenha crescido na mesma proporção.

Neste estado de coisas, a sustentabilidade põe em xeque muitas ações antrópicas até então consideradas aceitáveis para o estilo de vida do homem moderno. Assim, o aumento da demanda de matérias-primas como metais pesados, derivados de petróleo e outros, gera impactos naturais que precisam ser detectados, solucionados e/ou mitigados de forma cada vez mais rápida e eficiente.

A Química, a Nanociência e a Nanotecnologia não estão alheias às mudanças da sociedade, como também promovem meios de melhorar o conforto dos indivíduos ao mesmo tempo que diminuem os seus impactos ambientais.

A nanociência e a nanotecnologia são vertentes do conhecimento que têm promovido um verdadeiro resgate de materiais e compostos, sendo que, através da obtenção desses em escala nanométrica (10^{-9} m), são obtidas propriedades únicas; totalmente distintas daquelas observadas nos materiais/compostos em escala estendida^{1,2}. Adicionalmente, a obtenção de nanoestruturas ímpares, assim como a aplicação das mesmas nos mais diferentes setores do desenvolvimento humano, possibilitou/melhorou, por exemplo, a entrega controlada de fármacos³, agroquímicos⁴ e cosméticos^{5, 6}, ao passo que também contribuiu para o aumento da eficiência de técnicas de tratamento de água^{7,8} e recuperação de solo^{9, 10}.

Apesar dos estudos com nanoestruturas serem recentes e terem aumentado nos últimos trinta anos, há relatos de presença de nanoestruturas em utensílios antigos da humanidade, como a taça de Licurgo¹¹, na qual foram

detectadas nanopartículas de ouro (AuNP) e que foram descritas como “partículas finamente divididas” por Faraday¹² por volta de 1857. Essas AuNP influenciam a absorção da luz devido à sua dimensionalidade, em função do fenômeno conhecido como confinamento quântico¹³, que definem a cor do material.

Atualmente, a utilização de nanoestruturas e nanocompósitos promove o surgimento de novos produtos com propriedades antimicrobianas¹⁴, fotoprotetoras¹⁵ e compostos com elevada resistência mecânica¹⁶ e à chamas¹⁷.

A formação de nanocompósitos tem como princípio a combinação de compostos com nanoestruturas ou simplesmente a combinação de duas ou mais nanoestruturas.

Nesta direção, a presente tese de doutorado tem como um de seus objetivos utilizar ferramentas da nanociência e da nanotecnologia para contribuir na remediação/tratamento de efluentes contaminados com poluentes tradicionais como íons de metais presentes em meio aquoso. Para tal fim, foram sintetizados nanocompósitos inéditos baseados em fosfato de cério fibroso (CeP), um mimético da celulose, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados via oxidação (ox-MWCNTs), com formação de grupos tióis (MWCNT-SH), e amidação com 2 - amino- 2 - hidroximetil - propano - 1,3 - diol ou TRIS (MWCNTs-TRIS). Adicionalmente, as folhas de CeP e seus nanocompósitos (CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS) foram utilizadas como papéis filtrantes para a interação de íons dos metais chumbo, cobalto, cobre, níquel e cádmio. Em outra direção, na tentativa de reduzir as etapas reacionais da obtenção de nanocompósitos formados por nanopartículas de prata (AgNPs) e nanotubos de carbono (NTCs), foram obtidos nanocompósitos inéditos formados por AgNPs e NTCs (AgNP/ox-MWCNTs, AgNP/MWCNTs-SH, AgNP/MWCNTs-TRIS) através de método de síntese *in situ*. Sendo que, dentro do conceito abordado nesta tese de interação com íons de metais presentes no meio aquoso, as propriedades antimicrobianas das AgNPs e de seus nanocompósitos foram investigadas. Após, as amostras (AgNPs, AgNP/ox-MWCNTs, AgNP/MWCNTs-SH, AgNP/MWCNTs-

TRIS) foram submetidas à degradação pela ação das folhas de CeP e de seu nanocompósito com CeP/ox-MWCNTs para que estas AgNPs não permanecessem no meio aquoso e interagissem com outros poluentes do ambiente.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

2.1. O Caso da água

A água é um dos bens da humanidade que recebe grande atenção da comunidade mundial, uma vez que é utilizada em todos os setores do desenvolvimento humano, sendo inclusive motivo de estudos e planos estratégicos da Organização das Nações Unidas (ONU)¹⁸ e da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO)¹⁹. Estes documentos discutem a gestão dos recursos de água potável, o acesso à mesma pelas populações mais pobres do mundo, assim como lançam estratégias e estudos de casos sobre poluentes tradicionais da água (íons de metais, material plástico, por exemplo) e poluentes emergentes como os derivados de nanoestruturas.

Anteriormente a essas publicações, a Comunidade Europeia já expressava sua preocupação face à poluição da água causada por substâncias consideradas perigosas como mercúrio e seus compostos, cádmio e seus derivados, assim como hidrocarbonetos e derivados do petróleo, por exemplo²⁰. Naquela oportunidade, foram lançados alertas para a presença de poluentes persistentes na água que não eram eliminados pelos métodos tradicionais de tratamento de água, assim como para as interações entre poluentes, solo, água e cadeia alimentar, mostrando inclusive a formação dos fenômenos de magnificação²¹ e bioacumulação²².

2.1.a. Metais como Fonte de Contaminação da Água

Os íons de metais como chumbo, cobre, cádmio, dentre outros, são exemplos típicos de contaminantes aos quais o homem é exposto continuamente. De uma maneira geral, esses metais estão presentes na água e no solo em pequenas quantidades e tem como maior fonte de propagação o ar, através da presença desses metais em gases ou adsorvidos em partículas suspensas. Entretanto, o maior impacto toxicológico desses metais ocorre através da exposição às suas formas iônicas e às suas formas ligadas a cadeias curtas de carbono^{23,24} como grupos metil e etil. O ciclo de propagação das formas iônicas

desses metais, bem como o da sua ligação com cadeias curtas de carbono ocorre na água, sendo este um ponto de grande importância do monitoramento das concentrações destes em meio aquoso. Um exemplo clássico desse problema está representado na formação do metil-mercúrio após sua liberação no ar e no solo, com passagem para o sistema aquático via chuvas e lixiviação do solo.

Um dos fenômenos decorrentes da contaminação por metais está na magnificação desses contaminantes na cadeia alimentar. Devido ao mecanismo de interação solo/planta²⁵ há uma fácil transferência desses metais para a base da cadeia alimentar com conseqüente transferência para outros níveis tróficos (figura 01).

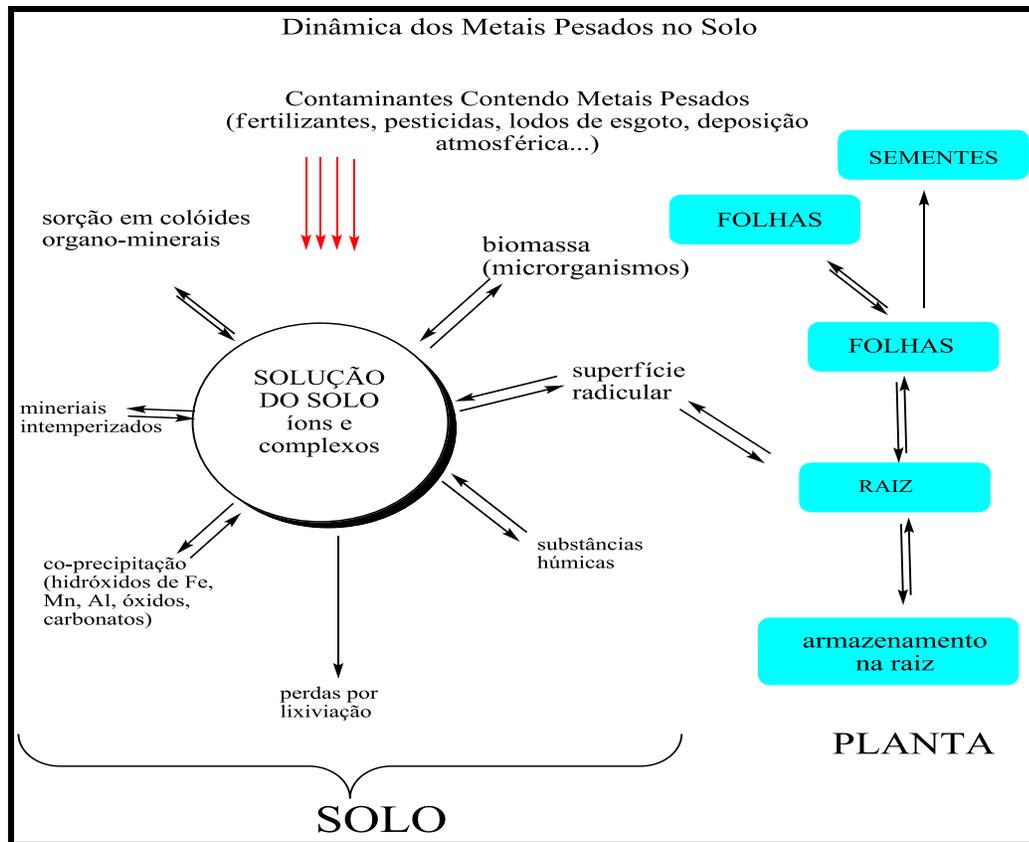


Figura 01: Representação esquemática do sistema de interação-solo planta no qual íons de metais no solo ou em solução interagem com substâncias húmicas e com a superfície radicular dos vegetais. Adaptado de Velasco-Molina e col²⁵.

Nessa direção, Bedell e col.²⁶ descreveram a fitotoxicidade de sedimentos contaminados depositados no solo, assim como os impactos da água de drenagem desses reservatórios no desenvolvimento e na fisiologia de plantas em estágio de desenvolvimento e observaram que a presença de contaminantes como arsênio e zinco influenciam no crescimento, atividade enzimática desses indivíduos, assim como na biomassa produzida.

Em outro trabalho, Karvelas e col.²⁷ relataram a ocorrência de íons metálicos como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} no lodo de estações de tratamento de águas e concluíram que estes metais procediam de descargas domésticas e demais origens urbanas e rurais, sinalizando que a presença maciça de Zn na água pode ser decorrente de descartes agrícolas.

Na tentativa de determinar a influência de Zn^{2+} e Cu^{2+} , presentes em efluentes contaminados, no crescimento de vegetais cultivados por hidroponia, Nair e col.²⁸ e concluíram que altas concentrações de Zn^{2+} e Cu^{2+} presentes na água contaminada usada nas culturas, não afeta o crescimento nem a coloração dos vegetais estudados quando há uma distribuição equilibrada de macronutrientes na água. Entretanto, nesse estudo, os autores observaram que os mesmos metais estudados são passíveis de bioacumulação e afetam o desenvolvimento das culturas, quando há um desequilíbrio de macronutrientes na água. Uma das possibilidades que justificam essa observação pode estar relacionada ao fato de que o sistema de hidroponia é dinâmico e, de uma maneira geral, não há acúmulo de água e/ou nutrientes em uma única região, como observado no solo, diminuindo assim os fenômenos observados pela interação solo – planta²⁵.

Com o intuito de esclarecer as regras de interações dos metais com sedimentos, assim como sua distribuição em rios em lagos, Peng e col.²⁹ mostraram que a distribuição de metais está diretamente relacionada com o pH e a concentração de matéria orgânica (MO) no ambiente. Discutiram ainda a eficiência das diferentes técnicas de remediação de metais como a flotação, a

bioremediação, a remediação eletroquímica, dentre outras, mostrando que o uso combinado das mesmas é capaz de reduzir a concentração dos metais a níveis bem próximos dos aceitáveis pelas legislações dos diferentes órgãos reguladores.

2.1.b. Metais e a Saúde Humana

A presença de metais no ambiente pode gerar riscos aos indivíduos nele inseridos. No caso do homem, muitos íons de metais como Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , dentre outros, estão relacionados à casos de exposição aguda e crônica. A primeira está relacionada à erupções cutâneas, insuficiência respiratória, vômitos e tonturas, por exemplo³⁰. A exposição crônica aos íons de metais, que anteriormente foram classificados como metais pesados, pode levar ao desenvolvimento de casos de câncer, asma, anemia, dentre outros^{31,32}. Nesta direção, Khelifi e col.³³ demonstraram a relação entre a exposição crônica à metais através do consumo de tabaco e como as partículas oriundas dessa prática estão associadas a íons de metais devido à presença de grupos sulfetos na superfície das mesmas. Neste caso, as partículas com os íons de metais são absorvidas pelas células por fagocitose³⁴ e os íons metálicos liberados em seguida no citoplasma através de ação enzimática para passagem ao núcleo celular³⁵, o que pode levar a indução de câncer de pescoço e cérebro através da modificação genética, indução de ciclos de proliferação e diferenciação celular³³.

Na tentativa de demonstrar alguns casos de contaminação por metal, no Brasil, dois estudos foram realizados, na Baía de Guanabara e outro na Costa do Sauípe. No primeiro estudo, Donnici e col.³⁶ utilizaram organismos bentônicos para avaliação da poluição da Baía de Guanabara e observaram, através da análise desses organismos e de amostras do solo da região, que apesar das medidas tomadas para descontaminação da baía, ainda existem elevadas concentrações de metais como Ag^+ , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Adicionalmente os autores observaram que a poluição está distribuída ao longo da região, porém, a maior quantidade desses metais foi encontrada nas regiões industriais e próximos a rios que recebem descargas industriais e/ou domésticas. No estudo

desenvolvido na Costa do Sauípe, os sedimentos da região de estuário foram analisados a fim de detectar presença de metais como Al^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{2+} . O estudo revelou que a presença dos metais no solo na região de mangue está dentro dos limites aceitáveis e há baixa proliferação de organismos considerados indicadores de poluição antrópica o que corrobora com a análise do solo e fornece indícios de que naquela região há uma baixa probabilidade de bioacumulação de metais.

2.1.c. Remediação de efluentes contaminados com metais

O aprimoramento das técnicas existentes de tratamento de água, o desenvolvimento de novas formas de purificação da mesma, assim como a recuperação de efluentes, integram os papéis da ciência, e a química tem um protagonismo nessa tarefa. Por exemplo, a obtenção de resinas trocadoras de íons, por exemplo, viabiliza a recuperação de efluentes contaminados com íons indesejáveis como de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} . O princípio de aplicação dessas resinas consiste na troca iônica dos íons que estão adsorvidos em sua parede pelos íons disponíveis no efluente^{37,38}. Entretanto, para aplicação industrial dessas resinas, é fundamental que as mesmas são imobilizadas em colunas que servem de suporte físico das mesmas, fazendo com que a água contaminada passe num fluxo contínuo por essas colunas. Tais colunas também são denominadas de colunas lavadoras³⁹. Adicionalmente, o controle do pH é decisivo para que as resinas não sejam degradadas durante o processo. Os metais adsorvidos nas resinas precisam ser liberados (dessorção) e passam novamente ao meio aquoso onde serão concentrados e precipitados, passando aos lodos que são destinados à aterros sanitários ou industriais. Ademais, a reutilização das resinas requer ciclos contínuos de descarga e recarga das mesmas, o que encarece o processo⁴⁰.

As técnicas clássicas de detecção/tratamento de metais pesados incluem também a reação dos mesmos com ânions de outros elementos, como cloretos, por exemplo, e posterior formação de precipitados, que nas indústrias vão dar

origem às “tortas” ou lodos industriais; resíduos de metais pesados que são destinados a aterros industriais e não retornam à cadeia produtiva⁴¹.

Outra forma de tratamento de metais pesados é a utilização de compostos de coordenação, que em presença de metais formam compostos denominados quelatos⁴². Tradicionalmente, a utilização desses compostos estava restrita a utilização em pequenas escalas, exceto daqueles que dão origem às resinas catiônicas, devido ao seu alto custo de síntese. No entanto, Grimshaw e col.⁴³ descreveram a precipitação de metais, utilizando um sistema de eletrólise cíclica com precipitação onde os metais ficam adsorvidos nas partículas do eletrodo que apresentam quelantes em sua composição. Neste caso, a quantidade de metal adsorvida é maior quando comparada a ação dos quelantes.

Outras técnicas são aplicadas ao tratamento de água como por exemplo, a osmose reversa⁴⁴. Esta técnica consiste na passagem de água contaminada através de uma membrana porosa à água sob ação de pressão e diferença de concentração. Ao final do processo, os íons metálicos são retidos pela membrana e a água descontaminada. Um dos entraves da utilização desta técnica em larga escala é a possibilidade de danificar a membrana com a presença dos metais pesados, o que encarece a técnica e reduz sua aplicação.

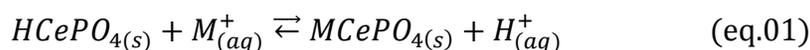
Como descrito anteriormente, muitas são as técnicas que visam à purificação da água, contudo, a maioria delas tem na precipitação de íons de metais e seu posterior aterramento seu destino final. Na verdade, nestes casos temos a transferência do problema do meio aquoso para a fase sólida, conforme descrito anteriormente. Assim, a aplicação de novas técnicas e materiais para o tratamento da água contaminada com metais pesados é fundamental. Nessa direção, muitos estudos foram desenvolvidos com fosfatos de zircônio, cério, dentro outros; na tentativa de obter materiais que interagissem adequadamente com os cátions de metais como Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , K^+ , e Cd^{2+} e os removessem do ambiente.

2.2. Fosfato de Cério Fibroso (CeP)

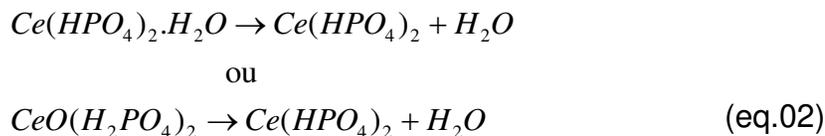
Os primeiros géis de fosfato de cério foram descritos por volta de 1882 por Hartley⁴⁵ quando da observação de formação de soluções ácidas utilizando o processo de Monsander no qual o hidróxido de cério é disperso numa solução de cloreto de potássio (potassa) e saturada com cloro e, após o período de digestão e lavagem do precipitado formado com água, o mesmo é dissolvido em ácido clorídrico.

Os demais trabalhos relacionados a fosfatos de metais reportam à década de sessenta. Nessa época, Amphlett⁴⁶ descreveu a formação do fosfato de zircônio a partir da precipitação de polibases de zircônio em meio ácido. O autor descreveu ainda o aumento do grau de cristalinidade desse fosfato em função do tempo de reação e da temperatura.

A partir dos resultados iniciais com zircônio, vários trabalhos foram desenvolvidos para a obtenção de fosfatos e arseniados de titânio, cério e tório^{47,48} como um composto não cristalino⁴⁹. Posteriormente, Larsen e col.⁵⁰ descreveram a capacidade de troca iônica dos géis baseados em fosfato de cério utilizando íons de Li, K e Na. Naquela oportunidade, os autores observaram que a troca iônica ocorria com a passagem dos íons ácidos do HCePO_4 para o meio aquoso (equação 01).



Na mesma época, nos estudos de Alberti e col.⁵¹, o fosfato de cério foi descrito como um composto com diferentes morfologias em função da relação PO_4 / Ce , da temperatura e do tempo reacional. No estudo de Alberti e col.⁵¹ há o primeiro relato de obtenção de uma matriz fibrosa de fosfato de cério (CeP) com aspecto semelhante ao da celulose. Adicionalmente, os autores estudaram a capacidade de troca iônica dos compostos obtidos, utilizando o Na^+ como íon de troca. Foi observado que a troca iônica deveria ocorrer ou por desidratação ou por condensação da água presente no fosfato de cério (equação 02).



O CeP também foi utilizado por Alberti e col.⁵² em estudos de eletroforese de íons inorgânicos. Nesse trabalho os autores estudaram cátions de metais como Ag, Ni, Fe, Pb, Cs, Rb, Na, Sr, K e Eu. Cátions de metais como Ag, Ni, Fe e Pb foram quantificados por reações com sulfeto. O K foi determinado por fotometria de chama, enquanto que Cs, Rb, Sr e Na foram quantificados radiometricamente utilizando os marcadores ¹³⁴Cs, ⁸⁶Rb, ²²Na e ⁸⁰Sr. Nesse trabalho os autores descreveram ainda a formação de um compósito oriundo do CeP e da celulose: *cellulose-CeP paper*. Este compósito apresentou menor eficiência de troca iônica quando comparado com o CeP, todavia o tempo de interação com soluções é a metade daquele quando apenas a folha de CeP é utilizada. Os autores atribuíram a capacidade de troca iônica do CeP à mobilidade dos grupos ácidos presentes na estrutura. Os autores demonstraram, ainda, a alta eficiência de separação iônica das folhas de CeP quando aplicadas em cromatografia.

Posteriormente, Alberti e col.⁵³ aplicaram a matriz fibrosa de CeP em estudos de adsorção iônica utilizando íons Li⁺ e K⁺. Esses estudos foram conduzidos cortando pedaços iguais de CeP e deixando-os em contato com soluções contendo cátions dos metais investigados. As soluções, compostas por (MCl+MOH), onde **M** representa o metal a ser investigado; permaneceram em contato com as folhas de cério por um período de sete dias. Após o período de interação, o sobrenadante do sistema foi recolhido e os teores de fosfato e hidróxido foram analisados para que a capacidade de troca iônica do CeP fosse determinada.

A seletividade da matriz de CeP para íons Pb²⁺ foi determinada por Alberti e col.⁵⁴ através de estudos de adsorção de misturas de metais alcalinos e o íon em questão. Adicionalmente, os autores observaram que a interação dos íons com a matriz de CeP não ocorria através de transição e fase da mesma, reforçando a idéia de que a troca iônica do CeP ocorre a partir da liberação dos seus

hidrogênios ácidos para o meio aquoso, diferente do que é descrito para o fosfato de zircônio (ZrP), no qual ocorrem reações do oxi-redução envolvendo os íons de Zr. Adicionalmente, nos ZrP, a adsorção de íons ocorre com transição de fase desse composto⁵⁵.

A estrutura do CeP foi proposta por So⁵⁶, que descreveu o CeP como um composto lamelar formado por hidrogenofosfato de cério (HCePO_4), no qual as moléculas de água realizavam ligações de hidrogênio na região interlamelar com os hidrogênios ácidos disponíveis (figura 02).

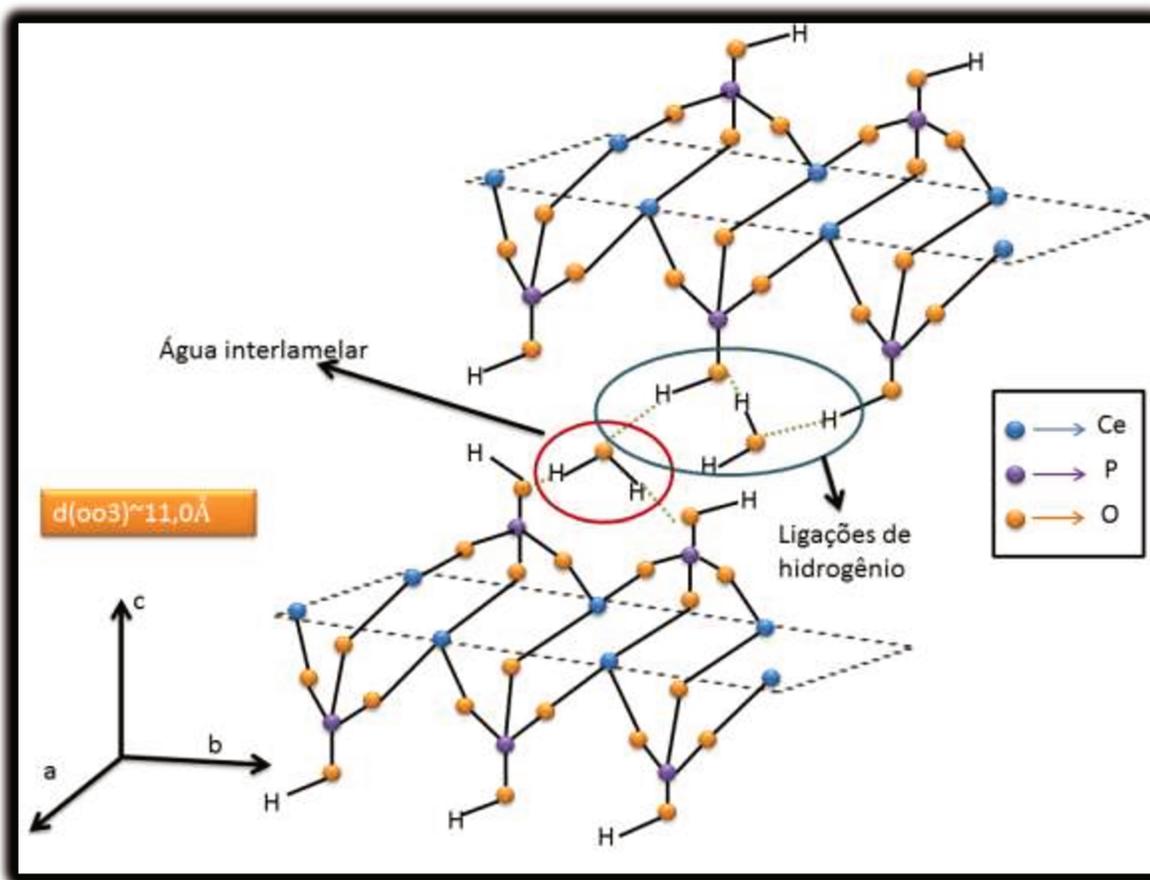


Figura 02: Representação esquemática da estrutura lamelar do hidrogenofosfato de cério fibroso (CeP) com presença de água interlamelar e ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio das moléculas de água interlamelar e os hidrogênios ácidos internos dos grupos hidrogenofosfato. Adaptado de So⁵⁶.

Após as publicações de Alberti^{47,48,51-55} outros trabalhos com CeP foram realizados, principalmente para a obtenção de compósitos com polímeros. Nesta direção, Varshney e col.⁵⁷ descreveram a obtenção de um compósito de CeP e acrilonitrila que foi utilizado como uma matriz seletiva para mercúrio. Os autores obtiveram a formação do CeP/acrilonitrila a partir da reação entre o sulfato de cério e o ácido fosfórico em presença de acrilonitrila em etanol. As soluções com os cátions dos metais foram testadas após o contato com a matriz de CeP/acrilonitrila e cátions de metais como Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} . Estes mostraram bons resultados de adsorção na matriz. Quando foram testadas soluções contendo dois cátions diferentes, a matriz de CeP/acrilonitrila mostrou-se seletiva para o mercúrio, isto em solução contendo também íons de Hg^{2+} , Mg^{2+} .

Posteriormente, Veríssimo e Alves⁵⁸ otimizaram a metodologia descrita por Alberti e col.⁵¹ obtendo compósitos do tipo hidrogeno fosfato (Ce^{+4})/polipirrol, na forma de folhas que apresentavam elevada condutividade eletrônica.

Na tentativa de melhorar a adsorção de íons de metais pela matriz de CeP, classificados anteriormente como metais pesados, Varshney e col.⁵⁹ prepararam compósitos baseados em CeP e surfactantes aniônicos como o dodecil-sulfato de sódio (SDS), surfactantes catiônicos como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), além de surfactantes neutros como o *Triton-X*. Os autores observaram que a presença das micelas do SDS nos compósitos diminuiu a adsorção de íons dos metais testados, exceto do mercúrio, enquanto que a presença de micelas nos demais tipos de surfactantes aumenta a adsorção dos metais. Num estudo imediatamente posterior, Varshney e col.⁶⁰ relataram a aplicação do compósito formado por CeP e *Triton-X* como adsorvente seletivo para mercúrio em presença de misturas de metais.

Adicionalmente, o CeP, dada sua alta capacidade de adsorver ânions ligados ao segmento industrial nuclear (I^- , MoO_4^{2-} , TeO_3^{2-}), tem sido apontado como um bom candidato na remediação de efluentes contendo esses ânions quando comparado com sistemas clássicos a base de resinas de troca iônica⁶¹.

O fosfato de cério figura não só como objeto de interesse de artigos científicos, mas também em patentes. Na propriedade intelectual de Toshishige e col.⁶², os autores descrevem a determinação do teor de chumbo presente na água através da filtração da água com compósitos de fosfato de cério fibroso (CeP). Nessa patente, compósitos de fosfato de cério são formados pelo fosfato de cério e outras fibras sintéticas ou naturais. Os compósitos são aplicados para a captura seletiva de íons chumbo.

Em outra patente, Kanji e col.⁶³ tiveram como foco a aplicação do fosfato fibroso de cério (CeP) para a captura e quantificação de íons de chumbo na água. Nessa patente, foi desenvolvido um sistema de filtração que continha a folha de CeP e após a interação com água, essa folha de CeP era removida do sistema de filtração e digerida para análise do chumbo presente.

2.3. Nanotubos de carbono (NTCs)

Os relatos de observação de estruturas de carbono de dimensionalidade nanométrica são atribuídos à publicação de Iijima⁶⁴ que reportava a observação de filamentos de carbono de características nanométricas, aos quais nomeou de nanotubos de carbono (NTCs), porém outros autores observaram anteriormente essas mesmas nanoestruturas de carbono e as denominaram de filamentos de carbono⁶⁵.

Os NTCs são uma das estruturas alotrópicas do carbono, junto com os fullerenos e o grafeno que apresentam dimensões nanométricas. Os nanotubos de carbono são caracterizados por serem uma folha de grafeno enrolada na forma cilíndrica com diâmetros de aproximadamente 1 nm, ou várias folhas enroladas em torno uma das outras formando cilindros concêntricos com espaçamento de 0,34-0,36 nm. Este espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite. A força motriz que provoca a formação dos NTCs é atribuída à instabilidade gerada pela presença de ligações erráticas (*dangling bonds*) presentes nos átomos periféricos no plano do grafeno⁶⁶. Tal instabilidade é

ocasionada pela alta energia dessas ligações. O fechamento da folha de grafeno na estrutura tubular é suficiente para evitar os problemas da instabilidade. Os nanotubos de carbono podem ser subdivididos de acordo com o número de paredes, suas características eletrônicas e sua quiralidade⁶⁷. Quanto ao número de paredes os NTCs podem ser classificados em nanotubos de carbono de parede simples (*single-walled carbon nanotube-SWCNT*), quando formados por uma única folha de grafeno em forma cilíndrica; e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotube – MWCNT*), quando formados por dois aos mais cilindros concêntricos⁶⁶ (figura 03).

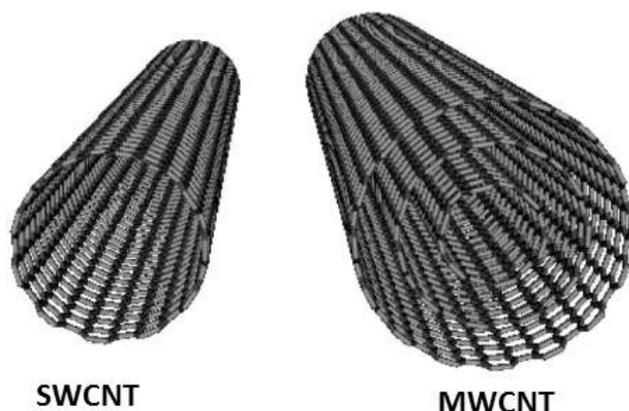


Figura 03: (a) Nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT), (b) nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT). Retirado de Scarselli e colaboradores⁶⁸.

As características eletrônicas dos NTCs são governadas pelo tipo de enrolamento da folha de grafeno, que por sua vez está relacionada com a combinação (\mathbf{n}, \mathbf{m}) dos vetores unitários \vec{a}_1, \vec{a}_2 do plano xy do grafeno⁶⁹ (anexo 1). Quanto à quiralidade dos NTCs, a combinação (\mathbf{n}, \mathbf{m}) dos vetores unitários também é decisiva para obtenção de nanotubos com diferentes quiralidades⁷⁰, sendo classificados como do tipo *armchair* ($\mathbf{n} = \mathbf{m} \neq 0$), *zigzag* ($\mathbf{n} \neq 0$ e $\mathbf{m} = 0$) e quiral, demais combinações de \mathbf{n} e \mathbf{m} (anexo 2).

Apesar das suas características nanométricas, e de propriedades físicas singulares, como a elevada resistência mecânica, os nanotubos de carbono apresentam elevada hidrofobicidade, o que levam à formação de aglomerados

(*bundle*) de difícil separação. Em função disto, os NTCs são submetidos à interação e/ou reações químicas com compostos ou substâncias que diminuem essa característica e aumentem a dispersabilidade dessas nanoestruturas em água e demais solventes⁷¹.

Estas modificações / interações podem ser classificadas como adsorções, dopagens e funcionalizações. As adsorções têm como princípio as interações do tipo $\pi - \pi$, interações de van der Waals, e interações hidrofóbicas, dentre outras; entre os NTCs e as moléculas envolvidas, ao passo que as dopagens têm como princípio a transferência eletrônica entre os NTCs e as moléculas envolvidas⁷². Desta maneira o caráter anfótero dos NTCs é evidenciado⁷³. Por outro lado, as funcionalizações têm como base a criação de grupos funcionais na superfície dos NTCs.

2.3.a. Modificações não-covalentes em nanotubos de carbono

A adsorção de moléculas e macromoléculas na parede de nanotubos de carbono foi uma das primeiras ferramentas empregadas para utilização dessas nanoestruturas e para sua viabilização em nanocompósitos. Inicialmente, o uso de surfactantes, mostrou-se uma ferramenta poderosa para a modificação da dispersabilidade dos NTCs em meio aquoso. O'Connell e col.⁷⁴ descreveram a redução das interações de van der Waals entre os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) usando soluções de dodecil sulfato de sódio (SDS), formando desde pequenos aglomerados de NTCs até a observação de NTC individuais encapsulados pelo surfactante. Posteriormente, Vaisman e col.⁷⁵ sugeriram um mecanismo de isolamento dos SWCNTs e de como ocorrem as interações entre os SWCNTs e os unímeros dos surfactantes. Segundo estes autores, a ruptura das interações hidrofóbicas durante a exposição à ultrasonicação é compensada pela interação com a porção hidrofóbica do surfactante (figura 04-a). Nesse trabalho os autores propuseram mecanismos de formação de micelas ao redor dos NTC (figura 04-b).

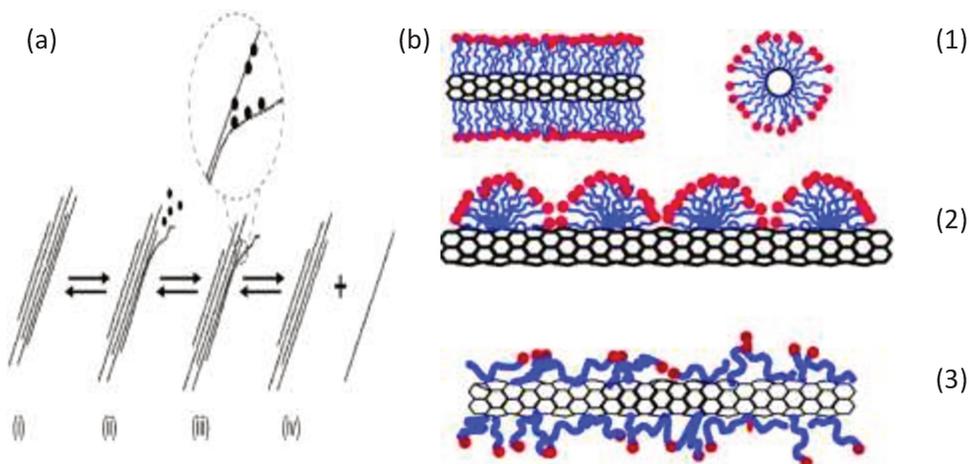


Figura 04: (a) Mecanismo de individualização de NTCs do feixe de NTCs (*bundle*) através do processo de ultrasonicação e interação com surfactante. (b) Mecanismo de interação entre surfactante e NTC; **1-** encapsulamento do NTC por uma micela cilíndrica do surfactante; **2-** Adsorção hemicelular das moléculas do surfactante na superfície do NTC; **3-** Adsorção randômica das moléculas de surfactante na superfície dos NTC. Retirado de Vaisman e col.⁷⁵.

Atualmente, as adsorções em NTCs são empregadas usando as mais variadas moléculas e compostos biológicos, como o ácido ribonucléico silenciador (siRNA). No caso da interação dos NTCs com siRNA o nanocompósito formado foi aplicado na indução da apoptose em células tumorais de pulmão, como descrito por Podesta e col.⁷⁶.

2.3.b. Dopagens em NTCs

A dopagem dos NTCs apresenta-se como uma alternativa para a modificação das propriedades eletrônicas e estruturais de NTCs, além de possibilitar a interação com moléculas antes inertes aos NTCs puros⁷⁷.

As dopagens nos NTCs, de acordo com Terrones e col.⁷⁸, podem ser divididas em três tipos (figura 05); a dopagem exohédrica (ou intercalação), endohédrica (ou encapsulamento), dopagem no plano (ou substitucional).

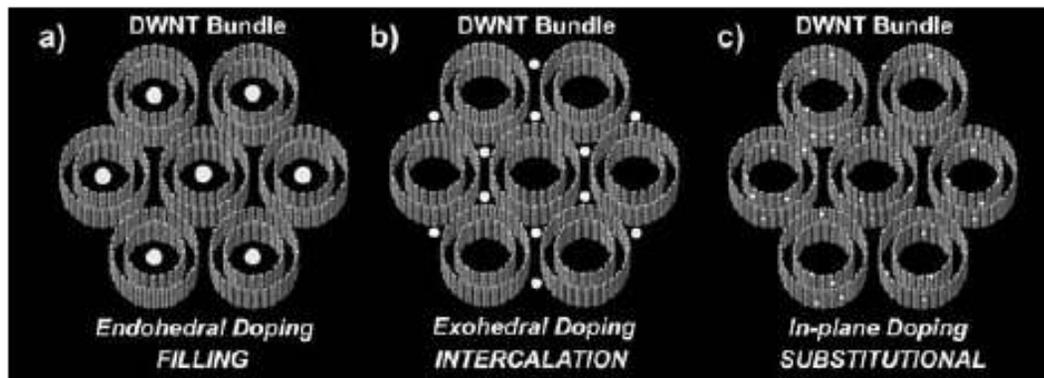


Figura 05: Representação esquemática dos tipos de dopagens em NTCs: **(a)** endoédrica ou encapsulamento, **(b)** exoédrica ou intercalação, **(c)** dopagem no plano ou substitucional. Retirado de Terrones e col.⁷⁸.

A dopagem endoédrica está baseada na capilaridade dos NTC. Esse fenômeno abriu a possibilidade dos NTCs, que até então eram encapsulados por outros materiais como surfactantes, passem a agentes encapsuladores⁷⁹. Um exemplo desse tipo de funcionalização está na utilização da parte interna da estrutura tubular dos NTC para a formação de nanoestruturas do tipo casca-carço, com NTC e óxidos metálicos⁸⁰. Utilizando a capilaridade dos NTC, Smith e col⁸¹. realizaram o encapsulamento de fulerenos do tipo C₆₀ em SWCNTs.

A importância do uso da capilaridade dos NTCs está na possibilidade de utilizá-los como meio reacional e ao mesmo tempo como delimitador de tamanho e geometria de moléculas. O encapsulamento de moléculas orgânicas com NTC gera sistemas híbridos com propriedades ópticas e eletrônicas diferentes das observadas nos sistemas individuais.

A dopagem exoédrica de NTCs se assemelha às adsorções uma vez que os NTCs interagem com uma molécula sem alteração da estrutura cristalina. Nesta direção, Souza Filho e col.⁸² demonstraram a adsorção do Br₂ em nanotubos de carbono de paredes duplas (*double-walled carbon nanotubes* - DWCNT). Os autores descreveram, ainda, a mudança no carácter metálico (**M**) para semicondutor (**S**), dos NTCs formados pela combinação **M/S** (interno/externo), na medida em que a dopagem com Br₂ promovia a

deslocalização de elétrons no sistema, formando *buracos* nos tubos metálicos. No mesmo trabalho, quando a dopagem ocorria com a combinação de nanotubos de carbono do tipo **S/M** (interno/externo), a carga permanecia localizada e o espectro Raman dessas amostras não sofria alterações (anexo 03).

2.3.c. Funcionalizações em NTCs

As funcionalizações dos nanotubos de carbono visam melhorar sua dispersão em água e demais solventes. Adicionalmente, esses novos grupos funcionais servem como sítios de reação para ligação com outras cadeias orgânicas como polímeros⁸³, peptídeos⁸⁴, amidas⁸⁵, álcoois⁸⁶, dentre outros.

Uma das reações mais tradicionais com os NTCs consiste na oxidação dos mesmos. Nesta direção, Ramanathan e col.⁸⁷ descreveram a oxidação de nanotubos através da exposição dos mesmos a uma mistura de H₂SO₄ e HNO₃ (3:1) concentrados, sob ação de banho de ultrassom durante a reação a fim de aumentar a penetração da mistura dos ácidos no aglomerado (*bundle*) de nanotubos.

Uma nova vertente desse trabalho foi proposta por Marega e col.⁸⁸, onde os autores propõem a ativação dos grupos carboxilas presentes nos NTCs oxidados com N-hidroxisuccinimil éster com subsequente reação com aminas orgânicas para a formação de amidas. Adicionalmente, as reações foram acompanhadas por ressonância magnética nuclear (RMN) em modo DOSY, que minimiza o efeito do solvente em sistemas nanoestruturados, e por análise termogravimétrica (TGA). A combinação das duas técnicas permitiu a quantificação dos carbonos funcionalizados através da determinação do grau de funcionalização determinado pela relação entre a perda de massa e a massa molar dos grupos funcionais gerados a partir da funcionalização.

As reações de halogenação nos NTCs podem ocorrer com a formação direta de ligação entre o carbono e o halogênio, ou através da formação de um haleto de ácido. Nessa direção, Gao e col.⁸⁹ descrevem a funcionalização de NTCs com cloreto de ácido, a partir da reação dos tubos carboxilados, com cloreto

de tionila. Esta reação é uma das etapas reacionais mais importantes para funcionalização dos nanotubos que leva a formação de outros grupos tais como amidas.

Reações para geração de carbânions foram descritas por Liang e col.⁹⁰ nas quais os autores utilizaram Li^0/NH_3 para a formação de carbânions nos CNTs para posterior adição de cadeias carbônicas (figura 06). Após a formação dos carbânions, os autores utilizaram haletos orgânicos na etapa final da reação. Adicionalmente, os NTCs submetidos à formação de carbânions ou não, podem ser aplicados no uso concertado com a metodologia conhecida como *grafting* de polímeros⁹¹.

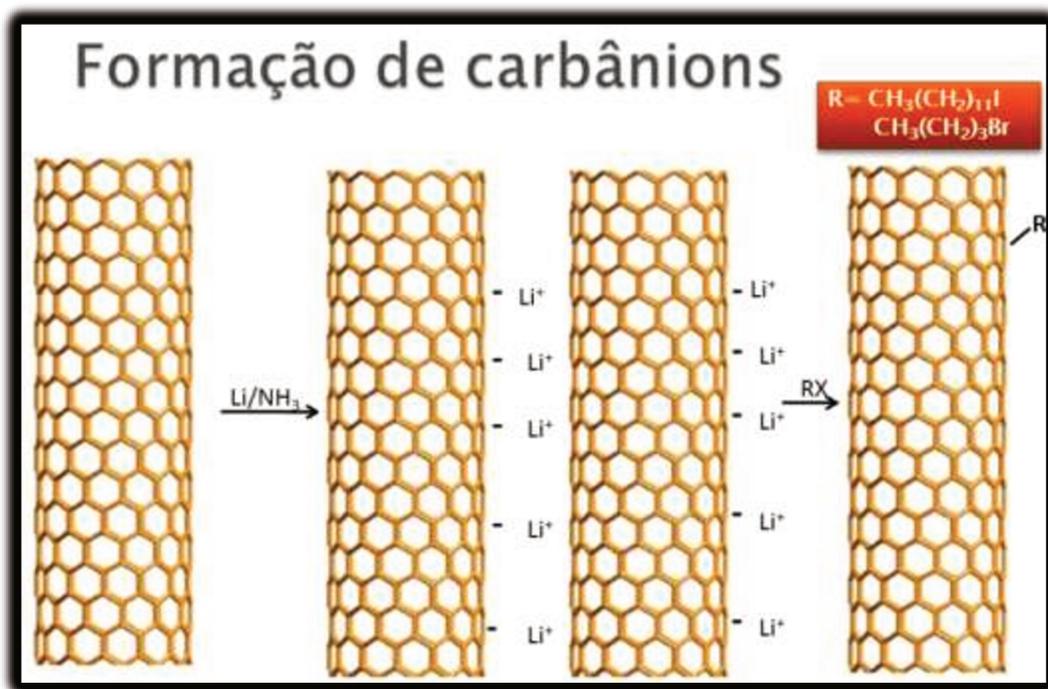


Figura 06: Mecanismo de formação de carbânions descrito por Liang e col.⁹⁰ (adaptação).

Um dos aspectos interessantes da aplicação dos nanotubos de carbono, principalmente em sistemas de química fina, é a presença de *debris* na superfície dos mesmos após as etapas de purificação com ácidos para remoção dos resíduos de catalisadores metálicos. Os *debris* foram citados em 2008 por Fogden

e col.⁹² sendo que, naquela oportunidade, os autores ilustraram formas de purificação dos nanotubos de carbono, usando diferentes tipos de ácidos e combinações de ácidos, como a $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1), por exemplo. Adicionalmente, após o tratamento ácido as amostras produzidas foram tratadas com soluções de hidróxido de sódio (NaOH), o que produziu um novo efluente rico em fragmentos carbonáceos altamente reativos chamados *debris*. Nesse trabalho os autores alertaram para a produção desses fragmentos, onde muitas das funcionalizações dos nanotubos de carbono podem ocorrer, quando os mesmos não são removidos. Em um trabalho mais recente, Stéfani e col.⁹³ realizaram a oxidação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizando ácido nítrico e também observaram a formação de *debris* quando do tratamento desses NTC oxidados com solução de hidróxido de sódio. Naquela ocasião os autores descreveram a estrutura do *debris* como sendo semelhante à de ácidos fúlvicos.

2.3.d. Aplicações de NTCs

Muitos estudos foram feitos na tentativa de utilizar nanoestruturas na remediação de efluentes e corpos d'água. Os NTCs foram aplicados com sucesso em estudos de adsorção de poluentes. Nesta direção, Totighy e Mohammadi⁹⁴ descreveram a remediação de metais pesados a partir de folhas de NTCs obtidas pelo método de deposição de vapor químico (CVD). Nesse estudo, as folhas de NTCs foram oxidadas com ácido nítrico concentrado, e secas à 110°C. A formação de grupos oxigenados na superfície das folhas possibilitou a adsorção dos metais pesados. Entretanto, nesse estudo, os autores conseguiram apenas pequenos fragmentos de folhas de NTCs que foram submetidas ao contato com as soluções dos íons metálicos e a concentração dos mesmos foi medida pela sua relação com a condutividade iônica. Neste caso há uma limitação da técnica com a quantidade de íons disponíveis no meio aquoso sendo que as concentrações iniciais estão numa ordem de grandeza acima do estimado em partes por milhão (ppm ou $\mu\text{g.mL}^{-1}$).

Com a finalidade da aplicação de NTCs na remediação ambiental, Upadhyayula e col.⁹⁵ descreveram o potencial de uso de NTC oxidados como suporte para os tratamentos de água com rejeitos conhecidos, dentre eles: microrganismos, toxinas, e metais. Nesse estudo, os NTCs foram utilizados de forma controlada e removidos do meio aquoso para que não fossem descartados no ambiente e não interagissem com poluentes existentes.

Num outro trabalho descrito por Pillay e col.⁹⁶ foi comparada a capacidade de adsorção de crômio hexavalente (Cr^{6+}), presente na ordem de partes por bilhão em meio aquoso, por compostos como carvão ativado, NTCs funcionalizados (NTCs-Func) e nanotubos de carbono sem nenhum tipo de funcionalização, adsorção ou dopagem. A relação entre concentração dos metais por tempo de exposição foi determinada, sendo que o carvão ativado mostrou capacidade adsorção de pouco mais de 1,0 % de todo o Cr^{6+} . Por outro lado, os NTCs-Func e não funcionalizados mostraram teores de adsorção desse metal de 60 e 80 %, respectivamente. Isto pode ser explicado pela elevada área superficial dos NTCs. Esta após o processo de oxidação também é aumentada. Ademais, nesses nanotubos oxidados, há a presença de grupos funcionais como ácidos carboxílicos que melhoram a interação dessas nanoestruturas com os íons dos metais, neste caso do Cr^{6+} . Nos demais ensaios conduzidos pelos autores que descrevem a relação da concentração dos metais em função do pH e presença de outros íons como sulfatos e cloretos, os dois tipos de NTCs utilizados mostraram-se com maior capacidade de adsorção do Cr^{6+} do que o carvão ativado.

2.4. Nanopartículas de prata

As nanopartículas metálicas (NPMs) são caracterizadas por conterem um número limitado de átomos e, devido ao seu tamanho nanométrico, apresentam propriedades, principalmente ópticas e eletrônicas, diversas daquelas observadas nos materiais estendidos (*bulk*). Essas NPMs apresentam como uma de suas características a formação da banda *plasmon*⁹⁷ (*surface plasmon band – SPB*),

também conhecida como ressonância de Mie, quando da observação dessas NPMs por espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-VIS).

A SPB pode ser compreendida como o fenômeno que ocorre quando da interação de NPMs com a luz incidente em uma determinada frequência. Essa característica pode ser explicada pela ressonância coletiva dos elétrons da banda de condução das NPMs (figura 07).

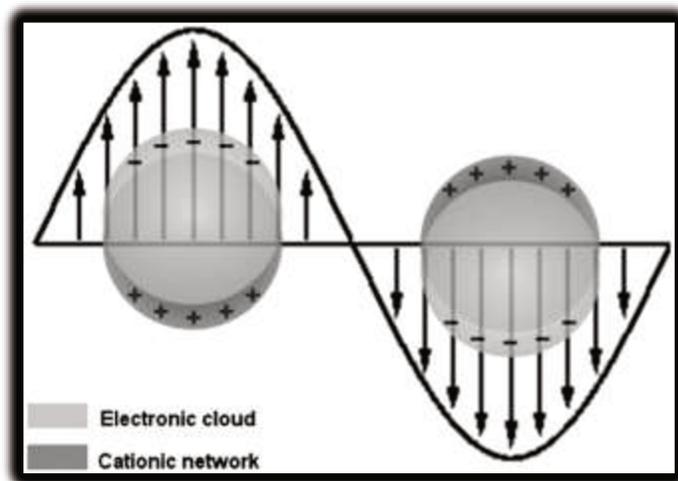


Figura 07: Representação esquemática do deslocamento da nuvem eletrônica das NPMs sob ação de uma onda eletromagnética.

De acordo com a teoria de Mie, a SPB é um fenômeno de espalhamento genuíno da absorção global do meio (NPM, cadeias limitadoras de tamanho, solvente). Nesse modelo, as equações Maxwell foram usadas para modelar partículas esféricas num meio com condições de contorno definidas. Um dos apelos desse método é que o problema da SPB é dividido em duas partes independentes, uma de caráter eletromagnético, para o qual as equações são praticamente resolvidas, e outra dependente do material e de suas características, como constante dielétrica $\epsilon(\omega, \mathbf{R})$, onde ω é a frequência de absorção máxima ou frequência de ressonância de Mie (ω_M) e \mathbf{R} é o raio médio das partículas.

A forma, a intensidade e a localização da banda *plasmon* estão relacionadas com a constante dielétrica do meio que circunda as NPMs, com as interações eletrônicas entre as NPM e os ligantes limitadores de tamanho, assim como o tamanho, a forma e a monodispersividade dessas NPMs e a distâncias entre elas (figura 08).

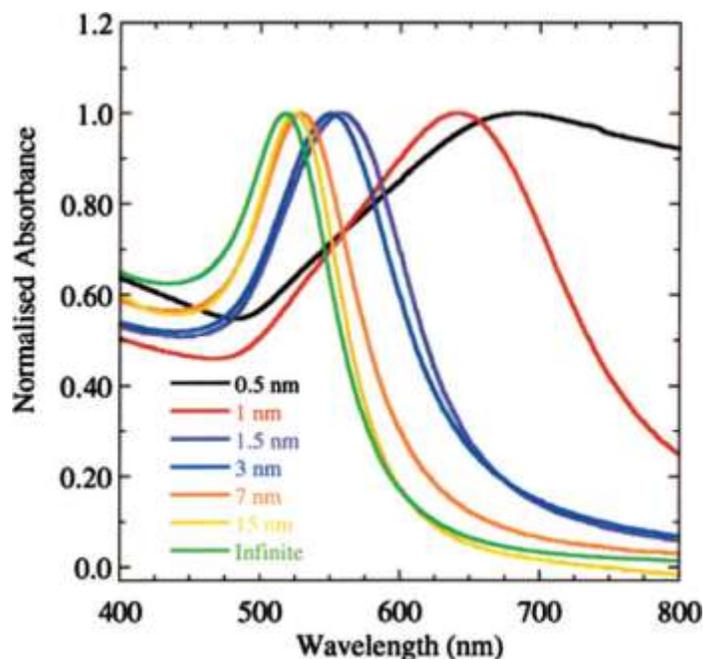


Figura 08: Exemplo da influência da distância interpartícula na forma e posição da banda *plasmon* de nanopartículas de ouro recobertas com sílica. Retirado de Moores e Goettmann⁹⁷.

A prata coloidal, historicamente, apresenta propriedades antimicrobianas e tem sido encontrada em produtos tais como sistemas filtrantes para água⁹⁸. As nanopartículas de prata (AgNPs), com sua elevada dispersabilidade em água e estabilidade nesse meio, têm sido empregadas pela indústria têxtil⁹⁹ para a confecção de tecidos com propriedades antimicrobianas sendo usada em artigos como palmilhas, meias e lençóis.

2.4.a. Síntese de AgNPs utilizando rotas químicas

A síntese de nanopartículas de prata é feita por vários métodos, dentre as quais aquelas que empregam redução química dos íons prata por compostos

químicos tradicionais ou através de redução biológica, onde microorganismos ou os seus produtos lançados no meio de cultura promovem tal redução.

Um bom exemplo dessas rotas de obtenção está no trabalho descrito por Mostafa e col.¹⁰⁰, onde a obtenção de nanopartículas de prata foi feita através do método de redução térmica do AgNO_3 em solução amoniacal.

Visando a obtenção de materiais auto-suportados com propriedades antimicrobianas, a inserção de AgNPs em matrizes poliméricas também é um dos pontos de estudo destas nanoestruturas. Com este intuito, Khanna e col.¹⁰¹ descreveram a obtenção de filmes de polimetil-meta-acrilato (PMMA) e nanopartículas de prata via redução do nitrato de prata numa solução de ácido meta-acrilílico (MA) em presença de peróxido de benzoíla, em dimetil-formamida (DMF). Nesse trabalho, as nanopartículas formadas apresentavam diâmetro médio de 25 nm absorção óptica nos comprimentos de onda de 410 e 425 nm quando dispersas em solução aquosa. Quando da formação dos filmes de elevada transparência, a absorção dessas nanopartículas passou para 452 nm. A caracterização físico-química óptica dessas amostras mostrou a formação de aglomerados de nanopartículas na matriz polimérica, sendo que os filmes obtidos apresentaram elevada estabilidade térmica.

Um dos entraves para promover a interação das AgNPs com polímeros está no meio (solvente) em que estes ou seus monômeros são solubilizados/dispersos. As nanopartículas de prata, com seus agentes estabilizadores apresentam elevada dispersabilidade em água, enquanto que a maioria dos polímeros apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos. A partir deste dado central, Manz e col.¹⁰² desenvolveram nanopartículas de prata revestidas com cadeias orgânicas com dez a dezoito átomos de carbono, onde grupos tióis estavam presentes. Para tal intento, os autores utilizaram AgNPs liofilizadas e dispersaram as mesmas em THF na presença de ácido 3-mercaptopropanóico, por exemplo. Nesse trabalho, os autores observaram que a dispersão das AgNPs recobertas com grupos tióis depende de uma barreira estérica formada entre as cadeias carbônicas, o que

previne a aglomeração das nanopartículas. A aglomeração dessas NPM depende também da interação via momento dipolar entre os grupos funcionais dos solventes e/ou dos polímeros com as nanopartículas.

Utilizando a interação da prata com grupos tióis, e grupos dissulfeto, Chung e col.¹⁰³ prepararam nanopartículas de prata na presença de espaçadores derivados de fosfolipídios que apresentavam ligações dissulfeto. Nesse estudo, os autores adicionaram fosfolipídios ao meio reacional de redução dos íons prata com borohidreto de sódio, a fim de obter nanopartículas mais eficientes no uso como biosensores e entrega controlada de fármacos através da internalização dessas nanoestruturas nas células, utilizando rodamina B como agente marcador. Os autores observaram que a internalização das nanopartículas só foi possível devido à presença dos derivados dos fosfolipídios que ainda conferiram diminuição da toxicidade dessas nanoestruturas frente à fibroblastos 3T3, em ensaios de redução do metiltiazol-tetrazolium (MTT).

2.4.b. Utilização de rotas biológicas para síntese de AgNPs

A obtenção de nanopartículas de prata através de meios biológicos é considerada um meio “limpo” de obtenção dessas nanoestruturas, com o mínimo de resíduos reacionais, tendo em vista que o princípio básico deste método consiste na adição de íons prata à meios de cultura de microrganismos, como fungos, por exemplo.

Com este intuito, Duran e col.¹⁰⁴ relatam a obtenção de nanopartículas de prata utilizando a redução de íons prata pela ação do fungo *Fusarium oxysporum*. Os autores relataram a atividade antimicrobiana das nanopartículas produzidas frente à *Staphylococcus aureus* e *Candida albicans*. Adicionalmente, foi descrita a incorporação dessas nanopartículas em tecidos têxteis sendo observada a manutenção da atividade antimicrobiana das nanopartículas mesmo após a etapa do processamento de incorporação.

Recentemente, Narayanan e Sakthivel¹⁰⁵ relataram a obtenção de nanopartículas metálicas, inclusive de prata, a partir de células eucarióticas de indivíduos eucarióticos do tipo fototróficos (plantas). Os autores utilizaram algas e diatomáceas para a obtenção das nanopartículas. A disponibilização dos metais às plantas foi feita através de agentes quelantes não tóxicos como a tiouréia e o tiosulfato. A bioacumulação desses metais foi empregada através da fitoremediação, com o intuito de obter essas nanopartículas nas estruturas de plantas, como a *Mendicago sativa* (alfafa). Adicionalmente, a síntese dessas NPs foi também realizada através de extratos dessas plantas onde estavam presentes metabólitos secundários que promovem a redução dos íons metálicos. Uma das diferenças entre a síntese intracelular e a extracelular de NPs por plantas, consiste na morfologia dessas nanoestruturas. O primeiro tipo de síntese proporciona a obtenção de NPs de morfologia basicamente esférica, enquanto que a síntese por via extracelular, utilizando extratos de plantas, oferece a obtenção de uma quantidade considerável de morfologias distintas para o mesmo metal, tais como, estruturas triangulares, hexagonais e em alguns casos mais específicos, o surgimento de nanofios e nanoestruturas elipsoidais.

2.4.c. Obtenção de nanocompósitos baseados em AgNP/NTC

A formação de nanocompósitos com AgNPs e outras nanoestruturas também tem sido amplamente estudada, principalmente para a obtenção de biosensores. Um bom exemplo disto é o trabalho descrito por Shi e col.¹⁰⁶ onde os autores relataram a obtenção de um nanocompósito baseado em AgNPs e MWCNT. Este nanocompósito foi utilizado como sensor de peróxido de hidrogênio. Nesse trabalho, a interação entre MWCNT e AgNPs ocorreu via adsorção com a dispersão dos MWCNT em cloreto de polidialil-dimetilamônio (PDDA), figura 09.

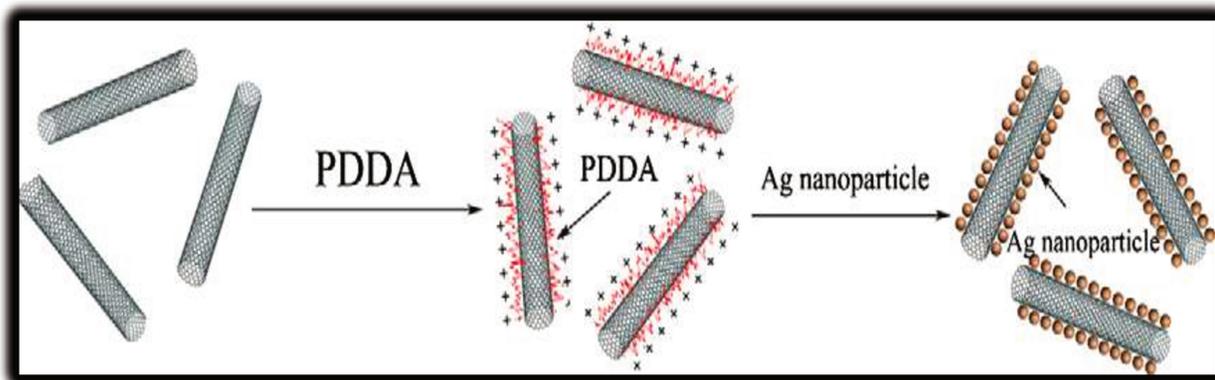


Figura 09: Decoração de NTCs com PDDA e AgNPs, síntese *ex-situ*. Retirado de Shi e col.¹⁰⁶

Com o intuito de desenvolver nanocompósitos com melhores propriedades condutoras, Xin e Li¹⁰⁷ decoraram nanotubos de carbono com AgNPs e incorporaram essas nanoestruturas em matrizes de polipropileno (PP) e poliestireno (PS). Os autores obtiveram um aumento das propriedades condutoras dos filmes, quando comparados à incorporação apenas de nanotubos de carbono (NTCs) nas matrizes poliméricas.

A utilização de nanoestruturas em materiais e produtos comerciais lança luz ao questionamento sobre o destino dessas nanoestruturas após o descarte dos produtos nas quais as mesmas estão inseridas. Nessa direção, meios de promover a remediação ambiental das mesmas, assim como o desenvolvimento de técnicas eficientes à sua detecção e degradação são fundamentais porém, ainda pouco estudadas.

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivo geral*

Desenvolvimento de papel mineral (*i-papel*) formado por hidrogenofosfato de cério (CeP) e de nanocompósitos heteronanoestruturados auto-suportados originados a partir de CeP, nanotubos de carbono oxidados (ox-MWCNT) ou funcionalizados com grupos tióis (MWCNT-SH), CeP/ox-MWCNT e CeP/MWCNT-SH, com aplicação dos mesmos em sistemas filtrantes e materiais fotocatalíticos para remediação de água.

Desenvolvimento de nanocompósitos baseados em AgNPs e MWCNTs funcionalizados e avaliação de suas propriedades antimicrobianas.

3.2. *Objetivos específicos*

* Funcionalização de NTCs através de oxidação (ox-MWCNT), geração de grupos tióis (MWCNT-SH) e amidação com 2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3diol (TRIS) para obtenção de MWCNT-TRIS;

* Síntese de folhas de CeP e de nanocompósitos de CeP/ox-MWCNT e CeP/MWCNT-SH;

* Síntese de nanopartículas de prata (AgNPs) e nanocompósitos baseados em AgNPs e NTCs oxidados (ox-MWCNTs) e NTCs funcionalizados com grupos tióis (-SH) e 2- amino-2-hidroximetil-propano-1,3diol (TRIS);

* Caracterização físico-química das amostras preparadas;

*Preparação de efluentes (simulados) contaminados com íons de metais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobalto (Cd), cobre (Cu) e níquel (Ni);

* Filtração dos efluentes com metais utilizando folhas de CeP e seus nanocompósitos (CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH);

* Determinação da concentração de chumbo, cádmio, cobalto e cobre antes e após a filtração usando as folhas de CeP e seus nanocompósitos (CeP/ox-

MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH) para avaliação do teor de remediação dos íons metálicos estudados;

* Avaliação das propriedades antimicrobianas das AgNP obtidas e de seus nanocompósitos (AgNP/ox-MWCNT, AgNP/MWCNT-SH, AgNP/MWCNT-TRIS) frente à cepas de *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), *Escherichia coli* (ATCC 25923) e *Salmonella entérica* (LT2);

*Avaliação do teor de remediação de prata total (Ag^0/Ag^+) das soluções de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS após o tratamento com as folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs;

* Fotodegradação das soluções de AgNPs e dos seus nanocompósitos (AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH, AgNPs/MWCNTs-TRIS) utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Modificação dos MWCNTs

4.1.a. Oxidação dos MWCNTs

A oxidação dos nanotubos de carbono multiparedes (MWCNTs) teve como base a metodologia descrita por Stéfani e col.⁹³, na qual 1,0 g dos MWCNTs *raw* (obtidos comercialmente da empresa CNT Co. Ltd) foram tratados em sistema de refluxo e agitação convencional com HNO₃ 6M por 18 horas à 125°C. Em seguida os nanotubos foram filtrados e lavados com água destilada até pH > 6,0. Os MWCNTs oxidados obtidos foram submetidos a um tratamento com solução de NaOH 0,1M (15 minutos ultrassom de banho seguido de agitação magnética por 30 minutos) para remoção dos fragmentos de carbono carboxilados (*debris*). Posteriormente, os MWCNTs foram submetidos a um tratamento com HCl 5M por 2 horas à 110°C, visando o aumento da remoção dos resíduos metálicos e re-protonação dos grupamentos oxigenados superficiais. Em seguida os nanotubos foram filtrados e lavados com água destilada até pH > 6,0. Finalmente, os nanotubos foram secos em linha de vácuo. Desta forma foi obtida a amostra ox-MWCNTs (figura 10).

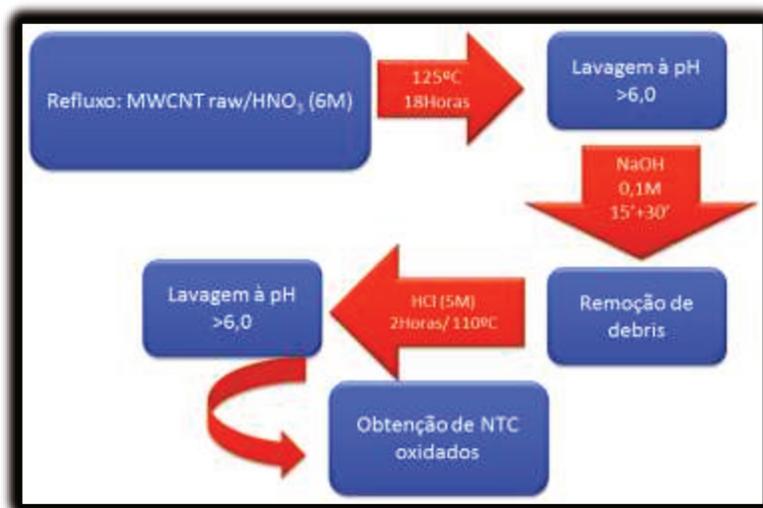


Figura 10: Fluxograma de oxidação dos nanotubos de carbono, segundo o método descrito por Stéfani e col.⁹³.

4.1.b. Funcionalização de NTCs com TRIS

A funcionalização dos NTCs com 2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3diol (TRIS) foi realizada a partir da amostra de ox-MWCNTs que foi submetida à reação de obtenção de coreto de ácido de ácido¹⁰⁸ (MWCNTs-COCl) com subsequente reação de amidação¹⁰⁹ para obtenção da amostra MWCNTs-TRIS (figura 11). Para este procedimento, 30 mg de MWCNTs-COCl foram dispersos por ultrassom de banho, em um balão flambado e sob atmosfera inerte, em 50 mL de THF seco por 30 minutos. Após esse período, a dispersão foi submetida a agitação magnética, sendo também adicionado 250 mg de TRIS. O sistema permaneceu à 50°C, agitação magnética e atmosfera inerte por pelo menos 12 horas. Ao final, a dispersão foi filtrada com membrana de teflon hidrofóbico. A amostra retida na membrana foi dispersa, por ultrassom de banho, em água Milli-Q, aproximadamente 100 mL, filtrada com membrana de éster de celulose, lavada com aproximadamente 2 L de água Milli-Q, redispersa em 50 mL de água Milli-Q, congelada e liofilizada.

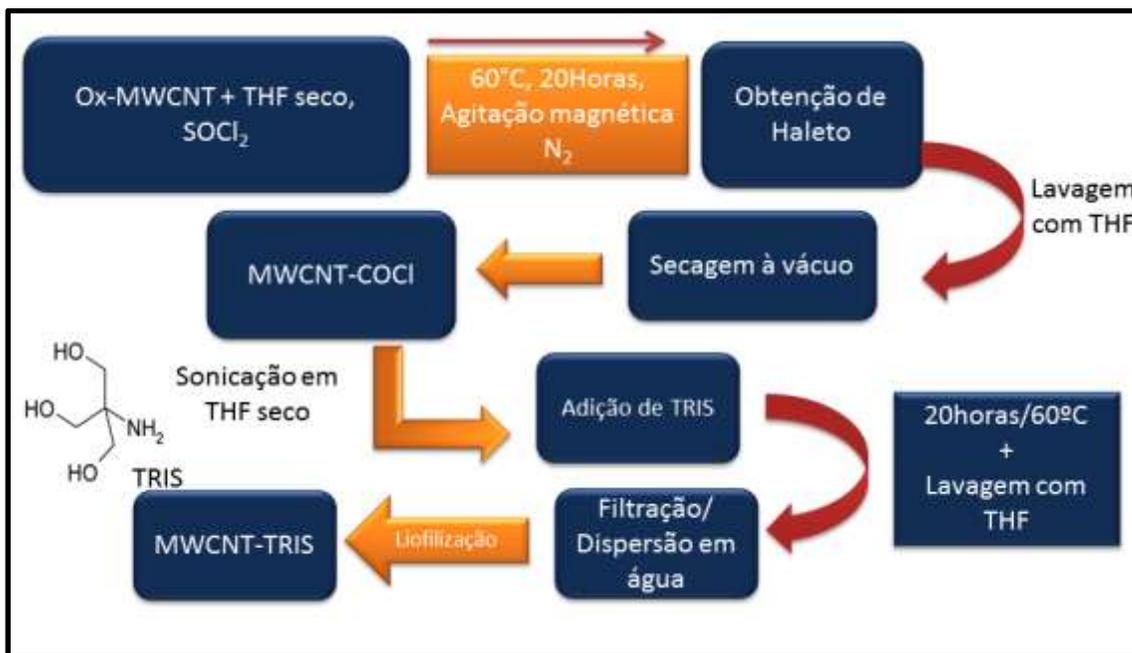


Figura 11: Fluxograma de funcionalização de NTCs com TRIS. Reação direta dos ox-MWCNTs com SOCl₂ para obtenção de grupos de cloretos de ácido e posterior reação de amidação com TRIS.

4.1.c. Funcionalização com tiol (SH)

Os nanotubos utilizados passaram por um pré-tratamento de purificação no qual 1,0 g dos MWCNTs *raw* (obtidos comercialmente da empresa CNT Co. Ltd) foram tratados em sistema de refluxo e agitação convencional com solução de HCl 5M por 6 horas à 110°C. Em seguida, os nanotubos foram filtrados e lavados com água destilada até pH > 6,0. A funcionalização dos MWCNTs com grupos tióis (SH), foi feita via modificação da metodologia descrita para Liang e col.⁹⁰, com a utilização de LiAlH₄ (figura 12). Assim, 20 mg de MWCNTs purificados foram dispersos, sob banho de ultrassom, em THF seco, em um balão de reação sob atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio) por trinta minutos. Em seguida adicionou-se 50 mg de LiAlH₄, que agiu como agente redutor, para a formação de carbânions nas paredes dos MWCNTs. Deixou-se o sistema em banho de ultrassom com temperatura de até 40°C por três horas e, em seguida, adicionou-se 50 mg de enxofre elementar seco. Deixou-se o sistema sob banho de ultrassom e atmosfera inerte por pelo menos três horas. Após, adicionou-se 20 mmols de HCl concentrado ao meio reacional. Em seguida, a amostra foi lavada com THF e, posteriormente, com água destilada. A seguir a amostra de MWCNTs-SH foi dispersa em água e dialisada, contra água, até que a condutividade da água de diálise permanecesse constante. Após este tratamento, a amostra foi recuperada por filtração e seca sob vácuo.

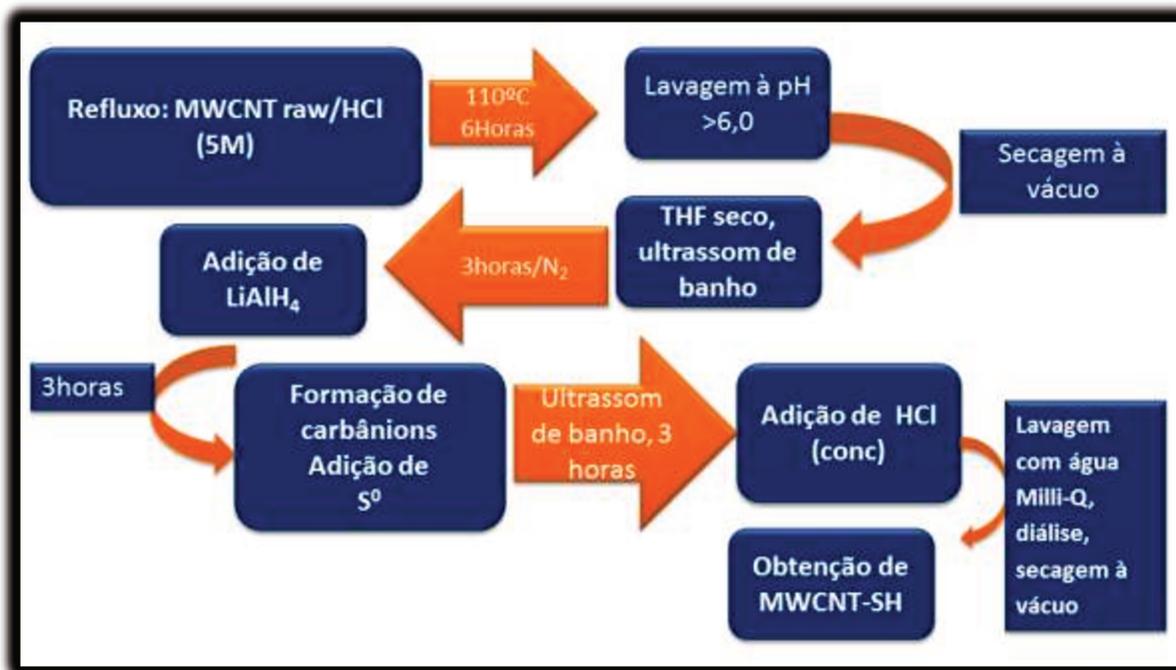


Figura 12: Fluxograma de obtenção dos MWCNTs-SH. Retirado de Alves e col.¹¹⁰.

4.2. Síntese de CeP e nanocompósitos com NTCs funcionalizados (CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-TRIS e CeP/MWCNTs-SH)

4.2.a. Preparação das folhas de CeP

A preparação das folhas auto-suportadas de fosfato ácido de cério foi feita a partir da utilização dos conhecimentos adquiridos ao longo da trajetória do LQES. As condições ótimas relacionadas à temperatura, ao tempo e à concentração dos reagentes nos tratamentos térmicos, descritas por Veríssimo e Alves⁵⁸, foram empregadas nesta síntese. Assim, as folhas de CeP foram sintetizadas à 90°C sob agitação mecânica por 20 horas, com a adição (gota-à-gota) de uma solução de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 0,05mol.L⁻¹, 300 mL, à uma solução de H_3PO_4 6 mol.L⁻¹, 300 mL. Ao final, as amostras foram centrifugadas e lavadas até pH = 6,0. As amostras foram redispersas em água, 300 mL, e filtradas à vácuo

com funil de placa porosa para obtenção de folhas auto-suportadas de CeP. As folhas obtidas foram secas sob vácuo.

4.2.b. Preparação dos nanocompósitos de CeP e nanotubos de carbono funcionalizados (CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-TRIS e CeP/MWCNTs-SH)

Na preparação dos nanocompósitos CeP e nanotubos de carbono funcionalizados (ox-MWCNTs e MWCNTs-SH) foram dispersos na água que seria usada para a preparação da solução do ácido fosfórico, antes da adição do mesmo. Estes NTCs foram submetidos a banho de ultrassom por trinta minutos. Após o H_3PO_4 concentrado foi adicionado às dispersões aquosas dos nanotubos (ox-MWCNTs, MWCNTs-TRIS e MWCNTs-SH) para obtenção da dispersão ácida dessas nanoestruturas (H_3PO_4 6 mol.L⁻¹). Após, as dispersões foram transferidas para balões de três bocas e submetidas à agitação mecânica. Em seguida, a solução de nitrato de cério amoniacal 0,05 mol.L⁻¹ foi adicionada (gota-à-gota) ao meio reacional sob agitação mecânica. As etapas seguintes foram semelhantes ao procedimento de obtenção das folhas de CeP (figura 13). A quantidade ótima de ox-MWCNTs, MWCNTs-TRIS e MWCNTs-SH adicionada foi de 0,05% da massa total do nanocompósito, uma vez que a faixa testada de 0,02 a 2,0% de NTC-Func. formou nanocompósitos de aspecto heterogêneo.

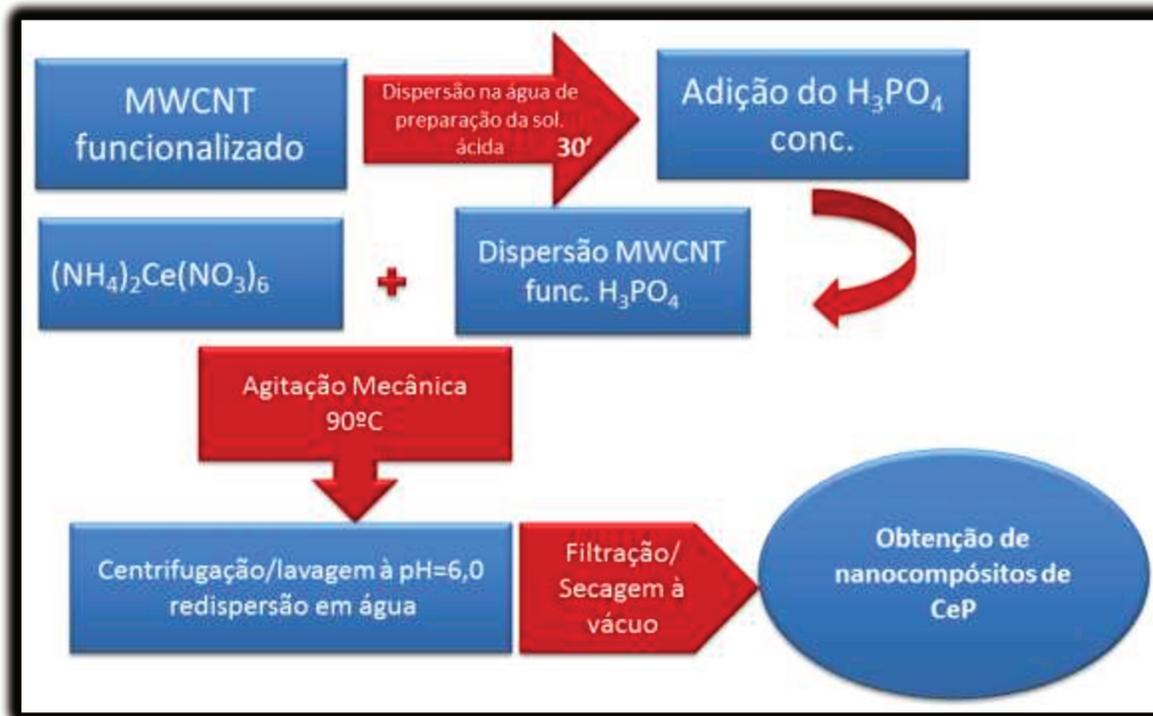


Figura 13: Fluxograma de obtenção dos nanocompósitos de CeP e nanotubos de carbono funcionalizados (ox-MWCNTs e MWCNTs-SH). Adaptação da metodologia descrita por Veríssimo e Alves⁵⁸.

4.3. Síntese de AgNPs e de nanocompósitos de AgNP/MWCNTs funcionalizados

4.3.a. Obtenção de AgNPs por via química

A metodologia empregada para obtenção de AgNPs foi uma adaptação do método descrito por Sondi e colaboradores¹¹¹. Nessa metodologia, realizada ao abrigo da luz, o borohidreto de sódio-NaBH₄ (0,02 mol.L⁻¹, 30 mL) foi usado como agente redutor dos íons prata originários do nitrato de prata, AgNO₃ (0,01 mol.L⁻¹, 10 mL). Adicionalmente, a polivinilpirrolidona (PVP-0,3%, 2 mL) foi utilizada como estabilizante para as AgNPs formadas (figura 14).

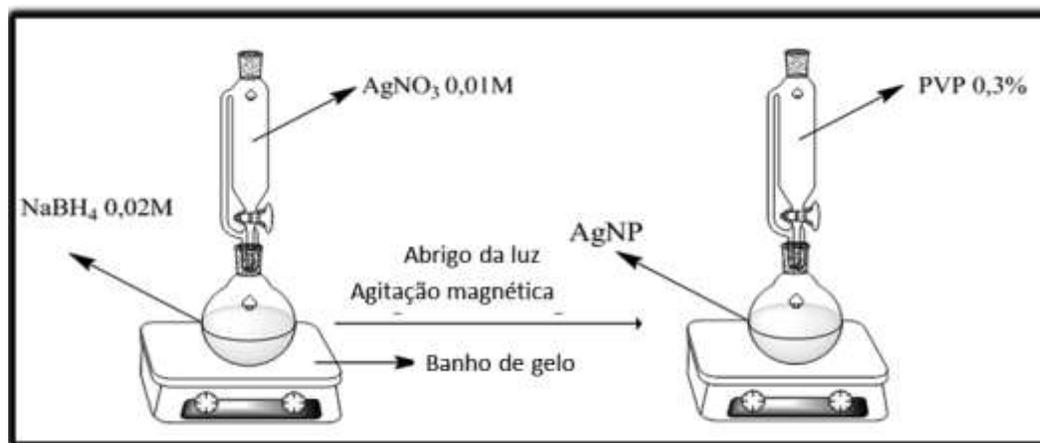


Figura 14: Representação esquemática do sistema reacional empregado para obtenção das nanopartículas de prata usando método descrito por Sondi e colaboradores¹¹¹.

4.3.b. Obtenção de nanocompósitos de AgNPs/MWCNTs funcionalizados

A obtenção de nanocompósitos de AgNP/MWCNTs-Func foi realizada a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Sondi e col.¹¹¹ onde os MWCNTs funcionalizados (15 mg) foram dispersos, por trinta minutos e sob banho de ultrassom, na água que seria utilizada para a preparar a solução de borohidreto de sódio ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, 30 mL), antes da adição deste reagente. Após esse processo, adicionou-se o borohidreto de sódio e transferiu-se o balão reacional para um sistema de agitação convencional e banho de gelo. Em seguida, a solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 mL) foi adicionada gota-à-gota, e logo após a mudança de coloração do meio reacional, a solução de PVP (0,3%, 2 mL) foi adicionada ao meio de obtenção das AgNPs (figura 15). Os MWCNT utilizados foram: ox-MWCNTs, MWCNTs-TRIS e MWCNTs-SH. Assim os nanocompósitos formados foram: AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-TRIS e AgNPs/MWCNTs-SH.

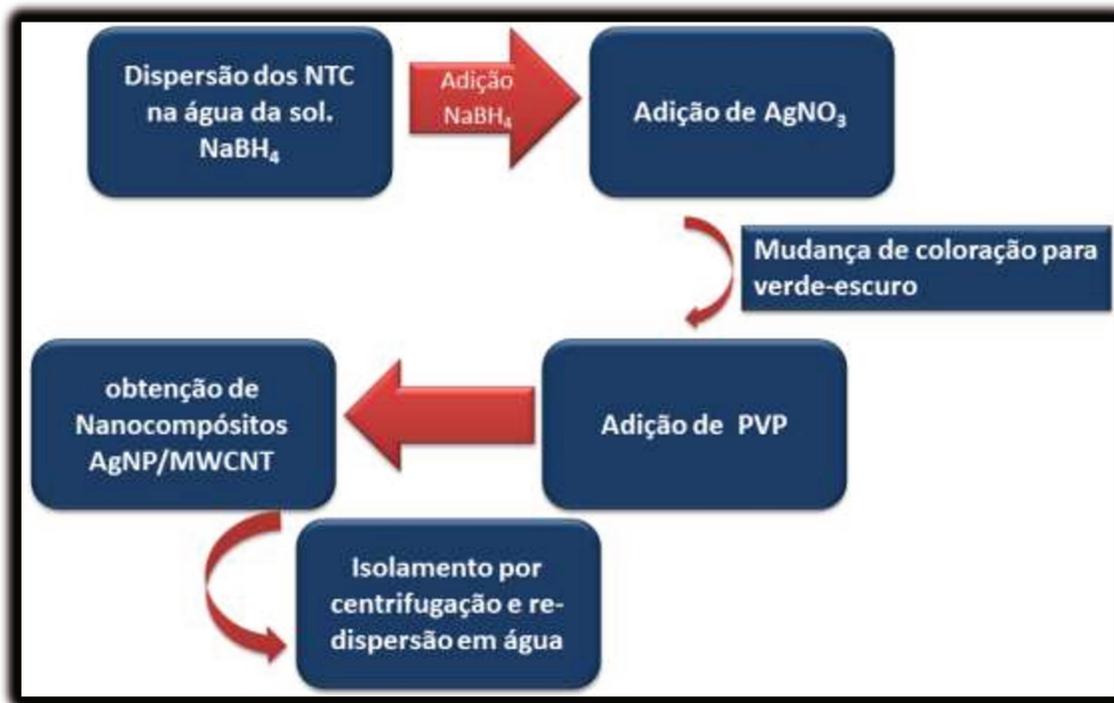


Figura 15: Fluxograma de obtenção de nanocompósitos de nanopartículas de prata e nanotubos de carbono funcionalizados (AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH, AgNPs/MWCNTs-TRIS), a partir da adaptação da metodologia descrita por Sondi e col.¹¹¹.

4.4. Caracterização Físico-Química

4.4.a. Análise por difratometria de raios-x

As amostras de CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-TRIS e CeP/MWCNTs-SH (1cm x 1cm) foram analisadas por difratometria de raios-x usando difratômetro de raios-x Shimadzu XRD 7000 com radiação de CuK(α), 1,54 Å, operando a 30 mA e 40 KV, com taxa de varredura de 2°/minuto.

4.4.b. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

As amostras ox-MWCNTs, MWCNTs-TRIS e MWCNTs-SH CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-TRIS e CeP/MWCNTs-SH foram submetidas a estudos de espectroscopia na região do infravermelho utilizando equipamento FTLA 2000 em modo ATR, para as amostras de CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-TRIS

e CeP/MWCNTs-SH. As demais amostras foram analisadas pela técnica de pastilhas de KBr.

4.4.c. Análise por microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons localizado (FEG-SEM)

Alíquotas das soluções das amostras de CeP e CeP/ox-MWCNTs foram retiradas durante as reações e diluídas na proporção de 10 µL de amostra para 10 mL de água Milli-Q. As amostras foram gotejadas em placas de silício e, após a secagem, demarcadas com cola prata. Para as análises foi utilizado um microscópio Jeol modelo JSM-6340F.

4.4.d. Análise de RMN ¹H, ¹³C

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) foi utilizada para determinação da formação dos grupos funcionais nas amostras MWCNTs-COCl, MWCNTs-TRIS e MWCNTs-SH. Nesta técnica foi utilizado o equipamento INOVA 500, com frequência de 500 MHz para análise de ¹H e para o experimento com ¹³C, a frequência foi de 125,7 MHz, o tempo de relaxação de 10 segundos, e o número de acumulações variando de 128 a 10880. Nos experimentos foi usada uma sonda direta, a BBSW - *Broad Band Switchable* de 5 mm otimizada para detecção do canal X; enquanto que na repetição do experimento da amostra MWCNTs-TRIS foi usada uma sonda de 10 mm para aquisição dos dados de carbono e um tempo de relaxação de 30 segundos e número de acumulações igual a 10880. Em todos os experimentos foi realizada uma pré-saturação de solvente. Para as amostras de MWCNTs-SH, MWCNTs-TRIS foi usado como solvente o D₂O, enquanto que para a amostra MWCNTs-COCl foi utilizado DMSO deuterado.

4.4.e. Análise termogravimétrica

A caracterização térmica das amostras de MWCNTs funcionalizadas (ox-MWCNTs, MWCNTs-SH e MWCNTs-TRIS), foi realizada com equipamento de

análise térmica SDT Q600, em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de 5°C/minuto, com temperatura inicial igual a 25°C e temperatura final de 950°C.

4.4.f. Análise elementar (CHN) da amostra de MWCNTs-TRIS

Os teores de C, N e H das amostras de nanotubos sem tratamento (MWCNTs-raw) e funcionalizadas com TRIS (MWCNTs-TRIS) foram determinadas com Analisador Elementar da marca Perkin Elmer, modelo 2400.

A quantidade de oxigênio presente na amostra foi determinada pela diferença entre o valor total percentual (100%) e o somatório dos teores percentuais de C, N, H (equação 03).

$$\%O = 100\% - \sum \%(C, N, H) \quad (\text{eq.03})$$

4.4.g. Determinação da banda plasmon das AgNPs e dos nanocompósitos AgNPs/ MWCNTs-Func

Para a determinação da banda plasmon foi utilizada a espectroscopia na região UV-Vis. As amostras analisadas foram: AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS. As análises foram conduzidas em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC, utilizando diluições com nanopartículas de prata na proporção de 1:10 (amostra:água Milli-Q).

4.4.h. Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Alíquotas das dispersões, como preparadas, de amostras de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS foram diluídas adicionando-se 10 µL de amostra para 10 mL de água Milli-Q. As amostras, assim diluídas, foram gotejadas em “grade” de cobre. Para as análises foi utilizado um microscópio modelo Carl Zeiss modelo LIBRA 120.

4.4.i. Determinação da concentração de prata presente nas AgNPs e seus nanocompósitos com MWCNTs-Func.

As amostras de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS tiveram a concentração de prata total (Ag^0/Ag^+) determinada utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), Perkin Elmer modelo OPTIMA 3000DV. As amostras foram diluídas em 1:10 (amostra com Ag: água Milli-Q).

4.4.j. Determinação de distribuição de cargas nas AgNPs e seus nanocompósitos com MWCNTs-Func.

A determinação da distribuição das cargas das amostras de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS foi conduzida com diluições (1:10) das soluções de partida e água Milli-Q, utilizando equipamento Malvern Zeta Sizer-Nano.

4.5. Ensaios de Remediação de metais

4.5.a. Preparação das soluções com íons metálicos para ensaios de remediação ambiental

Soluções (10 mL) com misturas dos íons metálicos (Co, Cd, Ni, Cu, Pb) foram preparadas a partir das soluções padrões-estoque (1000 ppm) Fluka/Merck (anexos) desses mesmos íons metálicos e água Milli-Q na proporção de 1:10 (solução estoque: água Milli-Q) com pH variando entre 4,0 e 6,0.

4.5.b. Determinação dos teores de remediação dos íons metálicos de Cu, Cd, Co, Pb dos efluentes filtrados com as folhas de CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH

A avaliação da capacidade de adsorção de metais pesados por parte das folhas de CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH foi conduzida utilizando triplicatas de soluções contendo misturas dos íons de Cu, Co, Cd, Pb, na faixa de pH de 4,0 a 6,0. Estas soluções tiveram a concentração dos metais determinada antes (concentração inicial) e após a filtração com as folhas de CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH (concentração final) utilizando técnica de ICP-OES.

Para cada uma das soluções foi preparada uma solução controle que não foi submetida à filtração com folhas de CeP ou seus nanocompósitos. Para a quantificação da concentração dos metais foi utilizado um de espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), Perkin Elmer modelo OPTIMA 3000DV. As folhas de CeP/MWCNTs-TRIS não apresentaram resistência à água e foram descartadas desse estudo. O teor de remediação foi determinado a partir da razão entre a diferença das concentrações (inicial e final) e a concentração inicial. O resultado final foi expresso em porcentagem (equação 04).

$$\text{Teor de remediação} = \left[\frac{(\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final})}{\text{Concentração inicial}} \right] \times 100\%$$

(eq.04)

4.5.c. Determinação da presença de metais pesados nas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs

Como exemplo de concretização de análise da presença de metais retidos nas folhas após a filtração foram preparadas duas soluções contendo íons Pb na diluição de 1:10 (solução estoque Pb: água Milli-Q) para serem filtradas pelas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs. A análise elementar das folhas de CeP e das folhas de CeP/ox-MWCNTs usados para a filtração de efluentes com metais foi realizada por espectroscopia de dispersão de raios-x, utilizando uma sonda Noran System SIX (modelo 6714A-1SUS-SN) da Thermo Electron Corporation acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360LV. Para a obtenção das análises, as amostras foram preparadas utilizando o seguinte procedimento: i) pequenos fragmentos das folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs “como sintetizados” e após a filtração dos efluentes com metais pesados, foram depositados em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de carbono. As amostras foram recobertas com carbono utilizando um equipamento Bal-Tec 020.

4.6. Determinação de atividade antimicrobiana

4.6.a. Ensaios de Concentração inibitória mínima (CIM)

A eficiência antimicrobiana das nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono funcionalizados (AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS) frente a diferentes bactérias foi avaliada. Para isto a Concentração Inibitória Mínima (CIM) foi determinada frente às cepas não resistentes de *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), *Escherichia coli* (ATCC 25923) e *Salmonella enterica* (LT2).

Neste experimento, em cada cavidade de uma placa de microtitulação (placa de ELISA) foi adicionado 50 µL de meio Miller Hilton (MH, Difco) e, ao final, 50 µL 1×10^5 UFC/mL. Adicionalmente, foram realizadas sucessivas diluições das dispersões de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS que foram adicionadas em diferentes cavidades (poços) da placa de ELISA antes da adição das bactérias (unidades formadoras de colônia – UFC). Os controles negativo e positivo foram realizados pela utilização apenas de meio de cultura e meio de cultura e bactérias, respectivamente, sem a adição das nanopartículas de prata e/ou de seus nanocompósitos com nanotubos de carbono. A CIM das nanopartículas de prata corresponde à cavidade com a menor concentração de prata total (Ag^0/Ag^+) que não apresentou crescimento bacteriano.

4.6.b. Ensaios de tempo-morte

Os ensaios de tempo-morte foram conduzidos com cepas não resistentes de *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), *Escherichia coli* (ATCC 25923) e para tal foi utilizada a amostra do nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS, pois a mesma apresentou os melhores resultados de MIC.

O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Rosa¹¹², inicialmente foi realizado o plaqueamento e crescimento da bactéria *Salmonella sp.* ATCC e *E. coli* ATCC em meio de cultura caldo *Brain Heart Infusion* (BHI) seguido de incubação em estufa a 37°C por 24 horas.

Após o período de 24h, o inóculo foi diluído com água destilada a 1:100 em novo tubo para quantificação de células viáveis pelo método Câmara de Neubauer espelhada. Após a contagem, foi realizado o cálculo para o experimento, onde cada grupo deveria conter 10^3 CFC/mL. A seguir cada tratamento foi montado, onde cada tubo continha meio BHI, bactéria e a quantidade de AgNPs/MWCNTs-TRIS 1x, 2x, 4x, 8x, 12x, 24x o MIC pré - determinado. Após, os tubos com cepas e AgNPs/MWCNTs-TRIS foram incubados em estufa a 37°C.

Para a realização dos testes uma alíquota de cada tratamento foi retirada 2, 4, 8, 12 e 24h após incubação inicial. Para cada amostra retirada foi realizada a contagem em câmara de Neubauer, quantificação direta para células vivas e mortas, utilizando coloração de 40% Azul de Tripán (20%) e 60% de citrato + azul de metileno (azul de metileno 0,02% com citrato de sódio 0,2%) em microscopia ótica. Foram consideradas as células coradas de azul como mortas e transparentes como vivas, sendo assim, somadas na área C da lâmina. O cálculo do número de bactérias foi realizado de acordo com a equação 05.

$$\text{Numero de células} = \text{Concentração} \times \text{Diluição} \times 10^4 \quad (\text{eq 05})$$

4.7. Ensaio de remediação das soluções de AgNPs e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono

4.7.a. Interação de AgNPs e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono (AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH, AgNPs/MWCNTs-TRIS) utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs

Dispersões com AgNPs e seus nanocompósitos com NTC-Func., com teor de prata total previamente determinada por ICP-OES, foram submetidas à interação com folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs. Nesse experimento, 10 mL (1:10-solução:água Milli-Q) das soluções de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS foram expostas às folhas (1,0 x 1,0

cm), sob agitação magnética por um período de 15 minutos. Com mudança da coloração das soluções de marrom-escuro para amarelo-claro, as amostras foram centrifugadas e a quantidade de prata total (Ag^0/Ag^+) disponível no meio foi determinada por um de espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido Perkin Elmer modelo OPTIMA 3000DV.

4.7.b. Avaliação da decomposição de AgNPs e nanocompósitos de AgNPs usando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs como materiais fotocatalíticos

As amostras de AgNPs e os nanocompósitos AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS foram expostas às folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT com tamanhos de 1,5 x 1,5 cm. O sistema foi exposto à radiação com um aparelho Philips Original Home Solaria, com seis lâmpadas fluorescentes tubulares Philips 20 W Sunlamp (UV radiation). O tempo de exposição foi de 2 horas à 25°C.

A concentração de prata das amostras foi determinada antes e após a exposição à radiação utilizando um de espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, Perkin Elmer modelo OPTIMA 3000DV.

O cálculo do teor de remediação de prata total (Ag^0/Ag^+) das amostras foi realizado utilizando a equação 04 descrita nesta Tese.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação das funcionalizações nos nanotubos de carbono

5.1.a. Caracterização via espectroscopia na região do infravermelho

A avaliação da funcionalização dos MWCNTs-SH, através da técnica de FT-IR mostrou o surgimento de bandas próximas a 2360 cm^{-1} , características do estiramento da ligação S-H e com uma banda pouco intensa próxima a região de 700 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C-S, (figura 16-a).

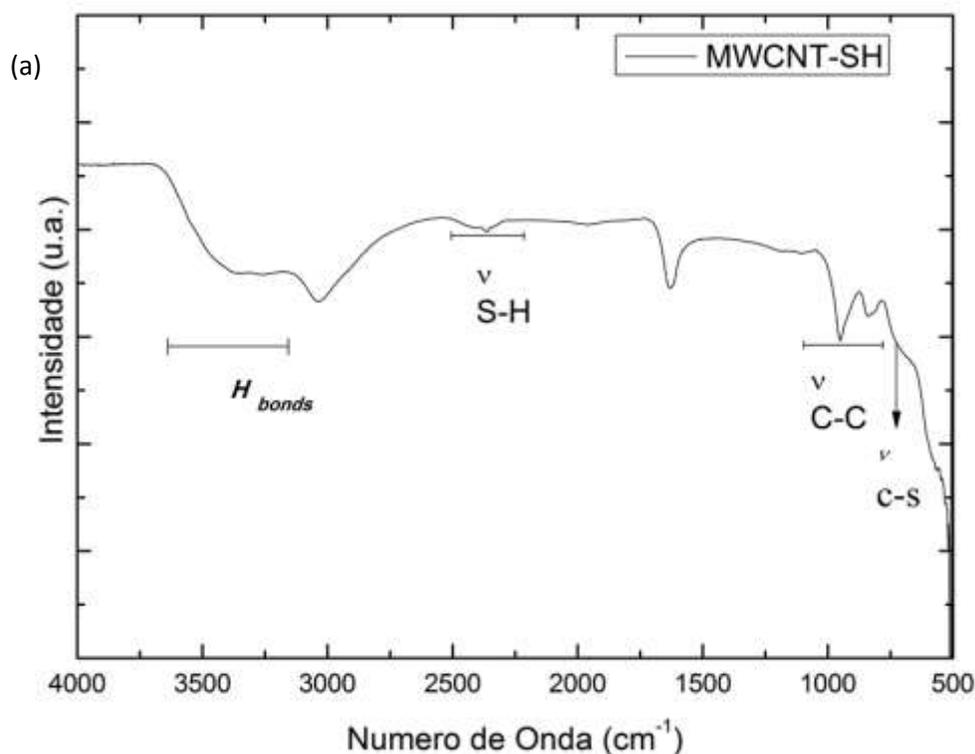


Figura 16: (a) Espectro na região do infravermelho de MWCNTs funcionalizados com grupos tióis, (b) espectro na região do infravermelho das amostras MWCNTs-COCl (linha verde), TRIS (linha vermelha), e MWCNTs-TRIS (linha azul).

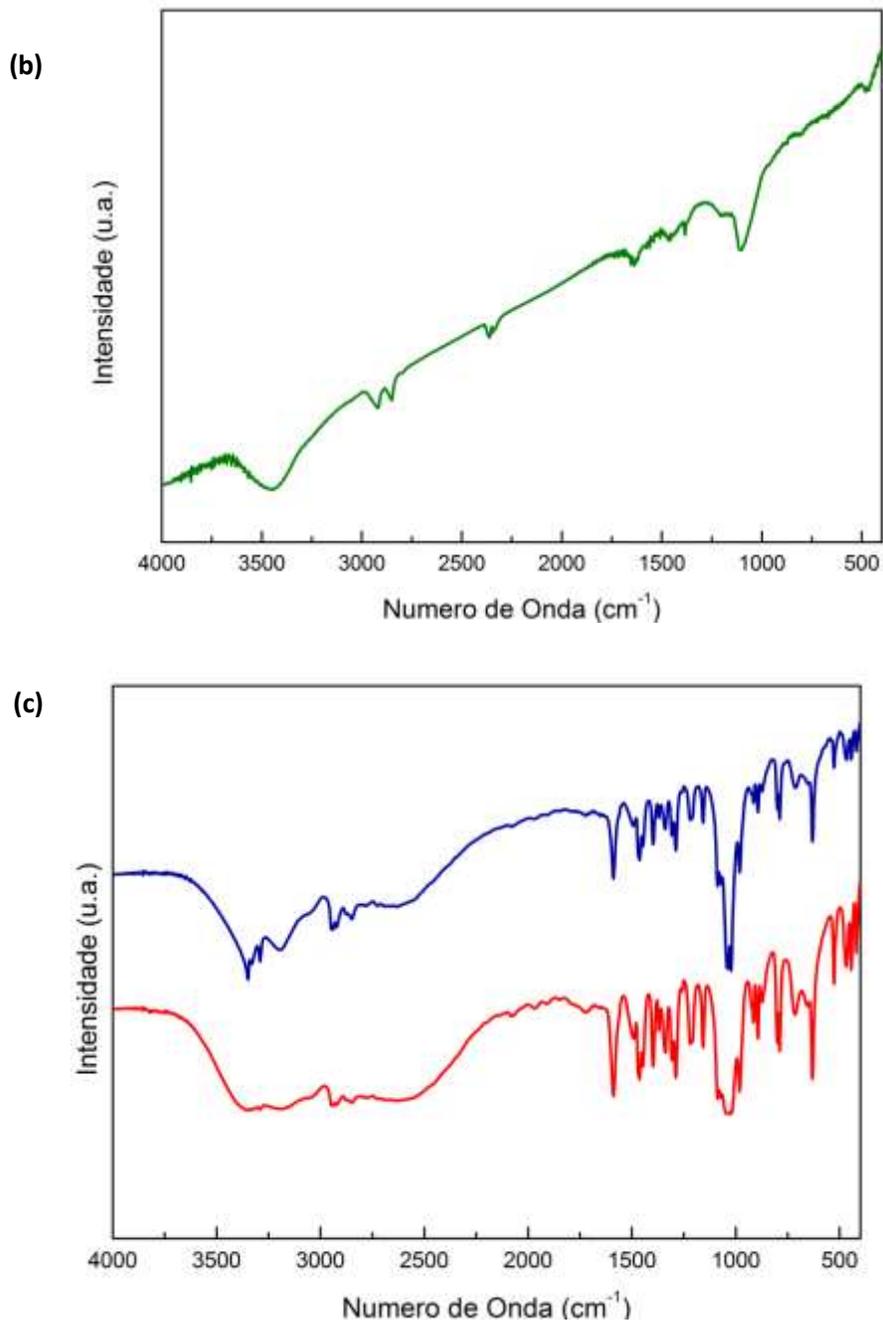


Figura 16: (a) Espectro na região do infravermelho de MWCNTs funcionalizados com grupos tióis, (b) espectro na região do infravermelho da amostra MWCNTs-COCl (linha verde), (c) espectro na região do infravermelho das amostras TRIS (linha vermelha), e MWCNTs-TRIS (linha azul).

A partir do espectro apresentado (figura 16-a), é possível identificar na região de $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ bandas referentes às ligações de hidrogênio dos grupos S-H e C-H, da nanoestrutura. Os grupos C-H são provenientes dos carbânions onde não foram formados grupos sulfetos e com a adição do HCl formaram uma ligação com o H para manter sua estabilidade. Na região de $2500-2000 \text{ cm}^{-1}$ temos a presença de uma banda referente ao estiramento da ligação S-H, enquanto que na região de $1750-1500 \text{ cm}^{-1}$ observamos bandas que podem corresponder à modos relativos ao estiramento C=O e C-O, como observado por Díez-Pacual e Naffakh¹¹³. Na região centrada em aproximadamente 1000 cm^{-1} é possível identificar duas bandas referentes ao estiramento das ligações C-C dos MWCNTs e na região de $750-600 \text{ cm}^{-1}$ a presença de sinal sugerem que o meio empregado para a funcionalização de MWCNT com grupos tióis é eficiente pois, esta é uma região característica do estiramento da ligação C-S¹¹⁴. Adicionalmente, estes resultados indicam que devem existir ainda grupos oxigenados na superfície dos CNT, remanescentes do processo de purificação dos mesmos.

A análise de FT-IR da amostra MWCNTs-COCl mostrou a presença de uma banda em 1650 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O do grupo carbonila do haleto de ácido. Adicionalmente, verificou-se a presença de duas bandas, uma em 1090 cm^{-1} e outra em 470 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-Cl de haletos de ácido¹¹⁴.

A partir dos resultados obtidos foi observada, quando da amidação da amostra TRIS para a formação da amostra MWCNTs-TRIS, uma diminuição dos modos da região de $3500-3400 \text{ cm}^{-1}$, para o surgimento de duas bandas na região de $3330-3060 \text{ cm}^{-1}$ características do estiramento da ligação N-H, livre (parcialmente livre) de interações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares antes existentes em abundância na molécula de TRIS. Adicionalmente, as demais atribuições-tentativa das amostras estudadas encontram-se na tabela 01.

Tabela 01: Atribuição-tentativa dos espectros de infravermelho das amostras MWCNTs-COCl, TRIS e MWCNTs-TRIS.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição		
	MWCNTs-COCl	MWCNTs-TRIS	TRIS
3500-3060	-	-	ν (N-H), (O-H)
1717-1650	-	ν (C=O)	-
1650	ν (C=O)	-	-
1590-1588	-	<i>Bend (II) (N-H)</i>	<i>Bend (N-H)</i>
1460-1440	-	<i>Bend (C-H) dos grupos CH₂-CH₂</i>	-
1400	-	ν (C-N)	ν (C-N)
1400-1280	-	<i>Bend (O-H)</i> <i>(C-H) dos grupos CH₂-CH₂</i>	<i>Bend (O-H)</i> <i>(C-H) dos grupos CH₂-CH₂</i>
1220-1020	-	ν (C-O) <i>acoplados com (C-C) dos grupos CH₂-CH₂</i> <i>Bend (C-N)</i>	ν (C-O) <i>acoplados com (C-C) dos grupos CH₂-CH₂</i> <i>Bend (C-N)</i>
1090	ν (C-Cl)	-	-
800-630	-	<i>Wag (N-H)</i>	<i>Wag (N-H)</i>
526-413	-	<i>Bend scissoring- (C-C)</i>	<i>Bend scissoring- (C-C)</i>
470	ν (C-Cl)	-	-

5.1.b. Análise de RMN ¹H, ¹³C

A análise da amostra de MWCNTs-SH usando RMN de ¹³C apresentou um único pico em 30,6 ppm característico da presença da ligação C-S¹¹⁵.

A análise de RMN ¹H, com pré-saturação do solvente D₂O, mostrou picos na região de 3,5 e 2,5 ppm característicos das ligações C-H e S-H, respectivamente e são compatíveis em descolamento com os observados por Lim e col.¹¹⁶ quando estes realizaram tiação seletiva de nanotubos de carbono e obtiveram sinais em 2,2 ppm e 1,7 ppm para C-H e S-H, respectivamente utilizando como referência fenilmetanotiol. Adicionalmente, o pico observado, na amostra MWCNTs-SH, na região de 6,6 ppm característico da ligação C-H,

quando o carbono pertence a um núcleo aromático (figura 17). Tais resultados também são concordantes com os obtidos por espectroscopia na região do infravermelho para a amostra investigada.

Nos estudos de RMN ^{13}C da amostra de MWCNTs-COCl (anexo 04), em DMSO, foi verificada a presença de um pico em 206,4 ppm referente à ligação C=O de grupos ácidos. Acredita-se que esse deslocamento observado seja função da ligação desses grupos à nanoestrutura e à não homogeneidade das funcionalizações¹¹³, uma vez que os MWCNTs apresentam diferenças entre si quanto à quiralidade, e à quantidade de grupos funcionais presentes em cada NTC, assim como em relação às interações desses grupos com os NTCs. Adicionalmente, foram encontrados picos em 69,7 ppm, 30,6 ppm e 26,1 ppm correspondente à ligação C-Cl presente em haletos de ácido, e o septeto centrado em 39,5 ppm correspondente ao DMSO.

Os dados obtidos para o estudo de ^1H para a amostra MWCNTs-COCl, não foram significativos. Com os resultados obtidos por ^{13}C para a amostra MWCNT-COCl constata-se que a metodologia empregada é eficiente para obtenção de cloreto de ácido de nanotubos funcionalizados com grupos de ácido carboxílico.

Os estudos de ^{13}C da amostra MWCNTs-TRIS (anexo 05) apresentou um pico largo centrado entre 145-150 ppm que seria representativo da ligação C-N de amida. Neste caso acredita-se que o deslocamento observado seja função da interação do TRIS com os NTCs. Foram ainda encontrados um pico em 65,50 ppm referente aos grupos CH_2 ligados às hidroxilas dos álcoois e outro pico em 56,5 ppm correspondente ao carbono quaternário da estrutura do TRIS.

Os resultados obtidos para os estudos de RMN de ^1H mostraram um pico largo centrado em 6,8 ppm correspondente à ligação N-H de amidas, multipletos centrados em 3,45 ppm correspondentes às ligações C-H dos grupos CH_2 da função álcool e seus acoplamentos com o solvente para a formação de interações de hidrogênio. A partir dos resultados obtidos por RMN e espectroscopia na região do infravermelho é possível constatar que a metodologia empregada é eficiente para funcionalização de MWCNTs-COCl com TRIS.

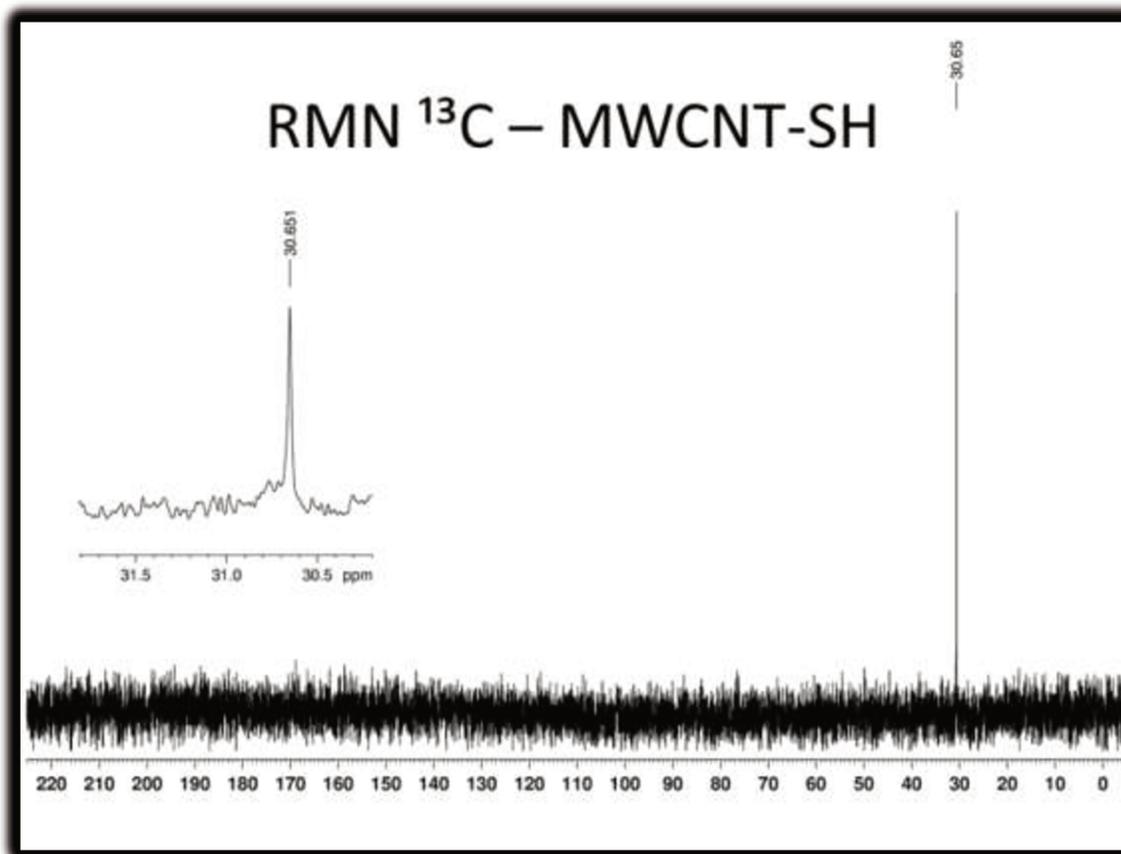


Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C da amostra de nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizado com grupos tióis (-SH). Sinal em 30,6 ppm correspondente à ligação C-S.

5.1.c. Análise termogravimétrica

Os resultados de análise termogravimétrica da amostra MWCNTs-SH, mostraram alterações no comportamento térmico das amostras, com a presença de três eventos (figura 18). O evento de eliminação dos grupos funcionais ocorre entre 94,5°C e 289°C e corresponde a uma perda de massa de 41,8% e a um grau de funcionalização* de 75,2 μmol s de grupos SH por amostra de MWCNTs-SH. O evento iniciado em 502,7°C está relacionado com a decomposição da amostra.

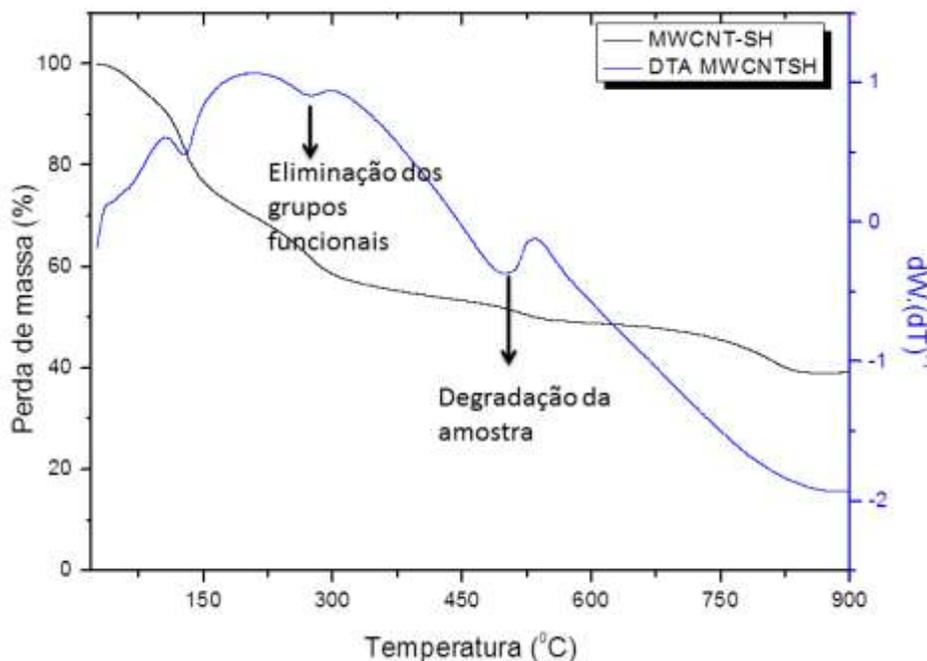


Figura 18: Análise termogravimétrica (linha preta) e derivada do percentual de perda de massa em função da temperatura (linha azul) da amostra MWCNT-SH.

$$* \text{ Grau de Funcionalização} = \left(\frac{\text{massa perdida(mg)}}{\text{massa molar do grupo funcional (mg)}} \right)$$

Retirado de Marega e colaboradores⁸⁸

O estudo de análise termogravimétrica da amostra ox-MWCNTs mostrou a degradação da amostra em 615°C. Este resultado é compatível com os obtidos em estudo anterior de nosso grupo de pesquisa¹¹⁷.

A amostra MWCNTs-COCl apresentou um evento em 141°C que corresponde à eliminação dos grupos funcionais (-COCl) da amostra. Isto corresponde a um grau de funcionalização* de aproximadamente 78,5 μmols. A degradação da amostra ocorre por volta de 532°C. Estes dados são concordantes com os descritos na literatura sobre a funcionalização de nanotubos de carbono que registram a diminuição da temperatura de degradação dos nanotubos quando da presença de novos grupos funcionais na sua superfície que tendem a contribuir com reações paralelas de decomposição dos NTCs pristina¹¹⁸.

Na amostra preparada de MWCNTs-TRIS, entre 154°C e 230°C ocorre o evento referente a eliminação dos grupos funcionais dos MWCNTs, com ruptura

das ligações entre o grupo funcional $\text{CO-NHC}(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_3$ e os nanotubos de carbono. Este evento corresponde a uma perda de 68,12% de massa, que corresponde a um grau de funcionalização* de 17,0 μmol s de grupos $\text{CO-NHC}(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_3$ por amostra de MWCNTs-TRIS. Em aproximadamente 238°C há o início dos eventos de degradação dos NTC propriamente ditos. Tais eventos terminam em 492°C, o que novamente é compatível com o perfil dos nanotubos funcionalizados, já que neste caso, a amostra de partida para a reação de amidação entre o TRIS e os nanotubos é o MWCNTs-COCl tem sua degradação observada em 532°C. O início da degradação do TRIS em temperatura inferior à observada para a degradação da amostra TRIS pura no mesmo equipamento é compatível com os resultados descritos por Amiri e col.¹¹⁹ quando funcionalizaram NTCs com lisina e observaram o início da degradação da mesma antes da temperatura descrita pela literatura.

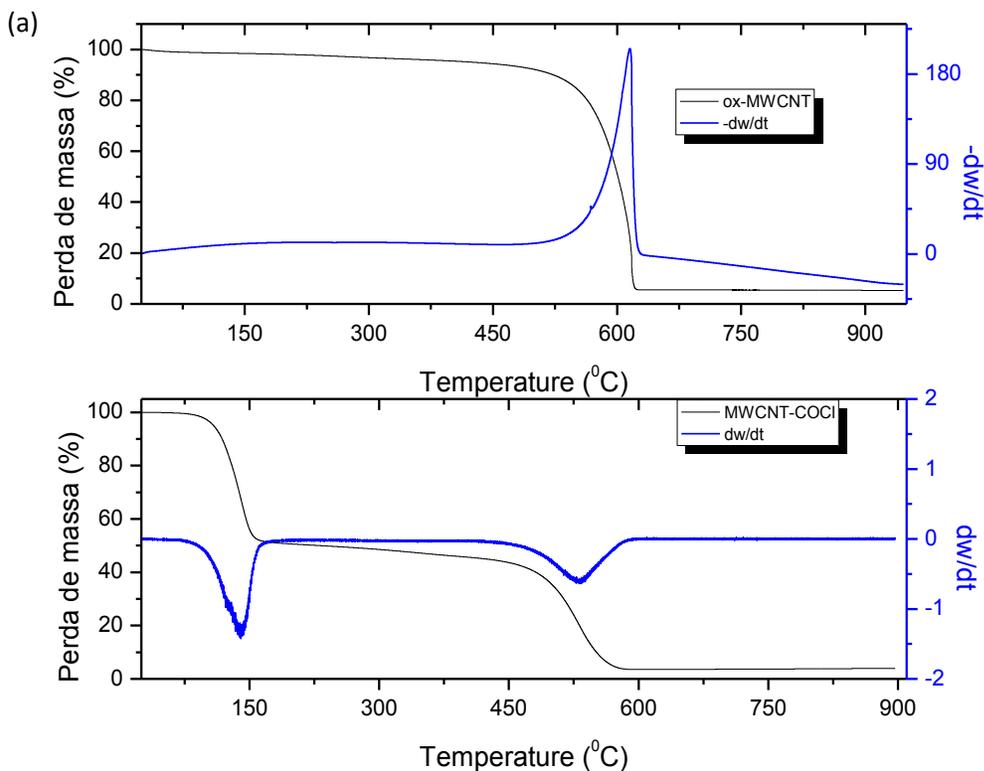


Figura 19: Análise termogravimétrica (linha preta) e derivada do percentual de perda de massa em função da temperatura (linha azul) das amostras: **(a)**ox-MWCNT, MWCNT-COCl, **(b)**TRIS e MWCNT-TRIS

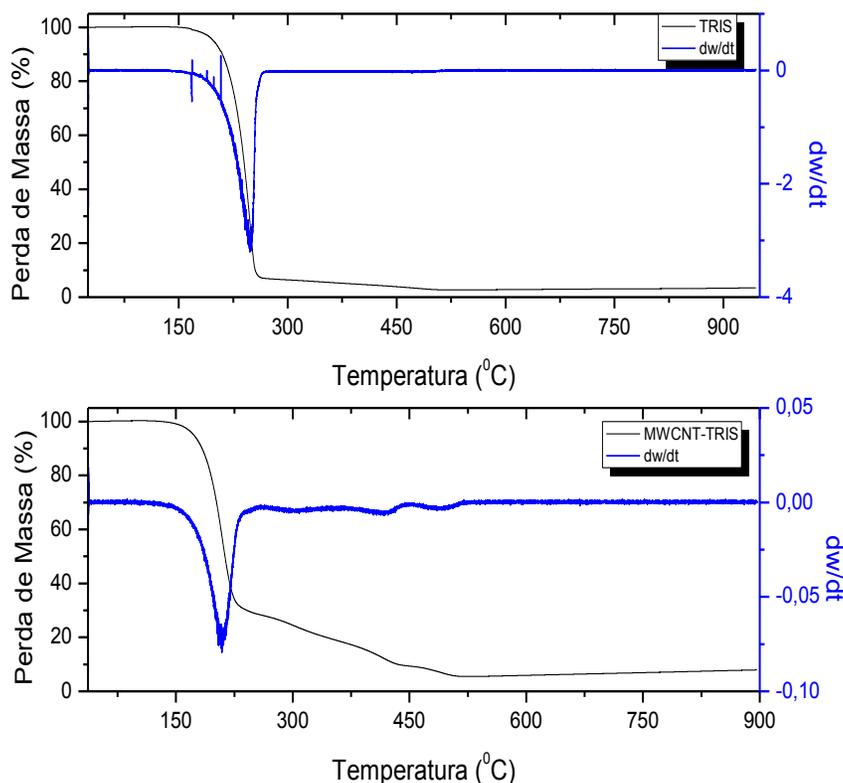


Figura 19: Análise termogravimétrica (linha preta) e derivada do percentual de perda de massa em função da temperatura (linha azul) das amostras: **(a)** ox-MWCNTs, MWCNTs-COCl, **(b)** TRIS e MWCNTs-TRIS

5.1.d. Análise elementar (C H N) da amostra de MWCNTs-TRIS

Os resultados da análise elementar (C H N) da amostra de MWCNTs-TRIS mostrou um aumento de 8,43% de nitrogênio na amostra, quando esta foi comparada com a amostra de nanotubo de carbono sem nenhum tratamento (*raw*), uma vez que o percentual de 0,44 de nitrogênio na amostra do NTC de partida pode ser atribuído a eventuais contaminações da amostra (tabela 02).

Tabela 02: Resultados de análise elementar CHN das amostras de MWCNTs-*raw* e MWCNTs-TRIS.

Amostras	Elementos	Resultados – (%)
	C	96,28

MWCNTs – raw	H	2,25
	N	0,44*
	O	1,47*
MWCNTs-TRIS	C	40,99
	H	10,44
	N	8,43
	O	40,14*

* Medido por diferença (eq 03)

A partir dos dados obtidos pelas técnicas de FT-IR, RMN (^{13}C , ^1H), TGA e análise elementar (CHN) acredita-se que os nanotubos obtidos com as reações de funcionalização possuem o aspecto de sua parede externa seja semelhante ao apresentado abaixo (figura 20).

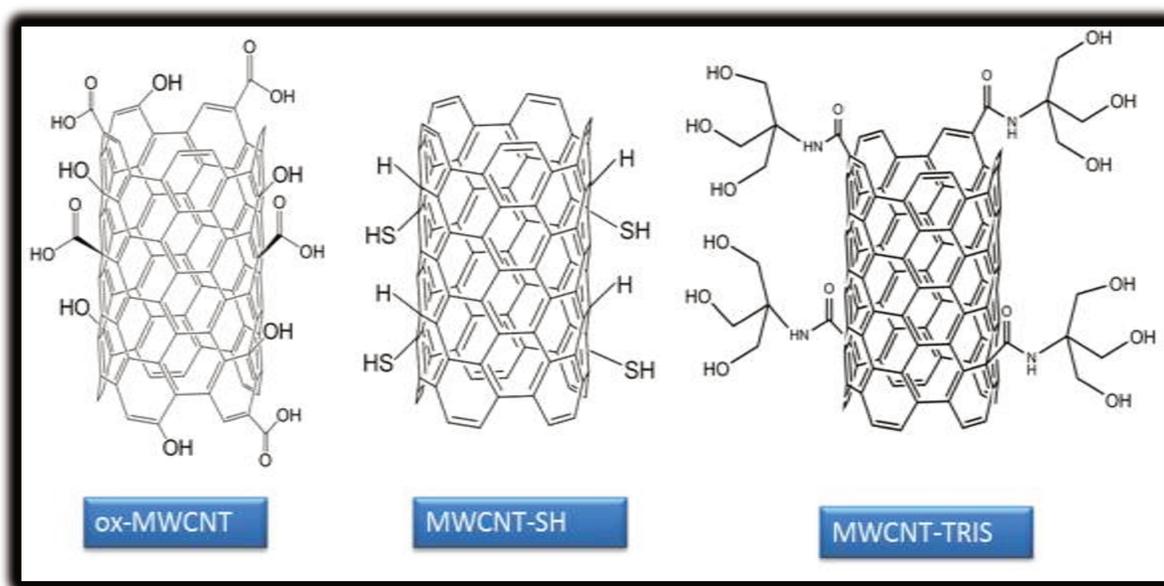


Figura 20: Representação esquemática da parede mais externa dos nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com grupos tióis (-SH) e TRIS.

5.2. Resultados formação das folhas de CeP e seus nanocompósitos com NTCs-Func.

5.2.a. Formação das folhas de CeP e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono (ox-MWCNTs, MWCNTs-SH, MWCNTs-TRIS)

As folhas de CeP e seus nanocompósitos (CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH, CeP/MWCNTs-TRIS) têm aspecto semelhante ao das folhas de papel (celulose) tradicionais, porém apresentaram diferentes colorações. As folhas de CeP tinham cor amarelo-claro (figura 21-a), enquanto que os nanocompósitos de CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS (figura 21-b) apresentaram coloração cinza, cinza-claro e branco, respectivamente.

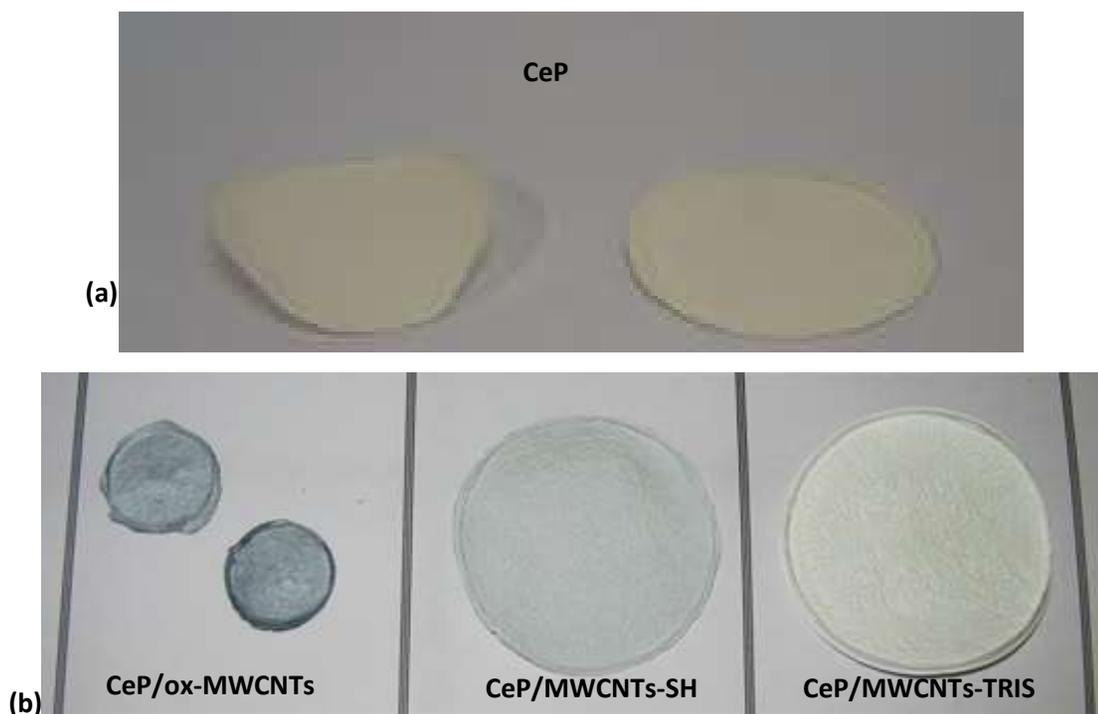


Figura 21: Imagens das amostras: (a) Folhas de CeP, (b) Folhas de CEP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS.

5.2.b. Análise por difratometria de raios-x

Os difratogramas de raios-x das amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e MWCNTs-TRIS (figura 22) apresentam um pico próximo à 7°

em 2θ que é típico de estruturas lamelares de CeP como descrito por So⁵⁶, Veríssimo e Alves⁵⁸. Tal pico mostra-se bem definido em todas as amostras sintetizadas de CeP obtidas à 90°C o que é indicativo do alto grau de ordenamento no empilhamento das lamelas constituintes do CeP. Os difratogramas de raios-x sugerem que a estrutura do CeP obtida é compatível com a descrita na literatura^{56,120}. Os resultados ainda sugerem que devido à presença dos ox-MWCNTs, MWCNTs-SH e dos MWCNTs-TRIS, no meio reacional durante a formação do CeP, esses nanotubos estejam melhor dispersos na matriz ao final do processo de formação das folhas e não alteraram a estrutura cristalina do CeP. A partir dos difratogramas obtidos, utilizou-se a Lei de Bragg para o cálculo da distância interlamelar $d(003)$ das amostras estudadas e observou-se que a distância interlamelar $d(003)$ da amostra de CeP é 10,96 Å, enquanto que dos nanocompósitos CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS é, respectivamente, 10,91 Å; 11,87 Å e 11,85 Å. A partir desses resultados é possível sugerir que não há uma relação matriz-hospedeiro entre os NTC-Func. e a fibras de CeP, uma vez que o aumento da distância interlamelar $d(003)$ observada nos nanocompósitos CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS não é suficiente para acomodação dos NTC-Func. no espaço interlamelar da matriz de CeP.

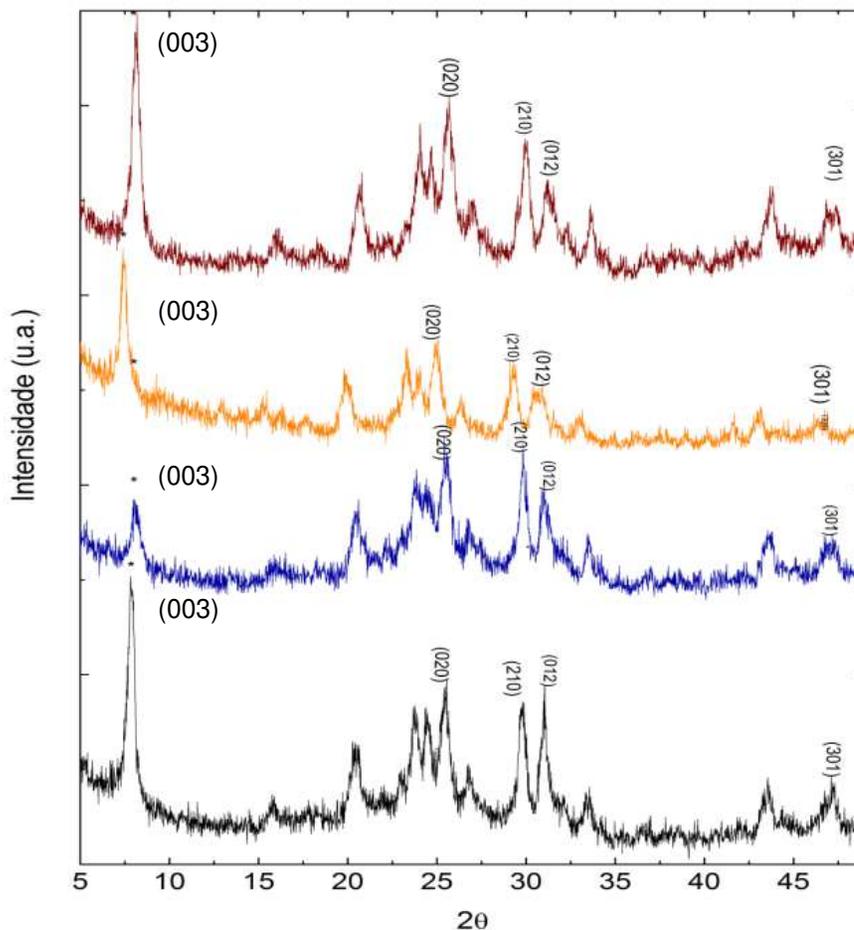


Figura 22: Difratomogramas das amostras de CeP (linha preta), CeP/ox-MWCNTs (linha azul), CeP/MWCNTs-SH (linha laranja) e CeP/MWCNTs-TRIS (linha vinho). Presença do pico em $2\theta = 7^\circ$, característico de estruturas lamelares e pode ser usado para determinação da estrutura interlamelar

5.2.c. Análise espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de FT-IR das amostras estudadas (CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS) mostrou a presença de uma banda entre os números de onda $3650-3100\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento O-H. Observou-se ainda um ombro entre $2990-2600\text{ cm}^{-1}$, correspondente às interações de hidrogênio entre o hidrogênio disponível dos íons hidrogenofosfato das amostras e os átomos de oxigênio disponíveis nos grupos hidrogenofosfato. Tais resultados são compatíveis com os descritos no trabalho de Veríssimo e

colaboradores. Adicionalmente, observou-se, entre $2500\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$, bandas referentes ao estiramento das ligações dos grupos hidroxila ligados a átomos de fósforo ((P)-OH). Adicionalmente é possível identificar o pico em 1630 cm^{-1} referente à deformação das moléculas de água presentes na região interlamelar do CeP, como representado na figura 02 desta Tese. Estes resultados (figura 23) estão de acordo com os dos nanocompósitos obtidos em trabalhos anteriores¹²¹. Adicionalmente, os resultados de FT-IR deste estudo corroboram com os obtidos na difração de raios-x, mostrando que a metodologia empregada é eficiente para obtenção da matriz de CeP, quando da síntese de CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH e CeP/MWCNTs-TRIS. Ademais, com os resultados obtidos por DRX e FT-IR dos nanocompósitos de CeP, é possível concluir que a presença dos nanotubos funcionalizados na estrutura não altera significativamente a estrutura do CeP.

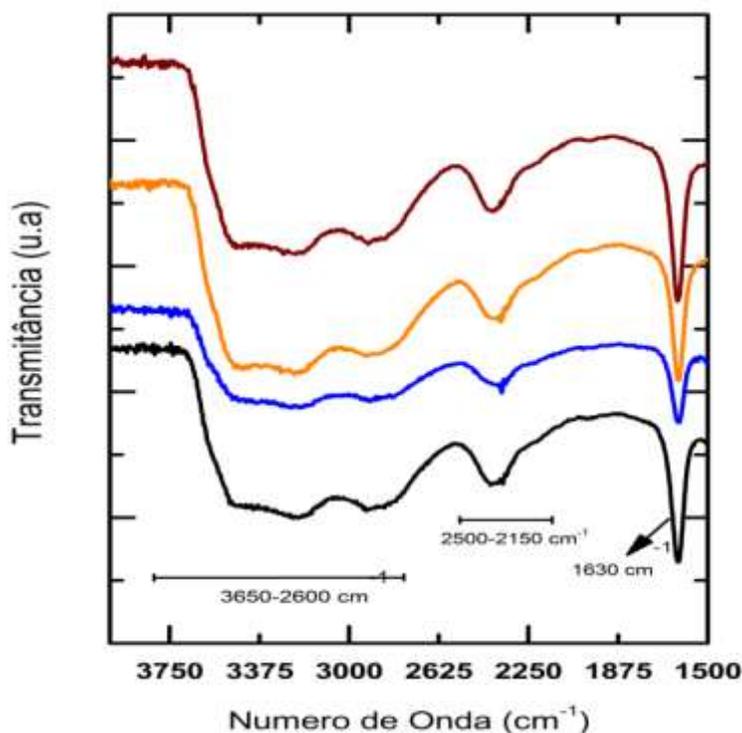
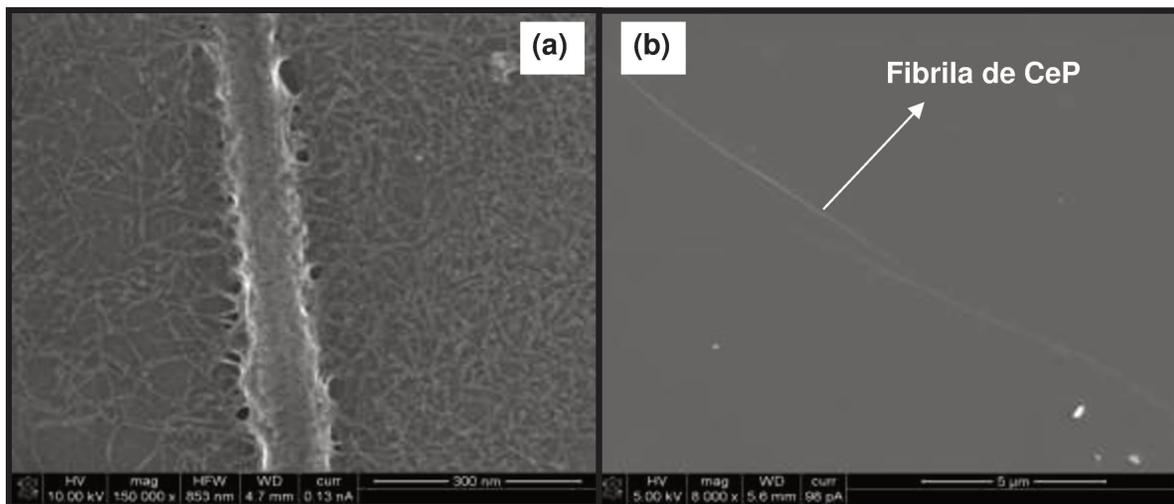


Figura 23: Espectros na região do infravermelho das amostras de CeP (linha preta), CeP/ox-MWCNTs (linha azul), CeP/MWCNTs-SH (linha laranja), CeP/MWCNTs-TRIS (linha vinho).

5.2.d. Análise por microscopia eletrônica de varredura com feixe de elétrons localizado (FEG-SEM)

O estudo da cinética reacional da formação dos nanocompósitos de CeP/ox-MWCNTs realizada via FEG-SEM, sugere que a interação efetiva, observada nos estudos anteriores, entre as fibras de CeP e os ox-MWCNTs ocorre durante o processo de filtração com a formação de feixes de CeP decorados com ox-MWCNTs (figura 24 - a) e não durante a etapa reacional. Nas amostras coletadas, foi possível observar que as fibrilas de CeP (figura 24 - b), são formadas a partir da primeira hora de reação enquanto que nos demais tempos há o crescimento dessas fibrilas. Após as três primeiras horas há a formação dos primeiros feixes de CeP, (figura 24 - c). Foi possível observar ainda a presença de alguns nanotubos de carbono adsorvidos em fibrilas e em feixes de CeP (figura 24 d - e) mas há pontos de aglomerados de ox-MWCNTs decorando feixes de CeP, (figura 24 - f). Também, com esses resultados do início do processo de formação das interações CeP/ox-MWCNTs sugere-se que a interação entre os ox-MWCNTs e as fibras de CeP ocorra em maior intensidade após as 10 primeiras horas de reação e que a consolidação da interação entre o CeP e os ox-MWCNTs ocorra no processo de filtração quando há a formação do papel inorgânico auto-suportado.



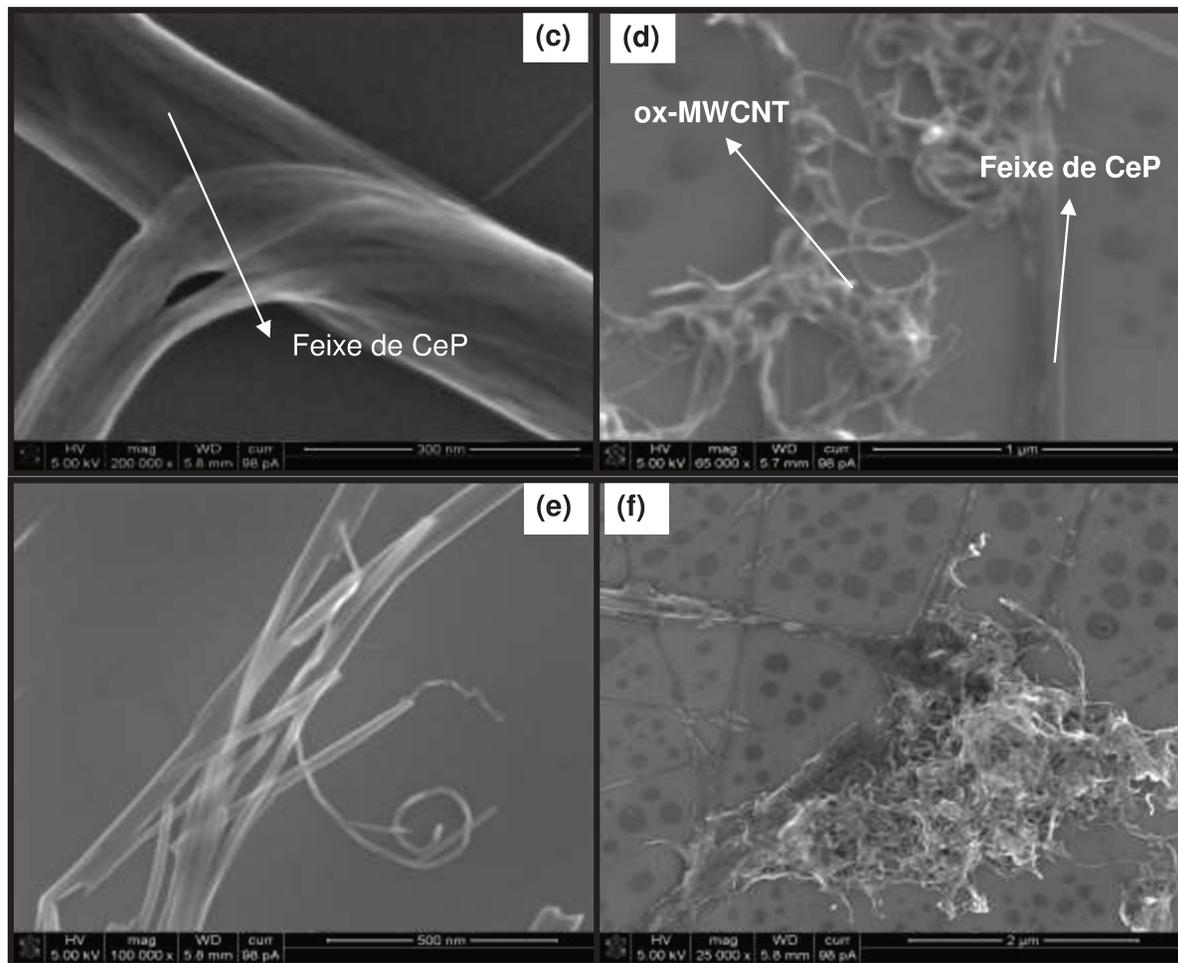


Figura 24: (a) Feixes de CeP decorados com ox-MWCNTs obtidos via sonicação de pedaços da folha auto-suportada com água. (b) Formação de fibrilas de CeP, alíquota retirada do meio reacional. (c) Formação de feixes de CeP. (d)-(e) Interação de ox-MWCNTs com feixes de CeP. (f) Formação de feixes de CeP decorados com aglomerados de ox-MWCNTs.

5.3. AgNP e nanocompósitos AgNP/MWCNT-Func

5.3.a. Análise por UV-VIS

As nanopartículas de prata e os nanocompósitos de AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH apresentaram banda plasmon centrada em 390 nm, enquanto que o nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS apresentou a banda plasmon centrada em 400 nm (figura 25). As bandas encontradas próximas à 270 nm podem ser atribuídas, possivelmente, à presença de íons Ag^+ presentes no meio aquoso¹²². A intensidade observada da banda plasmon da amostra

AgNP/MWCNTs-TRIS sugere que há quantidade de AgNPs nesse nanocompósito, assim como nas demais amostras analisadas (AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs e AgNPs/MWCNTs-SH). Tais observações são compatíveis com o que é descrito na literatura¹²³ que relaciona a intensidade da banda plasmon com a concentração, constante dielétrica do meio e com as interações interpartículas. Os resultados obtidos são coerentes com os descritos por Khanna e col.¹²³ onde os autores relataram a obtenção de AgNPs utilizando PVP e PVA com valores representativos da absorção da banda plasmon centrados em aproximadamente 400 nm e, adicionalmente, os autores também reportaram a observação de uma banda em 275 nm referente à formação de grupos de íons prata. A partir dessa observação é possível sugerir que as nanopartículas de prata formadas nos nanocompósitos AgNPs/ox-MWCNTs e AgNPs/MWCNTs-TRIS apresentem maior quantidade de íons prata disponíveis em sua superfície, sendo que este deve ocorrer de forma mais proeminente no nanocompósito AgNPs/ox-MWCNTs.

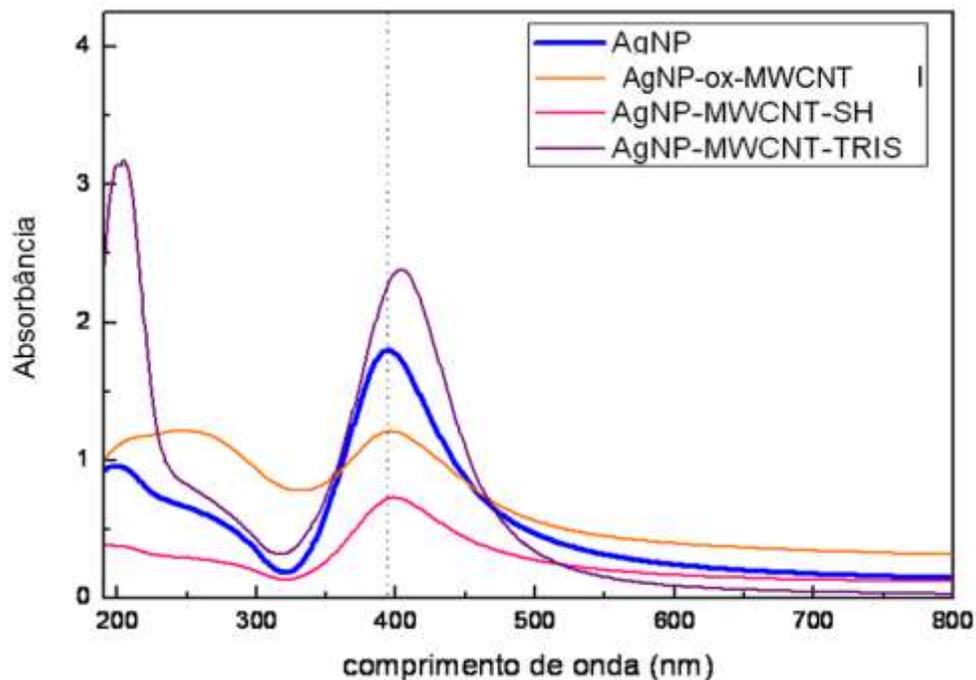
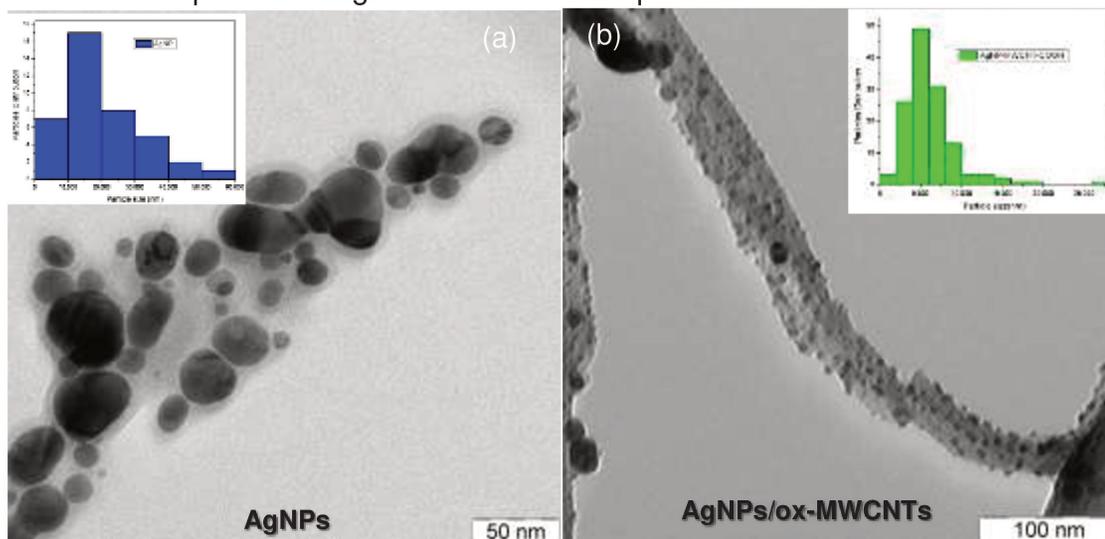


Figura 25: Observação da formação da banda plasmon presente nas AgNPs (linha azul), AgNP/ox-MWCNTs (linha laranja), AgNP/MWCNTs-SH (linha rosa) e AgNP/MWCNTs-TRIS (linha roxa).

5.3.b. Análise por microscopia eletrônica de transmissão - TEM

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou que a síntese das nanopartículas de prata utilizando o método descrito por Sondi e col¹¹¹. foi eficiente (figura 26 - a), sendo obtidas nanopartículas com diâmetro médio de 21 nm e índice de polidispersividade (σ) igual a 10,0. Os nanocompósitos formados por AgNPs e ox-MWCNTs apresentaram apenas formação de AgNPs sobre a superfície dos nanotubos de carbono. Esse total recobrimento dos ox-MWCNTs pelas AgNPs pode ser atribuído ao grau de funcionalização dos ox-MWCNTs que mostrou-se mais elevado que dos demais NTCs-Func. produzidos. Adicionalmente, as nanopartículas formadas nos nanocompósitos AgNPs/ox-MWCNTs (figura 26 - b) apresentaram diâmetro médio de 6,0 nm e $\sigma = 3,5$. Os nanocompósitos formados por nanopartículas de prata com os nanotubos de carbono decorados com grupos tióis, AgNPs/MWCNTs-SH (figura 26 - c), apresentaram diâmetro médio de 12 nm e $\sigma = 15$. Nesse nanocompósito há uma pequena quantidade de AgNPs não associadas aos MWCNTs-SH. As nanopartículas de prata do nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS (figura 26 - d) apresentaram diâmetro médio de 14 nm e $\sigma = 6,3$. Nesse caso, há uma grande quantidade de AgNPs formadas individualmente, não associadas diretamente aos MWCNTs-TRIS. A partir dos resultados obtidos é possível concluir que as AgNPs presentes no nanocompósito AgNPs/MWCNTs-SH estão mais polidispersas do que nos demais nanocompósitos de AgNPs e MWCNTs-Func, assim como considerando apenas as AgNPs obtidas como padrão.



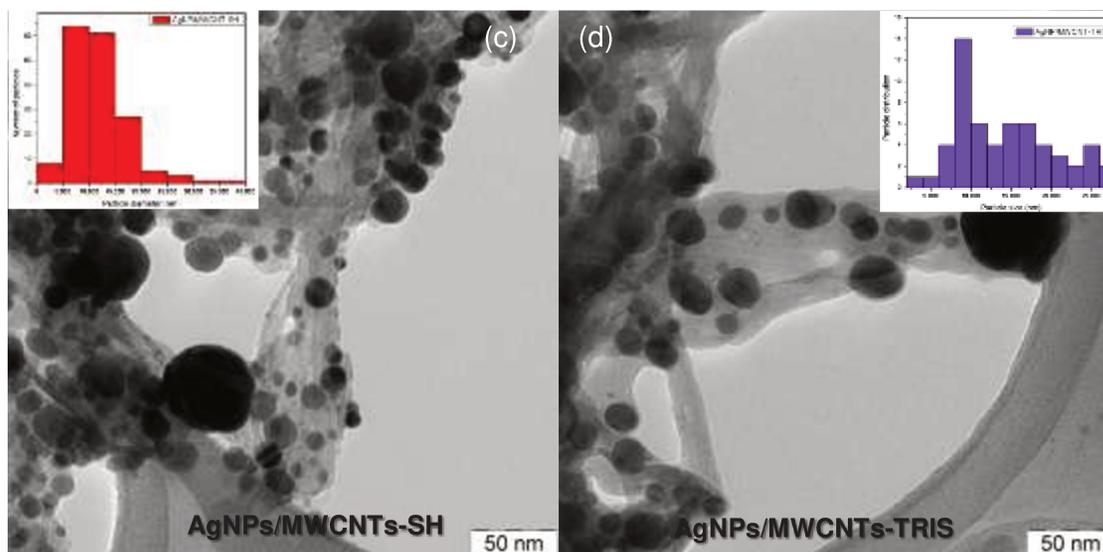


Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM): (a) Nanopartículas de prata, (b) nanocompósito AgNP/ox-MWCNT, (c) nanocompósito AgNP/MWCNT-SH, (d) nanocompósito AgNP/MWCNT-TRIS.

5.3.c. Determinação da concentração de prata total (Ag^0/Ag^+) utilizando técnica de ICP-OES presente nos amostras contendo AgNPs

Os resultados da concentração de prata presente nas nanopartículas de prata e seus nanocompósitos (figura 27) com nanotubos de carbono funcionalizados mostram que a concentração inicial de prata total (Ag^0/Ag^+) nas AgNPs é de 579,0 ppm. Na amostra de AgNPs/ox-MWCNTs a concentração de prata é de 227,6 ppm enquanto que nas amostras AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS as concentrações são respectivamente 240,0 ppm e 625,2 ppm. Estes resultados corroboram com os obtidos quando da análise por UV-Vis na qual a banda plasmon das AgNPs presentes no nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS era mais intensa do que as demais, seguida pela amostra de AgNPs. Estes dados são importantes uma vez que fornecem o ponto de partida para as diluições a serem usadas no ensaios de atividade antimicrobiana.

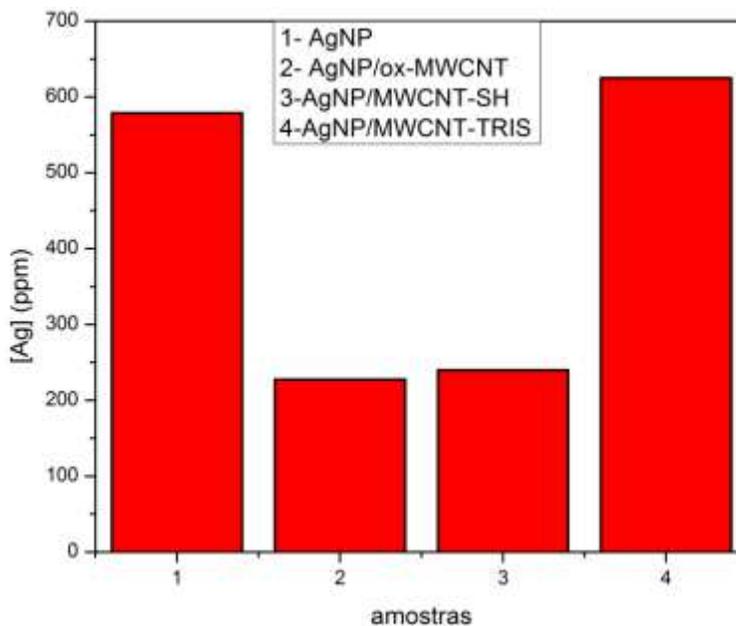


Figura 27: Concentração de prata presente nas AgNPs (amostra 1), nos nanocompósitos; AgNPs/ox-MWCNTs (amostra 2), AgNPs/MWCNTs-SH (amostra 3) e AgNPs/MWCNTs-TRIS (amostra 4).

5.3.d. Determinação de distribuição de cargas nas amostras de AgNP e seus nanocompósitos com NTC-Func.

A amostra de AgNPs apresentou distribuição de cargas em sua superfície (potencial zeta, tabela 03) de -4,64 mV, enquanto que as amostras de AgNPs/ox-MWCNTs e AgNPs/MWCNTs-TRIS apresentaram potencial zeta de -1,23 mV e -0,34 mV, respectivamente. Estes valores são compatíveis com os descritos na literatura de síntese de AgNPs com PVP como estabilizante¹²⁴ no qual os autores observaram valores de potencial zeta variando entre -39,17mV e -8,68mV. Adicionalmente, nesse trabalho os menores valores de potencial zeta foram atribuídos à tendência de agregação dessas nanopartículas nas concentrações estudadas que são de 10% (m/m) e 20% (m/m) que corroboram com os resultados obtidos pelos autores, de espalhamento de luz dinâmico. No caso das amostras de AgNPs e seus nanocompósitos com NTCs-Func, produzidas nesta Tese, os valores observados de potencial zeta também podem estar associados à grande formação de AgNPs na superfície do ox-MWCNTs (no caso do nanocompósito AgNPs/ox-MWCNTs) com o total recobrimento dos mesmos como observado nos

resultados de TEM, assim como à formação de pequenos aglomerados de AgNPs na superfície dos MWCNTs-SH e MWCNTs-TRIS, como observado nos resultados de TEM. Ademais, a amostra de AgNPs/MWCNTs-SH apresentou potencial zeta de +4,96 mV. Tal valor pode ser justificado pela maior presença de Ag^+ ou por resíduos de Li^+ complexados com fragmentos de carbono que ainda permaneceram na amostra de MWCNTs-SH mesmo após a diálise.

Tabela 03: Dados de potencial zeta das amostras AgNP, AgNP/ox-MWCNT, AgNP/MWCNT-SH, AgNP/MWCNT-TRIS

Amostras	Potencial Zeta (mV)
AgNPs	$-4,64 \pm 1,27$
AgNPs/ox-MWCNTs	$-1,23 \pm 0,48$
AgNPs/MWCNTs-SH	$+4,96 \pm 1,88$
AgNPs/MWCNTs-TRIS	$-0,34 \pm 0,15$

5.4. Ensaio Biológico com AgNPs e seus nanocompósitos com nanotubos de carbono funcionalizados

5.4.a. Avaliação da concentração inibitória mínima (CIM)

Os resultados de CIM (tabela 04) mostram que para cepas do tipo *E. coli*, as amostras de AgNPs e AgNPs/ox-MWCNTs apresentaram CIM de 22,3 ppm e 28,5 ppm, enquanto que as amostras de AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS foram mais eficientes com resultados de 10,6 ppm e 9,32 ppm, respectivamente. Para cepas do tipo *S. aureus* a amostra de AgNPs apresentou CIM de 2,79 ppm, enquanto que a amostra de AgNPs/ox-MWCNTs apresentou CIM de 3,55 ppm. As amostras de AgNPs/MWCNTs-SH e AgNP/MWCNTs-TRIS mostram-se mais eficientes, exibindo valores de CIM de

2,65 ppm e 1,33 ppm, respectivamente. Para cepas do tipo *Salmonella enterica* a amostra de AgNPs apresentou CIM de 5,57 ppm, enquanto que as amostras de AgNPs/ox-MWCNTs e AgNPs/MWCNTs-SH apresentaram CIM de 14,2 ppm e 10,6 ppm, respectivamente. A amostra de AgNPs/MWCNTs-TRIS apresentou CIM de 4,65 ppm. No caso da *Salmonella enterica* os valores de MIC das amostras de AgNPs e AgNPs/ox-MWCNTs mostraram-se estatisticamente semelhantes.

Acredita-se que a elevada eficiência da amostra AgNPs/MWCNTs-TRIS esteja associada ao efeito sinérgico da associação entre as AgNPs ao longo da superfície dos MWCNTs-TRIS, com as AgNPs livres não associadas diretamente ao nanotubo funcionalizado (MWCNTs-TRIS).

Adicionalmente, apesar do nanocompósito AgNPs/ox-MWCNTs apresentar as menores nanopartículas de prata e por isto, ser esperado valores de MIC menores para essa amostra, se comparada com as demais testadas, uma vez que a atividade antimicrobiana das AgNPs também está associada ao tamanho dessas nanopartículas¹²⁵, tal fato não se confirmou e isto pode ser explicado pelo alto grau de funcionalização desses ox-MWCNTs, como observado pelos dados de TGA, que, por consequência, apresentem elevada capacidade de interação com as AgNPs formadas ao longo de sua superfície, o que diminuiria a interação dessas AgNPs com a membrana celular das bactérias testadas, reduzindo assim a atividade antimicrobiana dessa amostra.

Os resultados de CIM observados, para o nanocompósito AgNPs/MWCNTs-SH podem ser explicados pela elevada interação entre os íons prata associados às AgNPs e os grupos tióis presentes nos MWCNTs-SH. A literatura^{126,127} relaciona os mecanismos de atividade antimicrobiana das AgNPs/Ag⁺ à interação dos íons prata com os grupos tióis presentes nas proteínas da membrana celular das bactérias, por exemplo, o que pode ter ocorrido nesse nanocompósito (AgNPs/MWCNTs-SH) é uma competição pela interação com íons prata associados às AgNPs entre os grupos tióis presentes nos MWCNTs-SH e os grupos tióis das proteínas da membrana celular dos microrganismos testados. Isto faria com que a atividade antimicrobiana desse nanocompósito fosse menor

quando comparada à atividade apresentada pela AgNPs propriamente dita e o nanocompósito mais eficiente AgNPs/MWCNTs-TRIS.

Tabela 04: Resultados de CIM para *S. aureus*, *E. coli* e *Salmonella enterica*. das amostras de AgNPs, AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS

Amostras	CIM [Ag^0/Ag^+] ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>Salmonella enterica</i>
AgNPs	22,3 ± 3,7	2,79 ± 0,91	5,57 ± 0,91
AgNPs/ox-MWCNTs	28,5 ± 4,7	3,55 ± 0,65	14,2 ± 2,3
AgNPs/MWCNTs-SH	10,6 ± 1,7	2,65 ± 0,45	11,0 ± 1,7
AgNPs/MWCNTs-TRIS	9,3 ± 1,5	1,33 ± 0,21	4,65 ± 0,63

5.4.b. Ensaio de tempo-morte

Os microrganismos expostos a amostra AgNPs/MWCNTs-TRIS (uma vez que esse nanocompósito apresentou os valores com maior eficiência de MIC) foram avaliados durante um período de 24 horas, onde a cada duas horas foram analisadas a viabilidade celular. Durante o procedimento, foi observado o aumento de morte celular devido à exposição ao nanocompósito (AgNPs/MWCNTs-TRIS). Adicionalmente, nos tempos 0, 2, 4, 8, 12 e 24h, observou-se que as concentrações testadas de 1x, 2x, 4x, 8x, 16x e 32x o MIC não apresentou diferença com relação a morte das células bacterianas (anexo 7), sugerindo que a concentração de nanopartículas parece não interferir na morte celular, principalmente com relação a bactéria *E. coli*. Porém, nos testes com *Salmonella enterica* foi possível observar que a concentração $4,65 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, correspondente ao MIC da amostra AgNPs/MWCNTs-TRIS para esta cepa, apresentou uma queda gradual na morte celular com relação ao tempo. Este resultado sugere que a *Salmonella enterica* pode apresentar algum tipo de resistência à ação do nanocompósito estudado, como a formação de biomembrana.

Nos estudos de viabilidade celular em função do tempo das cepas testadas (anexo 8) podemos observar que o controle negativo em ambos os casos

tiveram uma queda inicial e posteriormente apresentaram-se constantes. A viabilidade das bactérias de *E. coli* e *Salmonella enterica* apresentou uma redução quando estas foram tratadas com AgNPs/MWCNTs-TRIS. Adicionalmente, para o caso da *Salmonella enterica*, a diferença entre o controle negativo e as células tratadas com o nanocompósito foi mais pronunciada.

5.5. Determinação da capacidade de remediação de efluentes contaminados com íons de metais utilizando folhas de CeP e seus nanocompósitos com NTCs-Func.

5.5.a. Remediação de chumbo

A remediação de íons chumbo (figura 28) foi mais eficiente quando do tratamento das soluções com o nanocompósito CeP/ox-MWCNTs, nas diferentes condições de pH estudadas. À pH = 4,0 a amostra de CeP apresentou adsorção de 55,0% do chumbo total, enquanto que a amostra de CeP/ox-MWCNTs apresentou adsorção de 83,6% do chumbo presente no meio, enquanto que o nanocompósito de CeP/MWCNTs-SH conseguiu remediar 57,3% de todo o chumbo disponível em solução. À pH = 5,0 a remediação do chumbo foi de 66,8% com amostras de CeP, de 79,3% para a amostra de CeP/ox-MWCNTs e de 69,2% para amostra de CeP/MWCNTs-SH. À pH = 6,0, a folha de CeP apresentou 24,6% de remediação dos íons chumbo; enquanto que as folhas de CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH apresentaram, respectivamente, remediação de 82,3% e 60,1% de todo o chumbo disponível no meio. A maior eficiência de remediação de íons chumbo apresenta pelo nanocompósito de CeP/ox-MWCNTs pode ser explicada devido ao alto grau de funcionalização dos ox-MWCNTs. A presença dos ox-MWCNTs e MWCNTs-SH aumenta a capacidade de adsorção da folha de CeP, uma vez que nesses NTCs há grupos disponíveis para interação com íons do metais (anexo 6), enquanto que a folha de CeP apresenta troca iônica realizada através da substituição de seus hidrogênios ácidos, pelo metal a ser sequestrado do meio⁵⁴.

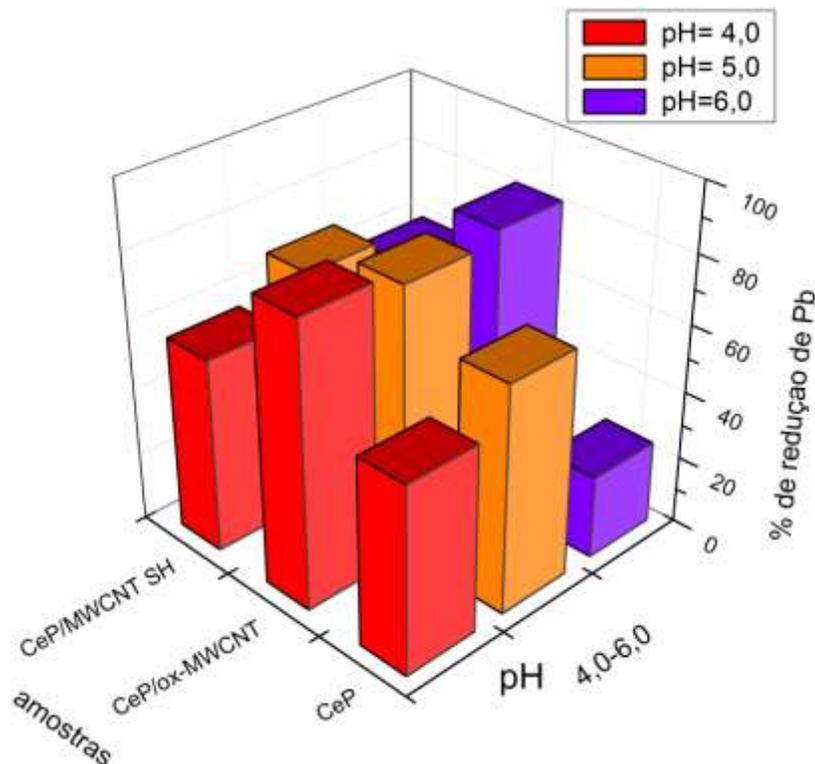


Figura 28: Remediação de Pb em pH = 4,0- 6,0 para as amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH. pH = 4,0 (vermelho), pH = 5 (laranja), pH = 6,0 (lilás).

5.5.b. Remediação de cádmio

Na remediação de cádmio (figura 29), na mesma faixa de pH (4,0-6,0), as amostras CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH apresentaram maior capacidade de adsorção desse íons quando comparadas à matriz de CeP. A amostra CeP/ox-MWCNTs apresentou 66,0% e 65,7% de remediação de Cd à pH = 4,0 e 5,0; respectivamente. Por outro lado à pH = 6,0 esta amostra adsorveu 80,7% do total do cádmio disponível. O nanocompósito CeP/MWCNTs-SH adsorveu 67,2% de todo o cádmio disponível à pH = 4,0 enquanto que à pH = 5,0 e 6,0 os teores de remediação do cádmio, para essa amostra, foram 61,5% e 68,4% respectivamente.

A amostra de CeP apresentou valores de remediação de 27,8%; 40,6% e 22,4% para os valores de pH = 4,0; 5,0 e 6,0; respectivamente. Estes resultados mostram a baixa interação das folhas de CeP com o metal. A partir dos valores observados para as folhas de CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH, é possível

observar que a interação é melhorada pela presença dos ox-MWCNTs e MWCNTs-SH.

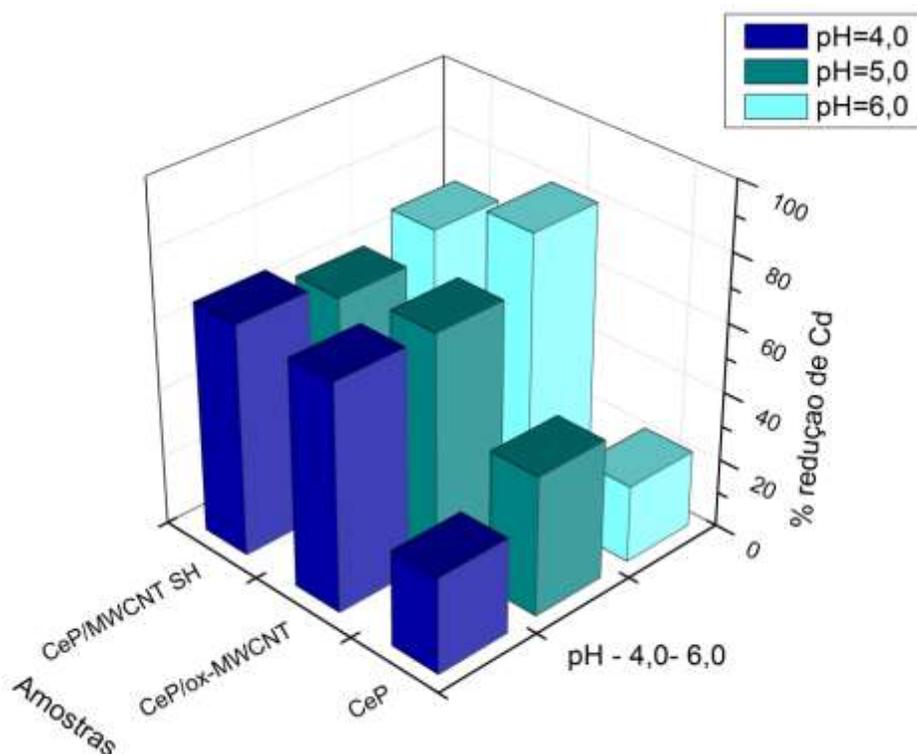


Figura 29: teor de redução do Cd, nas faixas de pH = 4,0 – 6,0 para as amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH. pH = 4,0 (azul escuro), pH = 5 (verde), pH = 6,0 (azul claro).

5.5.c. Remediação de cobalto

A matriz de CeP, assim como os seus nanocompósitos (CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH), não apresentaram valores elevados de adsorção de Co. O nanocompósito com maior teor de adsorção do Co foi o CeP/ox-MWCNTs, sendo que o mesmo ficou restrito à adsorção de 59,7% de todo o Co disponível no meio, à pH = 6,0 (figura 30). O nanocompósito CeP/MWCNTs-SH foi de 46,3% e 47,9%, à pH = 4,0 e 6,0, respectivamente; enquanto que à pH = 5,0 esse valor apenas de 37,1%. A adsorção de Co pela matriz de CeP foi de 20,7%, 46,6% e 19,6% de todo o metal disponível no meio, nas faixas de pH 4,0-6,0; respectivamente.

No caso da remediação do cobalto, observou-se que a presença dos ox-MWCNTs e MWCNTs-SH foi determinante para o aumento da capacidade de adsorção deste íon nos nanocompósitos obtidos com CeP e NTCs-Func.

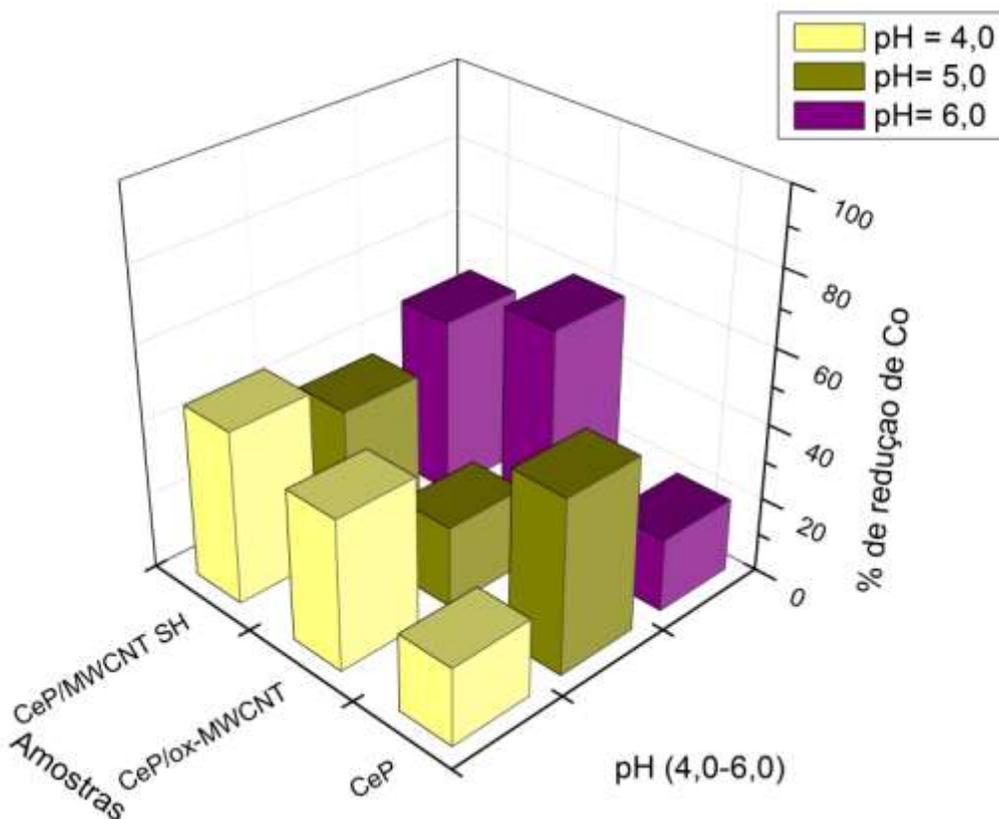


Figura 30: Teor de redução do Co, nas faixas de pH = 4,0 – 6,0 para as amostras CeP, CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH. pH = 4,0 (amarelo), pH = 5 (oliva), pH = 6,0 (roxo).

5.5.d. Remediação de níquel

Os nanocompósitos de CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH apresentaram os melhores percentuais de redução dos íons de níquel (figura 31). As amostras de CeP/ox-MWCNTs apresentaram valores de adsorção de níquel de 49,8% (pH = 4,0), 59,5% (pH = 5,0) e 61,9% (pH = 6,0). Já as amostras de CeP/MWCNTs-SH apresentaram valores de adsorção de níquel de 33,0%, 95,3% e 53,1%; respectivamente à valores de pH iguais a 4,0; 5,0 e 6,0. A matriz de CeP apresentou valores de adsorção de níquel de 23,3% (pH = 4,0); 49,1% (pH = 5,0) e 24,7% (pH = 6,0). Também neste caso, a presença dos nanotubos funcionalizados nos nanocompósitos (CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH) foi determinante para uma melhor interação com os íons metálicos.

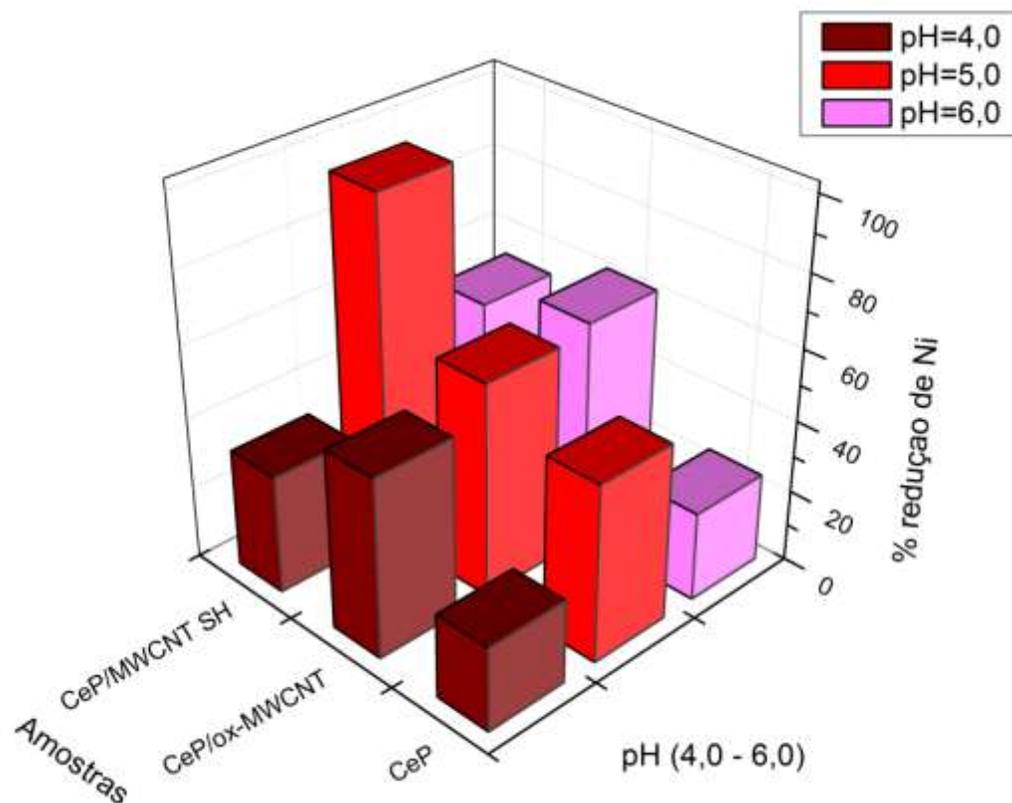


Figura 31: Teores de remediação de níquel utilizando amostras de CeP, CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH sob diferentes condições de pH. pH = 4,0 (vinho), pH = 5,0 (vermelho), pH = 6,0 (lilás).

5.5.e. Remediação de cobre

Os resultados iniciais de remediação de cobre, mostraram que no pH=4,0 o nanocompósito CeP/ox-MWCNTs apresentou nível de remediação de 80,2% do cobre total disponível, enquanto que as folhas de CeP apresentaram apenas 68,1%. À pH = 5,0; as amostras apresentaram índices de remediação de cobre semelhantes, 79,7% e 74,2% para os efluentes tratados com amostras de CeP e nanocompósitos de CeP/ox-MWCNTs, respectivamente. Adicionalmente, à pH = 6,0 os efluentes tratados com nanocompósitos de CeP/ox-MWCNTs apresentaram índice de remediação de cobre de 56,9%, enquanto que os efluentes tratados com CeP apresentaram índice de remediação de 42,7% do cobre total disponível (figura 32).

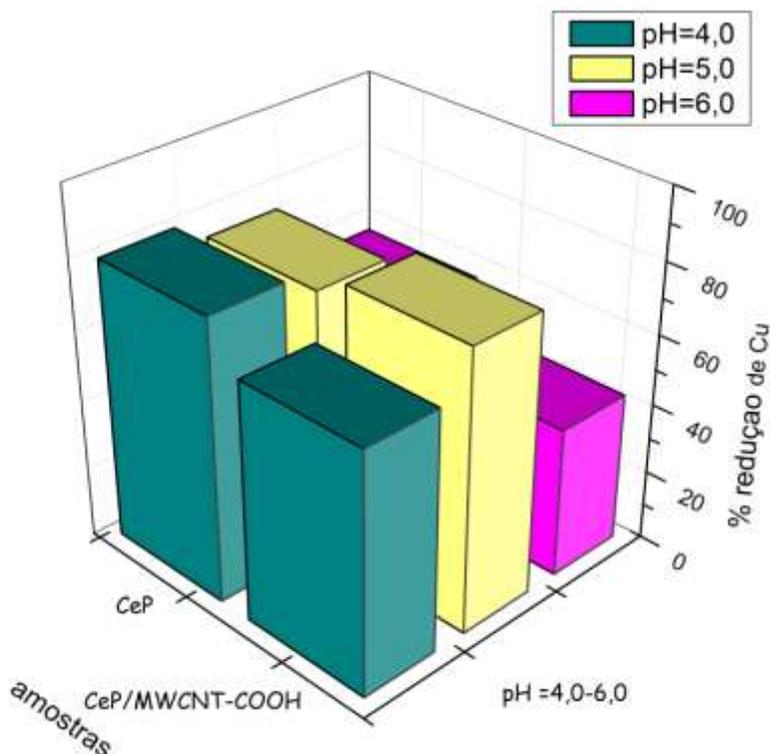


Figura 32: Teor de remediação de cobre utilizando amostras de CeP e CeP/ox-MWCNTs sob diferentes condições de pH. pH=4,0 (verde), pH=5 (amarelo), pH=6,0 (rosa).

A partir dos resultados obtidos com os metais testados é possível concluir que as folhas de CeP têm maior capacidade de remediação dos metais estudados à pH = 5,0, enquanto que a menor capacidade de remediação dessa folha mostrou-se ser à pH = 6,0 (anexo 9). O nanocompósito CeP/ox-MWCNTs não foi possível determinar um único valor de pH em que ocorra o máximo de remediação dos metais estudados (anexo 10). O que é possível concluir é que há uma tendência de maior remediação dos íons estudados à pH = 4,0 e 6,0 para a maioria dos íons testados, exceto para o Cu, para o qual os maiores teores de remediação ocorreram à pH = 4,0 e 5,0. Já no caso do nanocompósito CeP/MWCNTs-SH, a remediação dos íons (anexo 11) de Ni e Pb segue a tendência da folha de CeP, apresentando portanto maiores teores de remediação à pH = 4,0. Enquanto que para os íons dos metais Co e Cd, os maiores teores de remediação para esses íons ocorreu à pH = 4,0 e 6,0. Estes resultados sugerem a utilização das folhas de CeP e seus nanocompósitos (CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH) para

adsorção de íons de metais pode ser feita de forma complementar, ora utilizando as folhas de CeP e CeP/MWCNTs-SH para remediação à pH = 5,0 e/ou maior remediação de íons como Ni e Pb (quando da aplicação de CeP/MWCNTs-SH) em detrimento de outros íons disponíveis no meio; ora utilizando as folhas de CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH para adsorção de íons de metais que estejam em pH = 4,0 e 6,0.

5.6. Mapeamento de metais pesados nas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs após a interação destas folhas com os efluentes contendo íons Pb.

A detecção da presença dos metais nas folhas após a filtração foi realizada via estudos de espectroscopia de dispersão de raios-x. Os resultados mostraram a presença de metais como o chumbo na superfície das folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs (figura 33), o que corrobora com os resultados de remediação de metais em solução, indicando que os mesmos passam do meio aquoso para a superfície das folhas.

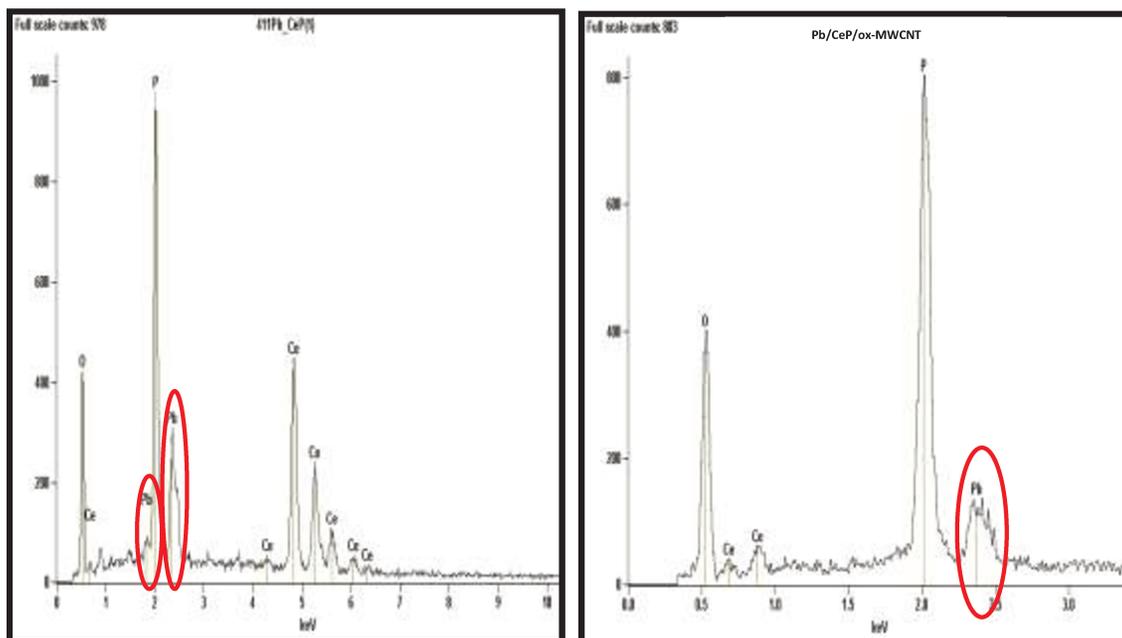


Figura 33: Resultados da análise por espectroscopia de dispersão de raios-x dos elementos presentes na superfície das folhas CeP (a) e CeP/ox-MWCNTs (b) após a filtração com efluente com chumbo (Pb). Os gráficos mostram a presença deste metal nas folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs.

5.7. Determinação dos teores de remediação de efluentes com AgNPs e de nanocompósitos de AgNPs e MWCNTs funcionalizados

5.7.a. Avaliação da remediação de efluentes com nanopartículas de prata utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs

A avaliação da remediação das nanopartículas de prata e de seus nanocompósitos (figura 34) utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs mostrou que a remediação da prata total (Ag^0/Ag^+) disponível nas AgNPs, e nos seus nanocompósitos foi de 66,6% (AgNPs); 64,4% (AgNP/ox-MWCNTs); 71,2% (AgNPs/MWCNTs-SH) e 87,3% (AgNPs/MWCNTs-TRIS) nas amostras estudadas (figura 36). Quando as dispersões de AgNPs e seus nanocompósitos foram tratadas com folhas de CeP os teores de remediação de prata total (Ag^0/Ag^+) foi de 83,2% (AgNPs); 61,1% (AgNPs/ox-MWCNTs); 90,2% (AgNPs/MWCNTs-SH); 93,9% (AgNPs/MWCNTs-TRIS). Estes resultados indicam que as folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT são úteis para degradação de AgNPs presentes ou não em nanocompósitos, mas que estejam dispersos em meio aquoso. Entretanto a utilização de agitação magnética no meio em que foram colocadas as soluções de AgNPs e seus nanocompósitos com NTCs-Func e os fragmentos de CeP e CeP/ox-MWCNTs levou à perda macroscópica da estrutura semelhante ao papel de celulose das amostras de CeP e CeP/ox-MWCNTs o que pode liberar microfragmentos de CeP no meio aquoso, assim como dos ox-MWCNTs, o que levaria a necessidade de recuperação desses resíduos formados por filtração ou qualquer outra técnica que os remova do meio aquoso. Ademais, a perda da forma semelhante à do papel celulose das amostras de CeP e CeP/ox-MWCNTs, impede a reutilização das mesmas em outros ensaios de remediação o que aumenta o custo de aplicação das mesmas.

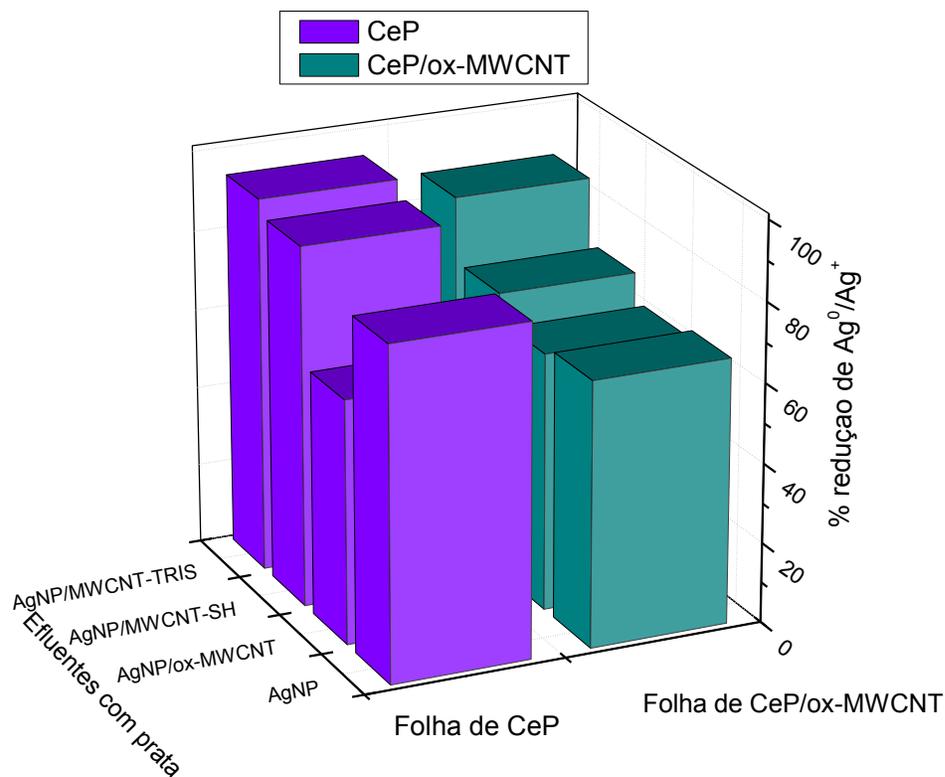


Figura 34: Teor de remediação de nanopartículas de prata e nanocompósitos de AgNPs utilizando interações com folhas de CeP e de CeP/ox-MWCNTs.

5.7.b. Estudo por microscopia eletrônica de transmissão dos efluentes com nanopartículas de prata após a remediação com folhas de CeP

Após a interação com as folhas de CeP, as amostras de nanocompósitos baseados em AgNPs e MWCNTs-Func foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão (figura 35 a-b) e observou-se que boa parte das AgNPs tinham sido eliminadas do efluente enquanto que as AgNPs restantes apresentaram um considerável aumento de diâmetro e formavam grandes agregados sem conexão direta com os ox-MWCNTs, MWCNTs-SH ou MWCNTs-TRIS dos nanocompósitos. No caso do efluente com AgNPs/ox-MWCNTs (figura 35 – c), as AgNPs ainda disponíveis na amostra apresentavam um diâmetro médio de 40 nm e formando grandes agregados.

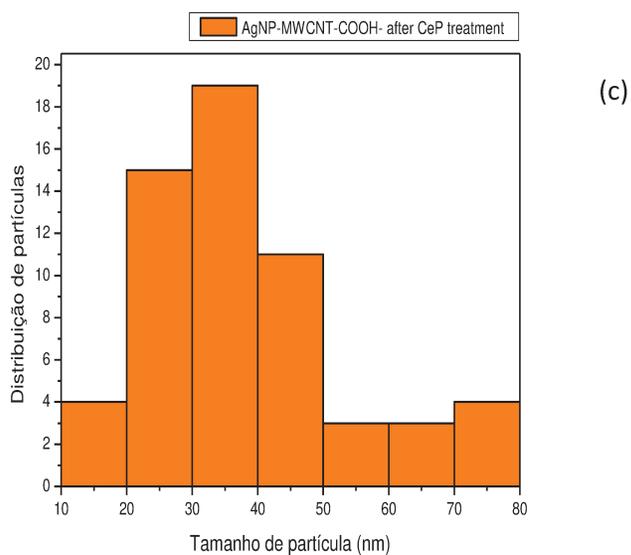
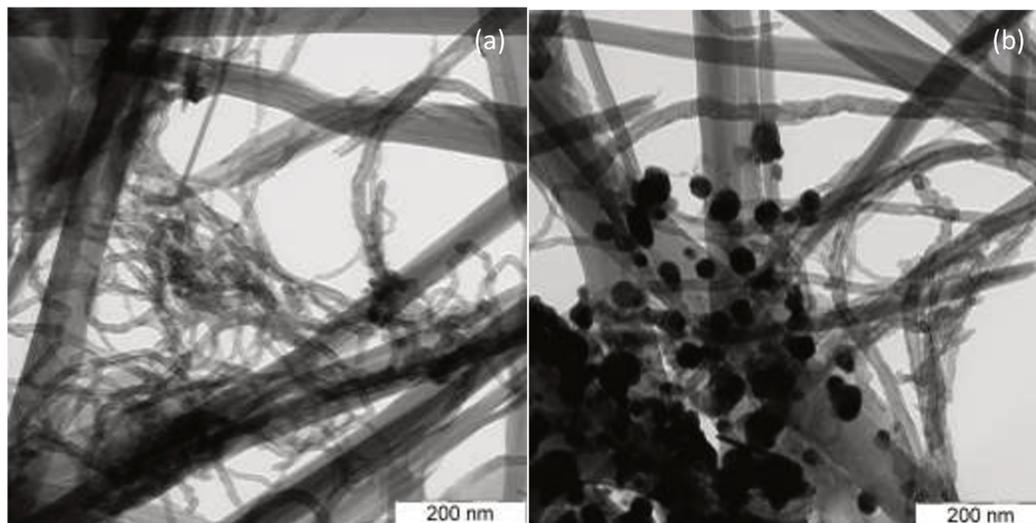


Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM): **(a)** e **(b)** amostra AgNPs/ox-MWCNTs após o tratamento com CeP. Na imagem **(b)** ainda é possível observar a presença de AgNPs, porém estas encontram-se aglomeradas e não formam mais um nanocompósito uniforme com os ox-MWCNTs; **(c)** Distribuição do tamanho de partícula da amostra de AgNPs/ox-MWCNTs após o tratamento com CeP.

5.7.c. Avaliação da remediação de efluentes com nanopartículas de prata utilizando folhas de CeP como materiais fotocatalíticos na degradação desses efluentes

Os resultados iniciais dos testes de fotodegradação com folhas de CeP dos efluentes contendo AgNP e nanocompósitos de AgNPs/MWCNTs-Func mostram uma elevada eficiência na degradação dos efluentes estudados (figura 36 - a), cerca de 80% para os efluentes de AgNPs (amostras 1 e 2), 85% para o efluente de AgNPs/ox-MWCNTs (amostra 3), aproximadamente 60% do efluente com AgNPs/MWCNTs-SH (amostra 4) e cerca de 85% do efluente de AgNPs/MWCNTs-TRIS (amostra 5). Nestes ensaios foram utilizadas folhas de CeP como materiais fotocatalíticos que permaneceram em contato com os efluentes durante todo o processo de exposição à luz.

Adicionalmente, os ensaios de fotodegradação das amostras de AgNPs seus nanocompósitos com MWCNTs-Func com folhas de CeP/ox-MWCNTs (figura 36 - b) mostraram maior índice de eficiência do que os testes com folhas de CeP. Os dois efluentes de AgNPs (síntese com borohidreto de sódio), amostras 1 e 2, apresentaram índice de remediação de aproximadamente 90% e 85%, respectivamente, enquanto que o efluente de AgNPs/ox-MWCNTs apresentou remediação de 95% da prata total. Ainda, o efluente de AgNPs/MWCNTs-SH apresentou teor de remediação de 80%. O efluente de AgNPs/MWCNTs-TRIS apresentou remediação de 90%. A partir dos resultados obtidos de fotodegradação de AgNPs e seus nanocompósitos com MWCNTs-Func é possível concluir que tanto a matriz de CeP quanto seu nanocompósito CeP/ox-MWCNTs são eficientes para remoção de AgNPs do meio aquoso assim como dos íons Ag^+ também presentes nesse meio. Estes resultados mostram que as folhas de CeP podem ser utilizadas como materiais fotocatalíticos para degradação de amostras que contenham AgNPs e seus nanocompósitos com NTCs-Func e que esta técnica não compromete o aspecto de ser semelhante ao papel celulose das folhas de CeP e CeP/ox-MWCNTs.

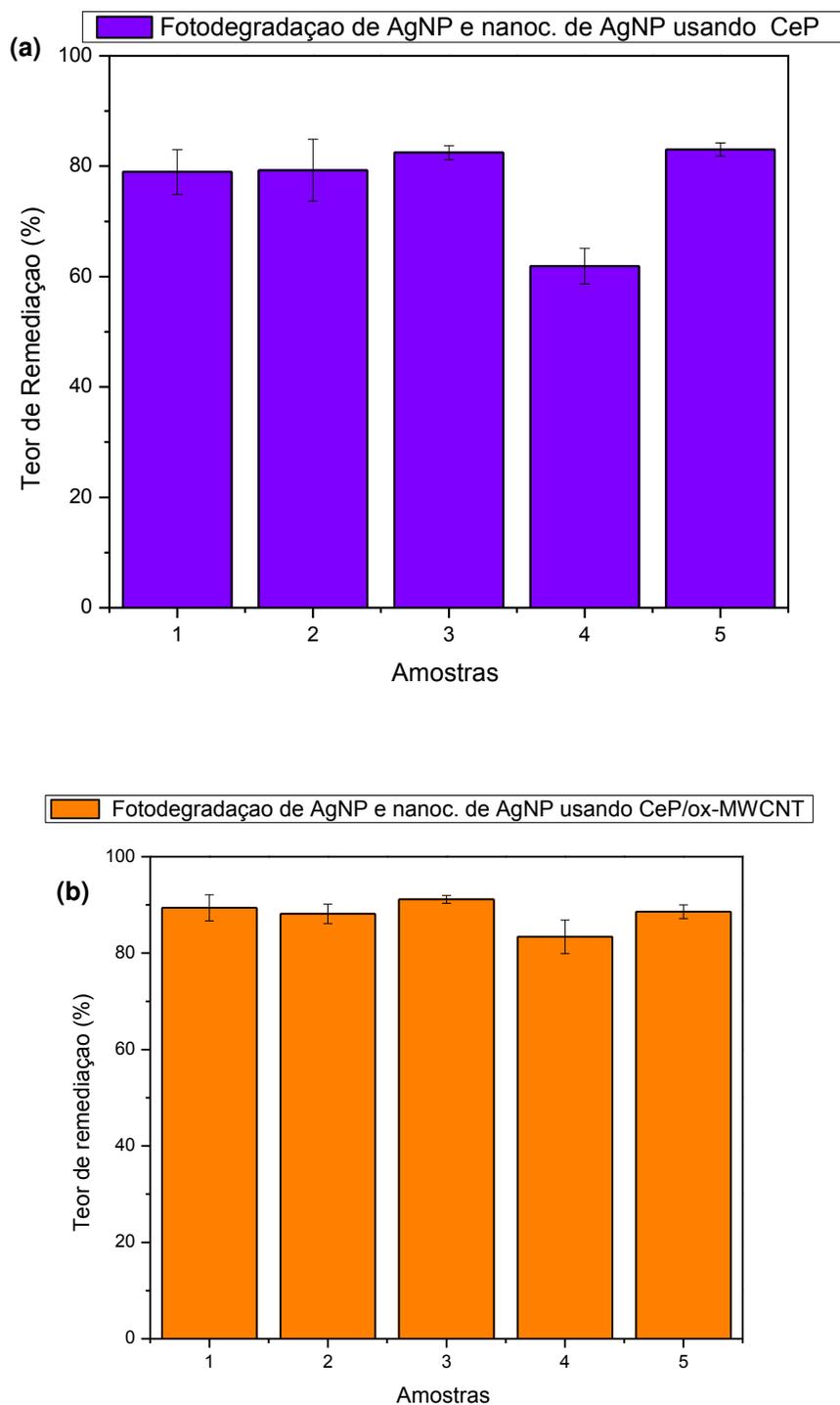


Figura 36: (a) Teor de remediação de nanopartículas de prata e nanocompósitos de AgNP utilizando folhas de CeP como agentes fotocatalíticos; (b) Teor de remediação de nanopartículas de prata e nanocompósitos de AgNPs utilizando folhas de CeP/ox-MWCNTs como

agentes fotocatalíticos. Nos gráficos acima, no eixo X (amostra) os números 1 e 2 correspondem à amostra de AgNPs (síntese com borohidreto de sódio), o número 3 corresponde à amostra AgNPs/ox-MWCNTs, o número 4 corresponde à amostra AgNPs/MWCNTs-SH e o número 5 corresponde à amostra AgNPs/MWCNTs-TRIS.

6. CONCLUSÕES

* A partir dos resultados obtidos de caracterização físico-química das amostras de MWCNTs-Func, conclui-se que os métodos empregados para funcionalização dos NTCs são eficientes e que o grau de funcionalização das amostras ox-MWCNTs, MWCNTs-SH e MWCNTs-TRIS está dentro do descrito pela literatura. No caso dos MWCNTs-TRIS, o grau de funcionalização mais baixo pode ser explicado pela ramificação de sua cadeia carbônica o que pode gerar impedimento estérico na acomodação da molécula ao longo da superfície dos NTCs.

* A metodologia empregada para obtenção de CeP e seus nanocompósitos baseados em MWCNT-Func (CeP/ox-MWCNTs, CeP/MWCNTs-SH, CeP/MWCNTs-TRIS) é eficiente. Adicionalmente, a partir dos dados obtidos com a caracterização físico-química das amostras, é possível concluir que a interação dos NTCs com o CeP não ocorre no espaço interlamelar do CeP e a presença dos NTCs no nanocompósito não altera a cristalinidade do mesmo. Adicionalmente, os NTCs interagem com fibrilas/feixes de CeP tanto através de interações do tipo inter-feixe (CeP-NTCs-CeP), quanto por recobrimento dos feixes de CeP.

* Os métodos aplicados para a síntese de AgNPs e seus nanocompósitos baseados em MWCNTs-Func são eficientes, sendo que as AgNPs se distribuem ao longo dos ox-MWCNTs enquanto que nos nanocompósitos AgNPs/MWCNTs-SH e AgNPs/MWCNTs-TRIS há presença de AgNPs não associadas aos NTCs.

*A avaliação de atividade antimicrobiana das AgNPs e seus nanocompósitos mostrou que amostra AgNPs/MWCNTs-TRIS tem atividade antimicrobiana mais pronunciada do que a amostra de AgNPs, usada como padrão nos ensaios. Os demais nanocompósitos apresentaram atividade antimicrobiana ou próxima (AgNPs/MWCNTs-SH) ou inferior (AgNPs/ox-MWCNTs) à da observada para as AgNPs. Adicionalmente, os ensaios de tempo-morte revelaram que o maior índice de morte das cepas estudadas ocorre próximo

à 4 horas de estudo e que, após esse período, esse índice permanece constante. Os ensaios de viabilidade celular mostraram que após a primeiras quatro horas, a quantidade de células viáveis permanece constante, próxima a 60% do total de células das duas cepas estudadas.

* Os ensaios de remediação de efluentes contendo metais mostraram que o nanocompósito CeP/MWCNTs-TRIS não pode ser utilizado como material filtrante uma vez que o mesmo perde sua característica de auto-suportado em presença de água num intervalo de tempo superior a trinta minutos. Adicionalmente, as folhas de CeP e dos nanocompósitos CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH podem ser utilizadas como materiais filtrantes e a exposição à água em nada afeta suas características. Nos ensaios de remediação de metais propriamente ditos, os nanocompósitos CeP/ox-MWCNTs e CeP/MWCNTs-SH mostram-se mais eficientes do que a matriz de CeP para remoção dos metais testados em meio aquoso, sendo capazes inclusive de adsorver íons de metais que a matriz de CeP apresentava valores muito baixos. Isto pode ser explicado pela presença dos ox-MWCNTs e MWCNTs-SH nos nanocompósitos.

* Os ensaios de degradação das AgNPs e seus nanocompósitos (AgNPs/ox-MWCNTs, AgNPs/MWCNTs-SH AgNPs/MWCNTs-TRIS) utilizando folhas de CeP e CeP/ox-MWCNT indicaram que esses materiais são úteis para remoção das AgNPs do meio aquoso e que durante a interação há uma coalescência das AgNPs presentes, assim como a perda da interação dessas com os MWCNTs-Func, no caso dos nanocompósitos. Fatos observados tanto pelo aumento do diâmetro das AgNPs remanescentes nas amostras investigadas por TEM quanto pelos agregados de AgNPs observados, corroboram nesta conclusão.

*A utilização das folhas de CeP e seu nanocompósito CeP/ox-MWCNTs como materiais fotocatalíticos na degradação de efluentes contendo AgNPs e seus nanocompósitos, mostrou que esses materiais são úteis a este propósito.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados obtidos nesta Tese produziram inúmeras perspectivas de aplicação como matérias filtrantes dos nanocompósitos de CeP e NTCs-Func na interação com íons de metais de importância ambiental e/ou comercial. Ainda nessa direção, os resultados obtidos abrem precedente para utilização dos referidos nanocompósitos como sensores de campo de íons desses metais.

Em outra direção, os nanocompósitos baseados em AgNPs e NTCs-Func obtidos podem ser utilizados em sistemas e/ou materiais com propriedades antimicrobianas.

A aplicação das folhas de CeP e seus nanocompósitos com NTC-Func como materiais catalíticos na degradação de nanopartículas metálicas (como por exemplo AgNP), e seus nanocompósitos baseados em NTCs é útil uma vez que ainda não existem métodos ótimos para a remoção dessas NPs e/ou nanocompósitos em locais como estações de tratamento de água e esgoto.

8. REFERÊNCIAS

1. Yacaman, J. M.; Lorez, H.; Santiago, P.; Galvan, D. H.; Garzon, I. L. ***Applied Physics Letters***, **8**, (1996), 69.
2. Mackie, E. B.; Galván, D.H.; Adem, E.; Talapatra, S.; Yang, G. L.; Migone, A. D. ***Advanced Materials***, **12** (2000), 495.
3. Blasi, P.; Giovagnoli, S.; Schoubben, A.; Ricci, M.; Rossi, C. ***Advanced Drug Delivery Reviews***, **59**, (2007), 454.
4. Silva, M. S.; Cocenza, D. S.; Rosa, A. H.; Fraceto, L. F. ***Química Nova***, **35**, (2012), 102.
5. Müller, R. H.; Petersen, R. D.; Hommoss, A.; Pardeike, J. ***Advanced Drug Delivery Reveiws***, **59**, (2007), 522.
6. Pardeike, J.; Hommoss, A.; Müller, R. H. ***International Journal of Pharmaceutics***, **366**, (2009), 170.
7. Lakshmanan, R.; Okoli, C.; Boutonnet, M.; Järas, S.; Rajarao, G. K. ***Bioresource Technology***, **129**, (2013), 612.
8. Kim, J.; Van der Bruggen, B. ***Environmental Pollution***, **158**, (2010), 2335.
9. An, B.; Zhao, D. ***Journal of Hazardous Materials***, **211-212**, (2012), 332.
10. Liu, R.; Zhao, D. ***Chemosphere***, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.034>
11. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_opiniao_61_1_nano_cgee.pdf consultado em 27/02/2013 às 10:50.
12. Faraday, M. ***Philosophical Magazine***, **14**, (1857), 401.
13. Roduner E. ***Chem. Soc. Rev.*** **35**, (2006), 583.
14. Dubas, S. T.; Kumlangdudsana, P.; Potiyaraj, P. ***Colloids and Surfaces A***, **289**, (2006), 105.
15. Cassin, G.; Simmonet, J.T. ***WO2006/011014 A1***, (2006).
16. Altunc, A. B.; Kim, J. J.; Al-Haik, M.; Taha, M. M. R ***Composites Structures***, **93**, (2011), 2042.
17. Wang, Z.; Han, E.; Ke, W. ***Surface & Coatings Technology***, **200**, (2006), 5706.
18. Millennium Development Goal 8 - United Nations publication (2008), ISBN 978-92-1-101172-2
19. www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/wwdr4-2012/ consultado em 27/02/2013 às 15:53
20. Council Directive European Communities, ***Official Journal of European Communities***, **1**, (1976), 23.

21. Coelho, J. P.; Miei-ro, C. L.; Pereira, E.; Duarte, A. C.; Parda-l, M. A. **Marine Pollution Bulletin**, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.021>
22. Monteiro-Neto, C.; Itavo, R. V.; Moraes, L. E. S. **Environmental Pollution**, **123**, (2003), 319.
23. Souza, J. R.; Barbosa, A. C. **Química Nova na Escola**, **12**, (2000), 3.
24. Baird, C. **Environmental Chemistry**, 2ed., (1999), **W.H. Freeman and Company**, ISBN 0-71673153-3
25. Velasco-Molina, M.; Mattiazzo, M. E.; Andrade, C. A.; Poggiani, F. **Scientia Forestalis**, **71**, (2006), 25.
26. Bedell, J. P.; Briant, A.; Delolme, C.; Lassabatère, L.; Perrodin, Y. **Chemosphere**, **62**, (2006), 1311.
27. Karvelas, M.; Katsoyiannis, A.; Samara, C. **Chemosphere**, **53**, (2003), 1201.
28. Nair, J.; Levitan, J.; Oyama, N. **Bioresource Technology**, **99**, (2008), 2537.
29. Peng, J.; Song, Y.; Yuan, P.; Cui, X.; Qiu, G. **Journal of Hazardous Materials**, **161**, (2009), 633.
30. Brunton, L. L.; Lazo, J. S.; Parker, K. L. **Goodman & Gilman: As Bases Farmacológicas da Terapêutica**, Mac Graw Hill, 11ª edição.
31. Christensen, J. M. **The Science of Total Environment**, **166**, (1995), 89.
32. Curtis, J. T.; Chen, Y.; Buck, D. J.; Davis, R. L. **Neuroscience Letters**, **504**, (2011), 40.
33. Khelifi, R.; Hamza-Chaffai, A. **Toxicology and Applied Pharmacology**, **248**, (2010), 71.
34. Costa, M.; Mollenhauer, H. H. **Cancer Research**, **40**, (1980), 2688.
35. Cangul, H.; Broday, L.; Salnikow, K.; Sutherland, J.; Peng, W.; Zhang, Q.; Poltaratsky, V.; Yee, H.; Zoroddu, M. A.; Costa, M. **Toxicology Letters**, **127**, (2002), 69.
36. Donnici, S.; Serandrei-Barbero, R.; Bonardi, M.; Sperle, M. **Marine Pollution Bulletin**, **64**, (2012), 2015.
37. Kalidhasan, S.; Kumar, A. S. K.; Rajesh, V.; Rajesh, N. **Journal of Hazardous Materials**, **213-214**, (2012), 249.
38. Chakrabarti, A.; Sharma, M. M. **Reactive Polymers**, **20**, (1993), 1.
39. Lin, S. H.; Kiang, C. D. **Chemical Engineering Journal**, **92**, (2003), 193.
40. Flores-Espinosa, R. Ma.; Ortiz-Oliveiros, H. B.; Olgúin, M. T.; Perusquia-Cueto, M.R.; Gallardo-San-Vicente, R. **Chemical Engineering Journal**, **188**, (2012), 71.
41. Fu, F.; Xie, L.; Tang, B.; Wang, Q.; Jiang, S. **Chemical Engineering Journal**, **189-190**, (2012), 283.

42. Matlock, M. M.; Howerton, B. S.; Henke, K. R.; Atwood, D. A. *Journal of Hazardous Materials*, **82**, (2001), 55.
43. Grimshaw, P.; Calo, J. M.; Hradil, G. *Chemical Engineering Journal*, **175**, (2011), 103.
44. Paul, D.R. *Journal of Membrane Science*, **241**, (2004), 371.
45. Hartley, W. N. *Journal of Chemical Society*, **41**, (1882), 202.
46. Amphlett, C. B. *Inorganic Ion Exchangers*. Elsevier, Amsterdam (1964).
47. Alberti, G.; Cardini-Galli, P.; Constantino, U.; Torraca, E. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **29**, (1967), 571.
48. Alberti, G.; Giammari, G.; Strazza, G. G. *Journal of Chromatography A*, **28**, (1967), 118.
49. Rocco, G. G.; Weiner, J. R.; Cali, J. P. *Physical Science Research*, **64**, (1964), 1018.
50. Larsen, E. M.; Cilley, W. A. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **30**, (1968), 287.
51. Alberti, G.; Constantino, U.; Di Gregório, F.; Galli, P.; Torraca, E. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **30**, (1968), 295.
52. Alberti, G.; Massucci, M. A.; Torraca, E. *Journal of Chromatography A*, **30**, (1967), 579.
53. Alberti, G.; Costantino, U.; Zsinka, L. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **34**, (1972), 3549.
54. Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Luciani, M. L. *Journal of Chromatography A*, **128**, (1976), 289.
55. Alberti, G.; Costantino, U. *Journal of Chromatography A*, **102**, (1974), 5.
56. So, L. V. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, **46**, (1981), 46.
57. Varshney, K.G.; Namrata, T.; Gupta, U. *Colloids and Surfaces A*, **145**, (1998), 71.
58. Veríssimo, C.; Alves, O.L. *Journal of Materials Chemistry*, **13**, (2003), 1378.
59. Varshney, K. G.; Rafiquee, M. Z. A.; Somya, A. *Colloids and Surfaces A*, **301**, (2007), 69.
60. Varshney, K. G.; Rafiquee, M. Z. A.; Somya, A. *Colloids and Surfaces A*, **317**, (2008), 400.
61. Nilchi, A.; Khanchi, A.; Maragheh M.G. *Talanta*, **56**, (2002), 383.
62. Toshishige, S.; Tanaka, A.P.; Tanco, M.L.; Yukik, T. *JP20040199795*, (2004).
63. Kanji, O.; Hiroko, H.; Yoko, I. *JP20090240898*, (2009).
64. Iijima, S. *Nature*, **354**, (1991), 56.
65. Monthioux, M.; Kuznetsov, V. L.; *Carbon*, **44**, (2006), 1621.

66. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.; ***Science of fullerene and carbon nanotubes***. Academic Press, New York, (1996).
67. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. ***Carbon***, **33**, (1995), 883.
68. Scarselli, M.; Castrucci, P.; De Crescenzi, M. ***Journal of Physics: Condensed Matter***, **24**, (2012), 1.
69. Jishi, R. A.; Inomata, D.; Nakao, K.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G. ***Journal of the Physical Society of Japan***, **63**, (1994), 2252.
70. Samsonidze, G. G.; Saito, R.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Souza Filho, A. G.; Grünies, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. ***Journal of Nanoscience and Nanotechnology***, **3**, (2003), 431.
71. Klumpp, C.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. ***Biochimica et Biophysica Acta***, **1758**, (2006), 404.
72. Souza Filho, A. G.; Terrones, M. ***Properties and applications of doped carbon nanotubes***. Em: Jorio, A.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. (ed) Carbon nanotubes: Advanced topics in synthesis, structure, properties and applications. Springer, Berlin, (2008).
73. Kazaoui, S., Minami, N., Jacquemin, R., Kataura, H., Achiba, Y., ***Physical Review B***, **60**, (1999), 13339.
74. O'connell, M.J.; Bachilo, S.M.; Huffman, C.B.; Moore, V.C.; Strano, M.S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P.J.; Noon, W.H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R.H.; Weisman, R. B.; Smalley, R.E. ***Science***, **279**, (2002), 593.
75. Vaisman, L.; Wagner, H. D.; Marom, G.; ***Advances in Colloids and Interface Science*** **128-130**, (2006), 37.
76. Podesta, J.E.; Al-Jamal, K. T.; Herrero, M. A.; Tian, B.; Ali-Boucetta, H.; Hedge, V.; Bianco, A.; Prato, M.; Kostarelos, K. ***Small***, **10**, (2009), 1176.
77. Dai, H., ***Surface Science***, **500**, (2000), 218.
78. Terrones, M., Souza Filho, A.G., Rao, A.M., ***Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications***. Em: Jorio, A.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. (ed) Carbon nanotubes: Advanced topics in synthesis, structure, properties and applications. Springer, Berlin, (2008).
79. Pederson, M. R., Broughton, J. Q., ***Physical Review Letters***, **69**, (1992), 2689.
80. Monthioux, M., ***Carbon***, **40**, (2002), 1809.
81. Smith, B. W.; Monthioux, M.; Luzzi, D. E. ***Nature***, **396**, (1998), 323.
82. Souza Filho, A. G., Endo, M., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kim, Y. A., Barros, E. B., Akuzawa, N., Samsonidze, G. G., Saito, R., Dresselhaus, M. S., ***Physical Review B***, **73**, (2006), 235413.
83. Petrov, P.; Georgiev, G.; Momekova, D.; Momekov, G.; Tsvetanov, C. B. ***Polymer***, **51**, (2010), 2465.

84. Huan, T. N.; Ganesh, T.; Han, S. H.; Yoon, M. Y.; Chung, H. ***Biosensors and Bioelectronics***, **26**, (2011), 4227.
85. Steiner, S.; Busato, S.; Ermanni, P. ***Carbon***, **50**, (2012), 1713.
86. Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. ***Progress in Polymer Science***, **35**, (2010), 357.
87. Ramanathan, T., Fisher, F.T., Ruoff, R.S., Brinson, L.C., ***Chemistry of Materials***, **17**, (2005), 1290.
88. Marega, R., Aroulmoji, V., Dinon, F., Vaccari, L., Girodani, S., Bianco, A., Murano, E., Prato, M., ***Journal of American Chemical Society***, **131**, (2009), 9086.
89. Kong, H., Gao, C., Yan, D., ***Macromolecules***, **37**, (2004), 4022.
90. Liang, F., Sadana, A.K., Peera, A., Chattopadhyay, J., Gu, Z., Hauge, R.H., Billups, W.E., ***Nano Letters***, **4**, (2004), 1257.
91. Viswanathan, G., Chakrapani, N., Yang, H., Wei, B., Chung, H., Cho, K., Ryu, C.Y., Ajayan, P. M., ***Journal of American Chemistry Society***, **125**, (2003), 9258.
92. Fogden, S.; Verdejo, R.; Cottan, B.; Shaffer, M. ***Chemical Physics Letters***, **460**, (2008), 162.
93. Stéfani, D.; Paula, A. J.; Vaz, B. G.; Silva, R. A.; Andrade, N. F.; Justo, G. Z.; Ferreira, C. V.; Souza Filho, A. G.; Eberlin, M. N.; Alves, O. L. ***Journal of Hazardous Materials***, **189**, (2011), 391.
94. Totighy, M.A.; Mohammadi, T. ***Journal of Hazardous Materials***, **185**, (2011), 140.
95. Upadhyayula, V.K.K.; Deng, S.; Mitchell, M.C.; Smith, G.B.; ***Science of the Total Environment***, **408**, (2009), 1.
96. Pillay, K.; Cukrowsa, Coville, N. J. ***Journal of Hazardous Materials***, **166**, (2009), 1067.
97. Moores, A.; Goettmann, F. ***New Journal of Chemistry***, **30**, (2006), 112.
98. Kim, S.; Kim, H. J. ***International Biodeterioration & Biodegradation***, **57**, (2006), 155.
99. Osório, I.; Igreja, R.; Franco, R.; Cortez, J. ***Materials Letters***, **75**, (2012), 200.
100. Mostafa, G. ; Sarkar, S. ; Jana, A.D. ; Samanta, S.K. ; ***Polyhedron***, **26**, (2007), 4419.
101. Khanna, P.K.; Singh, N.; ***Materials Chemistry and Physics***, **104**, (2007), 367.
102. Manz, C.; Williams, L.; Mohseni, R.; Zlotnikov, E.; Vasiliev, A.; ***Colloids and Surfaces A***, **385**, (2011), 201.
103. Chung, Y.; Chen, I.; Chen, C.; ***Biomaterials***, **28**, (2008), 1807.
104. Durán, N.; Marcato, P.D.; Souza, G.I.H.; Alves, O.L.; Esposito, E.; ***Journal of Biomedical Nanotechnology***, **3**, (2007), 203.

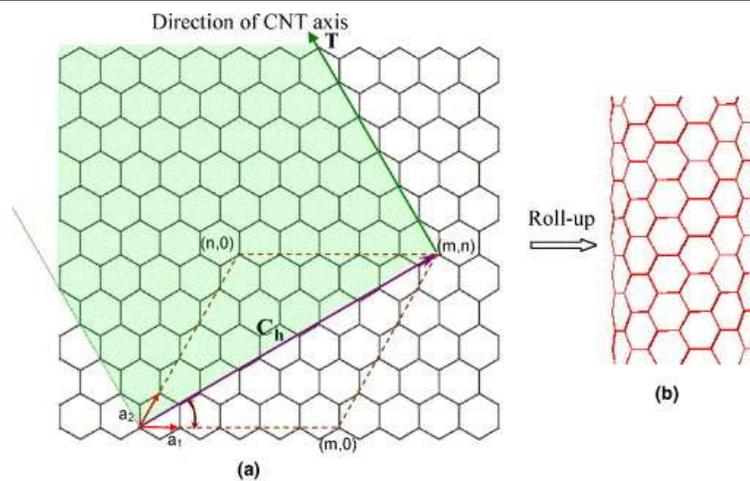
105. Narayanan, K.B.; Sakthivel, N.; ***Advances in Colloid and Interface Science***, **169**, (2011),59.
106. Shi, Y.; Liu, Z.; Zhao, B.; Sun, Y.; Xu, F.; Zhang, Y.; Wen, Z.; Yang, H.; Li, Z.; ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, **656**, (2011), 29.
107. Xin, F.; Li, L.; ***Composites: part A***, **42**, (2011), 961.
108. Kong, H.; Gao, C.; Yan, D. ***Macromolecules***, **37**, (2004), 4022.
109. Huang, W.; Fernando, S.; Allard, L. F.; Sun, Y. ***Nano Letters***, **3**, (2003), 565.
110. Alves, O. L.; Nascimento, R. O.; Martinez, D. S. T.; Rodrigues, O. E. D. ***PI 01810003001***, (2013).
111. Sondi, I.; Goia, D.V.; Matijevic, E. ***Journal of Colloids and Interface Science***, **260**, (2003), 75.
112. Rosa, H. **Técnicas de reciclo de protease visando a desfloculação celular de *Saccharomyces cerevisiae***. 2008. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro. Rio Claro-SP.
113. Díez-Pascual, A. M.; Naffakh, M. ***Carbon***, **50**, (2012), 857.
114. Silvertein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. ***Spectrometric identification of organic compounds*** cap. 02- 7ªed. John Wiley e Sons, INC. New York, (2005).
115. Silvertein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. ***Spectrometric identification of organic compounds*** cap. 04- 7ªed. John Wiley e Sons, INC. New York, (2005).
116. Lim, J. K.; Yun, W. S.; Yoon, M.; Lee, S. K.; Kim, C. H.; Kim, K.; Kim, S. K. ***Synthetic Metals***, **139**, (2003), 521.
117. Martinez, D. S. T. ***Nanotubos de carbono: aspectos químicos e interações com biosistemas***, (2011), Campinas, SP
118. Osorio, A. G.; Silveira, I. C. L.; Bueno, V. L.; Bergman, C. P. ***Applied Surface Science***, **255**, (2008), 2485.
119. Amiri, A.; Zardini, H. Z.; Shanbedi, M.; Maghrebi, M.; Baniadam, M.; Tolueinia, B. ***Materials Letters***, **72**, (2012),153.
120. Ribot, F.; Nazaraly, M.; Chanéac, C.; Wallez, G. ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, **68**, (2007), 795.
121. Veríssimo, C. ***Preparação e caracterização de nanocompósitos organo – inorgânicos envolvendo fosfatos de metais tetravalentes e polímeros condutores***, (1998), Campinas, SP.
122. Singh, M.; Singh, A.K.; Mandal, R.K.; Sinha, I. ***Colloids And Surfaces A***, **390**, (2009), 167.
123. Khanna, P. K.; Singh, N.; Kulkarni, D.; Deshmukh, S.; Charan, S.; Adhyapak, P.V. ***Materials Letters***, **61**, (2007), 3366.

124. Macken, A.; Byrne, H. J.; Thomas, K. V. ***Ecotoxicology and Environmental Safety***, **86**, (2012), 101.
125. Durán, N.; Marcato, P. D.; de Conti, R.; Alves, O. L.; Costa, F. T. M., Brocchi, M. ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, **21**, (2010), 949.
126. Liao, S. Y.; Read, D. C.; Pugh, W. J.; Furr, J. R.; Russell, A. D. ***Letters in Applied Microbiology***, **25**, (1997), 279.
127. Feng, Q. L.; Wu, J.; Chen, G. O.; Cui, F. Z.; Kim, T. N.; Kim, J. O. ***Journal Biomedical Materials Research, Part A***, **52**, (2000), 662.

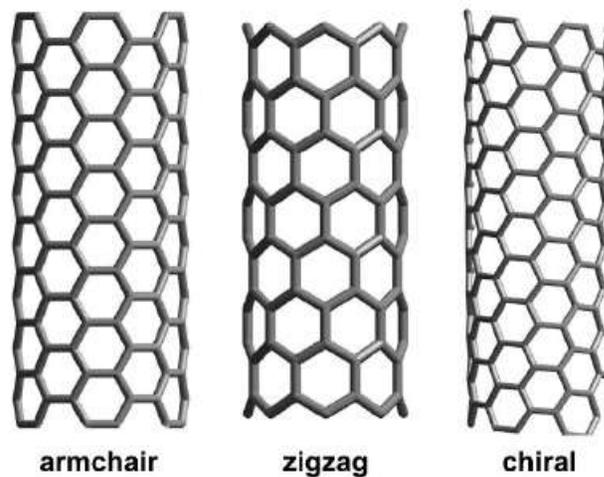
ANEXOS

Reagentes

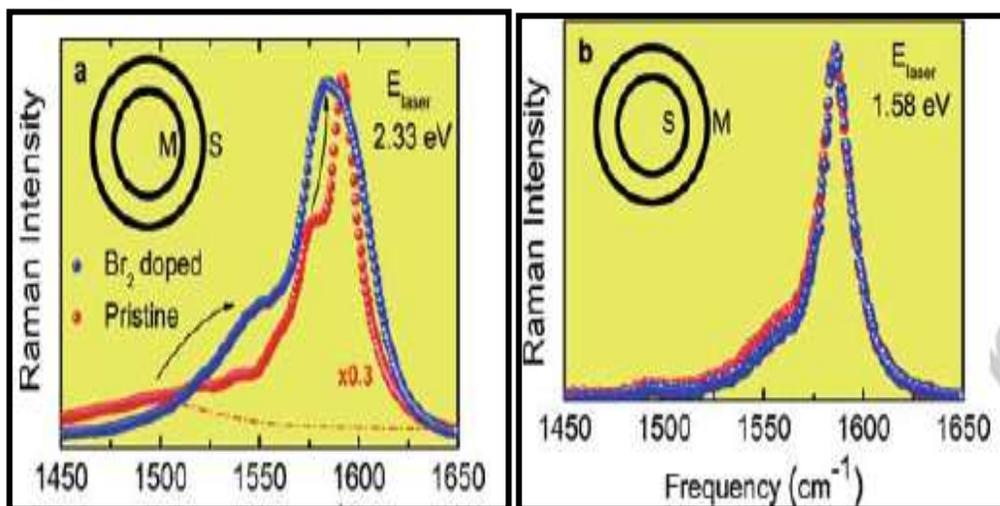
- Nitrato de cério amoniacal – Sigma-Aldrich
- Ácido fosfórico – Synth
- Nitrato de prata – Unilab
- Enxofre elementar – Synth
- Hidreto de alumínio e lítio – Sigma
- D₂O- Sigma – Aldrich
- DMSO deuterado – Sigma-Aldrich
- Tetrahidrofurano (THF) - Synth
- Cloreto de tionila – Sigma
- 2- amino-2-hidroximetil-propano-1,3diol (TRIS) – Sigma-Aldrich
- Ácido clorídrico – Synth
- Ácido nítrico – Synth
- Solução padrão-estoque Pb -1000 ppm - Fluka
- Solução padrão-estoque Ni – 1000 ppm - Merck
- Solução padrão-estoque Cu – 1000 ppm – Merck
- Solução padrão-estoque Co – 1000 ppm – Merck
- Solução padrão-estoque Cd – 1000 ppm - Merck



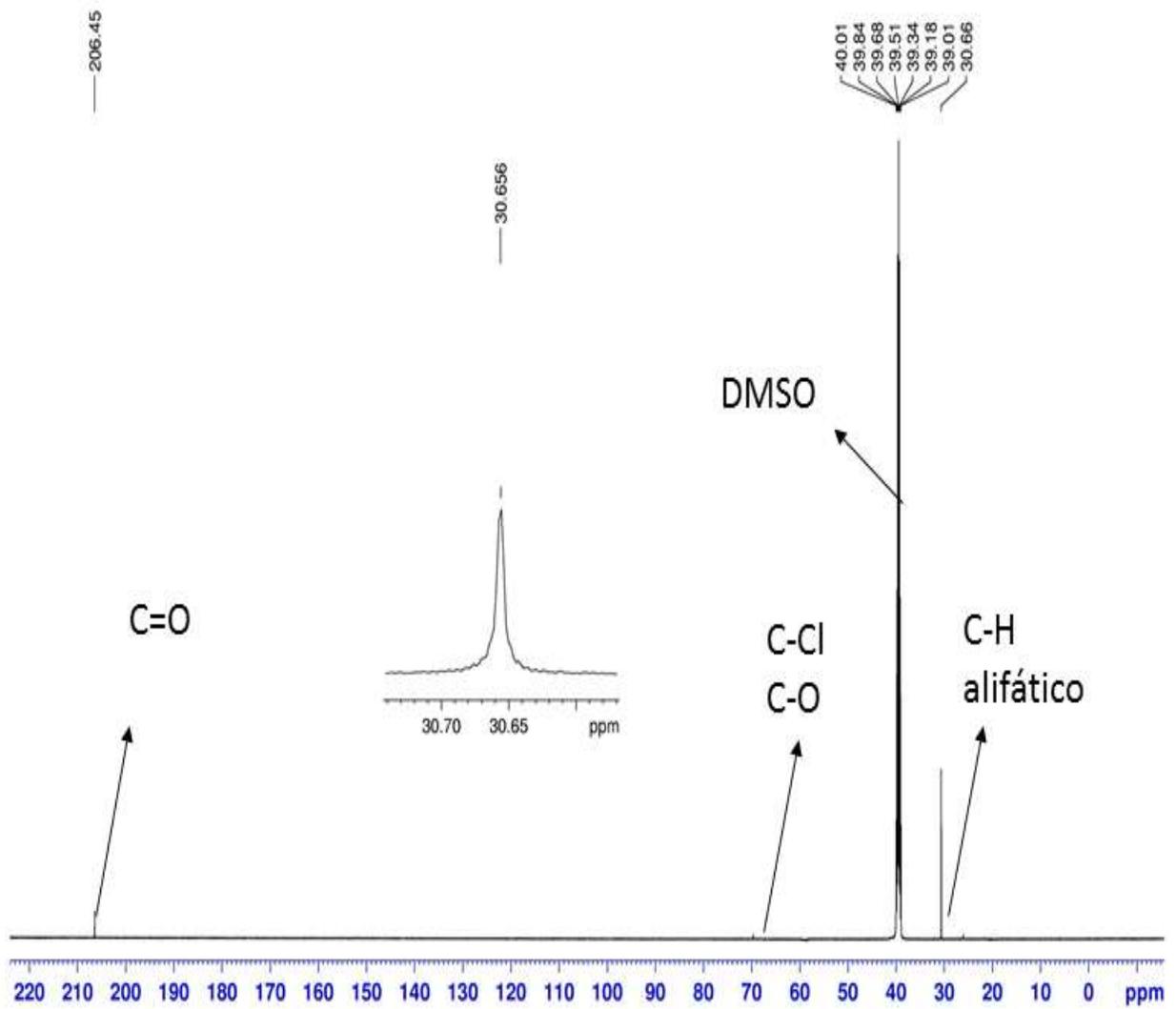
Anexo 01: representação esquemática dos vetores unitários a_1 , a_2 no plano xy da folha de grafeno.



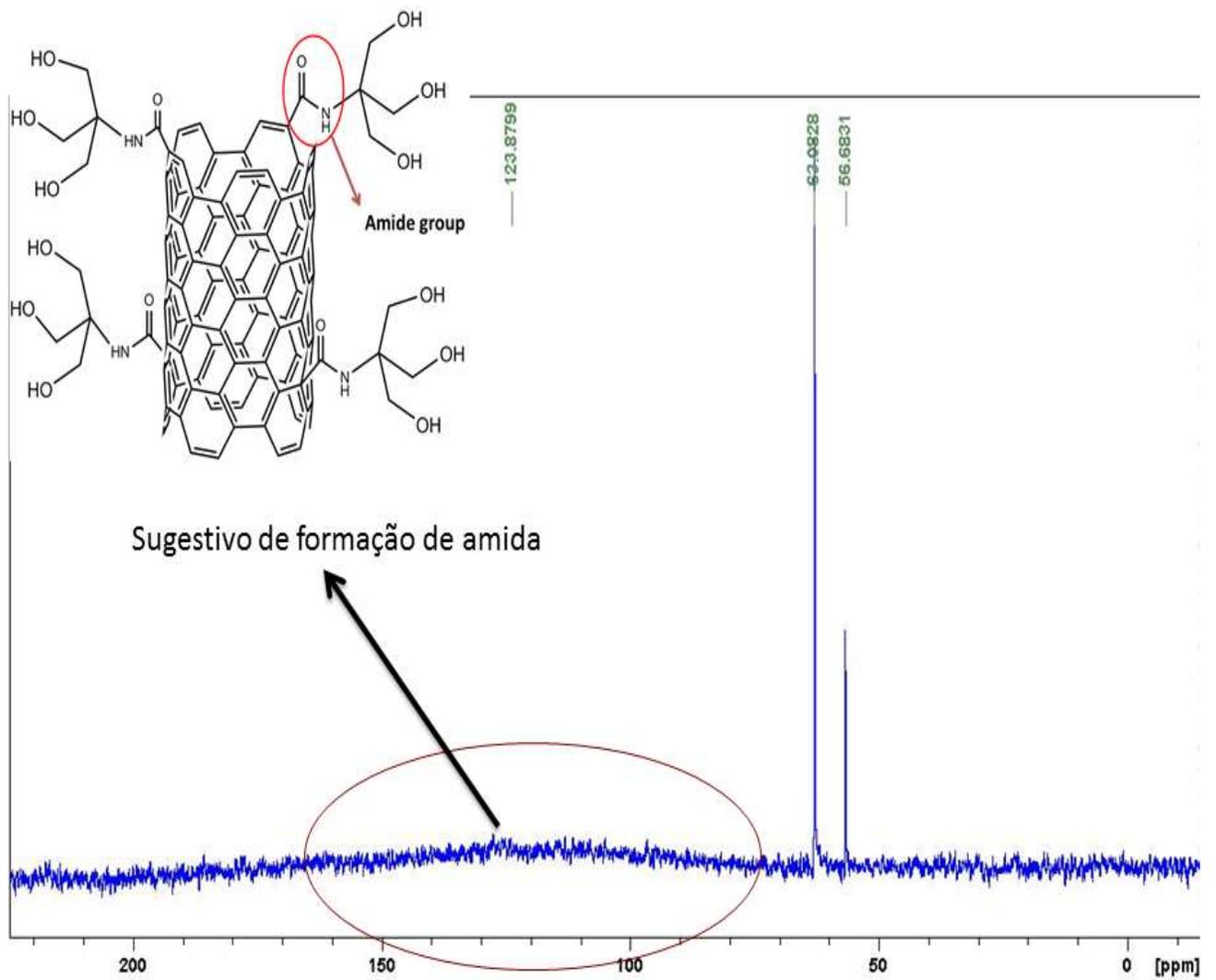
Anexo 02: tipos de nanotubos de carbono em função do enrolamento da folha de grafeno.



Anexo 03: (a) Espectro Raman de NTC de parede dupla do tipo semiconductor@metal dopados com bromo. (b) Espectro Raman de NTC de parede dupla do tipo metal@semiconductor dopados com bromo.

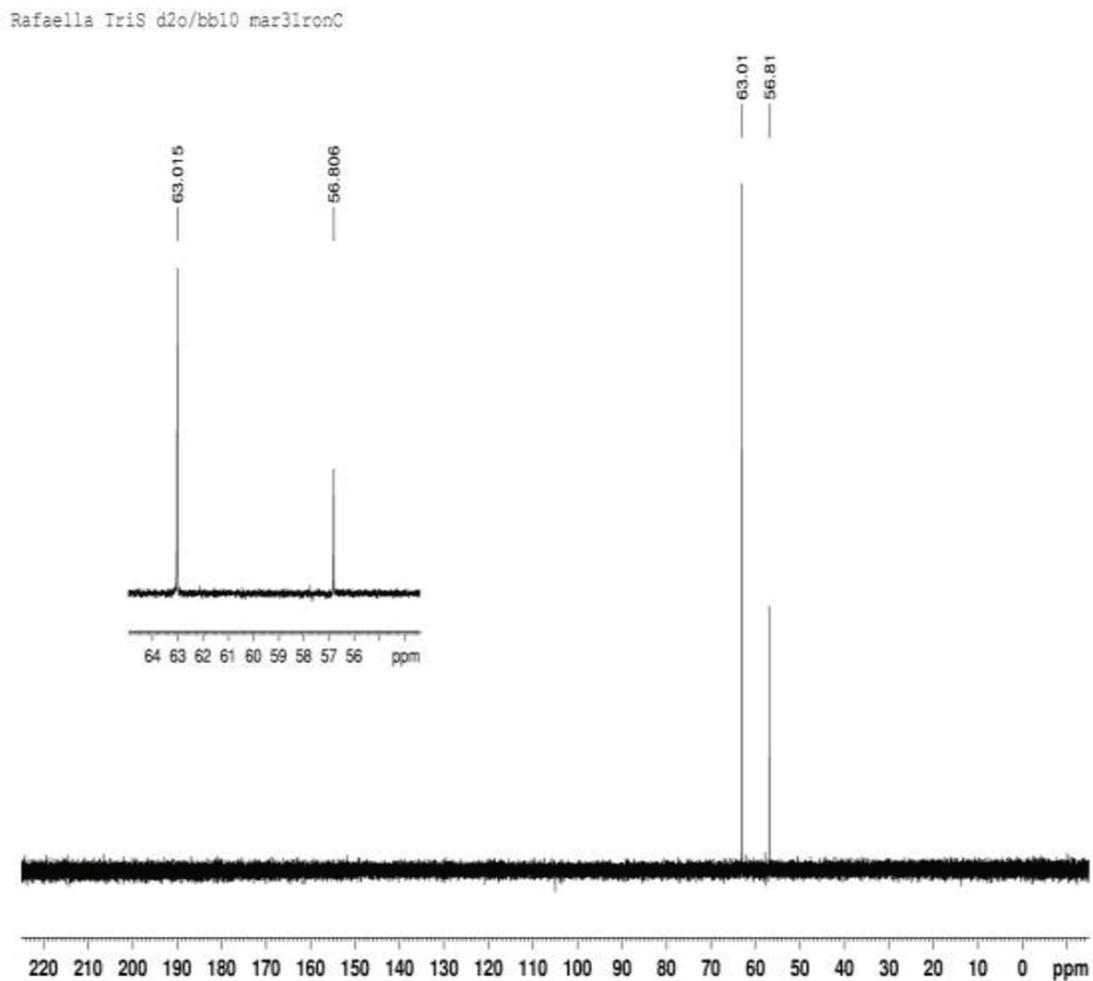


Anexo 04: Espectro de RMN ^{13}C da amostra MWCNTs-COCl com sinais em 206 ppm sugestivo de formação de haleto de ácido dos NTCs.

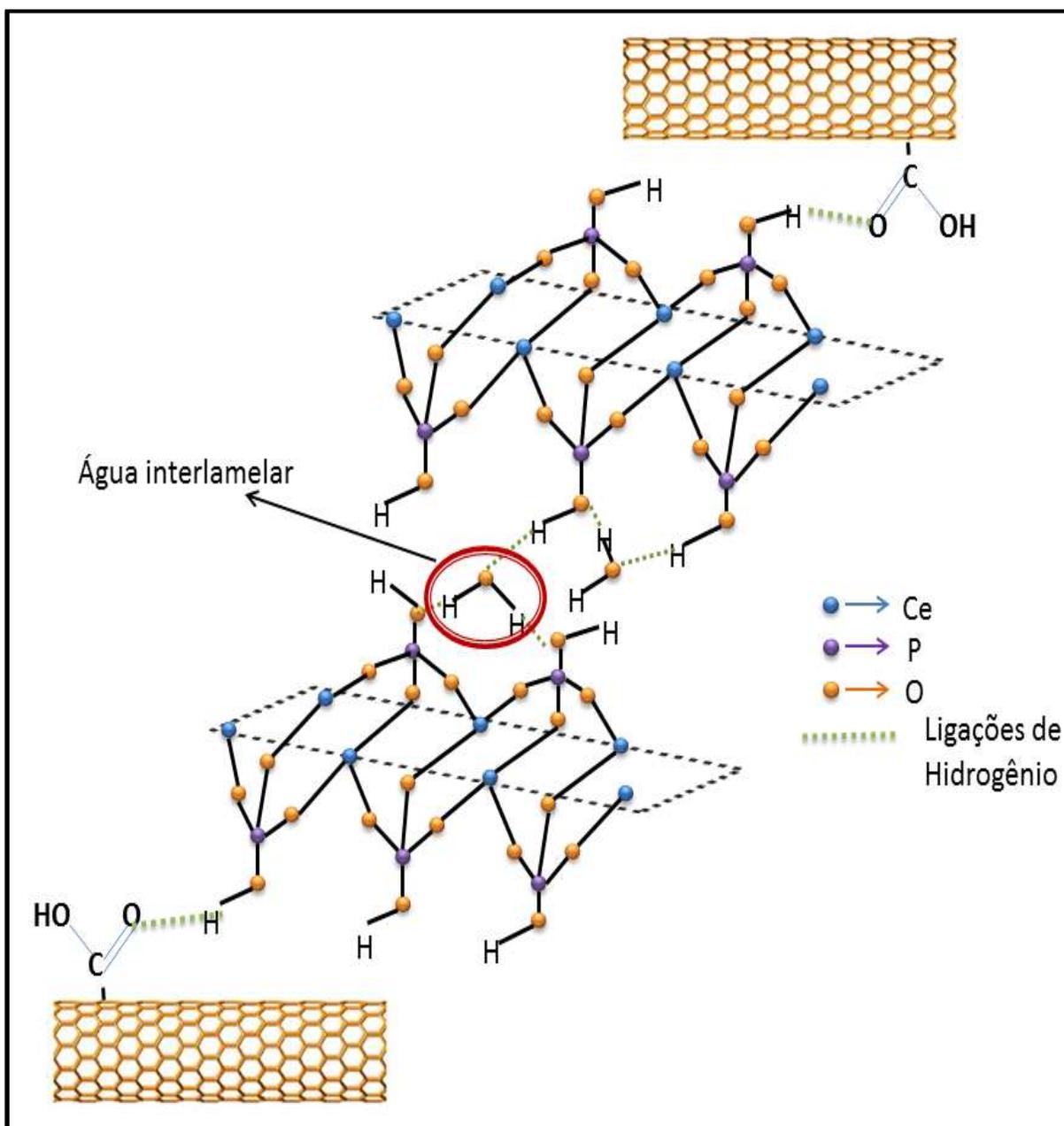


Anexo 05: (a) ^{13}C RMN da amostra MWCNTs-TRIS com sinal em 123 ppm sugestivo de presença de grupos amida.

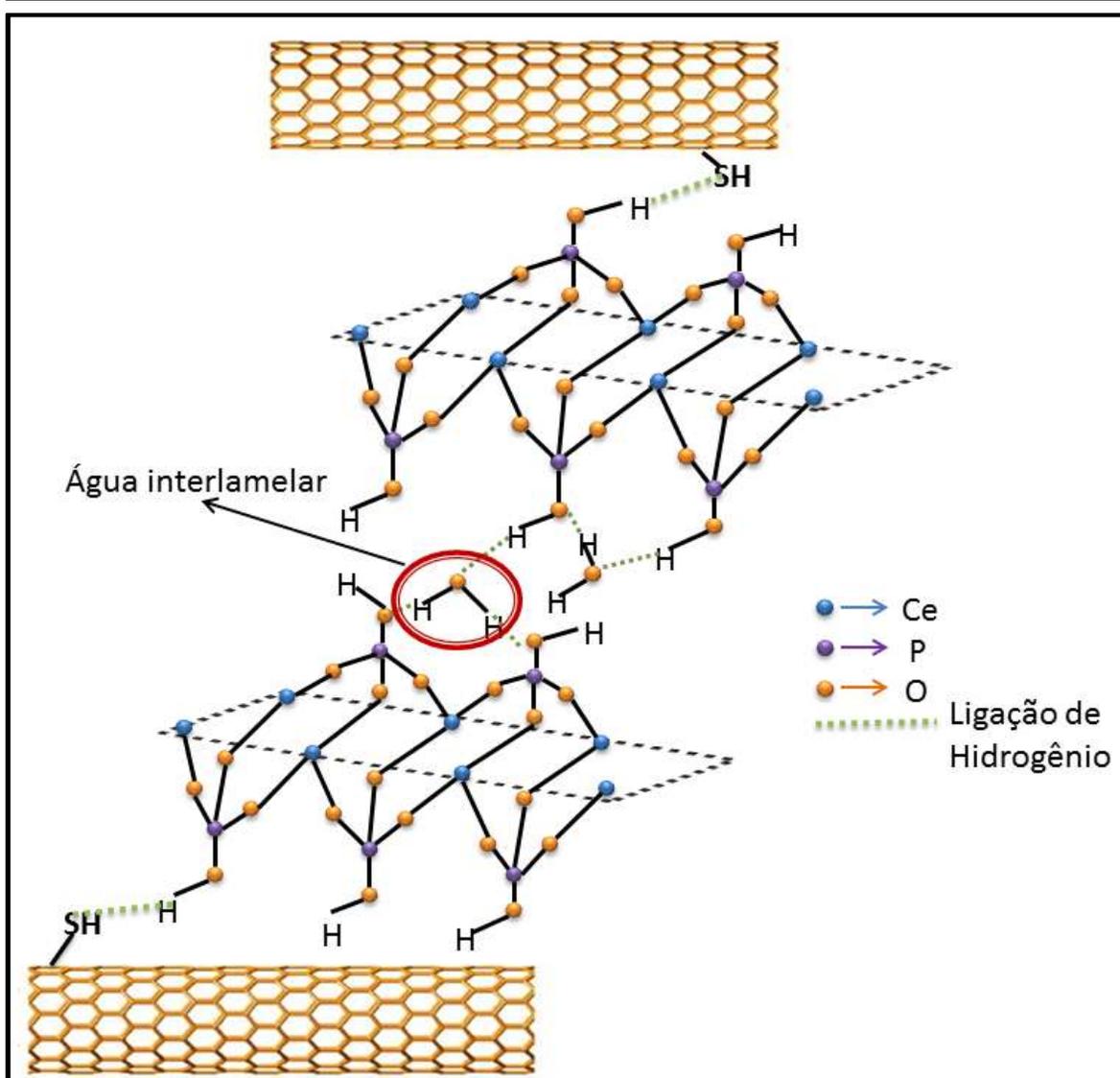
(b)



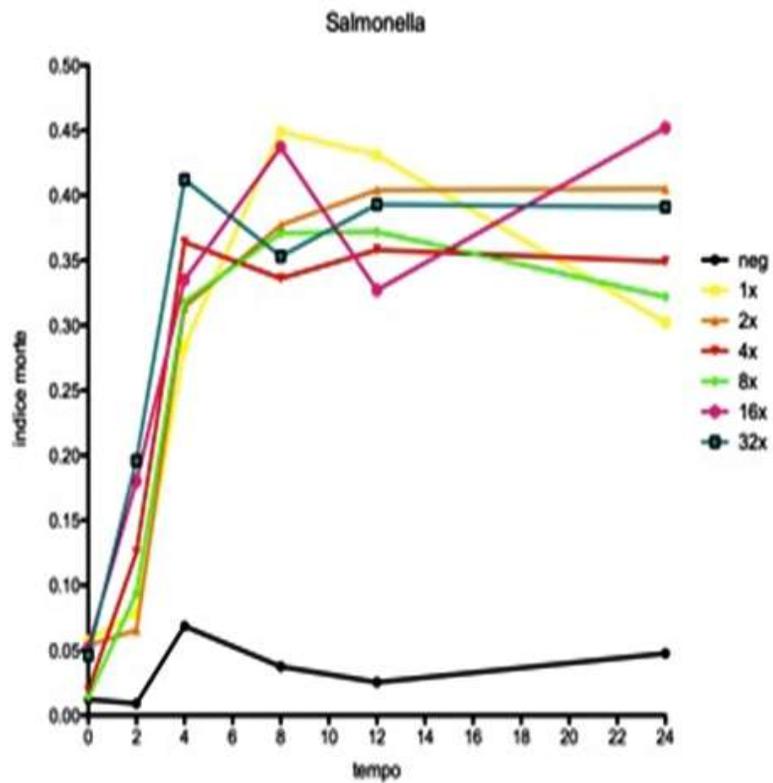
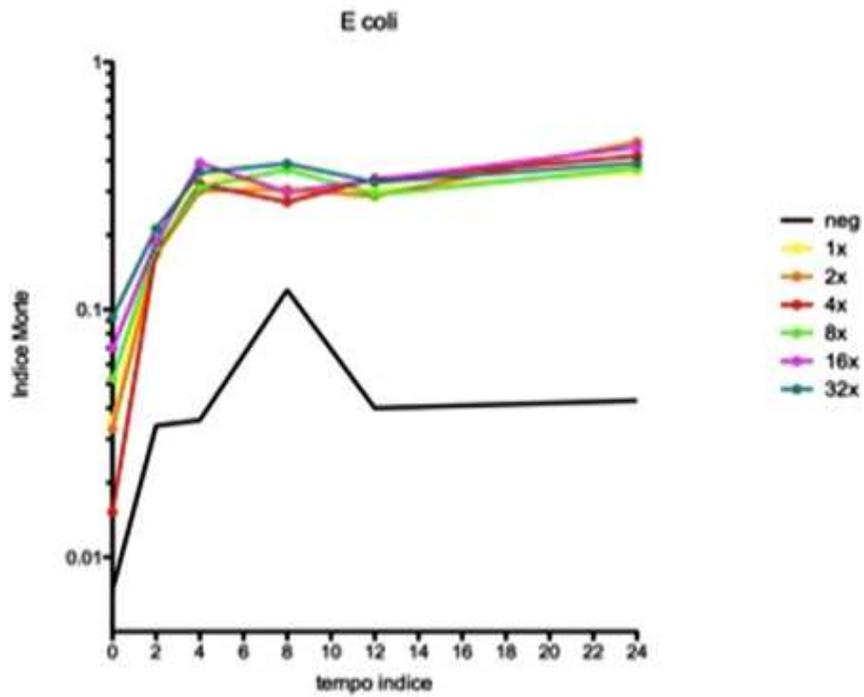
Anexo 05: (b) ^{13}C RMN da amostra TRIS obtidas nas mesmas condições do MWCNTs-TRIS.



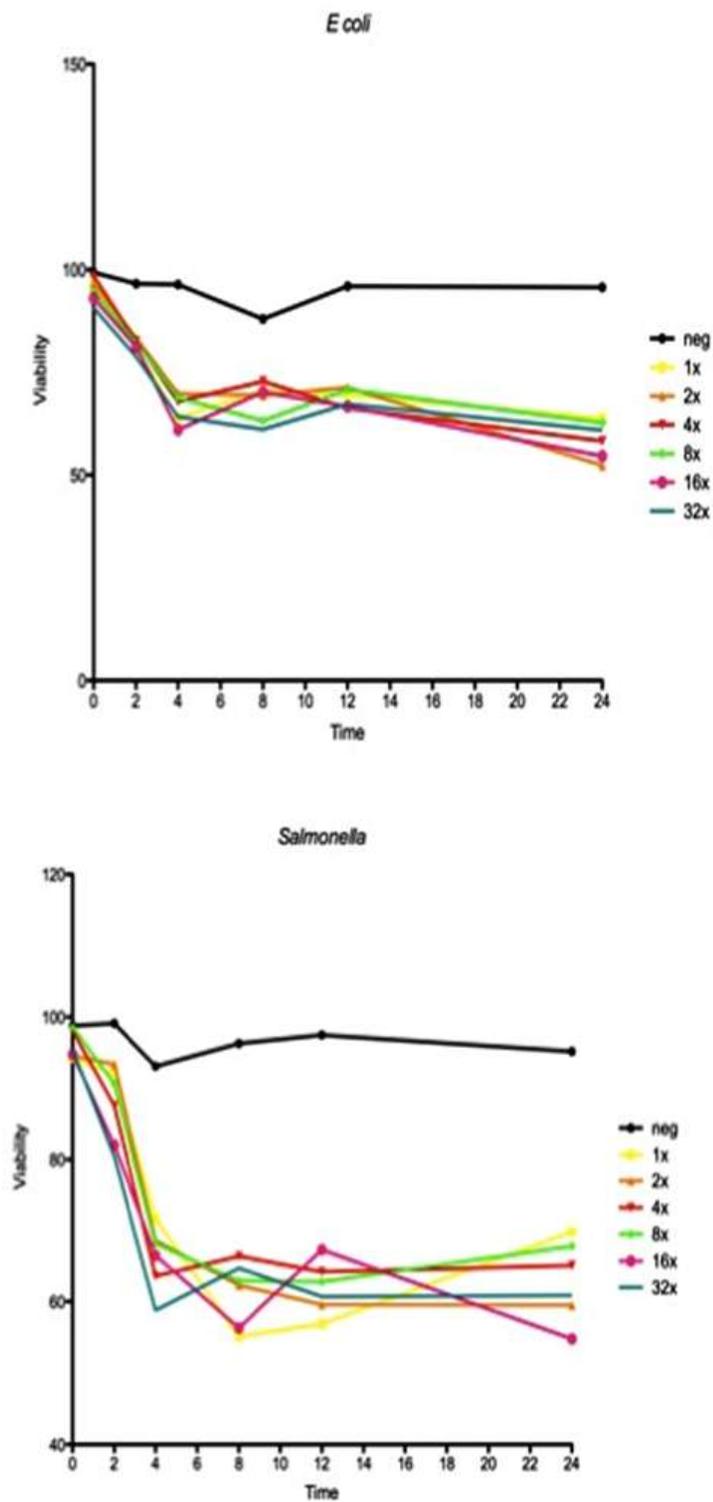
Anexo 06: Representação esquemática da interação dos NTCs com as lamelas de CeP: (a) CeP/ox-MWCNTs.



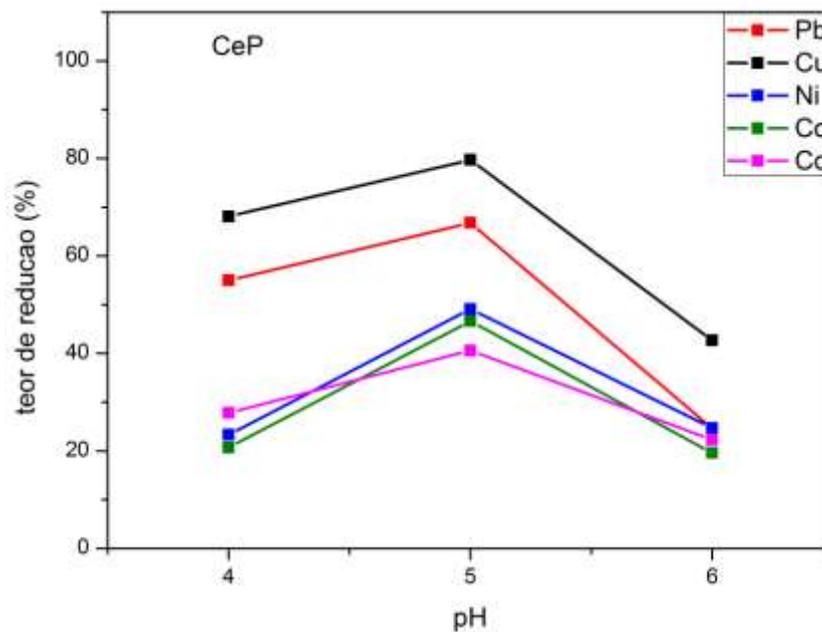
Anexo 06: Representação esquemática da interação dos NTCs com as lamelas de CeP:
(a) CeP/ox-MWCNT e (b) CeP/MWCNTs-SH.



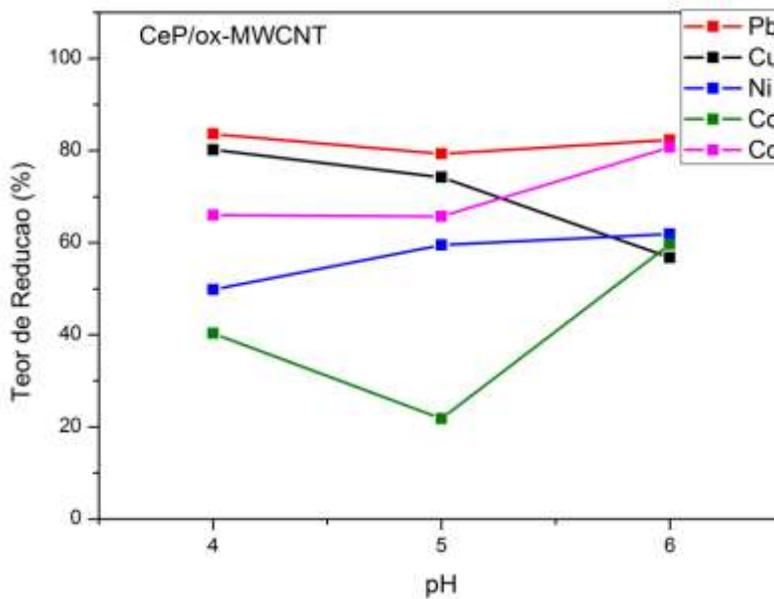
Anexo 07: Resultados de exposição e tempo de tratamentos de cepas de *E. coli* (a) e *Salmonella enterica* (b) frente à diferentes concentrações de AgNPs/MWCNTs-TRIS.



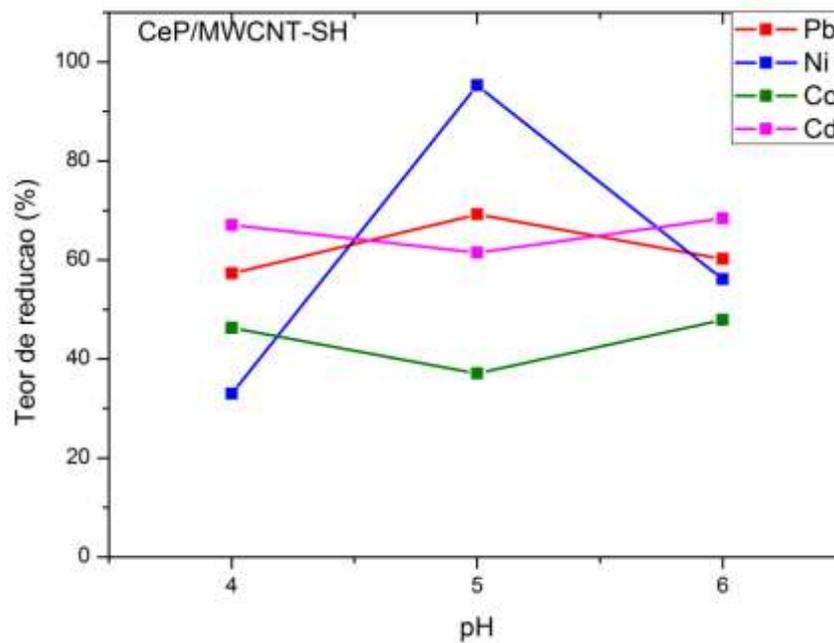
Anexo 08: Resultados dos testes de viabilidade celular em relação ao tempo para cepas de *E. coli* e *Salmonella enterica* tratadas com o nanocompósito AgNPs/MWCNTs-TRIS.



Anexo 09: relação entre a capacidade de remediação das folhas de CeP e o pH do meio para os íons dos metais Pb (linha vermelha), Cu (linha preta), Ni (linha azul), Co (linha verde) e Cd (linha rosa).



Anexo 10: relação entre a capacidade de remediação das folhas de CeP/ox-MWCNTs e o pH do meio para os íons dos metais Pb (linha vermelha), Cu (linha preta), Ni (linha azul), Co (linha verde) e Cd (linha rosa).



Anexo 11: relação entre a capacidade de remediação das folhas de CeP/MWCNTs-SH e o pH do meio para os íons dos metais Pb (linha vermelha), Ni (linha azul), Co (linha verde) e Cd (linha rosa).