

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

Daniel Andrés Grajales Ruiz

**NANOTUBOS DE CARBONO E ÓXIDO DE GRAFENO PARA A REMOÇÃO DE
METAIS DISSOLVIDOS DAS ÁGUAS CONTAMINADAS**

Belo Horizonte

2022

Daniel Andrés Grajales Ruiz

**NANOTUBOS DE CARBONO E ÓXIDO DE GRAFENO PARA A REMOÇÃO DE
METAIS DISSOLVIDOS NAS ÁGUAS CONTAMINADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica, Universidade de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Inovação Tecnológica, Área de concentração: Inovação Tecnológica, Biofarmacêutica e Biotecnológica.

Orientador(a): **Rubén Dario Sinisterra Millán**

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

G743n Grajales Ruiz, Daniel Andrés.
2022 Nanotubos de carbono e óxido de grafeno para a remoção de metais
D dissolvidos das águas contaminadas [manuscrito] / Daniel Andrés
Grajales Ruiz. – 2022.
104 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Rubén Dario Sinisterra Millán.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química (Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica).
Inclui bibliografia.

1. Inovações tecnológicas – Teses. 2. Nanotubos de carbono –
Teses. 3. Óxidos – Teses. 4. Metais pesados – Teses. 5. Águas
residuais – Purificação – Oxidação – Teses. 6. Água – Purificação –
Adsorção – Teses. 7. Íons metálicos – Teses. I. Sinisterra Millán, Rubén
Dario, Orientador. II. Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química. III. Título.

CDU 043

Elaborada por Sérgio Ferreira da Silva – CRB6-2719.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós Graduação em Inovação Tecnológica

ATA DA SESSÃO DE DEFESA DA 2ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, DO DISCENTE DANIEL ANDRÉS GRAJALES RUIZ, Nº DE REGISTRO 2020658792.

Aos 04 (quatro) dias do mês de março de 2022, às 09 horas, na plataforma on-line Microsoft Teams, reuniu-se a Comissão Examinadora composta pelos Professores Doutores: Rubén Dario Sinisterra Millán do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG (Orientador), Marcelo Gomes Speziali do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto e Glaura Goulart Silva do Programa de Pós-graduação em Inovação Tecnológica da UFMG para julgamento da Dissertação do Mestrado em Inovação Tecnológica - Área de Concentração: Inovação Tecnológica, Biofarmacêutica e Biotecnológica do discente Daniel Andrés Grajales Ruiz, Dissertação intitulada: **"NANOTUBOS DE CARBONO E ÓXIDO DE GRAFENO PARA A REMOÇÃO DE METAIS DISSOLVIDOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS."** O Presidente da Banca abriu a sessão e apresentou a Comissão Examinadora, bem como esclareceu sobre os procedimentos que regem a defesa pública de dissertação. Após a exposição oral do trabalho pelo discente e arguição pelos membros da Banca Examinadora na ordem registrada acima, com a respectiva defesa do candidato. Finda a arguição, a Banca Examinadora se reuniu, sem a presença do discente e do público, tendo deliberado unanimemente pela sua **APROVAÇÃO**. Nada mais havendo para constar, lavrou-se e fez a leitura pública da presente Ata que segue assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora e pelo coordenador do Programa (via Sistema Eletrônico de Informações – SEI). Belo Horizonte, 04 de março de 2022.

Professor Doutor Rubén Dario Sinisterra Millán (Orientador)
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Marcelo Gomes Speziali
(Departamento de Química - Universidade Federal de Ouro Preto)

Professora Doutora Glaura Goulart Silva
(PPG em Inovação Tecnológica da UFMG)

Professor Doutor Ado Jório de Vasconcelos
Coordenador do PPG em Inovação Tecnológica da UFMG



Documento assinado eletronicamente por Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior, em 09/03/2022, às 22:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Ruben Dario Sinisterra Millan, Professor do Magistério Superior, em 10/03/2022, às 06:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Marcelo Gomes Speziali, Usuário Externo, em 10/03/2022, às 08:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Ado Jorio de Vasconcelos, Coordenador(a) de curso de pós-graduação, em 10/03/2022, às 13:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1288816 e o código CRC 89934644.

DEDICATÓRIA

Dedico o trabalho e agradeço, a vida por colocar pessoas tão especiais em meu caminho. Aos meus pais, Ayda e Jorge, por não medirem esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos, por todo o apoio, incentivo e paciência em meus vários momentos de estresse, agradeço ao meu irmão Samuel por sempre ter me dado a força de exemplificar uma melhor pessoa pra ele. Vocês são o meu maior exemplo e sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus familiares, JuanDi e Pipe pelas ligações de apoio incondicional.

Al escuadrón del 301 pelo apoio e motivação nesses tempos hostis, sem vocês a estancia no Brasil não tivesse sido tão boa.

Ao Niche pelas experiencias, pelos ânimos e todos os momentos vividos durante todo o nosso processo de formação, este trabalho não poderia ter sido terminado sem a sua ajuda.

Ao Mr dofu pelas risadas e os conselhos, obrigado pelo acompanhamento acadêmico e pessoal no processo que foi deixar a minha casa.

Aleja obrigado pela ajuda, você é uma pessoa muito importante e valoro muito a nossa amizade construída hermanita.

El Pocho, sempre vou lembrar do seu apoio, incentivo e paciência, por nos escutar nas nossas discussões e aportar sempre no nosso trabalho, além de ter sido um excelente amigo e roomie.

Lida, a princesa de princesas...Obrigado por estar sempre aí para me escutar, obrigado por ser essa voz que acalma o estresse.

Daniela, obrigado pelas conversas e momentos compartilhados, você ganhou meu carinho.

Alix, a melhor arepa venezuelana que eu já experimentei, estou sem palavras para te agradecer, você é um anjo que chegou para animar a gente...Nosso caminho teria sido mais difícil sem você.

Omar e Lisandra, agradeço pelo cumprimento do trabalho que deu ensinar o mundo acadêmico, pelas festas e pela grande amizade que temos, vou visitar vocês na Espanha.

Pachanga Sabatina, o grupo que me acolheu e evitou que os dois anos de trabalho fossem só trabalho.

Bruna Vidal, nem sei como agradecer, mas quero te falar que esses ânimos e apoio que você me proporcionou foram essenciais para tomar uma decisão na minha vida e concluir este trabalho, devo muito a você. Obrigado pelos IVs 😊!!

Maria Esperanza Cortes, só fica agradecer pelas boas experiencias, conselhos e pela enorme ajuda que a senhora deu ao longo de todo este mestrado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ruben Dario Sinisterra quero agradecer sua disposição, seu esforço e dedicação para formar pessoas, além da excelente orientação dada, quero agradecer toda a estância no Brasil ao senhor e por ter aberto os meus olhos no mundo acadêmico.

Agradeço a todos os funcionários do Departamento de Química, incluindo os porteiros, faxineiras, secretárias e técnicos. Nosso trabalho só é possível ser desenvolvido devido aos cuidados de vocês com a nossa infraestrutura.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais, pois foi aqui que conheci o mundo da pesquisa, me apaixonei e encontrei a área na qual eu quero me desenvolver como pesquisador. Agradeço pelos recursos humanos, consumíveis e a gestão para culminar este trabalho.

Ao Lucius Flavius pela supervisão no laboratório e as conversas sobre o futuro, você ajudou este peregrino encontrar o caminho.

Ao Felipe Medeiros pelas sugestões e acompanhamento no trabalho, pelas ajudas e as discussões.

Ao LEMB ou Lab175 por toda a infraestrutura oferecida e as amizades que permitiu encontrar.

Ao CTNANO/UFMG pelo fornecimento dos materiais e as análises Raman.

Ao Luiz pelas análises BET.

Ao Laboratório 153, pela realização das análises de BET.

À professora Clessia pelas análises XRF.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelo fornecimento das imagens.

Agradecimentos especiais para o projeto de Rede De Estudo, Desenvolvimento e Aplicação De Tecnologias Baseadas Em Nanomateriais Sustentáveis Para a Recuperação Das Águas Da Bacia Do Rio Doce, Chamada CAPES-FAPEMIG-FAPES-CNPq-ANA N° 6/2016 - Apoio a Redes de Pesquisa para Recuperação da Bacia do Rio Doce pelo fornecimento da bolsa de estudos e os recursos para desenvolver este trabalho.

À ANA pelo apoio recebido.

Às agências de fomento CNPq, CAPES, FAPES e FAPEMIG pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Uma das preocupações globais mais prementes é a disponibilidade de água potável. As atividades humanas, industriais e agrícolas em grande escala, bem como desastres como a ruptura das barragens em Brumadinho e Mariana têm contaminado a água com metais. Uma das alternativas para o processo de adsorção de metais são os nanomateriais carbonosos. Neste trabalho, foi proposto o uso de nanotubos de carbono e óxido de grafeno para remover os metais da fonte hídrica e dar uma proposta alternativa ao estudo de uma solução para população focando nos íons metálicos Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} . A prospecção tecnológica permitiu identificar o impacto e a relevância científica e tecnológica do uso e desenvolvimento de nanomateriais carbonáceos na área de remediação ambiental, além de identificar o nível de maturidade TRL 3 de acordo com a escala proposta pela Technische Universität Berlin para a indústria química. No presente estudo foram utilizados 6 nanomateriais de carbono, destacando-se os nanotubos de carbono e o óxido de grafeno com alto grau de funcionalização. Os materiais foram caracterizados físico-quimicamente por medições de tamanho da partícula e potencial Zeta, área superficial, termogravimetria, espectroscopia de absorção no infravermelho – FTIR, espectroscopia Raman, microscopias de transmissão e varredura TEM e MEV e fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF. Análises preliminares de adsorção de metais em batch permitiram selecionar os nanotubos de carbono de camada múltipla com tratamento de oxidação durante 50 minutos (MWCNT-O50), devido a ter apresentado o melhor desempenho entre todos os nanomateriais carbonosos estudados, sendo de 56% de adsorção de Fe^{3+} e o 65% de adsorção de Pb^{2+} conforme as leituras feitas por absorção atômica. A prova de conceito dos MWCNT-O50 foi realizada usando a água do rio Doce enriquecida com os metais de interesse e encontrou-se uma adsorção de 89% de íons Pb^{2+} , 66% de íons Fe^{3+} , 36% de íons Mn^{2+} da matriz aquosa. A análise dos íons metálicos misturados na matriz proposta mostrou diminuição na adsorção dos metais sendo 72% no caso do íon Pb^{2+} , 53% do íon Fe^{3+} e 12% do íon Mn^{2+} . Os resultados anteriores indicam o potencial uso de MWCNT-O50 para a remoção de íons Pb^{2+} e íons Fe^{3+} das matrizes, se apresentando como alternativas de materiais versáteis e com futuro promissor na área do tratamento de água.

Palavras chave: Nanotubos de carbono. Óxido de grafeno. Metais pesados. remoção de metais. Caracterização físico-química. Análises tecnológica.

ABSTRACT

One of the most pressing global concerns is the availability of clean water. Large-scale human, industrial and agricultural activities, as well as disasters such as the rupture of dams in Brumadinho and Mariana, have contaminated water with metals. One of the alternatives for the process of adsorption of metals is the use of carbonaceous nanomaterials. In this work, it was proposed the use of carbon nanotubes and graphene oxide to remove metals from the water source and give an alternative proposal to the study of a population solution focusing on the metallic ions Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} and Mn^{2+} . Technological prospecting made it possible to identify the impact and scientific and technological relevance of the use and development of carbonaceous nanomaterials in the area of environmental remediation, in addition to identifying the TRL 3 maturity level according to the scale proposed by the Technische Universitat Berlin for the chemical industry. In the present study, 6 carbon nanomaterials were used, highlighting carbon nanotubes and graphene oxide with a high degree of functionalization. The materials were physicochemically characterized by measurements of particle size and Zeta potential, surface area, thermogravimetry, infrared absorption spectroscopy - FTIR, Raman spectroscopy, transmission and scanning microscopy TEM and SEM and X-ray fluorescence by total reflection - TXRF. Preliminary analysis of adsorption of metals in batch allowed the selection of multi-layer carbon nanotubes with oxidation treatment for 50 minutes (MWCNT-O50), due to having presented the best performance among all carbon nanomaterials studied, with 56% of adsorption of Fe^{3+} and the 65% of adsorption of Pb^{2+} according to the readings made by atomic absorption. During the proof of concept of MWCNT-O50 was performed using Rio Doce water enriched with the metals of interest and found adsorption of 89% of Pb^{2+} ions, 66% of Fe^{3+} ions, 36% of Mn^{2+} ions from the aqueous matrix. The analysis of the metallic ions mixed in the proposed matrix showed a decrease in the adsorption of metals, being 72% in the case of the Pb^{2+} ion, 53% of the Fe^{3+} ion and 12% of the Mn^{2+} ion. The previous results indicate the potential use of MWCNT-O50 for the removal of Pb^{2+} ions and Fe^{3+} ions from the matrices, presenting themselves as versatile materials alternatives with a promising future in the area of water treatment.

Keywords: Carbon nanotubes. Graphene oxide. Heavy metals. Adsorption of metals. Physicochemical characterization. Technological analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tratamento clássico de saneamento da água.....	24
Figura 2. Mapa com as localizações das 14 estações de monitoramento de qualidade da água do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM).	25
Figura 3. Distribuição e ocorrência da literatura de todo tipo de documento para nano adsorventes de metais no tratamento de água entre os anos 1992-2021.....	29
Figura 4. Distribuição e ocorrência da literatura para nano adsorventes de metais no tratamento de água entre os anos 1992-2021 com escala de cor, segundo o ano de publicação.	31
Figura 5. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.....	32
Figura 6. Distribuição e ocorrência da literatura para nanotubos de carbono (CNT) como adsorventes de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021.....	33
Figura 7. Distribuição e ocorrência da literatura para nanotubos de carbono (CNT) como adsorventes de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021 com escala de cor segundo o ano de publicação.	34
Figura 8. Distribuição e ocorrência da literatura para óxido de grafeno (GO) como nanoadsorvente de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021.....	36
Figura 9. Distribuição e ocorrência da literatura para óxido de grafeno (GO) como adsorvente de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021 com escala de cor segundo o ano de publicação.....	38
Figura 10. Número de patentes de nanotubos de carbono e óxido de grafeno usados para a remoção de metais nas bases de dados Questel-Orbit, Derwent Innovation Index e Lens.org entre os anos 2003-2021.	41
Figura 11. Países depositantes das patentes da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais da água segundo a base de dados Questel-Orbit.	42
Figura 12. Distribuição geográfica das patentes ativas da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais da água na base de dados de Questel Orbit.....	43
Figura 13. Aplicantes de patentes da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais da água.....	44
Figura 14. Curva em S da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados na remoção de metais da água segundo a base de dados Questel-Orbit.....	45
Figura 15. Escopo da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados à remoção de metais da água com base nos diversos IPC.	46

Figura 16. Citações das famílias de patentes da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados na remoção de metais da água segundo a base de dados Questel-Orbit.	47
Figura 17. Distribuição de tamanho da partícula dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos, o óxido de grafeno (E) e o óxido de grafeno (F) funcionalizado com etilenodiamina (EDA).....	59
Figura 18. Dispersão dos nanomateriais com 1 minuto no ultrassom de ponta com 40% de amplitude. Nanotubos de carbono (A) 50 minutos de tratamento de oxidação, (B) 50 minutos de tratamento de oxidação e esfoliados, (C) 50 minutos de tratamento de oxidação e aminados com etilenodiamina (EDA), (D) 50 minutos de tratamento de oxidação e parede fina. (E) Óxido de grafeno, (F) Óxido de grafeno aminado com etilenodiamina (EDA).....	61
Figura 19. Curva de análise TG dos nanotubos de carbono (MWCNT) sem funcionalização, (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.....	62
Figura 20. Curva de análise TG (preto) e análise DTG (vermelho) dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) sem funcionalizar.	63
Figura 21. Curvas de análise TG (preto) e análise DTG (vermelho) dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.	63
Figura 22. Curvas de análise TG (preto) e análise DTG (vermelho) dos óxidos de grafeno (E) e (F) funcionalização com EDA.	65
Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.	67
Figura 24. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos óxidos de grafeno (E) e o óxido de grafeno (F) funcionalizado com etilenodiamina (EDA).	68
Figura 25. Determinação do pH e do ponto de carga zero dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos (Esquerda). Os óxidos de grafeno (Direita) (E) e (F) funcionalização com EDA.	70
Figura 26. Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanotubos de carbono: A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação	

50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.72

Figura 27. Espectros de absorção na região do infravermelho dos óxidos de grafeno (E) e (F) funcionalização com etilenodiamina (EDA).73

Figura 28. Espectros Raman dos nanotubos de carbono (esquerda) (MWCNT) sem funcionalização, (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos e os óxidos de grafeno (direita) (E) e (F) funcionalização com EDA.74

Figura 29. Micrografias da microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos. a) presença de microporos, b) aglomerados de nanotubos subestruturados e c) partículas de catalisador.76

Figura 30. Micrografias da microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos. a) nanotubo de carbono de grande diâmetro, b) nanotubo de carbono diâmetro externo entre 20 e 15 nm, c) nanotubos com diferentes diâmetros internos e com deformações na estrutura, d) estruturas de carbono com deformações e e) nanotubos de carbono do tipo bamboo-like.77

Figura 31. Análise preliminar da adsorção de íons de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} , empregando duas diferentes concentrações de nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos. óxido de grafeno (E) e (F) funcionalização com EDA.79

Figura 32. Adsorção de Pb^{2+} em diferentes concentrações de nanotubo de carbono A. (esquerda) % de adsorção, (direita) mg/g de adsorvente (qe). (A) nanotubos de carbono submetidos ao tratamento de oxidação durante 50 minutos.81

Figura 33. Adsorção de Fe^{3+} em diferentes concentrações de nanotubo de carbono A. (Esquerda) % de adsorção, (direita) mg/g de adsorvente (qe). (A) nanotubos de carbono submetidos ao tratamento de oxidação durante 50 minutos.82

Figura 34. Relação da dissolução dos íons metálicos Fe^{3+} (esquerda) e Pb^{2+} (direita) contra a variação do pH.83

Figura 35. Análise Fatorial para a adsorção do íon metálico Pb^{2+} usando nanotubos e carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos. (acima) Efeito padrão dos parâmetros e (embaixo) superfície de resposta. 95% de confiança.84

Figura 36. Análise Fatorial para a adsorção do íon metálico Fe^{3+} usando nanotubos e carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos. (acima) Efeito padrão dos parâmetros e (embaixo) superfície de contorno.85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de busca no estado da arte dos nanomateriais usados para a adsorção de metais.	28
Tabela 2. Parâmetros de busca no estado da arte dos nanotubos de carbono (CNT) na adsorção de metais.	32
Tabela 3. Parâmetros de busca no estado da arte do óxido de grafeno (GO) na adsorção de metais.	36
Tabela 4. Parâmetros de busca no estado da técnica dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno na adsorção de metais em matrizes aquosas.....	40
Tabela 5. Documentos da busca no Instituto Nacional da Propriedade Industrial sobre nanotubos de carbono e o óxido de grafeno.	49
Tabela 6. Nanomateriais Carbonosos fornecidos pelo CTNANO/UFMG.	50
Tabela 7. Área superficial e Porosidade dos nanomateriais estudados.....	68
Tabela 8. Experimentos da análise fatorial do uso de nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos com as respectivas percentagens de adsorção para cada metal.....	84
Tabela 9. Determinação da concentração de íons metálicos Pb^{2+} e Fe^{3+} na superfície dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos. PbNT2- ponto da análise fatorial 40 minutos com $pH=4,65$. FeNT1- ponto da análise fatorial 0,5 minutos com $pH=1,16$. NT- nanotubos de carbono (A).....	87
Tabela 10. Determinação da concentração dos íons metálicos Pb^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} na água do rio Doce.....	87
Tabela 11. Prova de conceito com 0,5mg/mL dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos com a água do rio Doce no ponto RD044 no município Governador Valadares.	88

SIGLAS E ABREVIATURAS

CNM	Nanomateriais de carbono
GO	Óxido de grafeno
GO-EDA	Óxido de grafeno aminado
CNT	Nanotubos de carbono
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla
MWCNT-EDA	Nanotubos de carbono de parede múltipla aminados
FWCNT	Nanotubos de carbono de poucas paredes
PAN	Poliacrilonitrila
PCL	Policaprolactona
HPEI	Poli(etileno)imina hiperamificada
PES	Poli(etileno)tereftalato
CAGR	<i>Compound Annual Growth Rate</i>
DII	Derwent Innovation Index
CN	China
US	Estados Unidos
KR	República da Coreia
SA	Arábia Saudita.
TRL	<i>Technology Readiness Level</i>
TLC	Ciclo de vida tecnológico
IPC	<i>International Patent Classification</i>
WIPO	Organização Mundial da Propriedade Intelectual
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
EDA	Etilenodiamina
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
BET	Brunauer Emett e Teller
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
PZC	Ponto Zero Carga
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MET	Microscopia eletrônica de transmissão
XRF	Espectroscopia de fluorescência de raios
TXRF	Fluorescência de raios X reflexão total
pH	Potencial de hidrogênio
ANOVA	Análises de variância
MOF's	Estruturas metal-orgânicas
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
WHO	Organização Mundial da Saúde
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
SNC	Sistema nervoso central
LEMB	Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biotecnologia da Universidade Federal de Minas
CTNANO/UFMG	Centro tecnológico de nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais
UFMG	Universidade federal de Minas Gerais
CAPES	Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FAPES	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Espírito Santo
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
ANA	Agencia Nacional de Águas e Saneamento Básico

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, REVISÃO DA LITERATURA E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	19
1.1. INTRODUÇÃO	19
1.1.1. Objetivos	20
1.1.1.1. Objetivo geral	20
1.1.1.2. Objetivos específicos	20
1.1.2. Justificativa.....	21
1.2. REVISÃO LITERATURA E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA.....	23
Água.....	23
Ruptura da barragem de Fundão	24
Efeito da exposição aos metais.....	26
Adsorção	27
Nanomateriais na adsorção de metais	28
Nanotubos de carbono	32
Óxido de grafeno.....	35
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
2.0. Obtenção dos materiais	50
2.1 Reagentes e soluções	51
2.2. Caracterização físico-química dos nanotubos de carbono e das nanopartículas de óxido de grafeno	51
2.2.1. Distribuição do tamanho da partícula	51
2.2.2. Análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTG).....	51
2.2.3. Adsorção gasosa de N ₂	52
2.2.4. Potencial Zeta e Ponto de zero carga (PZC).....	52
2.2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	52
2.2.6. Espectroscopia Raman	53
2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV /MET)	53

2.3. Adsorção dos metais Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} usando a análise fatorial.....	53
2.3.1 Adsorção batelada preliminar.....	54
2.3.2. Experimentos de variação da concentração dos adsorventes	55
2.3.3. Influência do pH na concentração das soluções dos metais.....	55
2.3.4. Análise fatorial.....	56
2.3.5. Espectroscopia de fluorescência de raios (XRF).....	56
2.4. Desenho da prova de conceito dos materiais na água do rio Doce.....	57
2.4.1 Prova de conceito.....	57
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. Caracterização físico-química dos nanotubos de carbono e das nanopartículas de óxido de grafeno	57
3.1.1. Distribuição do tamanho da partícula	57
3.1.2. Análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTG).....	61
3.1.3. Adsorção gasosa de N_2	66
3.1.4. Potencial Zeta e ponto de zero carga (PZC)	69
3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	71
3.1.6. Espectroscopia Raman	74
3.1.7. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV/MET).....	76
3.2. Adsorção dos metais Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} usando a análise fatorial.....	78
3.2.1 Adsorção em batelada preliminar.....	78
3.2.2. Experimentos de variação da concentração dos adsorventes	80
3.2.3. Influência do pH na concentração das soluções dos metais.....	82
3.2.4. Análise fatorial.....	83
3.2.5. Espectroscopia de Fluorescência de raios X (XRF)	86
3.3. Prova de conceito dos materiais na água do rio Doce.....	87
3.3.1. Prova de conceito.....	87
CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES, PERSPECTIVAS FUTURAS	89
4.1. Conclusões	89

4.2. Perspectivas futuras	90
4.2.1. Nanofibras biodegradáveis.....	90
4.2.2. Micropartículas reticuladas.....	91
Referências	91
APÊNDICE A - Mapeamento da Literatura.....	101
1. Seleção da base de dados.....	101
2. Metodologia de mapeamento geral.....	101
APÊNDICE B - Análises variação ANOVA do experimento fatorial.....	103
APÊNDICE C – Distribuição do tamanho de partícula	104

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, REVISÃO DA LITERATURA E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

1.1. INTRODUÇÃO

A água e seu acesso com qualidade é uma das maiores preocupações mundiais de acordo com trabalhos recentes da Organização Mundial da saúde (UNICEF & WHO, 2019). As atividades humanas industriais e agrícolas em grande escala no uso de água de forma não sustentável complica os prognósticos existentes. Ainda as eventos como o ocorrido no Brasil como o rompimento das barragens de rejeitos de subproduto da exploração mineira nos municípios de Mariana e Brumadinho são um claro exemplo como essas situações acabam limitando o abastecimento público da água devido ao alto conteúdo de contaminantes (ANA, 2016). Os estudos mostram que, os íons metálicos ferro (Fe^{3+}), manganês (Mn^{2+}), chumbo (Pb^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) conseguiram superar as concentrações máximas permitidas (COPAM/CERH MG, 2008) após a ruptura da barragem de Fundão (ANA, 2016). Alguns desses metais são necessários para o consumo humano, porém, em concentrações elevadas prejudicam a saúde dos organismos vivos (ALBRETSEN, 2006; VALKO; MORRIS; CRONIN, 2005).

Na busca por melhorar a qualidade da água, destaca-se a adsorção como uma das alternativas mais usadas para remover esses contaminantes inorgânicos. A principal vantagem da adsorção baseia-se na simplicidade do processo e na possibilidade de regenerar e reusar o material adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; SANTHOSH *et al.*, 2016). Dentre os materiais usados nessa abordagem, os nanoadsorventes têm-se destacado devido ao ganho na área superficial conseguido ao chegar na escala nanométrica. Especialmente, os nanomateriais carbonosos como o óxido de grafeno (GO) e os nanotubos de carbono (CNT), possuem maior capacidade de adsorção quando comparados com o carbono ativado, uma estrutura porosa e uma distribuição análoga dos seus poros (DIMIEV, AYRAT M.; EIGLER, 2016; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001).

Diversas pesquisas relatam o uso desses nanomateriais funcionalizados (LIN *et al.*, 2021) em matrizes poliméricas (DENG *et al.*, 2019a) e/ou em nanocompósitos

(GUSAIN *et al.*, 2019) para aumentar ainda mais as capacidades de adsorção, porém não tem-se conseguido ainda implementar soluções diretas e acessíveis para a população em quanto ao tratamento da água. Diante dos fatos apresentados, e com o apoio e iniciativa do centro tecnológico de nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNANO/UFMG), surgiu a motivação de utilizar diferentes nanomateriais carbonosos funcionalizados baseados nas estruturas do GO e os CNT para aplicá-los na adsorção de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} . Vale mencionar também que a presente dissertação faz parte do projeto de Rede De Estudo, Desenvolvimento e Aplicação De Tecnologias Baseadas Em Nanomateriais Sustentáveis Para a Recuperação Das Águas Da Bacia Do Rio Doce, Chamada CAPES-FAPEMIG-FAPES-CNPq-ANA N° 6/2016 - Apoio a Redes de Pesquisa para Recuperação da Bacia do Rio Doce.

1.1.1. Objetivos

1.1.1.1. Objetivo geral

Avaliar o uso dos nanotubos de carbono e óxido de grafeno para a remoção de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} dissolvidos nas águas contaminadas.

1.1.1.2. Objetivos específicos

- Elaborar a prospecção tecnológica dos nanotubos de carbono e as nanopartículas de óxido de grafeno na área de tratamento de água;
- Caracterizar físico-quimicamente os nanotubos de carbono e as nanopartículas de óxido de grafeno;
- Avaliar a Adsorção dos metais Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} usando a análise fatorial;
- Desenhar a prova de conceito da remoção dos metais na água do rio Doce.

1.1.2. Justificativa

Anos depois da catástrofe acontecida na bacia do rio Doce devido à ruptura da barragem de fundão, continuam existindo quantidades de poluentes superiores às permitidas para o tipo de água presente no rio Doce (IGAM; ESTADO MG, 2020). Daí surge a urgência pela busca de novas oportunidades nas diferentes áreas tecnológicas para enfrentar o desafio do tratamento da água, visando remover os contaminantes. Algumas tecnologias alternativas propostas para a diminuição da carga contaminante apontam ao desenvolvimento de processos cíclicos como a adsorção (RUTHVEN, 1984). Esse tipo de processo oferece a captação do contaminante com uma alta simplicidade, mesmo estando em baixa concentração e em um aproveitamento contínuo do material adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; QU *et al.*, 2017). Com os avanços da nanotecnologia e o aproveitamento dos nanomateriais carbonosos, esses processos evoluíram consideravelmente devido ao aprimoramento nas características essenciais dos adsorventes, como a ampla área superficial e o volume do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SANTHOSH *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2018).

Nesse panorama, a adsorção de íons metálicos como Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} por parte dos CNT e o GO tem grande relevância devido a três aspectos fundamentais: i) as capacidades de adsorção desses nanomateriais carbonosos referente aos poluentes orgânicos e inorgânicos (GHAEDI *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2018), ii) o baixo nível de processamento dos materiais propostos para o processo de adsorção (CASTRO *et al.*, 2019; PEREIRA *et al.*, 2018) e, iii) os alarmantes níveis desses contaminantes metálicos desde o início do desastre na bacia do rio Doce -até hoje- que afetam negativamente a saúde da população (ALBRETSEN, 2006; AVILA; PUNTEL; ASCHNER, 2013; VALKO; MORRIS; CRONIN, 2005). O caráter relevante deste estudo é o fato da aplicação direta desses materiais em matrizes complexas para a remoção de metais. Essa metodologia é pouco implementada uma vez que a maioria das usadas aplicam experimentos dos poluentes isolados. Além disso, o Brasil possui uma das maiores reservas de grafite do mundo (SOUSA; MATOS, 2020) e conta com a capacidade de produzir o óxido de grafeno como intermediário de alto valor agregado. No estado de Minas Gerais encontra-se o maior produtor de nanotubos de carbono do Brasil, o CTNANO/UFMG, que é capaz de fabricar quantidades industriais do material (SOUSA; MATOS, 2020). Assim também permitirá

explorar novas aplicações desses materiais portadores de futuro visando a geração de novo conhecimento, tecnologia e inovação.

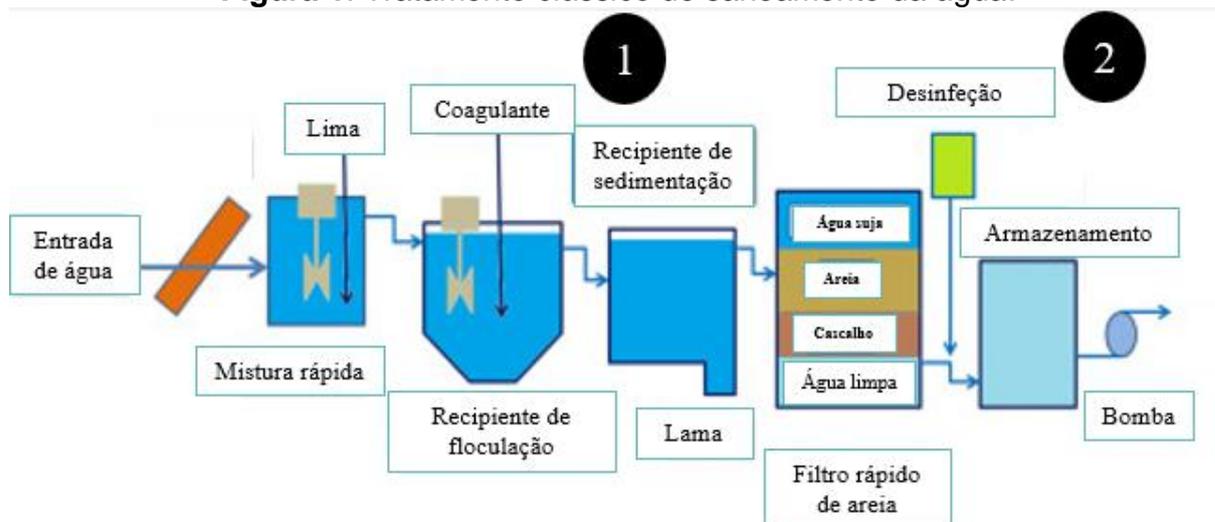
1.2. REVISÃO LITERATURA E PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Água

A água é um recurso natural renovável de baixa acessibilidade e indispensável para o sustento dos seres vivos no planeta terra, sendo responsável por aproximadamente 75% da massa do corpo humano (POPKIN; D'ANCI; ROSENBERG, 2010) e participando em processos imprescindíveis como a fotossíntese para geração de O₂ e carboidratos (JOHNSON, 2016). Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO) e o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) devido ao aumento populacional e ao grande consumo de água por parte da indústria, três de cada dez pessoas no mundo não têm acesso a água potável. Inclusive, estima-se um aumento para o ano 2050 da demanda desse recurso entre 20 e 30% (UNICEF ; WHO, 2019). A poluição desse recurso traz também dificuldades de acessibilidade e de disponibilidade para a população enquanto aos riscos para saúde humana que representa o consumo da água oriundo de afluentes em condições insalubres.

No Brasil, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), no diagnóstico de 2019, divulgou a sua preocupação pelos quase 35 milhões de brasileiros sem acesso à água potável devido às dificuldades do tratamento (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL, 2020). Classicamente, o saneamento da água tem sido aplicado em duas etapas principais: sendo a primeira etapa de natureza física, onde é removido o material em suspensão com a implementação das técnicas de coagulação/floculação; e a segunda etapa, a desinfecção da água a partir da eliminação dos patógenos com a adição de químicos oxidantes. Como observado na **Figura 1**. Após esse processo, o recurso aquífero estaria apto para o consumo humano; porém, a existência das alertas recentes no aumento da poluição dos rios devido a catástrofes como o rompimento das barragens provenientes da extração mineira provoca a existência de outro tipo de contaminantes, que exigem a submissão dos corpos hídricos a tratamentos terciários para garantir a segurança no seu consumo.

Figura 1. Tratamento clássico de saneamento da água.



Fonte: Adaptado e traduzido de Abu Shmeis(2018). Copyright (2022) Elsevier.

1) primeira etapa de tratamento, remoção de sólidos em suspensão, gorduras e partículas; 2) segunda etapa de tratamento, desinfecção da água para garantir a inativação de microrganismos na água.

Ruptura da barragem de Fundão

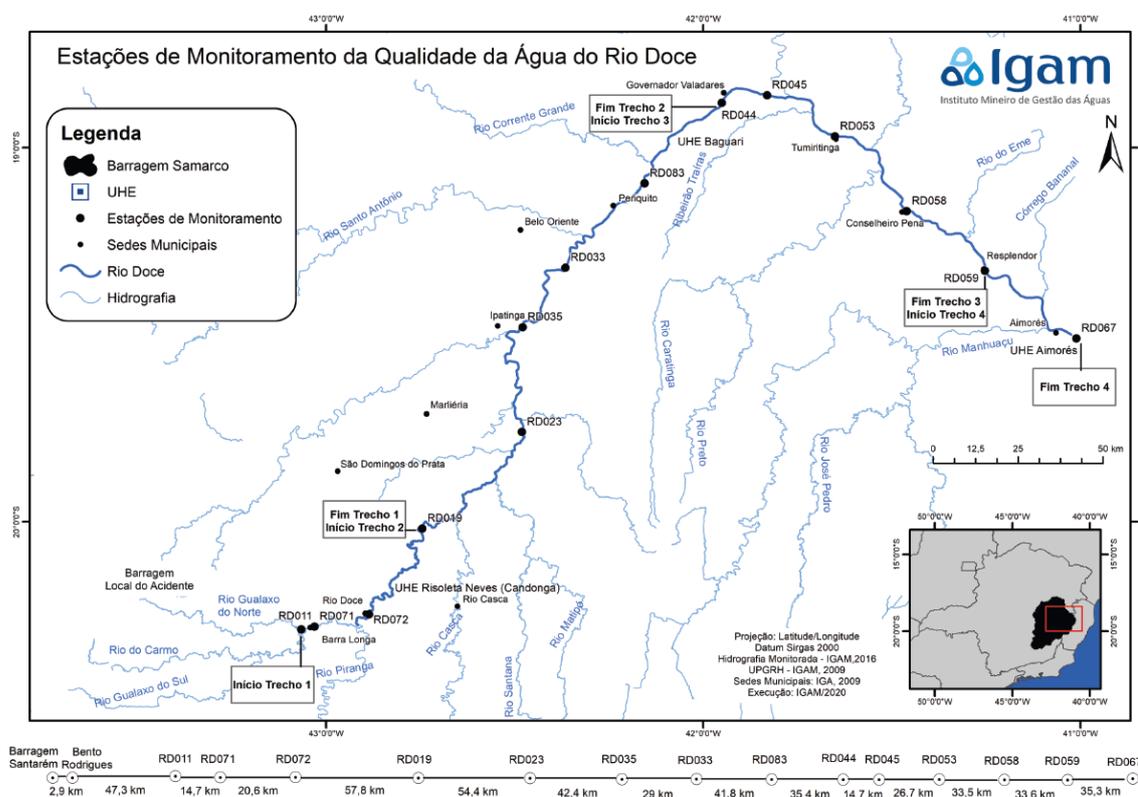
O desastre na barragem de Fundão ocorrido no ano 2015, localizado no distrito de Bento Rodrigues, município de Mariana - Minas Gerais, levou à contaminação da bacia do Rio Doce com a deposição de 50 milhões de m³ de rejeitos gerados pela mineração. Os efluentes oriundos da bacia abastecem os quase 200 municípios mineiros, além de alguns municípios capixabas, tal e como se mostra na **Figura 2**, o que permite o desenvolvimento de atividades domésticas, pesca, irrigação de cultivos e geração de energia elétrica. Esse recurso alterado pela catástrofe ressalta a elevada importância do recurso hídrico na manutenção e subsistência das populações ribeirinhas (IBAMA; DIPRO; CGEMA, 2015).

Depois do devastador evento, os parâmetros regulares de controle da qualidade da água foram impactados negativamente excedendo os limites máximos permitidos. A principal causa desse fenômeno foi o contato do corpo hídrico com os rejeitos da mineração, inabilitando o uso do recurso para as atividades de fluxo cotidiano, o que gerou não só problemas de saúde, mas também problemas à economia e aos ecossistemas (IBAMA; DIPRO; CGEMA, 2015).

Conforme o último Boletim ao cidadão apresentado em 2020 pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas - IGAM, os resultados das análises físico-químicas das amostras da água e dos sedimentos provenientes dos 14 pontos de monitoramento

afetados pelo desastre na bacia do rio Doce continuam manifestando alterações negativas consideráveis em vários parâmetros, como as concentrações dos íons metálicos alumínio (Al^{+3}), chumbo (Pb^{+2}), ferro (Fe^{+3}), cádmio (Cd^{+2}), arsênio (As^{+3}) e manganês (Mn^{+2})-**Figura 2**, (IGAM; ESTADO MG, 2020). Desses, os íons Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Pb^{2+} são os que estão fora dos limites permitidos na maioria dos pontos de amostragem, assim como foi estabelecido na DN Copam-CERH nº 1 de 2008 (COPAM/CERH MG, 2008).

Figura 2. Mapa com as localizações das 14 estações de monitoramento de qualidade da água do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM).



Fonte: Tomado de Boletim ao cidadão - Edição especial de 5 anos do desastre da barragem de Fundação, em Mariana (2020).

Analisando os 14 pontos de monitoramento e coleta apresentados na **Figura 2**, 75% dos mesmos ultrapassaram a concentração máxima permitida de ferro dissolvido para água doce classe 2 (0,3 mg Fe/L). 50% sobrepassaram os limites para o manganês total e o alumínio dissolvido (0,1 mg Mn /L e 0,1 mg Al /L). Nota-se também que, o chumbo total excedeu os limites legais em 3 dos 14 pontos, sendo esses: Rio Casca (**RD019**), Tumiritinga (**RD053**) e Conselheiro Pena (**RD058**) (IGAM; ESTADO MG, 2020).

Efeito da exposição aos metais

Organismos vivos têm funções biológicas e bioquímicas que são desempenhadas por alguns metais (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010), porém, quando alcançam concentrações elevadas ou longos períodos de exposição, como já conhecido, também geram efeitos adversos graves à saúde, doenças agudas e crônicas (JAISHANKAR *et al.*, 2014). No caso do ferro, vários estudos mostraram que têm um papel crucial no crescimento e manutenção da vida (WILLIAMS, 1990), assim como no transporte de oxigênio na hemoglobina e na mioglobina (VUORI, 1995). Contudo, o contato excessivo com esse metal pode levar a efeitos gastrointestinais adversos em um curto prazo (OSWEILER *et al.*, 1985). Já a longo prazo, altas quantidades acumuladas de ferro no organismo produzem radicais livres que aumentam a peroxidação de lipídios na membrana, resultando em severos danos celulares (GOYER; CLARKSON; AG, 1950). Também, altas concentrações de ferro podem causar mutações pela reação com ácidos nucleicos dentro da célula (PAPANIKOLAOU; PANTOPOULOS, 2005) que originam doenças graves.

O Manganês tem um papel biológico relevante no corpo humano, atuando como cofator em várias enzimas, uma delas a superóxido dismutase, enzima chave na defesa contra alguns radicais no corpo (QUINT *et al.*, 2008). A imunidade, o crescimento e a reprodução são reportadas como intervenções do Mn no meio biológico (AVILA; PUNTEL; ASCHNER, 2013; KIES, 1987). A toxidez desse metal aparece com exposições progressivas ou permanentes a baixas doses, ocasionando doenças como o Parkinson (CERSOSIMO; KOLLER, 2006). As anormalidades no feto e a diminuição da fertilidade dos homens são outras das consequências da prolongada exposição ao manganês (LAUWERYS *et al.*, 1985).

Por outro lado, o alumínio, como o ferro, costuma ser muito usado para os tratamentos clássicos de saneamento da água como matérias flocculantes (DRISCOLL; LETTERMAN, 1995; MILLER *et al.*, 1984). No entanto, algumas pesquisas têm revelado que o alumínio em altas concentrações provoca náuseas, úlceras na pele (CLAYTON, 1989), além de efeitos na saúde neuronal que ao longo prazo desencadeiam uma ampla gama de doenças neurodegenerativas (KREWSKI *et al.*, 2007).

O chumbo não tem um papel benéfico para o consumo humano e quando introduzido no organismo produz envenenamento causando efeitos negativos no sistema nervoso central (SNC) e no trato gastrointestinal (MARKOWITZ, 2000; MARTIN; GRISWOLD, 2009). Ainda são observadas, outras alterações pela substituição dos cátions divalentes cálcio, magnésio e ferro afetando as proteínas quinases C, as quais são protagonistas da função de armazenamento da memória e da excitação neural (FLORA; MITTAL; MEHTA, 2008).

Adsorção

A adsorção é um processo descrito por uma operação unitária centrada na separação de dois ou mais componentes conforme a afinidade com a superfície de um sólido. Essa operação vai ver-se favorecida quanto maior seja a área superficial do sólido adsorvente, pois a espécie adsorvida denominada adsorvato, poderá interagir com a superfície do adsorvente com maior facilidade (RUTHVEN, 1984).

Esse fenômeno pode ser descrito segundo a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente como fisissorção, quando a interação é reversível, acontece fracamente por toda a superfície do material adsorvente e se deve às forças de Van der Waals e às ligações de hidrogênio. A químissorção aparece no caso da interação ser localizada, irreversível e altamente específica nos sítios ativos da superfície por meio da formação de uma nova ligação química, seja covalente ou iônica (DE GISI *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção é influenciado por uma variedade de parâmetros diretamente relacionados com o adsorvente tais como: as funcionalidades na sua superfície, a área superficial e o tamanho do poro. Também existem fatores inerentes ao processo de adsorção, entre eles as propriedades do adsorvato, tempo de contato, temperatura, pH e potencial de carga zero (PCZ) que induzem mudanças no comportamento do material adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A partir desses fatores, é importante estudar materiais com uma alta estabilidade química e térmica e, grande eficiência e capacidade de adsorção.

Nanomateriais na adsorção de metais

São encontradas muitas tecnologias para o tratamento de água potável e de água residual tais como: o uso de membranas para a filtração, osmose reversa e o tratamento químico. No entanto, o surgimento da nanociência e da nanotecnologia nas últimas décadas tem introduzido pesquisas para explorar as propriedades únicas dos nanomateriais. Com o intuito de conhecer o estado da arte atual da área dos estudos de adsorção para a remoção de metais na escala nanométrica foi proposta uma equação de busca, tipos de documentos e parâmetros temporais como apresentado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Parâmetros de busca no estado da arte dos nanomateriais usados para a adsorção de metais.

Parâmetros de busca	Dados
Equação de busca	TS= (nano* AND (metal AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*)).
Base de dados	Web of Science
Intervalo de tempo	02/Mar/1992 até 10/Dez/2021
Tipo de documentos	Todos
Data da busca	10 de dezembro de 2021
Resultados	7158

Os principais resultados da revisão estão apresentados na **Figura 3** e na **Figura 4** foram gerados usando o *software* Vosviewer com a metodologia descrita no APÊNDICE A - Mapeamento da Literatura. Analisando a **Figura 3**, verifica-se a formação de seis *clusters* denominados **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, e **F**.

Na zona do *cluster A* estão os materiais baseados no carbono, entre eles se destacam os nanotubos de carbono, óxido de grafeno, grafeno, o carvão ativado e os bioissorventes. Na zona do *cluster B* estão as nanopartículas de óxidos de metálicos, nanopartículas metálicas e nanopartículas magnéticas. Na zona do *cluster C* estão as nanofibras, e materiais poliméricos. Na zona do *cluster D* estão os Hidrogéis e os biopolímeros. Na zona do *cluster E* é possível identificar a remoção de metais usando os nanomateriais carbonosos e na zona do *cluster F* estão as metodologias implementadas nesses processos de remoção de metais relatados na literatura.

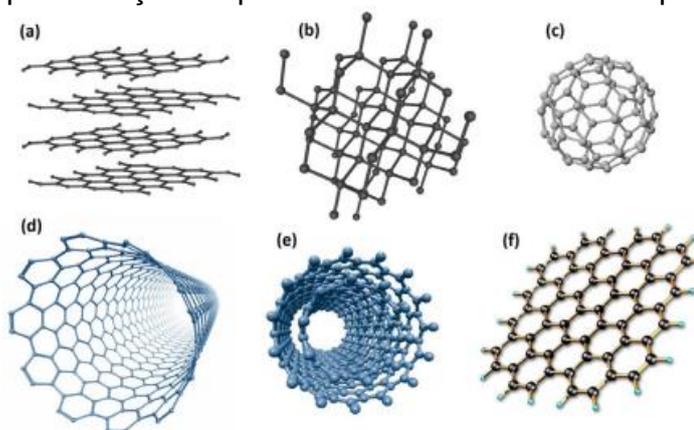
O *cluster A* apresenta os nanomateriais de carbono, entre os mais usados encontram-se o carvão ativado (FLORA; MITTAL; MEHTA, 2008), o carvão ativado modificado (DUMAN; AYRANCI, 2010; EWECHAROEN *et al.*, 2009; KARACAN;

a capacidade de adsorção de Zn^{2+} (ASADI *et al.*, 2020). Destaca-se também o dióxido de titânio (TiO_2) na adsorção de Pb^{2+} e a sua implementação na superfície de um núcleo de ferritas para a remoção de uma ampla gama de metais (ALI *et al.*, 2020). No estudo desenvolvido por Bian *et al.* (2018) detectou-se que os metais são adsorvidos na superfície das nanopartículas de TiO_2 presentes nas estruturas de Fe_2O_4 . Primo *et al.* (2020) propuseram a síntese de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em aloe vera, e testou a remoção de Cu^{2+} , mostrando baixa capacidade adsorção.

Os *clusters C* e *D* apresentam as soluções para a remoção de metais que usando materiais poliméricos (LI, PENGFEI *et al.*, 2022; ZHANG, HONGLI *et al.*, 2021) e o emprego de nanocompósitos entre as diversas nanopartículas e/ou materiais poliméricos apresentados (HÁRI; PUKÁNSZKY, 2011). Os nanocompósitos são caracterizados por ter pelo menos um componente na escala nanométrica, os materiais poliméricos são incluídos no nanocompósito para dar corpo ao compósito e favorecer a retenção do material nanoparticulado (DENG *et al.*, 2019a; GUO *et al.*, 2014; RUSMIN *et al.*, 2022). Ambos os materiais têm denominações específicas, de acordo com a sua morfologia algumas delas são nanofibras ou membranas. Por outra parte, os *clusters E* e *F* mostram os metais estudados e as metodologias para a remoção dos íons metálicos da água, respectivamente. Finalmente, vale a pena mencionar que os *clusters A*, *C* e *D* mostram proximidade devido ao desempenho dessas tecnologias na remoção dos íons metálicos quando misturadas no processo de adsorção, **Figura 3**.

Na **Figura 4** está apresentado o mapeamento dos artigos científicos entre os anos 1992-2021 dos materiais adsorventes de metais em matrizes aquosas. Analisando a **Figura 4** pode-se observar nós com diferentes cores, assim: -em amarelo- do óxido de grafeno, grafeno e compósitos, vale mencionar que esses materiais fazem parte do estado da arte da presente dissertação. Verifica-se também que as estruturas metal-orgânicas (MOF's), membranas de nanocompósitos e o biocarvão, tem ganhado destaque, porém, as baixas capacidades de adsorção, dificuldade no reuso tem restringido sua aplicação. Dessa maneira é reforçado o interesse no desenvolvimento de novos adsorventes com maior capacidade e eficiência de adsorção de metais.

Figura 5. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.



Fonte: reproduzido com permissão de Zarbin, Aldo e Oliveira, (2013). Copyright (2022) Química Nova
 a) grafite; b) diamante; c) fullereno; d) nanotubos de carbono de parede simples; e) nanotubos de carbono de parede múltipla; f) grafeno.

Nanotubos de carbono

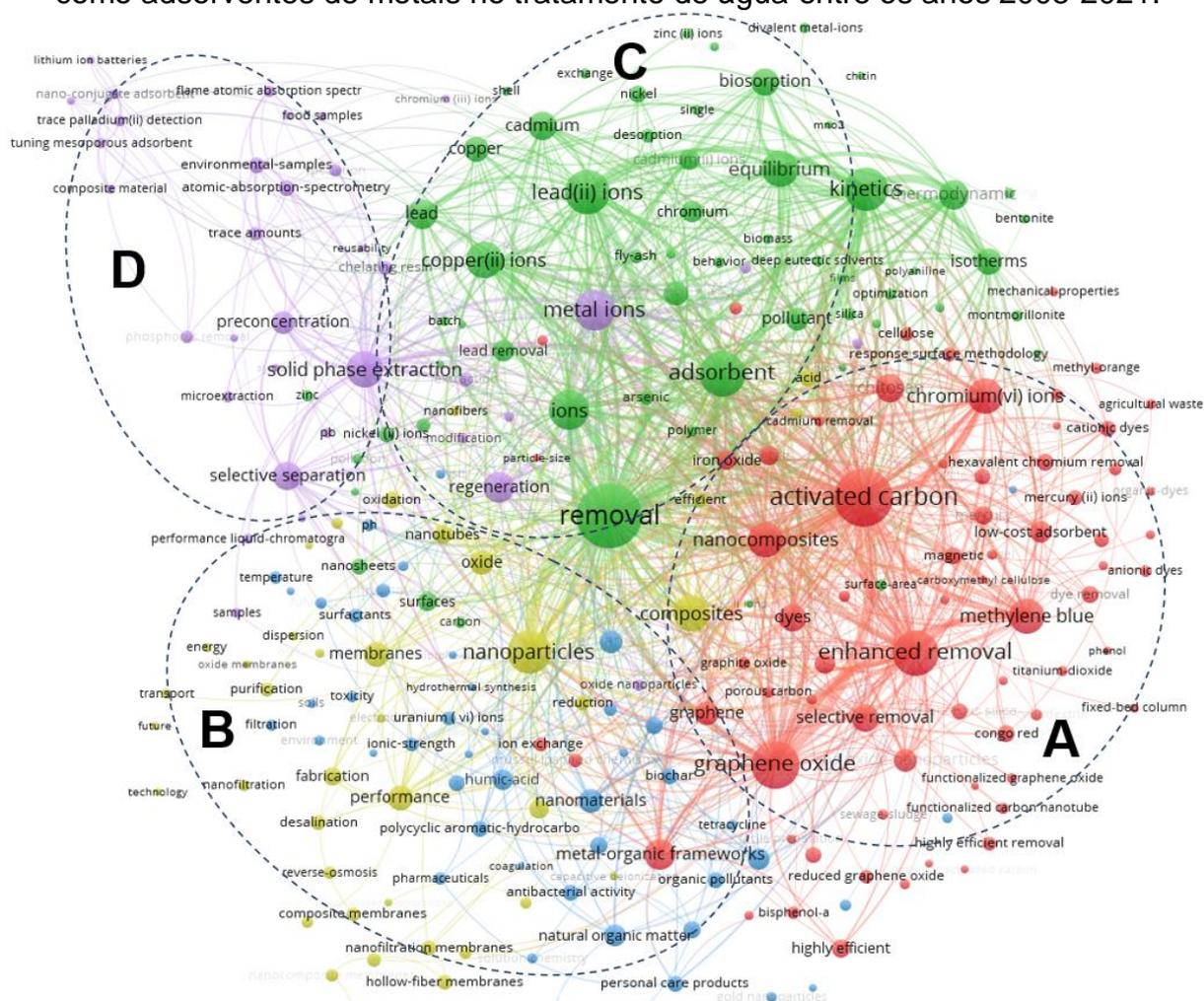
Os nanotubos de carbono apresentam-se como folhas de grafeno na forma de tubo com diâmetros da ordem nanométrica (**Figura 5(d)** e **5(e)**). Esses têm atraído atenção especial devido às propriedades: condutividade elétrica, atividade óptica e resistência mecânica, principalmente. Essa nova classe de materiais tem gerado altas expectativas em uma ampla variedade de áreas desde sua descoberta. Esses tipos de materiais também causam um baixo impacto ambiental e uma alta escalabilidade devido à possibilidade de controle do diâmetro e do comprimento na síntese, o que se traduz em uma alta reprodutibilidade (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001) que permite desenvolver um processo mais barato em relação com outros materiais sem oportunidades de padronização. Na **Figura 6** e **Figura 7** estão apresentados os artigos agrupados da literatura na área dos nanotubos de carbono usados na remoção de metais em matrizes aquosas de acordo com os parâmetros de busca da **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros de busca no estado da arte dos nanotubos de carbono (CNT) na adsorção de metais.

Parâmetros de busca	Dados
Equação de busca	TS= ("carbon nanotube*" AND (metal AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*).
Base de dados	Web of Science
Intervalo de tempo	15/Abr/2005 até 10/Dez/2021
Tipo de documentos	Todos
Data da busca	10 de dezembro de 2021
Resultados	1001

A **Figura 6** é dividida em quatro *clusters* sendo **A**, **B**, **C** e **D**. O *cluster A* - em vermelho- apresenta os materiais baseados no carbono, comumente usados em misturas junto com os CNT ou como funcionalizações da sua superfície. O *cluster B* - em amarelo- apresenta as nanopartículas, polímeros e nanocompósitos. O *cluster C* - em verde- traz a remoção de metais e O finalmente o *cluster D* - em roxo- apresenta as técnicas de caracterização e extração.

Figura 6. Distribuição e ocorrência da literatura para nanotubos de carbono (CNT) como adsorventes de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

O *cluster A*) materiais baseados no carbono ou misturados com os CNT, *cluster B*) compósitos de nanopartículas e/ou polímeros com CNT, *cluster C*) metais removidos usando CNT, *cluster D*) métodos de separação e análise quantitativa dos metais. Vide a metodologia detalhada do mapeamento no **APÊNDICE A - Mapeamento da Literatura**

Verifica-se uma proximidade entre os *clusters A* e **B** mediada pelo nó composites (em amarelo). Essa relação pode indicar a mistura de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas formando nanocompósitos, nanofibras e membranas do lado de outras nanopartículas para conseguir maiores capacidades

mediante o uso de CNT (SHAO; HU; WANG, 2010; SHAO; JIANG; WANG, 2010; ZHANG, CHENG *et al.*, 2012). Chen *et al.* (2012) descrevem a adição de grupos tióis em nanopartículas de óxido de ferro para remoção de metais. Lin *et al.* (2021) (LIN *et al.*, 2021) propuseram a modificação de MWCNT com óxidos de ferro e β -ciclodextrina gerando propriedades magnéticas para a remoção de íons níquel (II). No estudo feito por Egboziuba *et al.* (2022) foi desenvolvida a funcionalização dos MWCNT com nanopartículas de níquel zero valentes com o objetivo de adsorver os íons de arsênio (V), cádmio (II) e chumbo (II) usando uma coluna de fluxo contínuo.

A preparação de compostos com base nos nanotubos de carbono tem sido outra das abordagens usadas para melhorar a adsorção de metais, diminuindo a agregação e aumento da área superficial. Essa abordagem também evita a perda do adsorvente na matriz e permite a reutilização dos nanotubos de carbono, bem como evita os riscos ambientais e à saúde. Deng *et al.* (2019) sintetizaram nanofibras usando poliacrilonitrila (PAN) para a adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} com concentrações de CNT entre 1,5% e 3,5%. Peydayesh, Mohammadi e Bakhtiari (2019) descrevem os MWCNT funcionalizados com polietilenimina hiperamificada (HPEI) nas membranas de polietersulfona (PES) visando a remoção de íons metálicos.

Óxido de grafeno

As estruturas do tipo grafeno fazem parte dos estados alotrópicos do carbono, o GO representa uma dessas estruturas **Figura 5**, dispondo de características como a sua ampla área de superfície e a sua bidimensionalidade produzida pela oxidação do grafite. As propriedades mencionadas fazem esse material altamente favorável para diversas aplicações ambientais. O método mais comum para obter o óxido de grafeno a partir da oxidação do grafite é conhecido como método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Como produto dessa oxidação, os grupos hidrofílicos como carboxilas, hidroxilas e epóxis, são induzidos na superfície do material, aumentando assim a adsorção de metais pesados (LINGAMDINNE *et al.*, 2016).

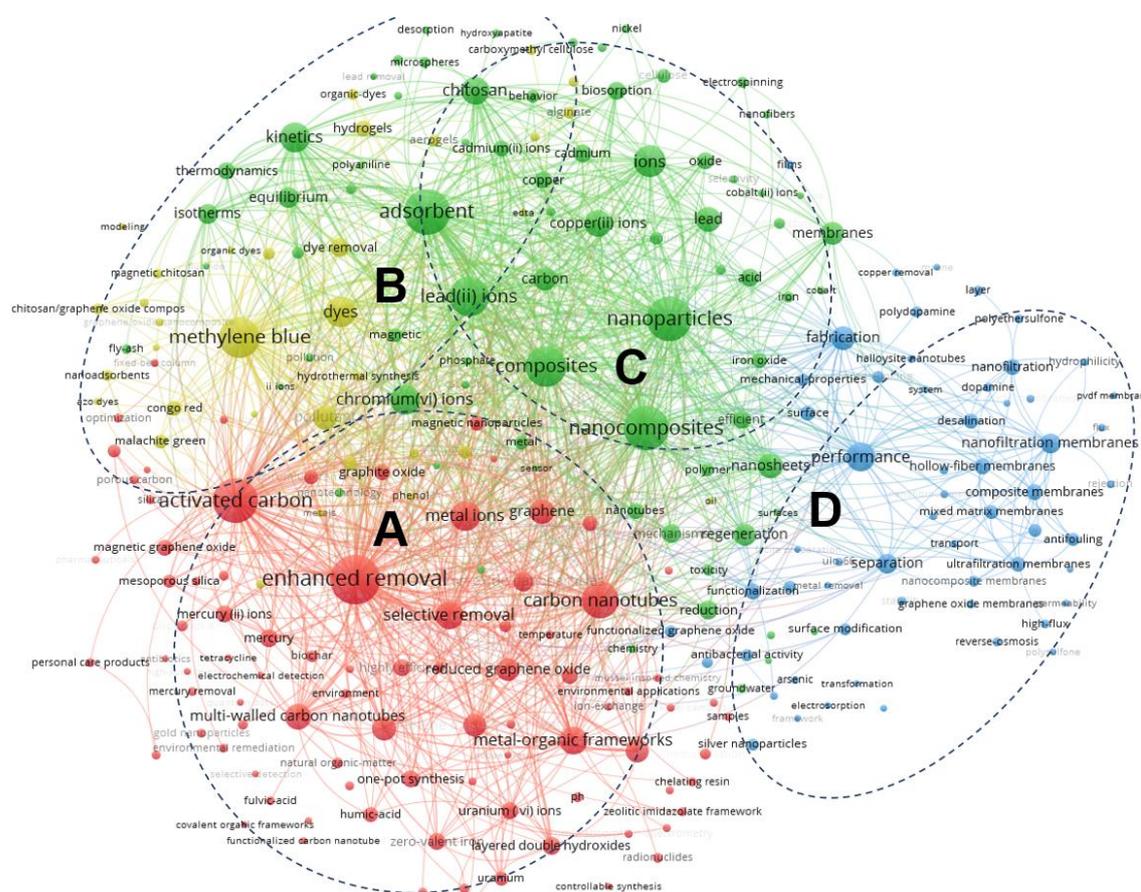
A **Figura 8** e a **Figura 9** apresentam os artigos agrupados da literatura dos óxidos de grafeno na remoção de metais em matrizes aquosas de acordo com os parâmetros da revisão da **Tabela 3**.

Tabela 3. Parâmetros de busca no estado da arte do óxido de grafeno (GO) na adsorção de metais.

Parâmetros de busca	Dados
Equação de busca	TS= ("graphene oxide" AND nano* AND (metal AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*)).
Base de dados	Web of Science
Intervalo de tempo	1992 até 2021
Tipo de documentos	Todos
Data da busca	10 de dezembro de 2021
Resultados	1027

Na **Figura 8** é possível observar a dispersão dos diferentes assuntos relacionados ao óxido de grafeno usado para a remoção de metais de matrizes aquosas na escala nanométrica em quatro zonas. Esse fato reitera o direcionamento na evolução do estado da arte, agora para os dois materiais.

Figura 8. Distribuição e ocorrência da literatura para óxido de grafeno (GO) como nanoadsorvente de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

O *cluster A*) materiais baseados no carbono ou misturados com o GO, *cluster B*) contaminantes orgânicos e polímeros naturais usados junto o GO, *cluster C*) metais removidos usando GO e compósitos de GO, *cluster D*) métodos de separação e análise quantitativa dos metais. Vide a metodologia detalhada do mapeamento no **APÊNDICE A - Mapeamento da Literatura**.

O *cluster A* - em vermelho- exibe os materiais baseados no carbono usados junto com o GO, os seus derivados como o grafeno e o óxido de grafeno reduzido ou como funcionalizações da sua superfície. O *cluster B* - em amarelo- apresenta os polímeros naturais e os compósitos formados junto com o óxido de grafeno. O *cluster C* - em verde- reúne alguns dos metais estudados com o GO como adsorvente. O *cluster D* - em azul- agrupa as metodologias usadas para a separação e a remoção dos íons metálicos.

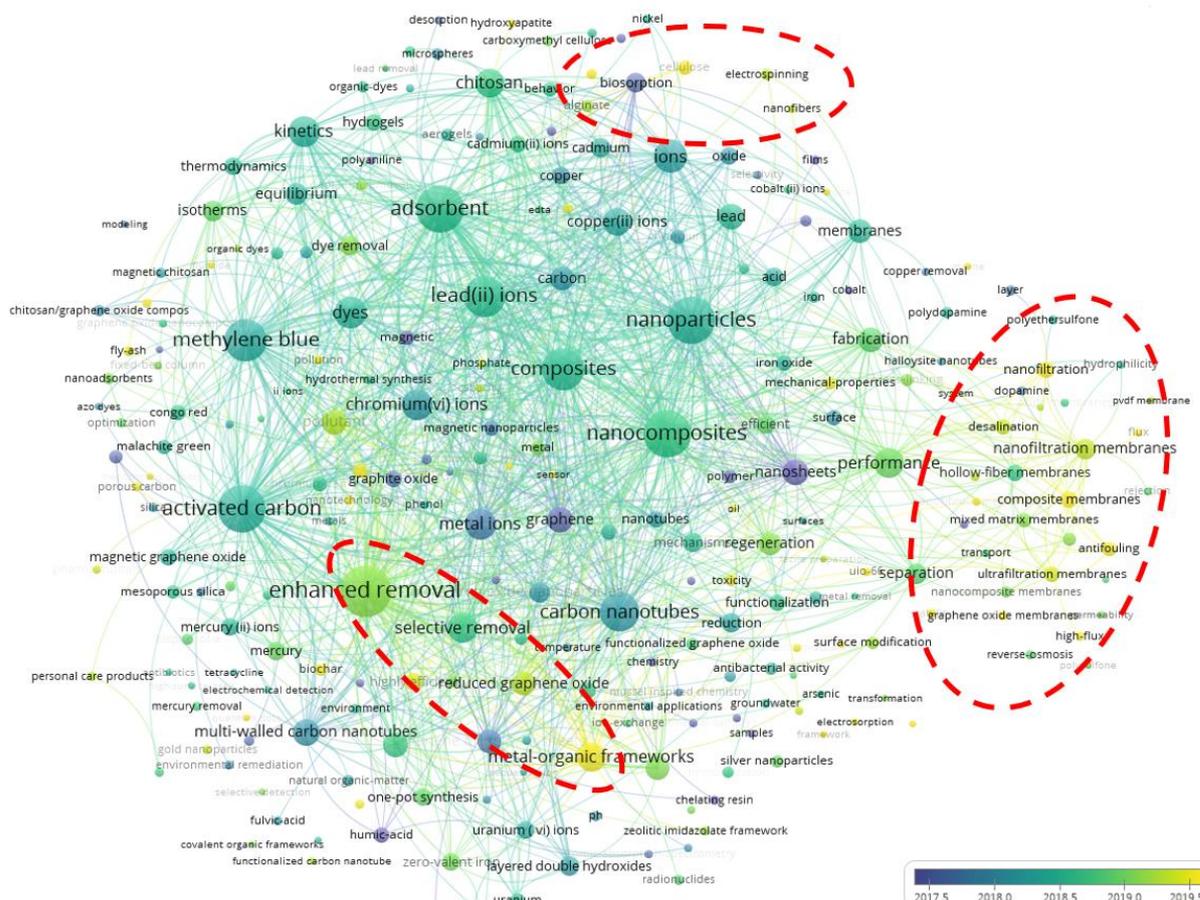
A **Figura 9** apresenta o mapeamento dos artigos científicos no período de 2005 até 2021 do óxido de grafeno como adsorvente de metais em matrizes aquosas. Conforme a tendência mostrada para os nanotubos de carbono da **Figura 7**, mostra-se na marca vermelha superior e na marca direita da **Figura 9**, técnicas de adsorção que buscam incluir ou confinar o material nanoparticulado (CNT ou GO) dentro de matrizes poliméricas, seja usando eletrofiação para a produção de nanofibras ou outros tipos de abordagens para a criação de membranas contendo o óxido de grafeno. Usando este tipo de abordagens em membrana, a adsorção dos íons prata (I), zinco (II) e cobre (II) em um compósito de óxido de grafeno dentro de uma matriz de fibroína de seda é discutida por Wang Shu et al. (2019), o material avaliado com diferentes concentrações do GO apresenta preferências pelos íons de prata (I). Um nanocompósito de quitosana-aminopropilsilano e o GO é proposto como aditivo para a sínteses de membranas com o objetivo da filtração e separação de vários contaminantes retirando até um 82% de Pb^{2+} e chegando a cima do 90% em outros contaminantes orgânicos (AMIRI *et al.*, 2021).

A visualização apresentada na **Figura 9** para o óxido de grafeno usado na adsorção de poluentes metálicos, (marcado em vermelho na parte inferior esquerda), pode indicar a atenção recebida nos últimos anos. Adicionam-se a essas características, a resistência mecânica, a flexibilidade do material e a estabilidade química (DIMIEV, AYRAT M.; EIGLER, 2016; ZHAO, JIJUN; LIU; LI, 2015).

O óxido de grafeno tem sido proposto junto com os seus detritos oxidativos para a adsorção de chumbo (II), encontrando-se uma influência de até 20% na adsorção do contaminante metálico por parte desses fragmentos produzidos pela oxidação (ZHANG, JIANFENG *et al.*, 2019). Além disso, diferentes funcionalizações do GO testadas por Awad et al. (2018) na adsorção do Hg^+ e Pb^{2+} mostram ter afinidade

aceitável, oferecendo um reuso do material em até 5 ciclos de adsorção (AWAD *et al.*, 2018).

Figura 9. Distribuição e ocorrência da literatura para óxido de grafeno (GO) como adsorvente de metais no tratamento de água entre os anos 2005-2021 com escala de cor segundo o ano de publicação.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Em vermelho os agrupamentos de maior relevância atual. Vide a metodologia detalhada do mapeamento no **APÊNDICE A - Mapeamento da Literatura**.

As tecnologias baseadas em nanomateriais carbonosos tem um grande diferencial no campo dos materiais. A versatilidade e inúmeras propriedades desejadas em uma apreciável quantidade de aplicações, fazem atrativos os nanomateriais baseados no carbono para o desenvolvimento futuro (GADDAM *et al.*, 2015; POMERANTSEVA *et al.*, 2019; TESSONNIER *et al.*, 2009), especificamente, nanotubos de carbono e o grafeno entre eles o óxido de grafeno, possuem alta resistência mecânica, resistência química e estabilidade térmica quando não funcionalizados e são plausíveis de serem implementados em quase todas as áreas de desenvolvimento de materiais, ainda sem mencionar a condutividade elétrica, porosidade e área superficial. Daí que o mercado global dos nanotubos de carbono

valorado em 15,3 bilhões de dólares para o 2017, anuncia uma projeção para o 2030 de 103,2 bilhões de dólares¹. O óxido de grafeno encontra-se dentro dos materiais do tipo grafeno que estimam um aumento do 40,2% de taxa de crescimento anual composto² (*Compound Annual Growth Rate*), das suas siglas no inglês CAGR, este termo representa a taxa de retorno durante um período de investimento considerando que os ganhos foram constantes e reinvestiram-se novamente (VAN GENUCHTEN; HATTON, 2012). Nesse contexto, a relevância destes nanomateriais para o tratamento de água precisa ser avaliada levando em consideração o panorama científico e tecnológico.

Ferramentas como a previsão tecnológica baseada nas patentes permitem de maneira acessível por médio das bases de dados das patentes, analisar e/ou comparar tecnologias para posicionar os acionistas e tomadores de decisões (ALTUNTAS; DERELI; KUSIAK, 2015; GAO *et al.*, 2013; YANG, XI; LIU; SONG, 2019).

Para analisar a perspectiva tecnológica de uma tecnologia é necessário demarcar os parâmetros de análises, também chamados indicadores tecnológicos. Os indicadores tecnológicos baseados nas patentes referem-se às características particulares da tecnologia que auxiliam o entendimento do seu desenvolvimento, o campo tecnológico, a data da invenção, a distribuição dos inventores (países e instituições), o número de citações e proteção geográfica (tamanho da família de patentes) (OECD, 2009) são características que esboçam marcadas tendências da tecnologia analisada como o estágio de desenvolvimento tecnológico e os mercados de grande interesse (ALVAREZ-MEZA *et al.*, 2019), esses dados são acessíveis mediante as bases de dados de patentes.

Desta forma, os indicadores da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados à remoção de metais, foram obtidos a partir da base de dados de patentes **Questel-Orbit** (base de dados particular na qual o Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biotecnologia (LEMB) da Universidade Federal de Minas Gerais encontra-se subscrito) usando os parâmetros de busca da **Tabela 4**. As bases de dados **Lens.org** (base de dados livre) e **Derwent Innovation Index (DII)** (base de dados adquirida pela CAPES) são usadas para comparar a quantidade de dados

¹ Extraído de <https://www.alliedmarketresearch.com/carbon-nanotube-market>

² Extraído de <https://www.alliedmarketresearch.com/graphene-market>

adquiridos com o **Questel-Orbit** e as tendências do desempenho inventivo. As patentes foram analisadas na forma de famílias para condensar todos os documentos ao ato inventivo. A seguir será apresentado o monitoramento dos indicadores tecnológicos baseados nas patentes para descrever as tecnologias dos CNT e o GO aplicadas na remoção de contaminantes metálicos da água. Vale a pena mencionar que todas as análises feitas podem ter um erro intrínseco pela existência do período de sigilo das mesmas, que é conhecido como período entre o depósito e sua publicação que acontece entre 12 e 18 meses.

Tabela 4. Parâmetros de busca no estado da técnica dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno na adsorção de metais em matrizes aquosas.

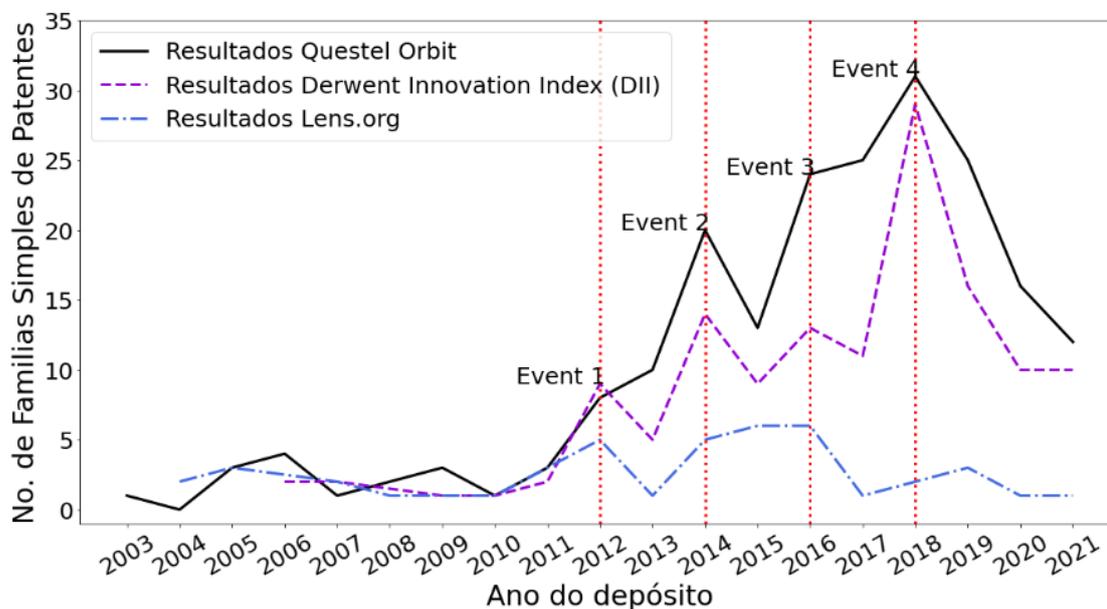
Parâmetros de busca	Dados
Equação de busca	Title, abstract, claim:(("carbon nanotube*" OR ("graphene oxide" AND nano*)) AND (metal* AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*))
	AND
	IPC ^e :(C02F*)
Base de dados	Questel-Orbit – DII ^a – Lens
Intervalo de tempo	Até o presente
Tipo de documentos	Família Simples de Patentes
Data da busca	19/01/2022
Resultados	202 ^b – 134 ^c – 40 ^d

^a Das siglas de Derwent Innovation Index (DII), ^b Número de resultados encontrados na base de dados Questel-Orbit, ^c Número de resultados encontrados na base de dados DII, ^d Número de resultados encontrados na base de dados Lens. ^e Classificação Internacional de Patentes-IPC.

O desempenho inventivo da tecnologia é o primeiro dos indicadores analisados para a tecnologia dos nanomateriais carbonosos como os nanotubos de carbono e o óxido de grafeno. Neste primeiro indicador será analisada a evolução da tecnologia baseada nas primeiras datas de depósito das patentes das bases de dados **Questel-Orbit**, **DII** e **Lens** com o intuito de comparar a tendência que projeta cada base de dados e interpretar os eventos tecnológicos causados pelos atos inventivos, os principais aplicantes e o país desenvolvedor da tecnologia.

Na **Figura 10** apresentam-se os resultados da tendência das três bases de dados em relação ao número de famílias de patentes pelo primeiro ano de depósito. Analisando os dados do gráfico verifica-se que as bases de dados **Questel-Orbit** e **DII** permitiram levantar um maior número de documentos quando comparados com os dados levantados da base de dados **Lens**. Esse resultado reforça a necessidade de usar várias bases de dados para melhorar a busca de patentes.

Figura 10. Número de patentes de nanotubos de carbono e óxido de grafeno usados para a remoção de metais nas bases de dados Questel-Orbit, Derwent Innovation



Detalhamento dos atos inventivos sobre a tecnologia no Evento 1) misturas de nanopartículas, Evento 2) funcionalizações das nanopartículas e nanocompósitos poliméricos, Evento 3) membranas e nanocompósitos magnéticos e Evento 4) filtros e membranas de nanofibras.

Importante ressaltar que o ano de maior produtividade inventiva na área dos nanomateriais carbonosos aplicados à remoção de metais da água segundo a **Figura 10** foi o ano 2018 e a base de dados **Questel-Orbit** foi a base de dados que apresentou o maior número de registros de documentos de patentes como mostrado na **Tabela 4**, sendo mais confiável para realizar as análises subsequentes.

Os eventos marcados no gráfico da **Figura 10**, são consequência de desenvolvimentos na área promovidos pelos novos atos inventivos (OECD, 2009). O Evento 1 no ano 2012 destaca-se pela inclusão das misturas de nanopartículas para a remoção de metais da água, relacionado com a família do depósito W02014040275, a invenção relata o uso de misturas de GO e CNT para seu uso como absorventes e a família do depósito US20140183138 referente à mistura de CNT com nanopartículas metálicas de níquel e ferro para a purificação de água. O Evento 2 está relacionado com o surgimento das funcionalizações das nanopartículas e a implementação de compósitos poliméricos como divulgado nas famílias da patente CN103881124 e do depósito WO2015187971.

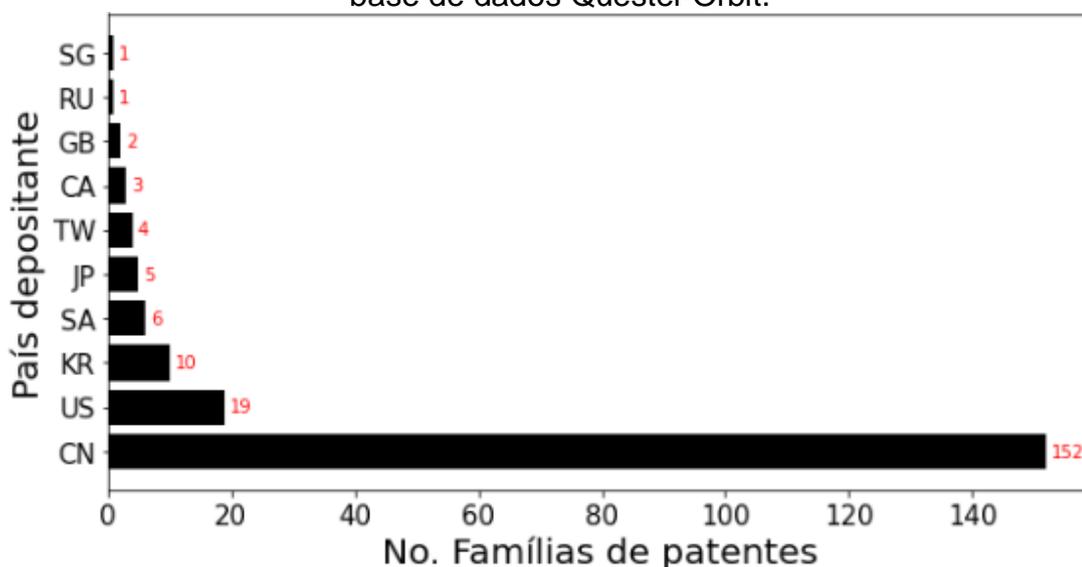
O Evento 3 está relacionado com a criação de compósitos magnéticos ou óxidos metálicos incluindo os CNT e/ou o GO no material adsorvente, as famílias de patentes chinesas CN107051411 e CN106423058 protegem a preparação/uso de

nanocompósitos de GO com características magnéticas para a adsorção de metais e o uso de alumina ativa misturada com grafeno e CNT para a adsorção de metais, respectivamente.

O quarto evento faz referência à construção de filtros e membranas de nanofibras contendo CNT e GO para a adsorção de metais da água, a família da patente CN109046286 reivindica a preparação de membranas de nanofibras para a remoção de íons de cromo nas águas residuais e a família da patente CN108262025 protege a preparação/uso de nanocompósitos porosos na remoção de íons de metais pesados da água.

Por outro lado, a distribuição das patentes ao redor do mundo permite identificar a localização do mercado alvo e a tendência geográfica na proteção deste tipo de tecnologia (ALVAREZ-MEAZA *et al.*, 2019). Assim segundo a análise da base de dados de patentes **Questel-Orbit** apresenta-se na **Figura 11** o número de famílias de patentes por país da tecnologia de remoção de metais da água usando CNT e óxido de grafeno.

Figura 11. Países depositantes das patentes da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais da água segundo a base de dados Questel-Orbit.

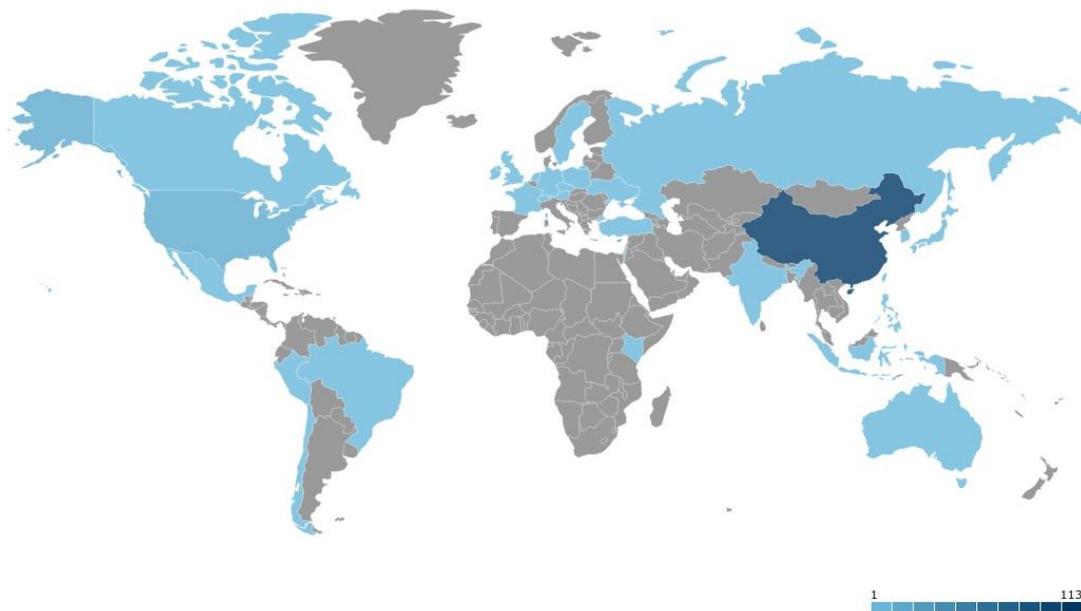


China (CN), Estados Unidos (US), República da Coreia (KR) e Arabia Saudita (SA).

Foi possível identificar o país depositante para todas as famílias de patentes da base de dados. A **Figura 11** mostra os 10 primeiros países tais como: China (CN) como o maior deles com 75,24% das famílias de patentes (152), Estados Unidos (US) com 9,4% das famílias de patentes (19), República de Coreia (KR) com 4,9% das famílias de patentes (10) e Arabia Saudita (SA) com 3,7% das famílias de patentes

(6). A **Figura 12** apresenta o número de patentes ativas da tecnologia de remoção de metais da água usando CNT e óxido de grafeno sendo protegidas em diferentes escritórios nacionais.

Figura 12. Distribuição geográfica das patentes ativas da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais da água na base de dados de Questel Orbit.



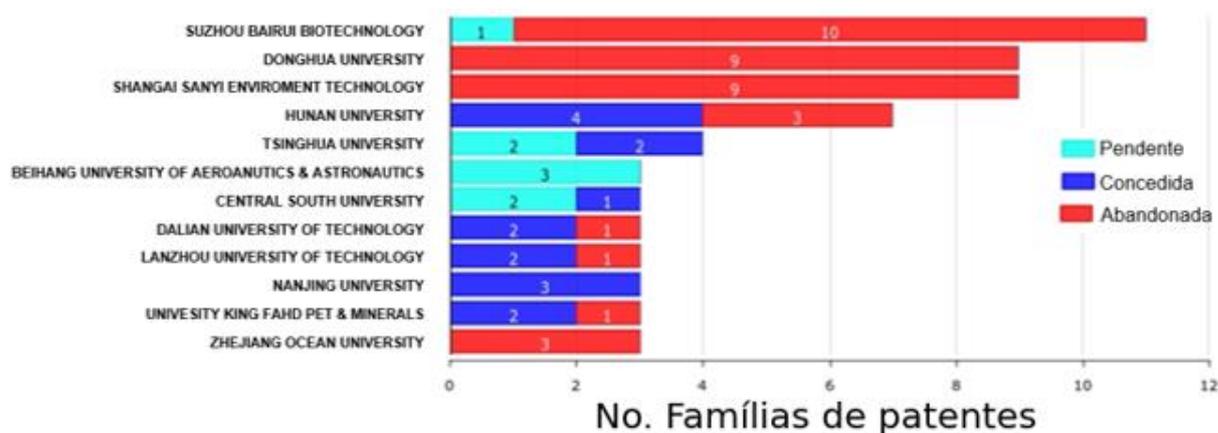
Entre os dados obtidos da **Figura 12** ressalta-se a marcada tendência da proteção da propriedade intelectual por meio das patentes na China exibindo o maior número de patentes ativas (113) abrangendo um 83,7%% do total de patentes ativas (135), este dado pode ser explicado pela China ser um dos países onde são encontradas a maioria das empresas responsáveis pela manufatura da tecnologia estudada, dificultando assim a liberdade de operação no país para a competência³ (USCBC, 2015).

Em relação aos aplicantes, na **Figura 13** são apresentados os depositantes com mais do que duas famílias de patentes segundo a base de dados **Questel-Orbit**. A Empresa SUZHOU BAIRUI BIOTECHNOLOGY é a responsável pela maior quantidade de patentes da tecnologia dos CNT e o GO aplicada à remoção de metais da água, porém, atualmente apenas a patente CN109052541A encontra-se com estado legal ativo, tratando-se de nanotubos de carbono modificados para a adsorção de níquel. Outros depositantes destacados como a HUNAN UNIVERSITY possui o maior número de patentes concedidas ativas (4) relacionadas com a tecnologia

³ <http://en.kangxin.com/html/2/218/219/220/10971.html>

mencionada, seguida da NANJING UNIVERSITY com 3 registros ativos. Por outra parte, é importante ressaltar a presença da UNIVERSITY KING FAHD PET & MINERALS oriunda da Arabia Saudita, entre todas as instituições chinesas possui 2 patentes ativas.

Figura 13. Aplicantes de patentes da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais da água.

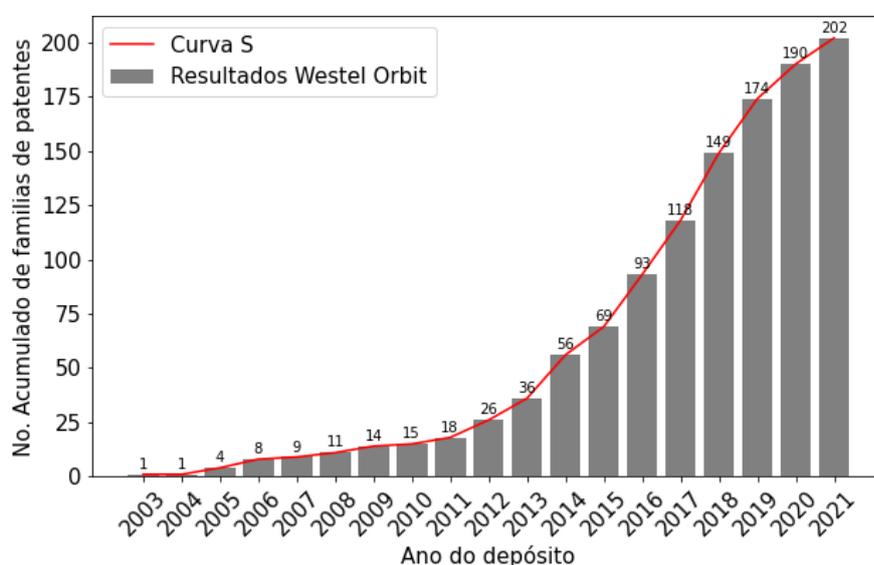


Da **Figura 13** vale a pena salientar o grande número de famílias de patentes abandonadas pelos maiores titulares delas, esse dado pode apresentar oportunidades para a apropriação dessas tecnologias uma vez que ficam em domínio público e por outro, e uso na inteligência competitiva da tecnologia. Por outro lado, levanta uma preocupação: porquê essas tecnologias mesmas estão sendo abandonadas? Para resolver a inquietude seria necessário um estudo mais aprofundado a partir dos resultados, objetivo fora do escopo da presente dissertação.

O *Technology Readiness Level* (TRL) é uma escala de classificação criada pela NASA usado para avaliar o grau de maturidade tecnológica baseada nas etapas de desenvolvimento de um produto (HIRSHORN; JEFFERIES, 2016), atualmente existem escalas de desenvolvimento tecnológico específico para uma grande variedade das áreas de conhecimento. A Universidade Técnica de Berlin trouxe uma abordagem aplicada à indústria química com TRL adaptados para os desenvolvimentos tecnológicos nesse tipo de industrias, um aspecto que chama a atenção na análises da base de dados é que a grande maioria dos titulares são de universidades sugerindo que essas tecnologias ainda estão em estágio imaturos TRL 2-3 (BUCHNER *et al.*, 2018).

Na **Figura 14** apresenta-se o gráfico do número acumulado de famílias de patentes em função dos anos de depósito, o propósito do gráfico é analisar o ciclo de vida tecnológico (TLC) baseado nas patentes esboçando uma curva na forma de S. Na literatura é conhecido o uso dessa metodologia para classificar a tecnologia em 4 estágios segundo a Curva em S. Estágio emergente no começo da curva, estágio de crescimento após a inflexão, estágio de maturidade chegando no patamar da curva com um aumento prévio na inclinação e o estágio de saturação com a perda da inclinação da curva (GAO *et al.*, 2013).

Figura 14. Curva em S da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados na remoção de metais da água segundo a base de dados Questel-Orbit.



Segundo Altunas *et al.*, (2015) a melhor etapa para o investimento tecnológico encontra-se entre o estágio crescimento e o estágio de maturidade, já que a tecnologia possui menos riscos e maior possibilidade de lucros nas próximas etapas. Esse tipo de informações chega ser muito útil para os tomadores de decisões e *stakeholders* na hora de tomada de decisões estratégicas e de inteligência competitiva, bem como na gestão estratégica de propriedade intelectual de uma empresa ou empreendimento. Assim na **Figura 14** observa-se que a tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados na remoção de metais da água encontra-se entre os estágios de crescimento e maturidade, considerada a faixa ideal para o investimento (ALTUNTAS; DERELI; KUSIAK, 2015; GAO *et al.*, 2013).

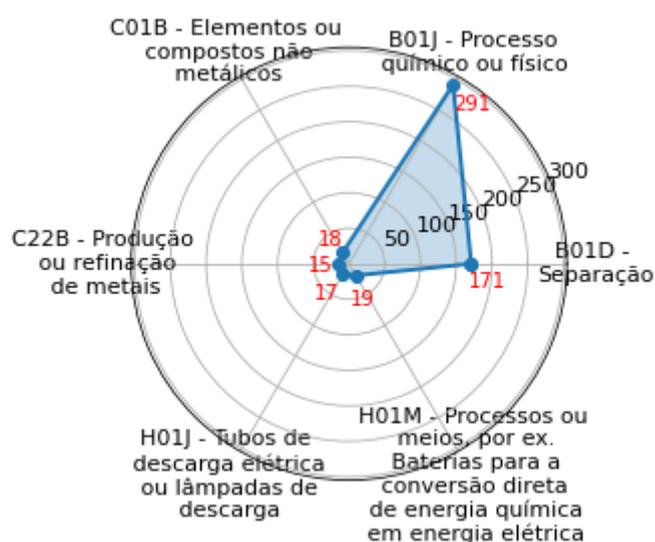
O segundo indicador analisado baseia-se na identificação dos campos tecnológicos proporcionada pelos códigos de classificação internacional de patentes

das suas siglas em inglês Classificação Internacional de Patentes-IPC (OECD, 2009). O número de IPC foi simplificado aos primeiros quatro dígitos na análises de patentes fazendo referência só a classe, com o intuito de examinar o escopo da tecnologia, segundo Lerner (2016) a relevância no âmbito econômico é retratada pelos códigos IPC devido a eles terem uma tendência fundamentalmente industrial e profissional (LERNER, 2016). Conforme a **Tabela 4** na equação de busca foi incluído o código IPC **C02F** descrito segundo a Organização Mundial da Propriedade Intelectual (WIPO) como:

- C Metalurgia química;
- C02 Tratamento de água, água residual, esgoto ou lodo;
- C02F processos para tornar substâncias químicas nocivas inofensivas ou menos nocivas, efetuando uma mudança química na separação de substâncias, tanques de decantação ou dispositivos de filtragem arranjos especiais em navios aquaviários de instalações de tratamento de água ou águas residuais.

A inclusão do código IPC **C02F** na equação de busca traz os campos tecnológicos abrangidos pelas tecnologias dos CNT e o GO aplicados na remoção de metais da água, específicos do tratamento de águas e representados pelos outros códigos IPC. A **Figura 15** apresenta os códigos IPC de maior presença compartilhando o domínio do código IPC **C02F**.

Figura 15. Escopo da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados à remoção de metais da água com base nos diversos IPC.



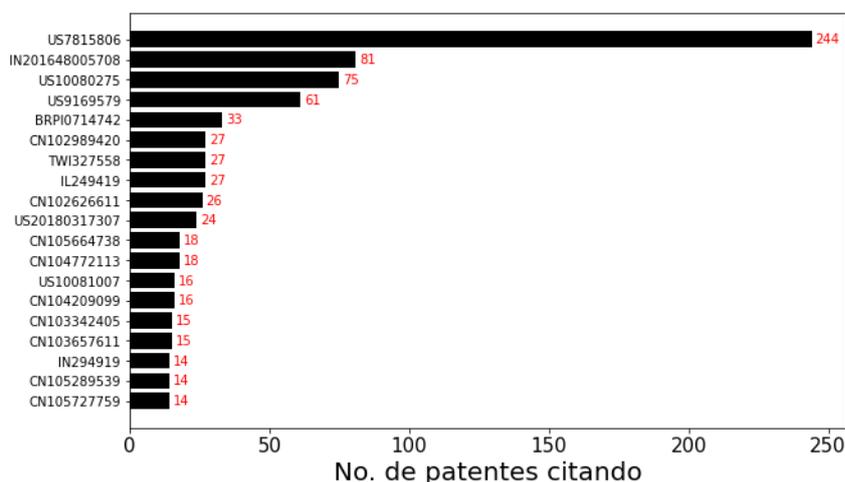
Em vermelho encontra-se o número de ocorrências dos códigos de classificação internacional de patentes (IPC) de 4 dígitos.

Analisando a **Figura 15**, verifica-se que são observados maior número de patentes com os códigos IPC **B01J** e **B01D** correspondentes aos processos de transporte. A adsorção de metais pode ser catalogada como um processo de transporte físico ou químico dependendo do mecanismo de adsorção ou referenciado também como um processo de separação de metais das matrizes aquosas, expressado pelo código IPC **B01J** e **B01D**, respectivamente. Entre as 202 famílias de patentes da base de dados **Questel-Orbit** relacionadas com a busca feita na **Tabela 4** encontrou-se a maior quantidade de ocorrências para o código **B01J** com 291 ocorrências e o código **B01D** apresentou 171 ocorrências.

Outros domínios foram encontrados na base de dados como mostra a **Figura 15**, C01B- elementos ou compostos não metálicos, C22B- Produção ou refinação de metais, H01J- Tubos de descarga elétrica ou lâmpadas de descarga e H01M- Processos ou meios (baterias para conversão de energia química em energia elétrica) entre outros de menor proporção.

O último indicador analisado refere-se à força das patentes. São comumente usadas as citações de uma patente para reconhecer a importância dela no estado da técnica e seu valor comercial, visto que muitas outras tecnologias tem-se baseado nela para explicar e/ou produzir nova propriedade intelectual (ALVAREZ-MEZA *et al.*, 2019; OECD, 2009). No gráfico de barras da **Figura 16** foram registradas as 20 famílias de patentes com o maior número de citações segundo a base de dados **Questel-Orbit**.

Figura 16. Citações das famílias de patentes da tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicados na remoção de metais da água segundo a base de dados Questel-Orbit.



Analisando a **Figura 16**, das 20 famílias de patentes destacam-se consideravelmente 3:

- A família da patente US7815806 possuindo um total de 244 citações, foi depositada no ano 2003 e refere-se a um material nanoestruturado compreendendo CNT com defeitos usados para a purificação da água;
- A família do depósito IN201648005708 possui 81 citações e a invenção depositada no ano 2005 relata a remoção de contaminantes de um fluido usando nanotubos de carbono;
- A família da patente US9169579 possui 61 citações, o primeiro depósito foi no ano 2005 e descreve o uso de membranas poliméricas com CNT introduzidos ou imobilizados.

A tecnologia dos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno aplicada à remoção de metais das águas possui a maioria das famílias de patentes protegidas na China, isso pode ser devido a sua posição como o maior depositante ou às estratégias de liberdade de operação de outras instituições. Quando avaliados os principais aplicantes, 10 das 12 instituições da **Figura 13** são universidades, porém, a análise feita na base de dados completa sugere que ~60 % das 147 das famílias de patentes com o depositante registrado encontram-se nas universidades e institutos de pesquisa e o ~40% restante é pertencente a empresas, esse dado sugere que a tecnologia ainda tem a maior parte do desenvolvimento na academia, o que implica a necessidade de licenciamento ou venda caso precise ser aproveitada.

A tendência ilustrada pelos dados trazidos mostra que na **Figura 14** e a relação de patentes universidade-empresa de 60-40, indica que a academia continua sendo a maior produtora da tecnologia, por tanto, a proposta do estágio de maturidade da tecnologia ainda é imatura (prova de conceito e protótipos de laboratório). Em relação ao escopo da tecnologia, embora abranja vários campos tecnológicos, maiormente destacam **B01J** e **B01D** alusivos a processos de transporte físicos e/ou químicos e de separação, respectivamente.

Analisando ainda os dados dos depositantes de patentes da **Figura 11**, como foi mencionado, a China aparece em primeiro lugar seguida pelos Estados Unidos e os outros países. Vale a pena salientar que nenhuma patente de origem brasileira foi observada na busca usando a base de dados **Questel-Orbit** na área de CNT e o GO

aplicados na remoção de metais da água, mostrando a grande oportunidade e desafio para poder participar desse cenário estratégico internacionalmente, uma vez que temos matérias primas suficientes e aos poucos concentração de recursos humanos e infraestrutura para o desenvolvimento de tecnologias e inovação na área.

Exemplo nessa cadeia de desenvolvimento de tecnologias na área de nanomateriais carbonosos se encontra o centro tecnológico de nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNANO/UFMG) produtor de tecnologias na escala nanométrica, visando atender o setor industrial, desenvolver propriedade intelectual e gerar novos produtos. As buscas feitas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) usando as equações da **Tabela 5** mostram que o CTNANO/UFMG é responsável pela produção do 13,6% dos documentos relacionados com a invenção de tecnologias baseadas nos nanotubos de carbono e o óxido de grafeno no Brasil. Além disso as buscas mostram a existência de dois documentos relacionados à adsorção de metais usando esses nanomateriais

Tabela 5. Documentos da busca no Instituto Nacional da Propriedade Industrial sobre nanotubos de carbono e o óxido de grafeno.

Assunto	Equação de busca	Resultados
Documentos de nanotubos de carbono e óxido de grafeno	resumo: '(nanotubos de carbono OR óxido de grafeno)'	258
Documentos de nanotubos de carbono e óxido de grafeno, CTNANO/UFMG	resumo: '(nanotubos de carbono OR óxido de grafeno)' depositante: 'Universidade Federal de Minas Gerais'	35
Documentos de nanotubos de carbono e/ou óxido de grafeno como adsorventes de íons metálicos	resumo: '(nanotubos de carbono OR óxido de grafeno) AND (adsor* OR remo*) AND (íon* OR metal OR metais)'	2

O intuito da produção de propriedade intelectual e elaboração de novos produtos é solucionar os problemas da população nas diversas áreas de interface com a nanotecnologia e produzir avanços tecnológicos na área. O CTNANO/UFMG aponta explorar as propriedades dos nanomateriais carbonosos manufaturados propriamente na escala industrial, especificamente os nanotubos de carbono (CNT) e o óxido de grafeno (GO), devido ao alto grau de padronização do processo de sínteses que permite uma grande capacidade de produção desses materiais.

Esses materiais têm sido usados para a adsorção de diferentes contaminantes, porém, íons metálicos como Fe^{3+} , Mn^{2+} e Al^{3+} não têm sido amplamente explorados

como adsorvatos no tratamento de água, e junto com o Pb^{2+} representam o foco principal neste trabalho, devido ao seu especial aumento com o rompimento da barragem de Fundão. Assim o presente trabalho tem como objetivo o estudo e uso de seis nanomateriais carbonosos, quatro tipos de nanotubos de carbono e dois óxidos de grafeno com diferentes características superficiais como materiais adsorventes e consequente remoção dos íons de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Al^{3+} das águas contaminadas do rio Doce.

CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

2.0. Obtenção dos materiais

Os nanomateriais carbonosos usados no presente trabalho foram fornecidos pelo CTNANO/UFMG e foram nomeados em relação ao processo de oxidação e funcionalização, de acordo com a **Tabela 6**.

Tabela 6. Nanomateriais Carbonosos fornecidos pelo CTNANO/UFMG.

Identificação	Nome do material	Tipo	Descrição
A	MWCNT-O50	Nanotubos de Carbono Oxidados de parede múltipla	
B	MWCNT-O50E	Nanotubos de Carbono Oxidados de parede múltipla	Submetidos ao tratamento de esfoliação* após o processo de oxidação
C	MWCNT-O50EDA	Nanotubos de Carbono Aminados** de parede múltipla	Funcionalizados na superfície com etilenodiamina
D	FWCNT-O50	Nanotubos de Carbono Oxidados de parede fina	
E	GO	Óxido de grafeno	
F	GO-EDA	Óxido de grafeno Aminado**	Funcionalizados na superfície com etilenodiamina

Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Os Nanotubos de carbono submetidos ao tratamento de oxidação proposto por (CASTRO *et al.*, 2019) durante 50 minutos. *Esfoliação feita aplicando ultrassom para dispersar o material, seguido de uma separação por centrifugação e a secagem do material disperso. **Aminação do material é a funcionalização com etilenodiamina (EDA) após a etapa da oxidação (SILVA, WELLINGTON M. *et al.*, 2012).

2.1 Reagentes e soluções

Os produtos químicos e reagentes utilizados foram de grau analítico, as soluções foram preparadas usando água deionizada (18,2 M Ω) obtida com o sistema Milli-Q (Millipore, EUA) e água coletada da bacia do rio Doce na estação seca do rio. Foram empregados padrões de soluções comerciais de Pb⁺², Al⁺³, Mn⁺² e Fe⁺³ da marca SpeeSol nas concentrações de 1001 \pm 4 mg L⁻¹, 1003 \pm 5 mg L⁻¹, 1003 \pm 5 mg L⁻¹ e 1001 \pm 5 mg L⁻¹, respectivamente. Esses reagentes foram utilizados para o preparo das soluções contendo os íons metálicos de Al⁺³, Mn⁺² e Fe⁺³.

Hidróxido de sódio NaOH P.A da marca Synth Brasil, usado para preparar soluções 0,1 mol L⁻¹ NaOH e 1 mol L⁻¹ NaOH para o ajuste de pH. Ácido clorídrico HCl P.A 37% marca química moderna foi usada para o preparo de soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹, HCl 1 mol L⁻¹ para os ajustes de pH.

2.2. Caracterização físico-química dos nanotubos de carbono e das nanopartículas de óxido de grafeno

2.2.1. Distribuição do tamanho da partícula

A medida do tamanho de partícula e a distribuição foi feita utilizando o equipamento Mastersizer 2000 mediante a técnica de espalhamento de laser. A difração do laser permite medir o tamanho de partícula e a dispersão do tamanho de partícula, especificamente, é registrada a intensidade da luz espalhada que passa através da dispersão de partículas. A faixa de leitura do equipamento é de 0,1-3500 μ m.

A leitura para cada nanomaterial usado no presente trabalho-**Tabela 6** foi feita preparando uma dispersão de 400 mL de água deionizada e nanomaterial até chegar ao intervalo de obscuração entre 10-12 % determinado pelo equipamento. Foi mantido o ultrassom de ponta com 20% da amplitude durante 5 minutos e foi realizada a leitura.

2.2.2. Análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTG)

As curvas de TG/DTG foram obtidas no equipamento TA Instruments, Modelo SDT Q5000 do Laboratório de análises do CTNANO/UFMG. As amostras foram colocadas em cadinhos de Alumina com uma massa entre 5 e 10 mg. Os parâmetros

de operação do equipamento foram: Fluxo de Ar sintético de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde T ambiente até 800°C . As curvas TG e DTG foram plotadas usando a linguagem de programação de Python.

2.2.3. Adsorção gasosa de N_2

Na determinação da área superficial específica e distribuição do tamanho de poro foi usando o equipamento AUTOSORB-1 (Quantachrome), temperatura de desgasificação 80°C , por 12 horas. O equipamento pertence ao Departamento de Química da UFMG. Os dados foram plotados no software Quantachrome NovaWin usando o método de análise BET e DFT para a análise do tamanho de poro e a área superficial. As isotermas de adsorção foram plotadas usando a linguagem de programação de Python.

2.2.4. Potencial Zeta e Ponto de zero carga (PZC)

Foram preparadas soluções de NaOH 0,25M e HCl 0,25M para ajustar o pH da solução. 2 mg de cada nanomaterial foram adicionados em 40mL de água destilada e agitados no ultrassom de ponta com 40% da amplitude durante 3 minutos. As leituras foram feitas no Autotitrator MPT-2 acoplado ao Zetasizer ZS Nanoseries da Malvern Instruments, sob agitação constante, o pH foi variado de 2 até 10. Os dados foram plotados empregando a linguagem de programação de Python.

2.2.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A obtenção de espectros de absorção na região do Infravermelho dos nanotubos de carbono foi feita em pastilhas de KBr, no Espectrômetro Perkin Elmer FTIR BX do departamento de química da UFMG. A pastilha foi preparada com KBr previamente seco na estufa a temperatura de 180°C durante 2 dias, foi preparada na prensa a vácuo com pressão de 6 ton/13mm durante aproximadamente 5 minutos, as pastilhas de KBr preparadas ficaram transparentes à luz visível.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos óxidos de grafeno foram obtidos pelo método refletância total atenuada (ATR), o equipamento usado foi o espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier situado no laboratório de espectrometria de massas do Departamento de Química da UFMG.

Todos os espectros dos materiais foram analisados na região entre 4000-400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} , cada espectro foi o resultado de 32 acumulações. Os espectros foram tratados no Origin, exportados e plotados na linguagem de programação de Python.

2.2.6. Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos do equipamento Raman Confocal Alpha 300R da WITec com o laser de 457 nm empregando 1 janela espectral de grade não definida e integração entre 10 e 20 segundos com 6 acumulações. O tratamento dos dados e a plotagem dos espectros foram feitos usando Python.

2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV /MET)

As micrografias da morfologia da superfície e composição foram obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura - FEI Quanta 200 FEG do Centro de Microscopia da UFMG.

A análise do diâmetro ou espessura, morfologia e composição dos materiais selecionados foi realizada pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 FEI Super Twin 200 Kv pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG.

2.3. Adsorção dos metais Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} usando a análise fatorial

Para determinar a porcentagem de adsorção (% Ads) e a massa de metal adsorvido por grama de nanomaterial (q_e), foram usadas as seguintes Equações:

$$(\% \text{ Ads}) = \frac{c_o - c_f}{c_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$(q_e) = \frac{(c_o - c_f) V}{m} \quad (2)$$

Onde:

C_o é a concentração inicial de cada metal na solução em mg/L verificada novamente via Absorção atômica;

m é a massa de adsorvente (g);

V é o volume da solução (L);

C_f é a concentração final de cada metal na solução em mg/L obtida por absorção atômica.

As leituras da concentração dos metais foram realizadas no Espectrofotômetro Varian modelo AA 240FS pertencente ao Laboratório de absorção atômica do Departamento de Química da UFMG. Curvas de calibração para o Pb^{2+} e Fe^{3+} : 2 ppm, 4ppm e 8ppm. Curvas de calibração para o Mn^{2+} : 1ppm, 2ppm e 4ppm. Curvas de calibração para o Al^{3+} : 20ppm, 40ppm e 80ppm.

2.3.1 Adsorção batelada preliminar

Avaliou-se a capacidade de adsorção dos materiais carbonosos apresentados na **Tabela 6** de íons metálicos Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , e Mn^{2+} . Para isso, foram preparadas soluções de Pb^{2+} 4ppm, Fe^{3+} 8ppm, Al^{3+} 10ppm, e Mn^{2+} 4ppm. Estas concentrações foram selecionadas de acordo com os resultados dos relatórios técnicos de monitoramento e acompanhamento da qualidade das Águas do Rio Doce após o rompimento da Barragem (IGAM, 2015). Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata usando tubos Falcon de 15 mL.

A 5 mL de uma solução de metal com concentração conhecida, foram adicionados 3 mL de uma dispersão de nanopartículas previamente dispersas usando o ultrassom de ponta com 40% de amplitude durante 1 minuto, garantindo uma concentração de 0,14 e 0,5 mg de nanopartícula/mL na dispersão final. As dispersões foram mantidas sob agitação durante 15 horas a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), após cumprir o tempo as amostras foram centrifugadas a 14.000 rpm e filtradas a vácuo. As amostras foram levadas para quantificação da concentração dos metais pela técnica de absorção atômica.

2.3.2. Experimentos de variação da concentração dos adsorventes

Com base nos resultados obtidos no estudo **2.3.1 Adsorção** foram selecionados os nanomateriais com maior percentagem de adsorção dos íons metálicos. Foram preparadas soluções dos íons metálicos melhor adsorvidos entre os 4 metais de Pb^{2+} 4ppm, Fe^{3+} 8ppm, Al^{3+} 10ppm, e Mn^{2+} 4ppm.

Determinou-se a variação da percentagem de adsorção em relação à massa e a concentração de nanomaterial com maior adsorção na solução. As massas do adsorvente foi 12,5, 17,5, 25, 37,5 mg, o tempo de contato 120 minutos a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) em 50 mL da solução com concentração conhecida do metal selecionado. Para garantir a homogeneização das nanopartículas com solução do metal, foi usado o ultrassom de ponta com 40% de amplitude durante 0,5 minutos.

Alíquotas de 2 mL foram extraídas antes da mistura com o nanomaterial, após terminar o tratamento de dispersão com ultrassom, depois cada 5 minutos até 30 minutos e no final, cada 10 minutos até completar 120 minutos, para um total de 17 alíquotas por experimento. As amostras foram centrifugadas a 14000 rpm, filtradas a vácuo e levadas para quantificação da concentração dos metais pela técnica de absorção atômica.

2.3.3. Influência do pH na concentração das soluções dos metais

O estudo da variação do valor do pH foi realizado para determinar o comportamento das soluções dos metais e fixar os pH mais adequados para realizar os experimentos da análise fatorial. Utilizaram-se soluções com concentrações fixas de metais e o experimento foi feito a temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Os valores do pH foram ajustados entre 2 e 9 com ajuda do pHmetro MS TECNOPON Instrumentação, eletrodo de vidro modelo AF 405 pertencente ao Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais LEMB e soluções de NaOH e HCl nas concentrações de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Foram extraídas quatro alíquotas de 2 mL por cada valor de pH. Duas das alíquotas de cada foram centrifugadas a 10000 rpm por 5 minutos e os sobrenadantes com os metais foram quantificados por absorção atômica junto com as duas alíquotas não centrifugadas.

2.3.4. Análise fatorial

Aplicou-se a análise fatorial para identificar a influência dos fatores tempo de adsorção e pH usando as concentrações dos metais do estudo **2.3.2. Experimentos de variação da concentração** dos adsorventes. O tempo de adsorção determinado pela mudança na inclinação no gráfico de % de adsorção contra o tempo do estudo feito em **2.3.2. Experimentos de variação da concentração** dos adsorventes e o pH determinado pela estabilidade dos íons em solução no gráfico % de metal contra o pH no estudo feito em **2.3.3. Influência do pH na concentração das soluções dos metais**.

O modelo usado foi fatorial 2^2 com um ponto central responsável pelo desvio do experimento, para o planejamento dos experimentos foi utilizado o *software* Statgraphics e o ajuste do modelo foi feito para otimizar o parâmetro de dependente % de adsorção.

2.3.5. Espectroscopia de fluorescência de raios (XRF)

A determinação da adsorção dos metais de maneira direta, foi realizada pela técnica de fluorescência de raios-X. O preparo das amostras foi feito usando solução padrão (P) de Ga 1000 mg L^{-1} . Utilizou-se $0,20 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de Ga $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para se obter uma concentração final de Ga 5 mg L^{-1} . $425 \text{ }\mu\text{L}$ de Triton foram adicionados como surfactante para dispersar o material. Após homogeneização, uma alíquota de $10,0 \text{ }\mu\text{L}$ da mistura foi transferida para um porta-amostra de quartzo, e deixou-se secar na estufa, antes da análise por fluorescência de raios X reflexão total (TXRF). Depois da secagem, formou-se um filme fino e circular sobre o porta-amostra. O estudo foi realizado em duplicata no espectrômetro de fluorescência de Raios X por reflexão total BRUKER modelo S2 PICOFOXTM pertencente ao Departamento de Química da UFMG. O tubo de molibdênio ($17,5 \text{ keV}$) foi operado a 50 kV e $600 \text{ }\mu\text{A}$. Os raios X emitidos foram detectados por meio de um detector de silício (Silicon-Drift Detector) de 10 mm^2 de área, em atmosfera de ar. O tempo de excitação foi de 250 segundos. A análise dos espectros e a quantificação de elementos foram executadas no software PICOFOX da BRUKER, de acordo com o método de quantificação com padrão interno.

2.4. Desenho da prova de conceito dos materiais na água do rio Doce

2.4.1 Prova de conceito

O desenho da prova de conceito foi realizado com água coletada da Bacia do rio Doce no ponto **RD044** (Vide **Figura 2**) no município Governador Valadares no início do segundo período do ano. Registrou-se o pH da água a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Análises prévias da água mostraram uma concentração em metais abaixo do limite máximo permitido pela COPAM/CERH-MG N.1, do 5 de maio de 2008, 5 alíquotas foram enriquecidas com cada metal e a última com a mistura dos 4 metais Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , e Mn^{2+} , as concentrações foram 1 mg L^{-1} para Pb^{2+} e 3 mg L^{-1} para Fe^{3+} , Al^{3+} , e Mn^{2+} com o intuito de simular as concentrações máximas de poluição apresentadas no rio Doce no ponto **RD044** (IGAM; ESTADO MG, 2020). O pH das alíquotas foi restaurado com uma solução de NaOH 0,1M e foram completadas com a água do rio Doce. Usou-se a concentração de nanopartícula e o tempo de adsorção selecionados no estudo **2.3.2. Experimentos de variação da concentração** dos adsorventes. As amostras foram centrifugadas a 14000 rpm, filtradas a vácuo e levadas para análise por absorção atômica.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização físico-química dos nanotubos de carbono e das nanopartículas de óxido de grafeno

A caracterização dos materiais foi realizada a fim de compreender as diferenças que pode trazer o tipo de material na adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Al^{3+} . Todos os materiais caracterizados e analisados foram identificados ao longo da discussão fazendo referência à identificação e ao nome do material na **Tabela 6**. A seguir, são discutidos cada um dos resultados de caracterização dos materiais.

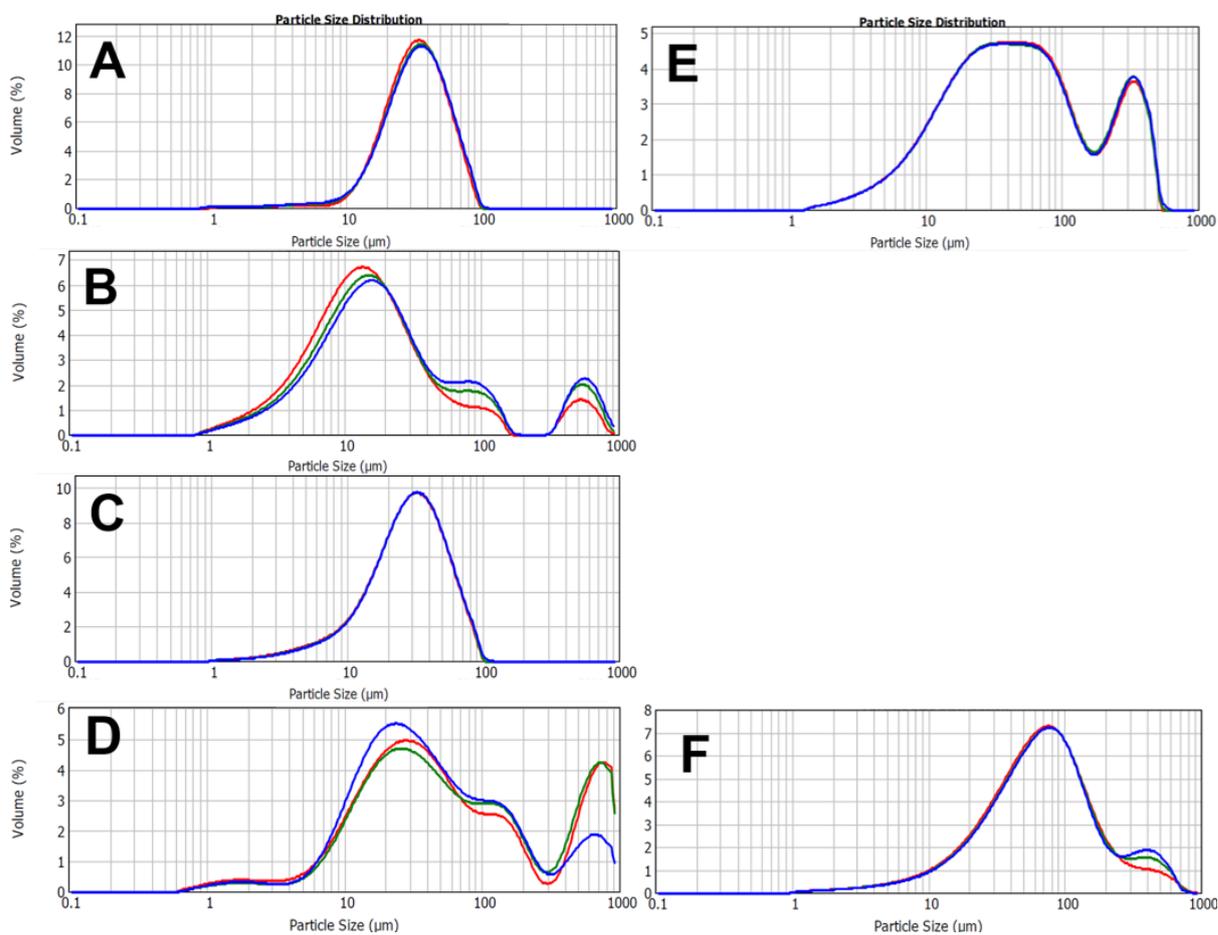
3.1.1. Distribuição do tamanho da partícula

Na **Figura 17** estão apresentados os gráficos de distribuição de tamanho de partícula dos nanomateriais carbonosos. Nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com

EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos, o óxido de grafeno (E) e o óxido de grafeno (F) funcionalizado com etilenodiamina (EDA).

Analisando os resultados da **Figura 17**, os nanotubos de carbono (**A-D**) exibem intervalos de tamanhos de partícula semelhantes, sendo para **A** (34,674 μm e 39,811 μm) e **C** (30,200 μm e 34,674 μm), pode ser explicado pelos nanotubos de carbono **A** serem os precursores dos nanotubos de carbono **C**, um leve aumento do conteúdo de partículas de menor tamanho ao final da distribuição para os nanotubos aminados diferencia estes materiais enquanto ao tamanho de partícula, De Menezes et al., (2018) funcionalizaram nanotubos de carbono com octadecilamina e conseguiram melhorar a dispersão do material em solventes apolares devido à interação da cadeia carbonada lateral que foi inserida na superfície do nanotubo de carbono (DE MENEZES *et al.*, 2018), desta forma a diminuição do tamanho de partícula dos nanotubos de carbono **C** pode ser explicada pelo tratamento da aminação com etilenodiamina ou uma melhor separação entre as partículas proporcionada pelos agrupamentos amino do EDA (MA *et al.*, 2010).

Figura 17. Distribuição de tamanho da partícula dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos, o óxido de grafeno (E) e o óxido de grafeno (F) funcionalizado com etilenodiamina (EDA).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

Relatório completo dos resultados da distribuição do tamanho de partícula dos materiais vide no **Anexo-II**.

Os nanotubos **A** e **B** mostram tamanhos diferentes, note-se na **Figura 17** que **B** possui uma maior distribuição do tamanho das partículas para o intervalo 15,136 μm e 17,378 μm, além disso, observam-se dois picos de menor proporção, um deles entre 79,433 μm e 91,201 μm e o outro pico entre 549,541 μm e 630,957 μm, importante mencionar que os picos de maior tamanho de partícula dos nanotubos de carbono **B** não superam o 40% do volume de partículas, quando comparados com o pico de menor tamanho de partícula, este destaque pode ser visto de duas formas, a situação de caráter positivo referente ao comprimento, indicando que quanto maior o comprimento e menor o diâmetro dos nanotubos de carbono maior área superficial vai ter o nanomaterial e a situação negativa, sugerindo que os aglomerados de nanotubos

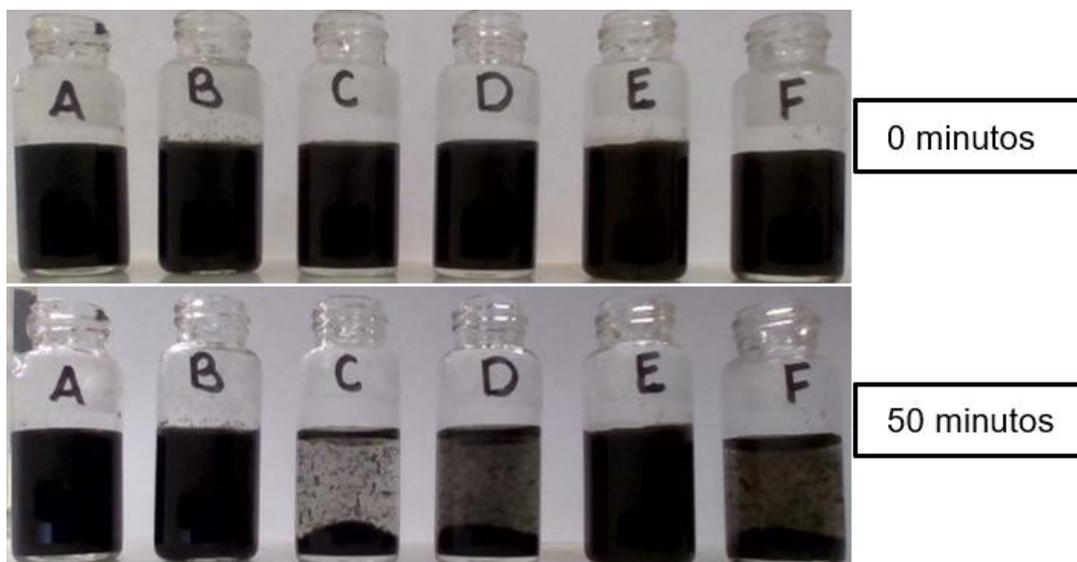
de carbono podem limitar os sítios de adsorção e diminuir a área superficial do material (THOMAS *et al.*, 2017).

Conforme a **Figura 17D** os CNT **D** apresentaram uma distribuição muito variada, ressaltando a região entre 19,953 μm e 22,909 μm como o pico de maior volume de partículas, porém, existem dois picos que superam o 50% de volume de partículas quando comparados com o pico de maior volume de partículas, o primeiro é do intervalo 69,183 μm e 79,433 μm e o segundo é do intervalo 630,957 μm e 724,436 μm , daí que os nanotubos de carbono **D** exibem a maior quantidade de partículas com tamanhos próximos a 1 mm entre os materiais da **Tabela 6**.

Li, Yan Hui *et al.*, (2006) mostraram nos experimentos com diferentes morfologias de nanotubos de carbono a forte influência do comprimento dos nanotubos na estabilidade das dispersões, aumentar o tamanho da partícula diminui a estabilidade e a quebra dos nanotubos de carbono melhora a homogeneidade das suspensões, isso explica como a suspensão dos nanotubos de carbono **D** após o tratamento com ultrassom de ponta com 40% de amplitude durante 5 minutos não conseguem 50 minutos de estabilidade em suspensão quando comparados com outros nanotubos de carbono analisados (Vide **Figura 18**).

Os óxidos de grafeno **E** e **F** expressam dois sinais, o sinal do menor tamanho de partícula apresenta um intervalo muito amplo (19,953 μm até 79,433 μm) para o GO, em contraposição, o GO-EDA manifesta um sinal mais representativo de uma distribuição Gaussiana entre 69,183 μm e 79,433 com um intervalo menor, os dois materiais possuem um sinal semelhante entre os 316,228 μm e 416,869 μm , porém, conforme a **Figura 17F** o GO-EDA exibe uma distribuição mais homogênea uma vez que a porcentagem de volume das partículas no intervalo do maior tamanho foi menor quando comparada com o GO da **Figura 17E**. Ahmad *et al.*, (2016) também acharam dois tamanhos de partícula para o GO determinados pela técnica de espalhamento laser, após misturar várias proporções dos dois tamanhos de partícula encontraram uma fase isotrópica quando a porção das partículas de maior tamanho não superam o 10% como o caso do GO-EDA no gráfico de distribuição da **Figura 17F** e um estado bifásico quando a proporção das partículas do maior tamanho chegam no intervalo de 30% e 40% na dispersão caso o GO da **Figura 17E**.

Figura 18. Dispersão dos nanomateriais com 1 minuto no ultrassom de ponta com 40% de amplitude. Nanotubos de carbono (A) 50 minutos de tratamento de oxidação, (B) 50 minutos de tratamento de oxidação e esfoliados, (C) 50 minutos de tratamento de oxidação e aminados com etilenodiamina (EDA), (D) 50 minutos de tratamento de oxidação e parede fina. (E) Óxido de grafeno, (F) Óxido de grafeno aminado com etilenodiamina (EDA).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

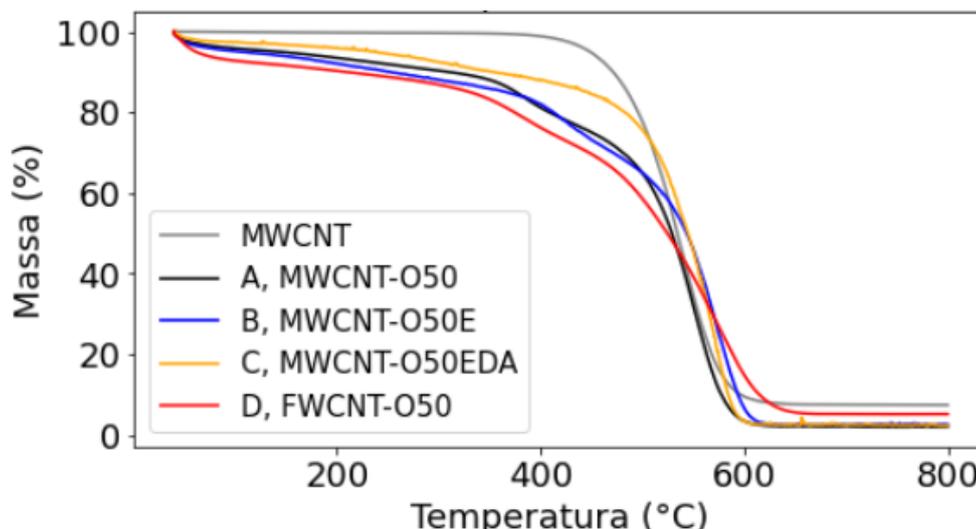
A **Figura 18** mostra menor estabilidade da suspensão dos nanomateriais aminados **C** e **F**, conforme dito, a funcionalização com EDA tanto para os CNT **C** como para o GO **F** pode influenciar na produção de dispersões mais homogêneas com as nanopartículas mencionadas (MA *et al.*, 2010), mostrando uma diminuição da interação entre partículas e evitando formar aglomerados. Esta vantagem afeta também a interação da nanopartícula com o meio devido à carga nada superficial do material no solvente de interesse, o que pode provocar a decantação do material (DE MENEZES *et al.*, 2018).

3.1.2. Análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTG)

O intuito desta caracterização é a avaliar a estabilidade térmica dos nanomateriais e identificar fragmentos do material que são susceptíveis à temperatura. Inicialmente na **Figura 19** foi registrada a curva de análise termogravimétrica dos nanotubos antes de serem funcionalizados (MWCNT) para comparar e identificar os efeitos trazidos pelos diferentes tratamentos aos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50

minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.

Figura 19. Curva de análise TG dos nanotubos de carbono (MWCNT) sem funcionalização, (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.

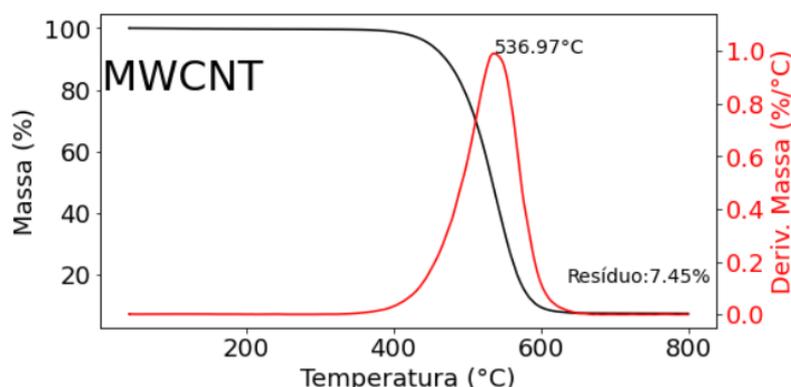


Na **Figura 19** foram contrastadas as curvas TG dos nanotubos de carbono (**A-D**), verifica-se uma diferença na estabilidade térmica dos nanotubos funcionalizados quando comparados com a curva TG do **MWCNT** sem funcionalizar (cinza). Essa menor estabilidade térmica dos nanotubos funcionalizados se deve possivelmente a susceptibilidade das ligações sp^3 na superfície dos nanotubos de carbono (**A-D**) responsáveis pela funcionalização do nanomaterial, no caso dos nanotubos de carbono sem funcionalizar as ligações do tipo sp^3 existem em uma menor proporção, daí a maior estabilidade térmica. Luo et al., (2011) avaliaram a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono com diferentes funcionalizações verificando os dados com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, mostrando a diminuição da estabilidade térmica após funcionalização dos nanomateriais como o observado no presente trabalho.

Os nanotubos de carbono **C** (amarelo) na **Figura 19** foram funcionalizados unicamente 6% da superfície, por esta razão mostram uma estabilidade térmica mais próxima aos nanotubos não funcionalizados quando comparados com os nanotubos de carbono **A**, **B** e **D**.

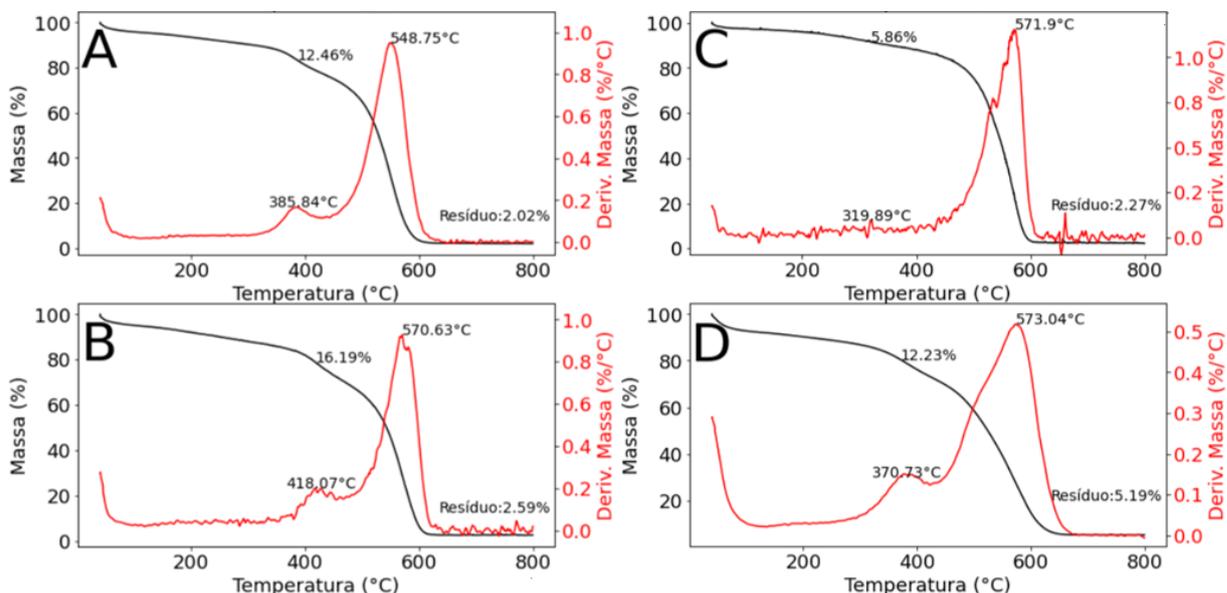
Na **Figura 20**, os nanotubos de carbono sem funcionalizar (MWCNT), apresentaram um único sinal de degradação por volta dos 450°C, o máximo da degradação foi alcançado à temperatura de 536°C como marcado no gráfico DTG.

Figura 20. Curva de análise TG (preto) e análise DTG (vermelho) dos nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) sem funcionalizar.



O pico obtido do gráfico DTG exibe largura do pico mostrando uma ampla faixa de degradação desde 380°C até 625°C, assim esse resultado sugere a existência de outras partículas de carbono amorfo junto com uma fase homogênea dos nanotubos de carbono **MWCNT** (TRIGUEIRO *et al.*, 2007). As curvas TG e DTG dos quatro nanotubos de carbono estudados estão apresentadas na **Figura 21**.

Figura 21. Curvas de análise TG (preto) e análise DTG (vermelho) dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.



Todos os CNT (**A-D**) apresentaram três intervalos de degradação, o primeiro intervalo acontece desde início da análise em 50 °C até 120 °C e pode ser atribuído à remoção da água e os gases assimilados pela superfície do material (MAZOV *et al.*, 2012). A segunda perda de massa no intervalo entre 120 °C - 420 °C está relacionada à perda da funcionalização na superfície dos nanotubos de carbono (ANDRADE *et al.*, 2013; LOPES, MAGNOVALDO CARVALHO *et al.*, 2014; MAZOV *et al.*, 2012), nesta faixa os nanotubos de carbono **B** apresentaram uma perda de massa do 16% atribuída à funcionalização o que representa à maior taxa de funcionalização após o tratamento de oxidação, seguido pelos nanotubos de carbono **A** com perda de massa de 12%.

O terceiro intervalo de degradação entre 450°C e 650°C indica a decomposição completa dos nanotubos de carbono (DA SILVA, WELLINGTON MARCOS *et al.*, 2015; MAZOV *et al.*, 2012; MURPHY; PAPAKONSTANTINOU; OKPALUGO, 2006), a variação do máximo da temperatura de degradação foi próxima para três dos quatro materiais. Vale a pena mencionar que os nanotubos de carbono **A** mostraram uma menor temperatura de taxa de degradação máxima em aproximadamente 20 °C, quando comparados com os nanotubos de carbono **B**, **C** e **D**, esse resultado pode ser explicado pelo tamanho das partículas (TRIGUEIRO *et al.*, 2007), uma vez que **B** e **D** possuem maiores tamanhos de partícula como observado na **Figura 17**, em quanto aos nanotubos de carbono **C**, a distinção de temperatura sugere estar relacionada ao grau de funcionalização dos nanomateriais, uma vez que o aumento no grau de funcionalização enfraquece a estrutura dos nanotubos de carbono e portanto diminui sua temperatura de degradação (MAZOV *et al.*, 2012).

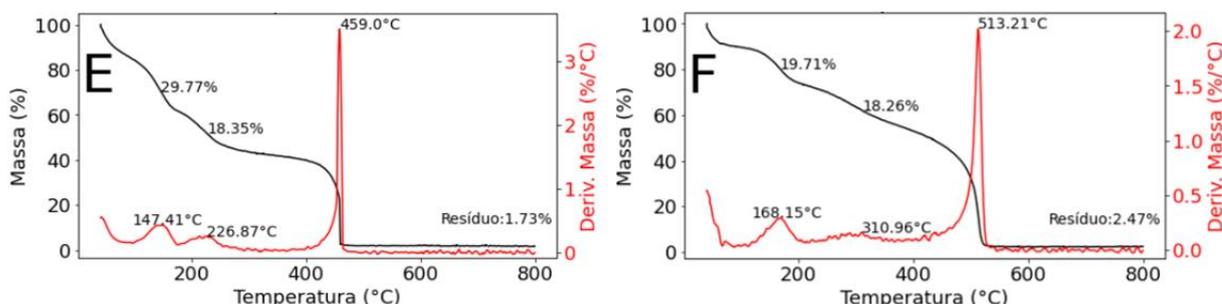
Comparando os resíduos finais verifica-se que os nanotubos de carbono **D** mostraram um resíduo maior quando comparados aos outros nanotubos de carbono analisados. Esse resultado sugere possivelmente a presença de resíduos metálicos dos catalisadores usados na síntese dos CNT como relatado na literatura (GAVILLET *et al.*, 2002; HOU; LIU; CHENG, 2008; ITKIS *et al.*, 2005).

Analisando a respectiva curva DTG da **Figura 21D** observa-se uma decomposição prematura dos nanotubos de carbono **D** no ponto de inflexão, esse resultado pode ser explicado pelo fenômeno de degradação catalisado pelas partículas metálicas que contribuem com uma fragilização mais acelerada das estruturas carbonosas próximas (GAVILLET *et al.*, 2002). Por outro lado, Ajayan *et al.*,

(1993) relacionam esse, fenômeno com a existência de uma mistura de partículas de carbono que naturalmente são degradadas antes do que os nanotubos, porém, ao misturar-se com os nanotubos de carbono sua decomposição deslocam-se até altas temperaturas. Segundo a **Figura 17D** os nanotubos de carbono **D** também possuem uma ampla distribuição de tamanho de partículas, assim, os dois fenômenos explicados podem estar contribuindo simultaneamente para o resultado mostrado pela curva DTG.

Os óxidos de grafeno foram submetidos à análise térmica e obtiveram-se as curvas TG e DTG para os dois materiais apresentados na **Figura 22**

Figura 22. Curvas de análise TG (preto) e análise DTG (vermelho) dos óxidos de grafeno (E) e (F) funcionalização com EDA.



Analisando as curvas TG verifica-se que os dois materiais apresentaram uma baixa estabilidade térmica, e acontecem quatro etapas de degradação, a primeira etapa pode ser referente a perda de água encontrada entre as camadas na faixa de temperatura entre 50°C até 100 °C com uma percentagem de ~15% para o GO e ~10% para o GO-EDA e a decomposição de 15% e 10% respectivamente. O conteúdo de água no GO **E** é maior do que o óxido de grafeno aminado (**F**) sugerindo uma maior hidrofobicidade depois do processo de aminação.

O segundo processo de termodecomposição acontece na faixa de temperatura entre 100 °C e 200 °C, um total de 20% e 30% foi perdido no óxido de grafeno **F** e no óxido de grafeno **E**, essa perda está relacionada aos grupos oxidados ou aminados fracamente unidos de forma covalente como menciona Becerril et al, (2008). A terceira etapa acontece aproximadamente entre 200°C até 400°C, exibindo perdas de massa semelhantes (18% para o óxido de grafeno **F** e **E**), Fernández-Merino et al., (2010), Paredes et al., (2008) sugerem atribuir essa perda de massa de ~20% aos grupos de

função mais estabilizados na estrutura nanoparticulada, indicando que os dois óxidos de grafeno possuem a mesma quantidade de grupos funcionais estáveis.

Na quarta etapa ocorre a decomposição do material entre 400 °C e 530 °C como observado na **Figura 22** associado à combustão do esqueleto de carbono ainda remanescente (PAREDES *et al.*, 2008), nesta etapa o óxido de grafeno **F** apresentou uma maior estabilidade térmica quando comparado com o óxido de grafeno **E**, a diferença de degradação entre os dois GO pode ter acontecido pela complexidade da funcionalização com EDA ter feito mais lento o processo de decomposição, chegando ao esqueleto de carbono em uma temperatura maior.

3.1.3. Adsorção gasosa de N₂

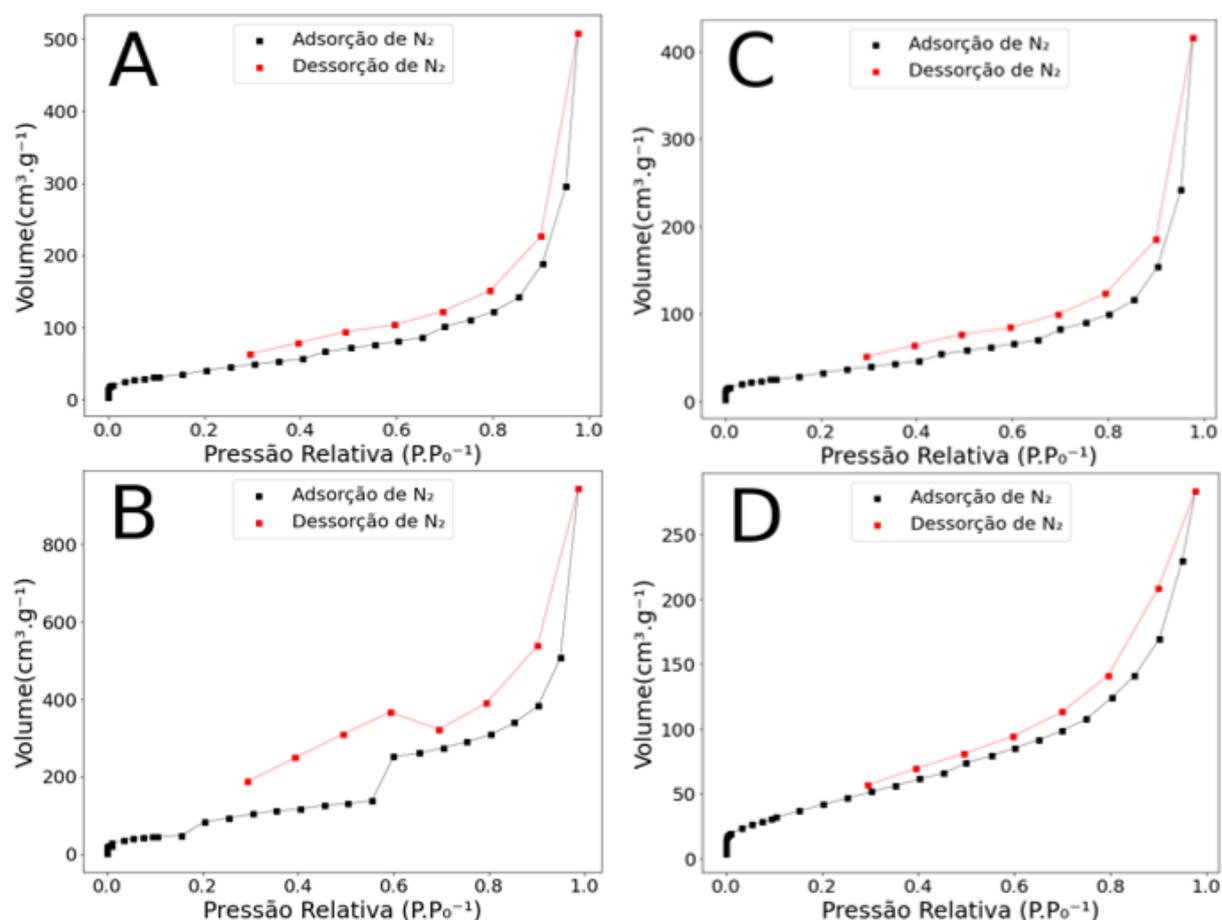
As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso (N₂) foram determinadas para obter a medida da área superficial a 77 K dos nanomateriais carbonosos: nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos, o óxido de grafeno (E) oxidado 50 minutos e o óxido de grafeno (F) funcionalizado com etilenodiamina (EDA). Aplicou-se o método de Brunauer Emmett e Teller (B.E.T) e o método de Density Functional Theory (DFT) para achar a área superficial, o método DFT foi usado para estimar o volume e o tamanhos dos poros. As isotermas obtidas estão apresentadas na **Figura 23** e na **Figura 24**.

Analisando as isotermas dos quatro nanotubos de carbono da **Figura 23** mostraram uma perfil do tipo II segundo a classificação da IUPAC, ou seja materiais não-porosos ou macroporosos (> 50nm) e seu comportamento descreve a formação de uma monocamada e multicamada de N₂ sem restrições até chegar no valor mais alto alcançado de pressão relativa (P.P₀⁻¹) (THOMMES *et al.*, 2015).

Todas as isotermas dos CNT exibiram uma região de microporos (< 2nm) no início do gráfico e deformações identificadas como histereses tipo H3, de acordo com Thommes *et al.*, (2015), as histereses tipo H3 são um indicativo da existência de mesoporos (2nm - 50nm) na estrutura, pode ser explicada pelos nanotubos de carbono ter uma marcada tendência a formar aglomerações promovendo assim o

surgimento de mesoporos fixados entre os aglomerados do nanomaterial (LI, FANXING *et al.*, 2004; YANG, Q H; HOU; CHENG, 2001).

Figura 23. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.

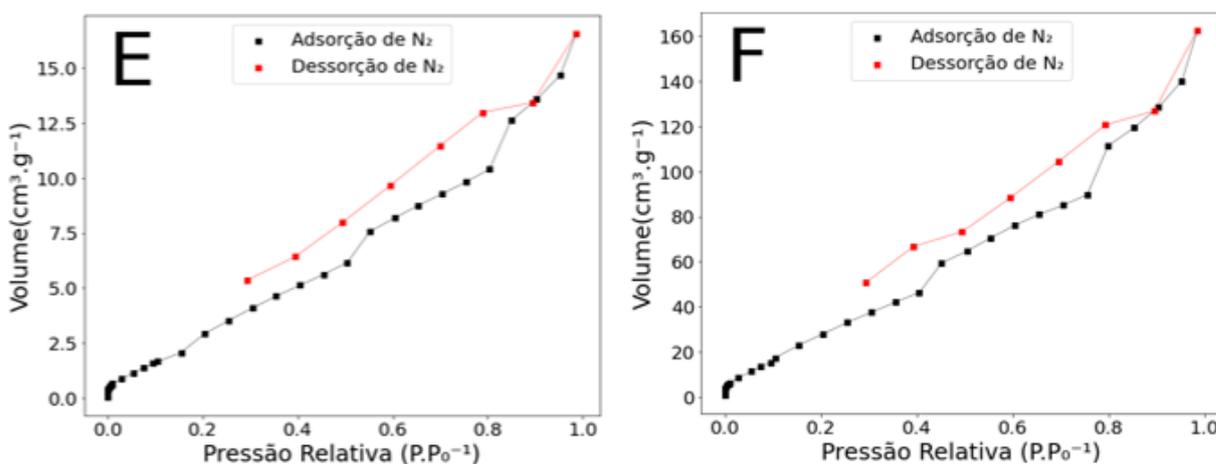


Por outro lado, a isoterma de adsorção do nanomaterial MWCNT-50E, **Figura 23B** mostra irregularidades na curva de adsorção e dessorção de N_2 quando comparada com as isotermas dos outros nanotubos de carbono, essas irregularidades podem ser devidas a erros na leitura ocasionadas pela pouca quantidade de massa utilizada para a análise. A isoterma dos nanotubos de carbono da **Figura 23D** apresenta uma maior inclinação em comparação com os outros nanotubos, esse resultado sugere a rápida formação da multicamada na superfície do material (THOMMES *et al.*, 2015).

Na **Figura 24** estão apresentados as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos óxidos de grafeno. O perfil das isotermas dos óxidos de grafeno são do tipo II e

ambos materiais mostram uma região microporosa em pressões relativas próximas do zero e histereses tipo H3. A inclinação mais acentuada das isotermas dos óxidos de grafeno indicam a formação acelerada de camadas múltiplas, dificultando assim a obtenção da área superficial pelo método BET (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 24. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos óxidos de grafeno (E) e o óxido de grafeno (F) funcionalizado com etilenodiamina (EDA).



Com base nos dados das isotermas para os seis materiais, e os métodos BET baseado no cálculo do volume de nitrogênio adsorvido na superfície do material para a formação de uma monocamada, bem como o DFT baseado nos potenciais de interação das moléculas do gás com o material adsorvente foram estimados a área superficial e parâmetros do poro, que estão apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Área superficial e Porosidade dos nanomateriais estudados.

Identificação	Nome do nanomaterial	**AS-BET (m ² .g ⁻¹)	Constante C	*AS-DFT (m ² .g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
A	MWCNT-50	160,52	23,37	95,08	0,13	2,77
B	MWCNT-50E	184,86	137,39	114,50	0,10	2,31
C	MWCNT-50EDA	168,12	26,89	100,24	0,14	2,77
D	FWCNT-50	170,00	24,19	90,55	0,12	2,77
E	GO	10,63	13,42	2,39	0,02	1,54
F	GO-EDA	42,32	179,84	71,53	0,10	2,77

*Área superficial específica calculada usando o método de DFT. **Área superficial específica calculada usando o método de BET.

Analisando os dados da **Tabela 7** verifica-se que diâmetro médio dos poros para todos os materiais é muito semelhante, bem como os volumes de poro, com exceção do grafeno-E. A área superficial usando o método BET leva em consideração para a seleção do intervalo linear da monocamada um valor maior ou igual a 0,995 para o coeficiente de ajuste r^2 e a constante C apresentada deve encontrar-se entre os valores de 20 e 300 para garantir resultados confiáveis (THOMMES *et al.*, 2015).

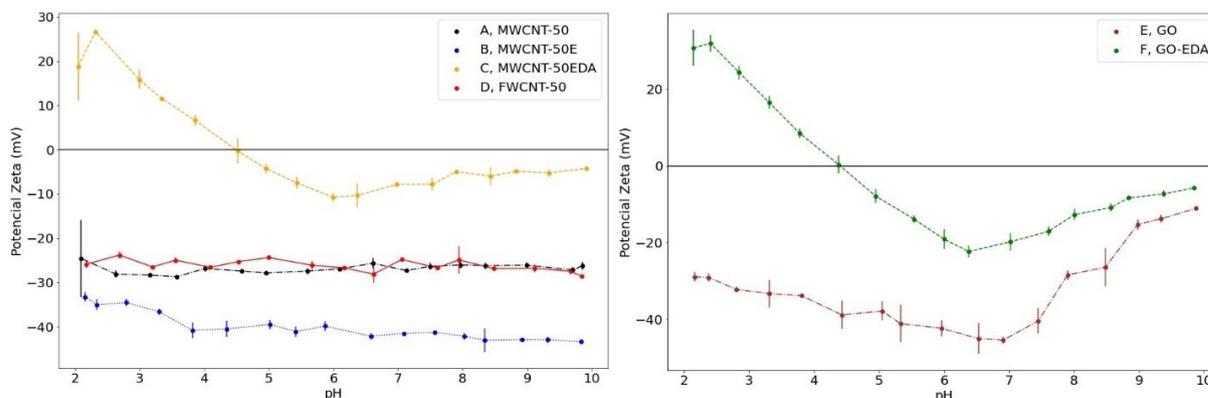
Comparando as áreas obtidas pelos dois métodos verifica-se uma área maior os nanotubos de carbono **A**, **B** e **C**, pelo método BET quando comparadas com as obtidas pelo método DFT que em alguns casos excede até ~ 87%. Vale mencionar que os resultados obtidos para os nanotubo de carbono **B**, bem como os dados obtidos para os óxidos de grafeno **E** e **F**, por essa razão os mesmos devem ser vistos com cuidado pelos problemas já relatados na sua medição.

Os nanotubos **A**, **C** e **D** apresentaram áreas superficiais semelhantes entre si, de acordo com a literatura, existem diferentes valores de área de superfície para os CNT de parede múltipla, a faixa para este tipo de materiais pode oscilar entre 15 e 500 m² g⁻¹, o intervalo da área é justificado por resíduos no material, funcionalizações, comprimento do nanotubo, diâmetro e o parâmetro da aglomeração do material (LI, FANXING *et al.*, 2004; SILVA, RAYANE CRISTIAN FERREIRA *et al.*, 2020; YANG, Q H; HOU; CHENG, 2001). Vale mencionar que, as áreas superficiais para o grafeno e grafeno oxidado **E** e **F**, mostraram valores muito pequenos quando comparados com os nanotubos de carbono.

3.1.4. Potencial Zeta e ponto de zero carga (PZC)

O estudo da mudança do Potencial Zeta de todos os nanomateriais carbonosos em função do pH visa fundamentalmente determinar a estabilidade coloidal das suspensões. Na **Figura 25** são apresentados os resultados para determinação do ponto isoelétrico para os nanomateriais carbonosos: A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos. Gráfico da direita: (E) e (F) funcionalização com EDA.

Figura 25. Determinação do pH e do ponto de carga zero dos nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos (Esquerda). Os óxidos de grafeno (Direita) (E) e (F) funcionalização com EDA.



Analisando os dados da **Figura 25** verifica-se que nos nanomateriais **A**, **B**, **D** e **E** não foi observado ponto isoelétrico no intervalo estudado. Porém observa-se ainda que, a suspensão dos materiais mostrou altos valores negativos na faixa de pH de 2 até 10. Desta forma, as suspensões dos nanotubos **B** do óxido de grafeno **E** apresentam estabilidade coloidal entre pH 2 e 8 aproximadamente.

Os nanotubos de carbono **C** e o óxido de grafeno **F** apresentaram o ponto isoelétrico nos valores de pH 4,52 e pH 4,38 respectivamente. As funcionalizações com grupos NH_x ou nitrogênios básicos oferecem valores iniciais de Potencial Zeta mais positivos, já que em pH ácidos são protonados pelos H^+ , além do tratamento com aminas causar o deslocamento do ponto isoelétrico até pHs mais básicos e causar uma remoção dos oxigênios das funções ácidas (JIANG; GAO, 2003).

O Potencial Zeta dos nanotubos de carbono **A** e **D** da **Figura 25(esquerda)** manteve-se constante com a variação do pH, o comportamento de estabilidade na ampla faixa de pHs é explicado por dois fatores, o primeiro deles é a supressão da dupla camada e o segundo fator é a dissociação constante dos grupos funcionais do nanomaterial (GÓMEZ *et al.*, 2016, 2017).

Os nanotubos de carbono **B** e **C** mostraram uma tendência à diminuição do Potencial Zeta com o aumento do pH, porém os nanotubos de carbono **C** ao chegar no valor de -10mV mantiveram-se estáveis. Gómez *et al.*, (2017) discutem a relação entre os agrupamentos oxigenados de ácido na superfície do material e a

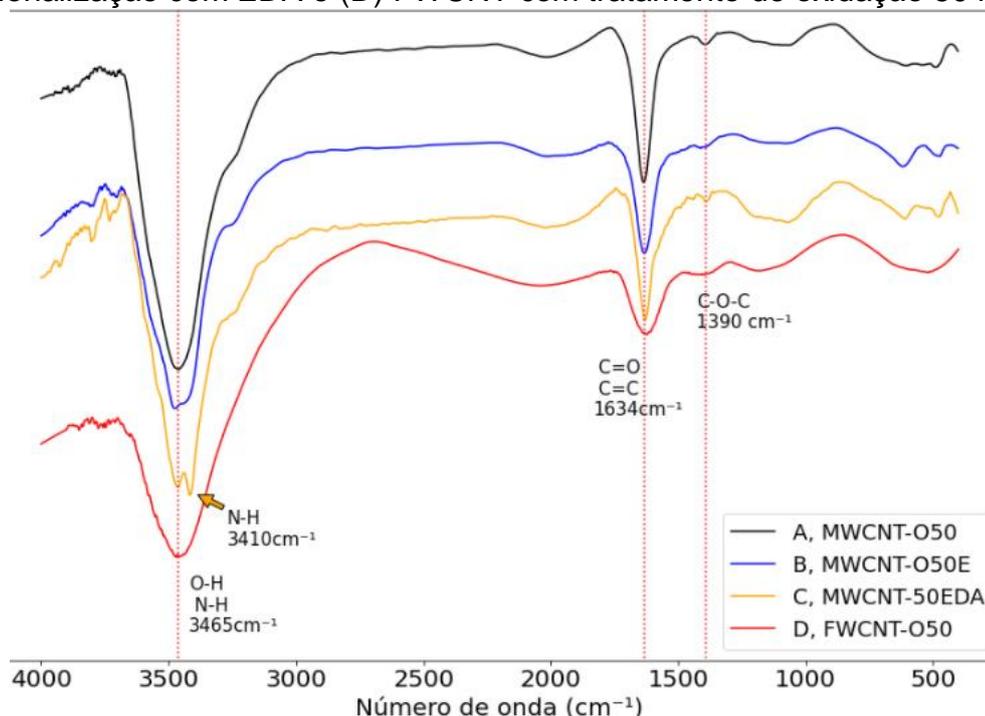
susceptibilidade às mudanças no pH, desta forma o Potencial Zeta dos nanotubos de carbono **B** continua descendendo até o menor valor no pH de 10, gerando uma suspensão mais estável. Por outro lado, Jiang e Gao (2003) explica a diminuição dos valores no Potencial Zeta com a desprotonação dos grupos amino como acontecido com os nanotubos de carbono **C** funcionalizados com EDA. Em relação aos nanotubos de carbono **A** e **B**, há uma diferença considerável na tendência do Potencial Zeta em relação ao aumento do pH, sendo que o valor absoluto do Potencial Zeta dos nanotubos de carbono **B** continua aumentando com o pH, este comportamento pode ser explicado pelos CNT **B** oriundos do processo de esfoliação dos CNT **A** terem uma maior estabilidade coloidal proporcionada por maiores taxa de oxidação na superfície ou agrupamentos mais susceptíveis ao pH como carboxilas (BABU, 2016).

Os óxidos de grafeno **E** e **F** mostram uma diminuição no Potencial Zeta com o aumento do pH até 7, após pH 7 o Potencial Zeta começa aumentar novamente como apresentado na **Figura 25 (direita)**. O comportamento do óxido de grafeno varia segundo a sua funcionalização, a diminuição do Potencial Zeta com o aumento do pH ocorre pelo aumento da carga negativa da superfície devido à desprotonação dos grupos oxidados material no caso do óxido de grafeno **E** e pela perda da carga positiva com a desprotonação dos grupos aminados em relação ao óxido de grafeno **F**. No pH 7 os dois materiais tem a mesma tendência de aumento no Potencial Zeta, esse aumento pode ser explicado pela compressão das camadas do GO devido as interações iônicas fortes na dispersão (KONKENA; VASUDEVAN, 2012)

3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram usados para identificar grupos funcionais existentes nos materiais carbonosos: A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos apresentados na **Figura 26** e o óxido de grafeno (E) e (F) funcionalização com EDA que estão apresentados na **Figura 27**.

Figura 26. Espectros de absorção na região do infravermelho dos nanotubos de carbono: A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos.



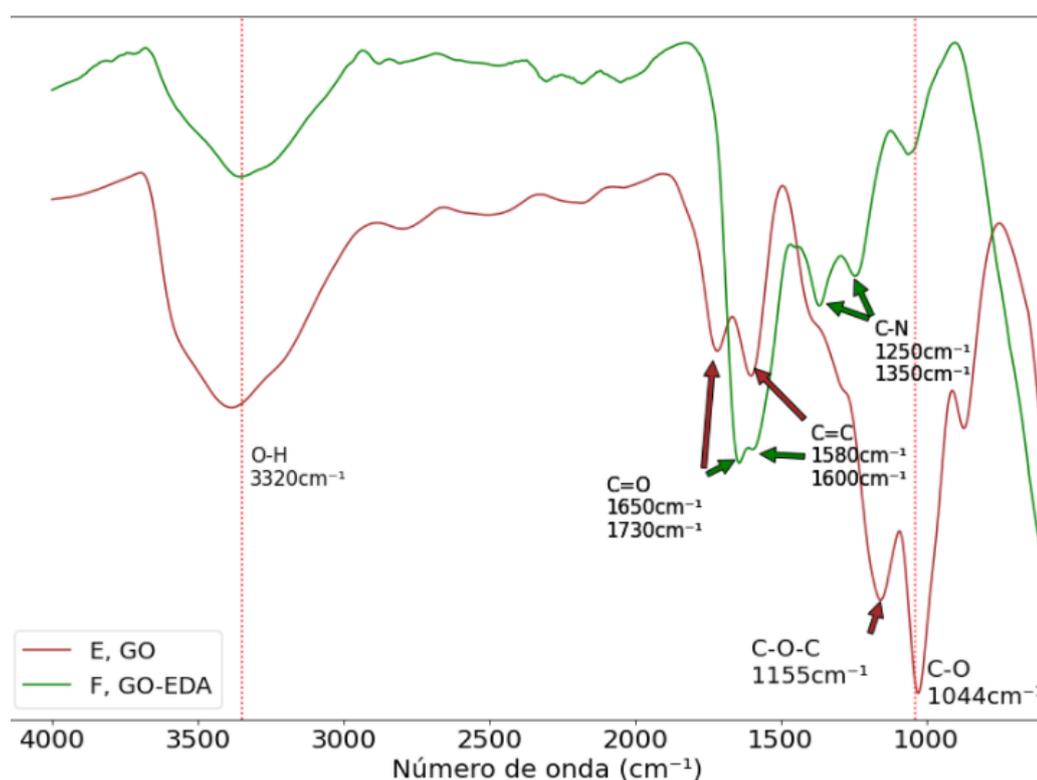
Analisando os espectros **Figura 26** é possível identificar três bandas representativas nos espectros dos nanotubos de carbono **A-D**, a primeira banda próxima dos 3465 cm^{-1} referente ao estiramento axial das ligações O-H (GÓMEZ *et al.*, 2016) na superfície dos nanotubos **A, B** e **D** e no caso dos nanotubos de carbono **C** indica o estiramento simétrico das ligações N-H (EWELS; GLERUP; KRSTIC, 2010; LOPES, WILSON ARAÚJO; FASCIO, 2004), além disso, encontram-se fracamente diferenciado no espectro **C** o estiramento assimétrico da ligação N-H em 3410 cm^{-1} . As bandas acopladas entre 3400 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} têm sido relatadas por Gómez et al, (2016) como água adsorvida na superfície do material ou ligações de hidrogênio muito fortes entre os grupos -OH, segundo o estudo feito em **3.1.2. Análises termogravimétrica (TG) e diferencial (DTG)** as amostras possuem uma quantidade de água adsorvida que pode ter influenciado na obtenção do espectro.

A segunda banda em 1634 cm^{-1} do espectro pode ser relacionada com estiramento da ligação C=O ou com estiramento da ligação C=C uma vez que se encontra na faixa dos dois tipos de vibrações segundo Lopes e Fascio (2004) e Tucureanu, Matei e Avram (2016), a terceira banda em 1390 cm^{-1} compartilhada com

todos os CNT e pode ser atribuída ao estiramento C-O alusivo à ligação de ponte C-O-C (GÓMEZ *et al.*, 2016, 2017; JIANG; GAO, 2003).

Analisando os espectros dos óxidos de grafeno **E** e **F** da **Figura 27** os dois GO possuem a mesma banda referente ao estiramento O-H em $3320\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, associados as moléculas de água, que também foram verificadas nas curvas TG desses materiais onde foi observado 9-12% da massa total referente à água alocada entre as camadas do nanomaterial ou adsorvida na superfície. Esses estiramentos -OH observados em números de onda menores é devido a formação de ligações de hidrogênio e ainda pode ocasionar uma sobreposição com os estiramentos N-H, (JIANG; GAO, 2003).

Figura 27. Espectros de absorção na região do infravermelho dos óxidos de grafeno (E) e (F) funcionalização com etilenodiamina (EDA).



As bandas em 1730 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} nos espectros **E** e **F** sugerem estiramentos dos grupos C=O e C=C respectivamente de acordo com a literatura (ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016).

Os espectros dos óxidos de grafeno **E** e **F** apresentaram outra banda comum na região dos 1044 cm^{-1} relacionada com as ligações C-O dos grupos -COOH da nanoestrutura (OBREJA *et al.*, 2013). O espectro do óxido de grafeno **E** mostra uma

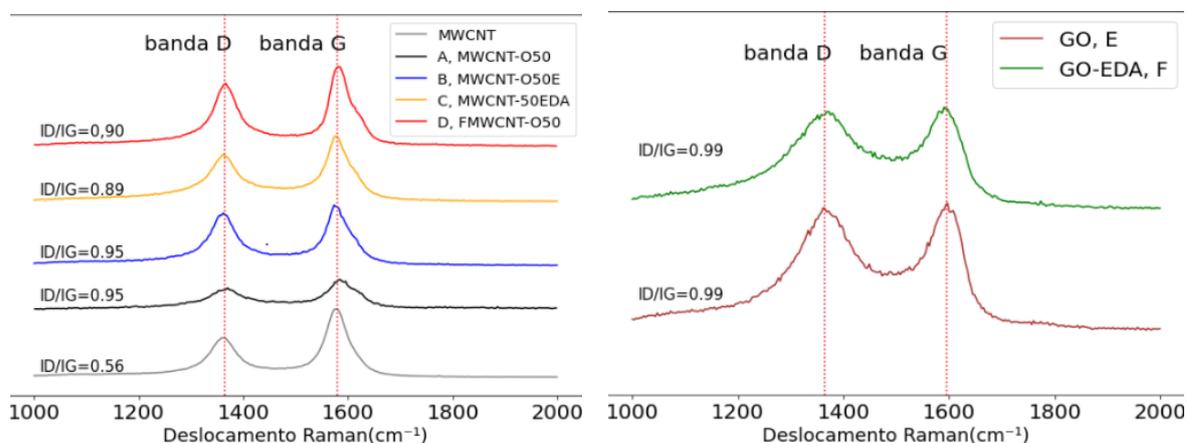
banda próximo dos 1155 cm^{-1} , neste número de onda as bandas são atribuídas às ligações C-O-C dos grupos epóxi existentes no material (DUBEY *et al.*, 2005).

Por outro lado, o óxido de grafeno **F** possui duas bandas características da ligação C-N, a primeira em 1250 cm^{-1} referente à alquil amina do EDA ao final da cadeia e a segunda em 1360 cm^{-1} pode ser relacionada com aril aminas (LOPES, WILSON ARAÚJO; FASCIO, 2004; ȚUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016) formadas pela ligação do nitrogênio do início da cadeia do EDA com a superfície do óxido de grafeno.

3.1.6. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é usada frequentemente para a análises da estrutura dos materiais carbonosos, principalmente para identificar deformações na estrutura do material. Na **Figura 28** foram registrados os espectros Raman dos materiais apresentados como nanomateriais carbonosos nanotubos de carbono: A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos e o óxido de grafeno: (E) e (F) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA.

Figura 28. Espectros Raman dos nanotubos de carbono (esquerda) (MWCNT) sem funcionalização, (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos e os óxidos de grafeno (direita) (E) e (F) funcionalização com EDA.



Analisando os espectros Raman dos nanomateriais carbonosos da **Figura 28** verifica-se que todos apresentaram as bandas características dos materiais

carbonosos, a banda G na faixa 1530-1610 cm^{-1} representativa das ligações entre carbonos sp^2 (C=C) na estrutura do nanomaterial e a banda D na faixa 1320-1370 cm^{-1} referente às ligações sp^3 na superfície do nanomaterial saindo do plano da estrutura nanoparticulada. Especificamente a banda D é produzida pela mudança no espalhamento dos carbonos sp^2 ao encontrar substituições no plano representadas por carbonos sp^3 ou todo defeito capaz de reduzir a simetria cristalina do nanomaterial carbonoso (SADEZKY *et al.*, 2005; ZHAO, XINLUO *et al.*, 2002).

O mecanismo de comparação usado para identificar o grau de defeitos na estrutura do material é a relação da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G). Valores do I_D/I_G maiores que 1 descrevem uma maior quantidade de carbonos sp^3 e valores menores do que 1 indicam maioria de carbonos sp^2 (SADEZKY *et al.*, 2005). Na **Figura 28(esquerda)** encontram-se os espectros Raman dos nanotubos de carbono com o cálculo dos respectivos I_D/I_G . Todos os nanotubos de carbono submetidos ao tratamento de funcionalização apresentaram maior I_D/I_G do que os nanotubos de carbono **MWCNT** sem funcionalizar, verificando a inserção de defeitos na estrutura, também foi confirmado o aumento da banda D em relação com a banda G quando o processo de oxidação foi mais acentuado nos nanotubos de carbono, de acordo com o estudo feito por Snežžana, Leo e Tomislav (2007).

Os nanotubos de carbono **A** e **B** mostraram o maior valor do I_D/I_G (0.95), o resultado sugere que ambos possuem a mesma quantidade de defeitos, porém, conforme o estudo feito em **3.1.4. Potencial Zeta e ponto** de zero carga (PZC), os nanotubos de carbono **B** precursores dos nanotubos de carbono **A** possuem um potencial Zeta mais negativo em todos os pHs analisados. Esses podem sugerir uma maior quantidade de grupos carboxila na estrutura (GÓMEZ *et al.*, 2016), ainda os resultados de análise térmica mostraram que os nanotubos de carbono **B** sofrem maior perda de massa do que os nanotubos de carbono **A** na faixa entre os 120°C e 420°C, faixa onde as perdas são atribuídas aos grupos funcionalizados na superfície, por tanto esta diferença pode ser produto da decomposição de grupos com maior massa. Desta forma os dois materiais segundo os espectros Raman sugerem à mesma quantidade de defeitos na superfície.

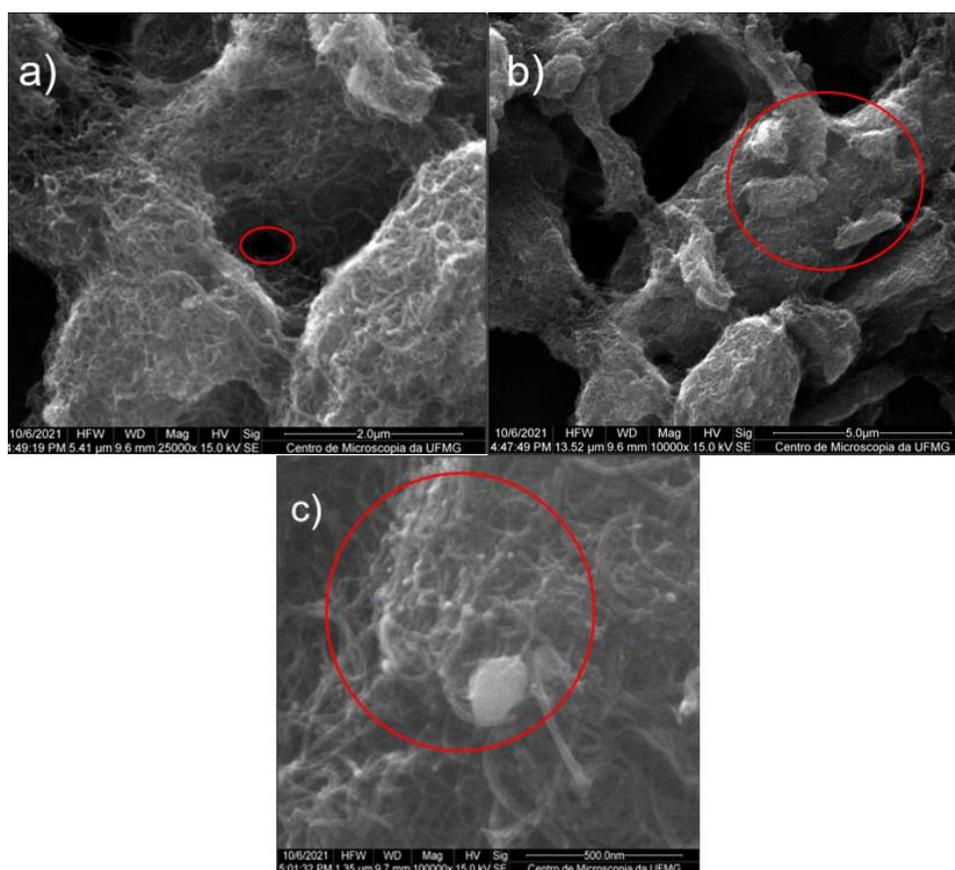
Os nanotubos de carbono **D** e **C** apresentam I_D/I_G semelhantes próximos de 1. Esses resultados podem ser explicados pela possível inclusão do nitrogênio na

estrutura principal. Assim na literatura é encontrado que a inclusão de heteroátomos na estrutura de nanotubos aumenta a desordem na estrutura incrementando desta forma a banda D no espectro (AYALA *et al.*, 2010; PODYACHEVA *et al.*, 2018).

3.1.7. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV/MET)

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram aplicadas ao nanomaterial carbonosos com maior percentagem de adsorção de metais determinado nos estudos de adsorção preliminar em batelada seguintes. As micrografias resultantes da microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada sobre os nanotubos de carbono **A** são apresentadas na **Figura 29**.

Figura 29. Micrografias da microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos. a) presença de microporos, b) aglomerados de nanotubos subestruturados e c) partículas de catalisador.

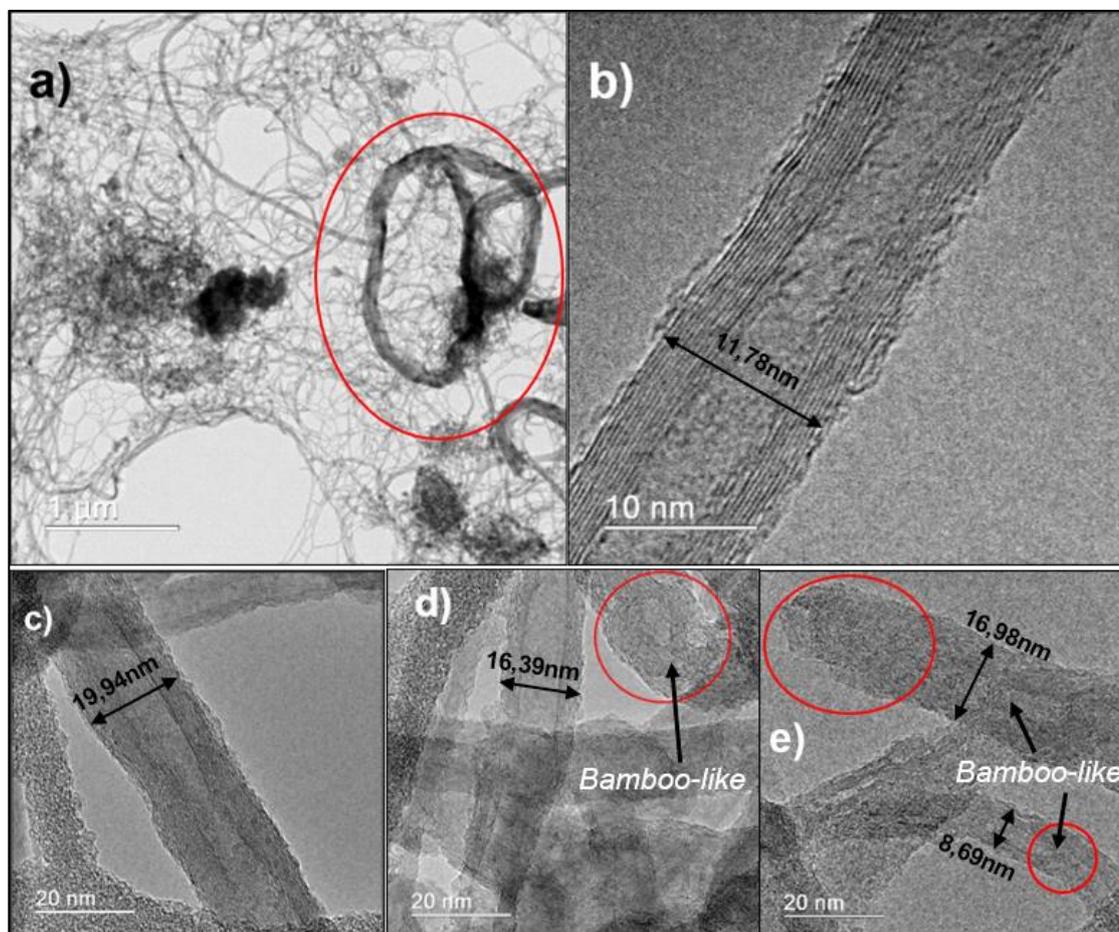


Os nanotubos de carbono **A** conforme a **Figura 29**, apresentam diâmetros de tubo uniformes e superfície com um mínimo grau de rugosidade, também é notável na **Figura 29a)** a presença de poros entre aglomerados de nanotubos de carbono com diâmetros próximos a 500 nm segundo a escala da figura. A **Figura 29b)** ressalta

aglomerados pequenos de nanotubos de carbono se juntando a conjuntos de maior tamanho, a grande hidrofobicidade destes materiais e seu comprimento permite fortes interações interpartículas que explicam a tendência dos nanotubos de carbono de formarem aglomerações (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001). A micrografia da **Figura 29c)** mostra impurezas na estrutura dos nanotubos de carbono **A**, o que pode ser explicado pela existência de resíduos de catalisador na estrutura do nanomaterial que não foram recobertos completamente.

Na **Figura 30** foram apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos de carbono **A**. Os resultados da MET coadjuvam à identificação de características superficiais e internas do material, foi possível observar diferente estruturas e tamanhos.

Figura 30. Micrografias da microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos. a) nanotubo de carbono de grande diâmetro, b) nanotubo de carbono diâmetro externo entre 20 e 15 nm, c) nanotubos com diferentes diâmetros internos e com deformações na estrutura, d) estruturas de carbono com deformações e e) nanotubos de carbono do tipo *bamboo-like*.



Na **Figura 30a)** encontram-se destacados em vermelho nanotubos de carbono de parede múltipla emaranhados com diâmetro maior do que 150 nm, as análises dos diâmetros dos nanotubos de carbono **A** usando as imagens da **Figura 30** indicam a presença de vários tamanhos de diâmetros, porém, encontraram-se a maioria ente 8 e 20 nm aproximadamente. A **Figura 30a)** e a **Figura 30b)** exibem uma camada rugosa na superfície do nanotubo de carbono, a presença deste tipo de defeito pode ser explicada pelo tratamento oxidativo, responsável pela produção de carbono amorfo ou a ruptura das paredes no nanotubo (MAZOV *et al.*, 2012).

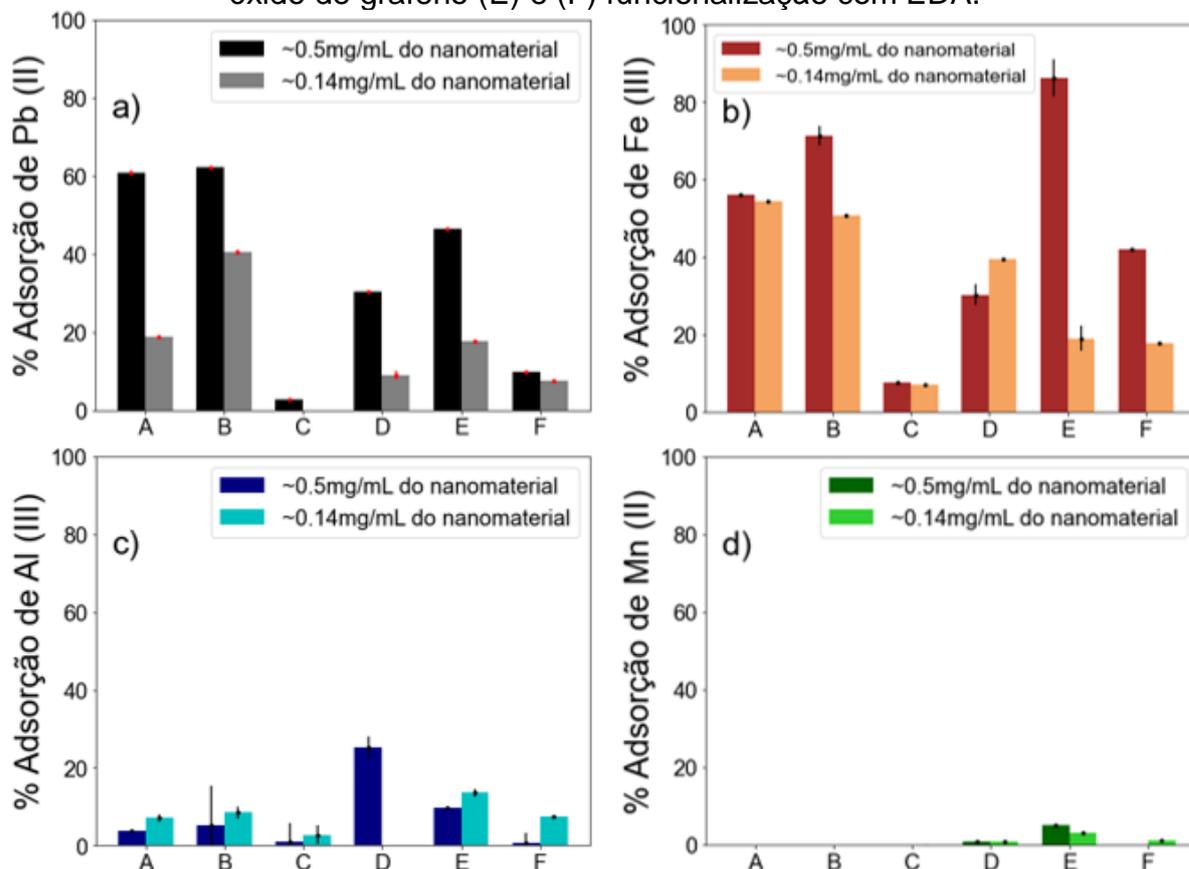
Outros defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono são apresentados em vermelho na **Figura 30d)** e **Figura 30e)**, paredes do nanotubo de carbono fecham a estrutura enquanto continua crescendo no comprimento, gerando estruturas *bamboo-like* (JIA *et al.*, 2017). As estruturas *bamboo-like* foram encontradas em pequenas quantidades nas micrografias do nanomaterial **A**. Um dos mecanismos que explicam o tipo de deformação *bamboo-like* é o crescimento da base do nanotubo com uma curvatura apontando para a origem, fechando a estrutura sem partículas de catalisador encapsulado (JIA *et al.*, 2017; PENG; KOCZKUR; CHEN, 2008).

3.2. Adsorção dos metais Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} usando a análise fatorial

3.2.1 Adsorção em batelada preliminar

Foi feito o estudo de adsorção preliminar dos íons metálicos de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} para todos os nanomateriais, os **nanotubos de carbono**: A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA e (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos e os **óxidos de grafeno** : (E) e (F) funcionalização com EDA. Na **Figura 31** os resultados obtidos usando duas diferentes concentrações de nanomaterial são apresentados.

Figura 31. Análise preliminar da adsorção de íons de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mn^{2+} , empregando duas diferentes concentrações de nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos. óxido de grafeno (E) e (F) funcionalização com EDA.



A adsorção nos nanomateriais foi comprovada para todos os íons metálicos. Primeiramente nos experimentos de adsorção de Pb^{2+} apresentados na **Figura 31a)** observa-se que os nanotubos de carbono **A**, **B** e o óxido de grafeno **E** adsorvem o íon metálico quando usada a concentração de 0,5mg/mL de 62% para os nanotubos de carbono **A**, 65% para os nanotubos de carbono **B** e 45% para o óxido de grafeno **E**. Os nanotubos de carbono **A** e **B**, apresentam adsorções próximas, porém, a diferença de adsorção entre os nanotubos **A** e **B** aumenta quando a concentração é reduzida para 0,14mg/mL, chegando ser até 20% maior para os nanotubos de carbono **B**. Relatos da literatura mostram que usando a metodologia de oxidação plasma- O_2 dos nanotubos de carbono para funcionalizar o material, foi possível adsorver até 80% de Pb^{2+} (YU *et al.*, 2011).

O experimento foi replicado para avaliar a adsorção de Fe^{3+} , na **Figura 31b)** pelos nanomateriais. O óxido de grafeno **E** exibiu a maior adsorção chegando até 89%

na concentração de 0,5 mg/mL, os nanotubos de carbono **A** e **B** na concentração de 0,5 mg/mL apresentaram 56% e 72% de adsorção do íon Fe^{3+} , respectivamente. Diminuindo a concentração de nanomaterial para 0,14 mg/mL, os nanotubos de carbono **A** e **B** mostraram adsorção de Fe^{3+} semelhante, ambos por volta de 50%. Outros estudos tem relatado o uso dos nanotubos de carbono como adsorventes dos íons metálicos Fe^{3+} com 70% de adsorção em $\text{pH} = 7$ (ZAWISZA *et al.*, 2012).

Por outro lado, os materiais **A**, **B** e **E** não ofereceram resultados positivos de adsorção para os íons metálicos Al^{3+} e Mn^{2+} . Os outros nanomateriais estudados mostraram adsorção mínima para todos os metais analisados, mesmo usando a maior concentração de nanomaterial do experimento.

No estudo feito por Egboosiuba *et al.*, (2021) é discutida a adsorção dos íons Ni^{2+} e Pb^{2+} sobre a superfície dos nanotubos de carbono, onde relacionam o aumento na interação entre os íons metálicos e os nanotubos de carbono com a diminuição do raio iônico e o aumento da eletronegatividade do metal. Desta forma, no presente estudo a preferência pela adsorção dos íons Pb^{2+} e Fe^{3+} sobre a adsorção dos íons Al^{3+} e Mn^{2+} poderia estar ligada ao comportamento explicado no parágrafo anterior, sendo o chumbo e o ferro mais eletronegativos quando comparados ao alumínio e o manganês.

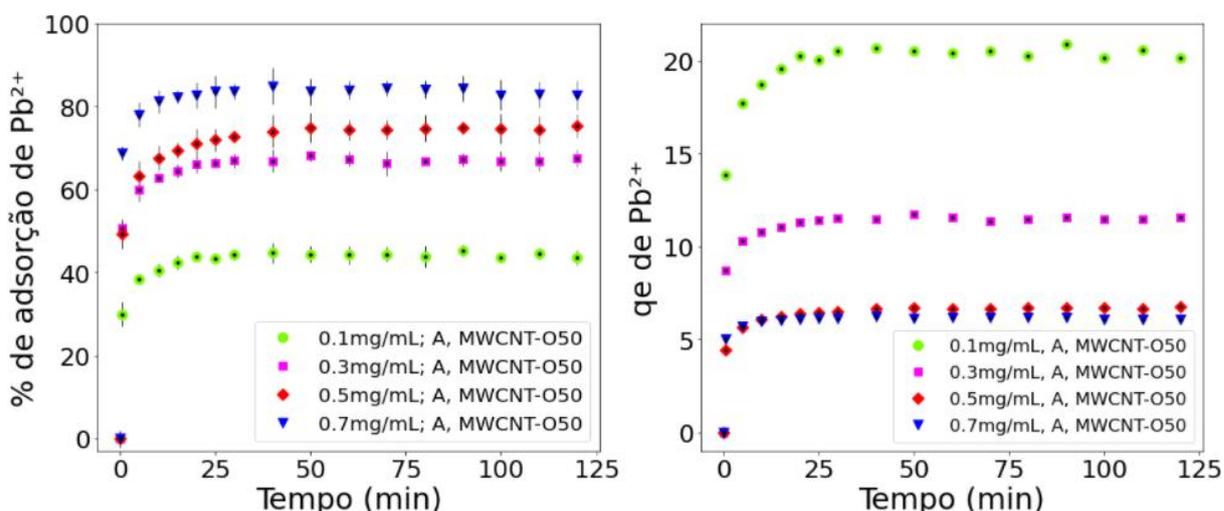
Dado que os nanomateriais testados só apresentaram interação considerável com os íons Pb^{2+} e Fe^{3+} , os estudos focaram-se apenas nesses dois contaminantes. Em relação aos materiais, foram escolhidos os nanotubos de carbono **A** para a análise fatorial pois entre os 3 materiais com melhor resultado para o tratamento de adsorção dos íons Pb^{2+} e Fe^{3+} precisam de menor quantidade de etapas para sua produção quando comparados com os nanotubos de carbono **B**, oferecendo um resultado semelhante e tem um desempenho equilibrado na adsorção de Pb^{2+} e Fe^{3+} quando comparados com o óxido de grafeno **E**.

3.2.2. Experimentos de variação da concentração dos adsorventes

Entre os **nanotubos de carbono** (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos, (B) tratamento de oxidação 50 minutos e processo de esfoliação, (C) tratamento de oxidação durante 50 minutos e funcionalização com EDA, (D) FWCNT com tratamento de oxidação 50 minutos e os **óxidos de grafeno** (E) e (F) funcionalização com EDA,

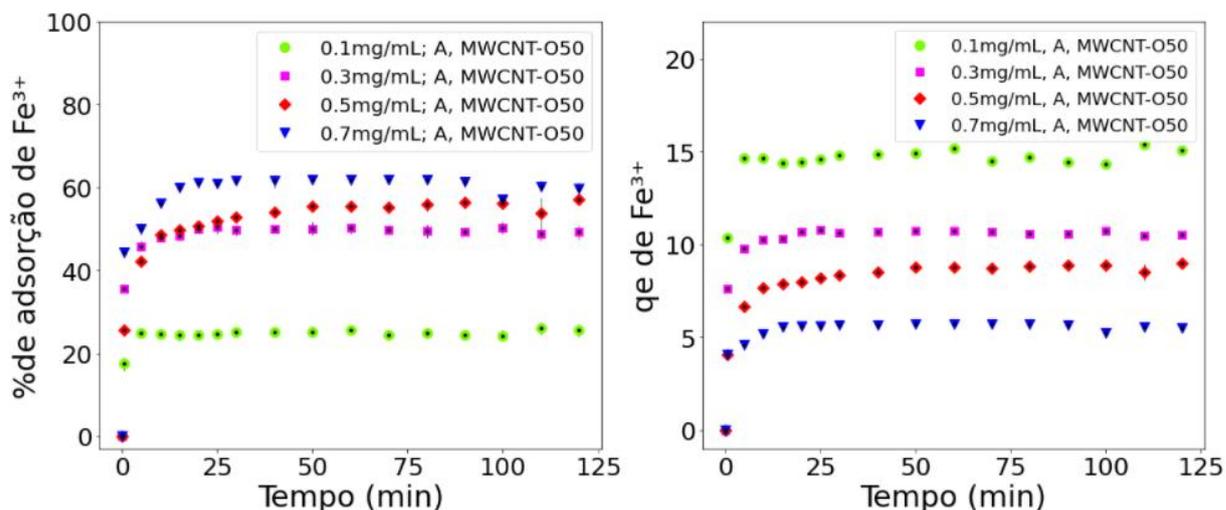
foi escolhido o material **A** para continuar realizando os estudos de adsorção. Os estudos da variação da concentração do material foram realizados com o objetivo de ajustar a concentração de adsorvente ótima para definir os parâmetros constantes da análise fatorial proposta. Na **Figura 32** apresentam-se os resultados da adsorção do íon Pb^{2+} e na **Figura 33** apresentam-se os resultados da adsorção do íon Fe^{3+} .

Figura 32. Adsorção de Pb^{2+} em diferentes concentrações de nanotubo de carbono A. (esquerda) % de adsorção, (direita) mg/g de adsorvente (q_e). (A) nanotubos de carbono submetidos ao tratamento de oxidação durante 50 minutos.



Observou-se segundo a **Figura 32(esquerda)** e a **Figura 33(esquerda)** que para ambos os íons metálicos, o aumento da concentração do nanomaterial aumenta a adsorção dos contaminantes. A cada aumento na concentração do adsorvente, diminui a porção do aumento na adsorção, esta tendência pode ser explicada pelas aglomerações dos nanotubos de carbono. Aumentando a concentração a estabilidade coloidal do material diminui fazendo com que os sítios de adsorção da nova quantidade adicionada de nanomaterial fiquem indisponíveis para receber o adsorvato (ALIMOHAMMADI; SEDIGHI; JABBARI, 2017; GUPTA; SALEH, 2013). Por outro lado, obtiveram-se os tempos necessários para os nanotubos **A** conseguir o equilíbrio para o íon Pb^{2+} e para o íon Fe^{3+} , sendo 40 minutos e 50 minutos respectivamente.

Figura 33. Adsorção de Fe^{3+} em diferentes concentrações de nanotubo de carbono A. (Esquerda) % de adsorção, (direita) mg/g de adsorvente (q_e). (A) nanotubos de carbono submetidos ao tratamento de oxidação durante 50 minutos.



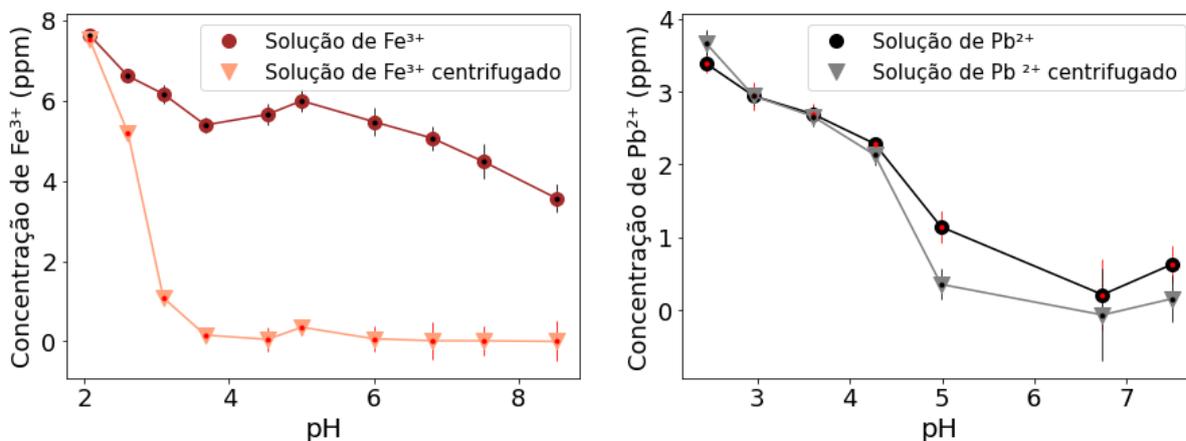
Os gráficos da **Figura 32 (direita)** e da **Figura 33(direita)** foram plotados para avaliar eficiência do material, note-se claramente como ao aumentar a concentração de nanomaterial a eficiência vai diminuindo. A **Figura 32 (direita)** mostra a diminuição desde 15 mg de Pb^{2+} / g de adsorvente com concentração de 0,1 mg/mL de nanotubos de carbono **A** até 7 mg de Pb^{2+} / g de adsorvente com a concentração de 0,7 mg/mL de nanotubos de carbono **A**, sem variações significativas de 0,5 mg/mL para 0,7 mg/mL de nanotubos de carbono **A**, o mesmo fenômeno acontece com o íon Fe^{3+} . A **Figura 32(esquerda)** e a **Figura 33(esquerda)** exibem uma mudança 8 % na adsorção de Pb^{2+} e Fe^{3+} consequência do aumento da concentração do 40% de adsorvente, indo desde 0,5mg/mL para 0,7mg/mL.

Desta forma foi selecionada a concentração de 0,5 mg/mL de nanotubos de carbono **A**, responsável pela maior eficiência possível, superando uma percentagem de adsorção maior do que 50% para ambos os metais.

3.2.3. Influência do pH na concentração das soluções dos metais

A análise do comportamento dos íons metálicos estudados Pb^{2+} e Fe^{3+} em relação ao pH foi feita baseado nos resultados da **Figura 34** para determinar a faixa de pH usada na análise fatorial.

Figura 34. Relação da dissolução dos íons metálicos Fe^{3+} (esquerda) e Pb^{2+} (direita) contra a variação do pH.



Na **Figura 34(esquerda)** a curva da solução centrifugada de Fe^{3+} exibe uma diferença de 21,3% quando comparada com a solução sem centrifugar no pH 2,6, o aumento do pH incrementa a faixa entre as soluções centrifugadas e sem centrifugar devido à precipitação dos íons Fe^{3+} . Desta forma só até o pH 2,6 pode ser estendida a análise fatorial sem perder ao analito de interesse pela sua precipitação como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (VOGEL, 1981), por outra lado, a **Figura 34(direita)** mostra um comportamento mais estável por parte do íon Pb^{2+} , conseguindo manter uma mistura homogênea até o pH de 4,0. Valores de pH acima de 2,6 e 4,0 para os íons Fe^{3+} e Pb^{2+} , respectivamente, promovem a formação de sólido produto da precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos (VOGEL, 1981). Foram fixados para a análise fatorial os intervalos de pH possíveis para manter os íons de Fe^{3+} e os íons Pb^{2+} dissolvidos durante a análise, sendo pHs menores do que 2,6 para o Fe^{3+} e menores do que 4 para a análise com Pb^{2+} .

3.2.4. Análise fatorial

A análise fatorial foi usada para determinar a influência dos parâmetros avaliados em experimentos anteriores sobre a variável a otimizar (% de adsorção de Pb^{2+} ou % de adsorção de Fe^{3+}) o nanomaterial carbonoso usado foi do tipo nanotubos de carbono: (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos. Na **Tabela 8** mostram-se as condições de cada experimento da análise fatorial feita para obter o resultado de adsorção.

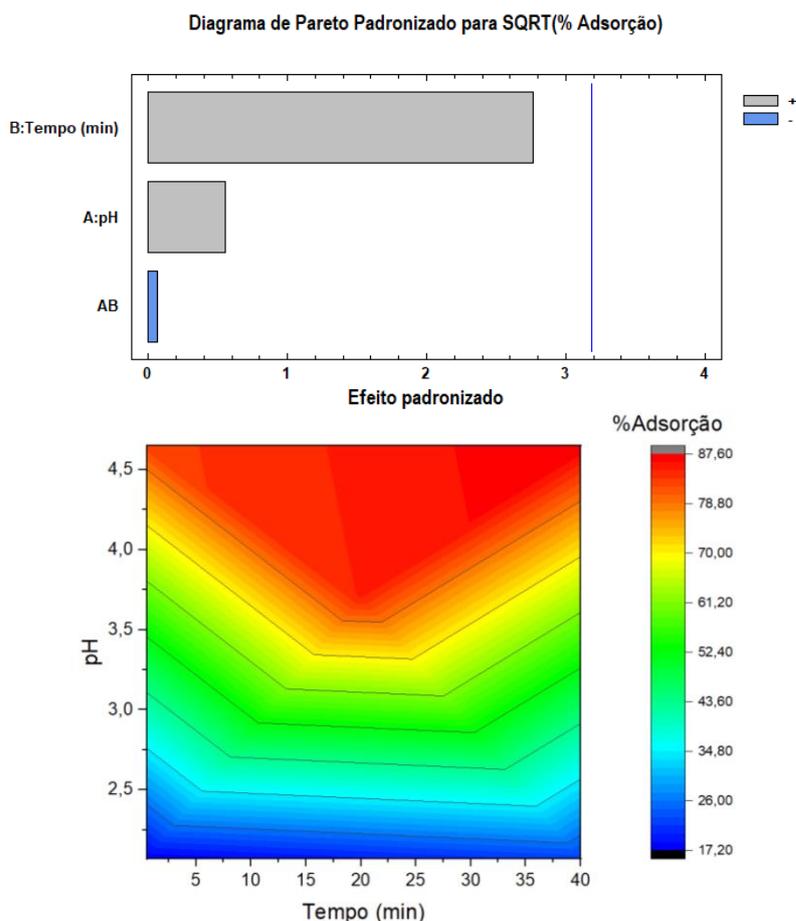
Tabela 8. Experimentos da análise fatorial do uso de nanotubos de carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos com as respectivas percentagens de adsorção para cada metal.

Amostra NT*	Pb ²⁺							Fe ³⁺						
	0,5	40	0,5	40	20	20	20	0,5	50	0,5	50	25	25	25
Tempo (min)	0,5	40	0,5	40	20	20	20	0,5	50	0,5	50	25	25	25
pH	2,07	2,07	4,65	4,65	3,70	3,70	3,70	1,16	1,16	2,11	2,11	1,60	1,60	1,60
%Ads	17,35	22,2	82,6	87,59	86,79	83,05	84,3	1,88	46,43	3,27	50,35	34,51	24,85	25,12

*NT = nanotubos de carbono

Os dados da **Tabela 8** foram usados para construir a análises da contribuição dos parâmetros e análises da superfície de contorno para a adsorção de Pb²⁺ e Fe³⁺. Os resultados das análises feitas aplicando o planejamento fatorial 2² com um ponto central para adsorção de Pb²⁺ após o ajuste do modelo pela raiz quadrada foram apresentados na **Figura 35**.

Figura 35. Análise Fatorial para a adsorção do íon metálico Pb²⁺ usando nanotubos e carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos. (acima) Efeito padrão dos parâmetros e (embaixo) superfície de resposta. 95% de confiança.

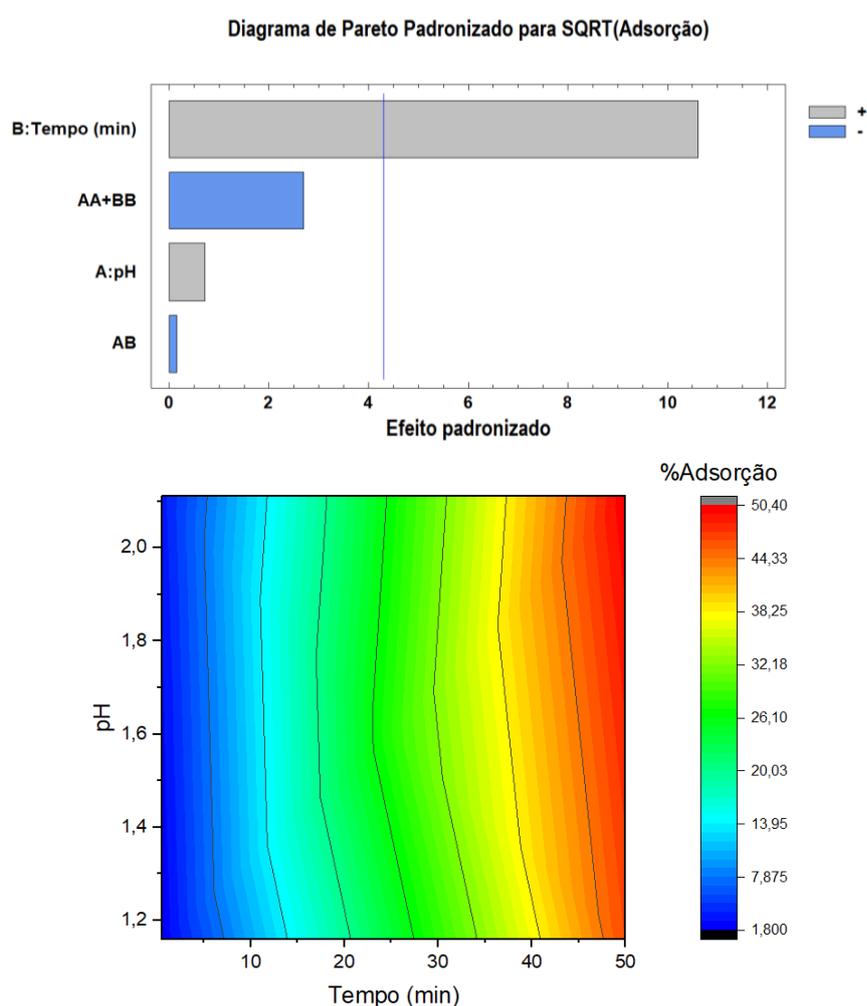


Analisando a **Figura 35 (esquerda)** observa-se a influência dos parâmetros avaliados pH e tempo de adsorção de maneira positiva, sendo o tempo contato a

variável com maior peso do experimento. Além disso existe uma pequena contribuição negativa que cresce com o produto das duas variáveis estudadas para a adsorção de Pb^{2+} , o valor p resultante da análises de variação ANOVA-apêndice I indica a significância (GHORBANI, 2020; XAVIER, 2018) das variáveis apresentadas no diagrama de Pareto e o coeficiente R^2 do modelo foi de 0,72. A **Figura 35 (direita)** mostra a tendência no aumento da adsorção com a maximização das duas variáveis, contudo, observam-se diminuição da eficiência superando os 30 minutos em um pH de 5. O tempo também acabou sendo o fator mais influente no experimento box-Behnken de adsorção de Pb^{2+} realizado por Ghorbani et al., (2020).

Os resultados das análises feitas aplicando o planejamento fatorial 2^2 com um ponto central para adsorção de Fe^{3+} após o ajuste do modelo pela raiz quadrada estão apresentados na **Figura 36**.

Figura 36. Análise Fatorial para a adsorção do íon metálico Fe^{3+} usando nanotubos e carbono (A) tratamento de oxidação durante 50 minutos. (acima) Efeito padrão dos parâmetros e (embaixo) superfície de contorno.



Na **Figura 36 (esquerda)** o tempo de contato continua sendo o parâmetro de maior peso na adsorção, neste caso possui um reforço positivo na adsorção do íon Fe^{3+} , assim mesmo aparece a contribuição da soma dos quadrados dos termos referentes ao pH e o tempo de contato, esta contribuição negativa tem uma influência mais forte no modelo do que o próprio pH.

Os valores p das variáveis independentes do modelo resultaram em parâmetros significativos para o modelo, embora o tempo tenha um valor $p < 0,05$, a prova de Fisher mostra um valor alto de F (112) (vide apêndice I), por tanto conserva tal significância no modelo usado para esboçar a superfície de resposta da **Figura 36 (direita)**. Claramente o modelo propõe um aumento do tempo para maximizar a adsorção, mas só funcionaria no pH 1,6 que marca o gráfico constante para obter os maiores níveis de Fe^{3+} adsorvido. Por outro lado, o modelo apresentou um $R^2 = 0,98$ com um nível de confiança do 95%. Comparando com o modelo para o Pb^{2+} o modelo do Fe^{3+} teve um melhor ajuste.

3.2.5. Espectroscopia de Fluorescência de raios X (XRF)

A espectroscopia de fluorescência de Raios X foi usada para quantificar os íons metálicos de Pb^{2+} e Fe^{3+} adsorvidos diretamente no nanomaterial, porém, apenas o branco conseguiu ser analisado corretamente, devido a dificuldades na recuperação dos nanotubos de carbono **A** após a etapa de adsorção no estudo **3.2.4. Análise fatorial**.

A dispersão feita para o processo de adsorção gera um filme no recipiente quando a água é retirada na etapa de secagem, desta forma a massa recuperada para as análises de XRF não conseguiu ser registrada diretamente e sim mediante a pesagem do recipiente, incorrendo em erros muito grandes para apresentar um resultado analítico quantitativo, porém, levando em consideração a concentração da nanopartícula no experimento de análise fatorial, encontrou-se que a quantidade de nanotubo **A** em cada alíquota de 2 mL usada para XRF é aproximadamente 1mg sem considerar as perdas de massa no processo. Os resultados descritos na **Tabela 9** apenas representam um resultado qualitativo da adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} e Fe^{3+} e não um resultado quantitativo real da adsorção, por tanto apenas é possível comparar entre as amostras.

Tabela 9. Determinação da concentração de íons metálicos Pb^{2+} e Fe^{3+} na superfície dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos. PbNT2- ponto da análise fatorial 40 minutos com $pH=4,65$. FeNT1- ponto da análise fatorial 0,5 minutos com $pH=1,16$. NT- nanotubos de carbono (A).

Amostra	m (mg)	Pb (mg/g)	Amostra	m (mg)	Fe (mg/g)
PbNT2	1,72	0,8427	FeNT1	1,1	4,2473
PbNT2	1,72	0,8924	FeNT1	1,1	7,6173
NT (Branco)	3,86	0,0297	NT (Branco)	3,86	3,2374

As amostras do estudo **3.2.4. Análise fatorial** usadas para analisar a quantidade de íon metálico diretamente adsorvido na superfície dos nanotubos de carbono **A**, indicam conforme a **Tabela 9** a adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} e Fe^{3+} quando comparados com os valores do branco identificado como **NT**, apresentando uma maior quantidade de metal mesmo aplicando uma maior quantidade de massa no cálculo.

3.3. Prova de conceito dos materiais na água do rio Doce.

3.3.1. Prova de conceito

A leitura do pH inicial da água do rio Doce registrou um valor de 6,42, o registro inicial da concentração dos metais na água do rio foi apresentado na **Tabela 10**. O resultado mostrou que a água do rio não se encontrava contaminada conforme os parâmetros estabelecidos pela DN Copam-CERH nº 1 de 2008 para água doce do tipo 2.

Tabela 10. Determinação da concentração dos íons metálicos Pb^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} na água do rio Doce.

Amostra	[Pb^{2+}] ppm	[Fe^{3+}] ppm	[Mn^{2+}] ppm
Água do rio Doce	0,0140	0,0332	0,0439
Norma**	0,01	0,3	0,1

** Deliberação normativa conjunta Copam-CERH nº 1 de 2008

Nesse contexto, a prova de conceito foi aplicada enriquecendo a água do rio Doce com concentrações conhecidas de 1 ppm para Pb^{2+} e 3 ppm para Fe^{3+} , Mn^{2+} e Al^{3+} seguindo os registros do IGAM no ponto próximo a Governador Valadares. Os resultados do experimento foram registrados na **Tabela 11**, porém, as concentrações registradas mudaram consideravelmente. Conforme o estudo **3.2.3. Influência do pH na concentração das soluções dos metais** a mudança pode ser explicada pela precipitação dos metais devido ao ajuste feito do pH até o pH inicial (VOGEL, 1981). Além disso a matriz usada possui parâmetros desconhecidos como a matéria orgânica que pode afetar o comportamento dos íons metálicos na solução.

Tabela 11. Prova de conceito com 0,5mg/mL dos nanotubos de carbono (A) com tratamento de oxidação durante 50 minutos com a água do rio Doce no ponto RD044 no município Governador Valadares.

Experimento		[Pb ²⁺]		[Fe ³⁺]		[Mn ²⁺]	
		ppm	% Ads	ppm	% Ads	ppm	% Ads
Misturado	Co	0,1172	16,67	0,2231	13,43	5,3107	24,95
	Cf	0,0977		0,1931		3,9856	
Isolado	Co	0,7202	88,92	3,3691	65,72	5,3410	35,83
	Cf	0,0798		1,1549		3,4275	

Segundo os resultados da **Tabela 11** os nanotubos de carbono **A** apresentam percentagens de adsorção maior ao obtido na **3.2.4. Análise fatorial** usando a concentração de 0,5mg/mL de nanotubos de carbono. No contexto é destacada a adsorção de quase um ~89% dos íons de Pb^{2+} , ~66% o dos íons de Fe^{3+} e ~36% dos íons Mn^{2+} isolados. A literatura relata a adsorção de Pb^{2+} e Ni^{2+} maior ao 90% no mesmo tipo de matriz por parte de nanotubos de carbono, porém, empregando concentrações 60 vezes maiores de nanotubos de carbono e com pH de 5 (EGBOSIUBA *et al.*, 2021).

A análise do Mn^{2+} não apresentou mudanças consideráveis entre o experimento isolado e o experimento em conjunto. Os nanotubos de carbono **A** mostraram uma retenção dos íons Mn^{2+} quando comparado com as outras análises feitas anteriormente neste trabalho.

Por outra parte o experimento da mistura de todos os íons metálicos na matriz da água do rio Doce mostrou uma diminuição marcante na adsorção de Pb^{2+} e Fe^{3+} quando comparada com os experimentos isolados, o comportamento pode ser explicado pelo aumento da competição pelos sítios ativos da superfície do nanomaterial, o aumento da força iônica da solução (ZHANG, YANHAO *et al.*, 2020) e a mudança no Potencial Zeta da nova dispersão formada. A diminuição das capacidades de adsorção dos nanotubos de carbono ao misturar os íons metálicos é bem referenciada, Li Yan Hui *et al.*, (2003) na avaliação da competência de adsorção entre os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} achou uma diminuição de 82 mg/g capacidade de adsorção para Pb^{2+} isolado até 27,6 mg/g de capacidade de adsorção para Pb^{2+} na mistura com Cu^{2+} e Cd^{2+} .

Portanto infere-se dos experimentos realizados que os nanotubos de carbono **A** descritos como nanotubos de carbono de parede múltipla submetidos ao tratamento de oxidação durante 50 minutos produzidos na escala semi-industrial apresentaram capacidades de adsorção semelhantes quando comparados nas mesmas condições com a literatura citada no trabalho. Os MWCNT-O50 produzidos pelo CTNANO/UFMG na escala industrial mostraram afinidade pelos contaminantes estudados, especificamente pelo Pb^{2+} e pelo Fe^{3+} em menor medida. O potencial desta tecnologia encontra-se no estágio de desenvolvimento do processo de produção do nanomaterial que permite visualizar ao longo prazo novos produtos e tecnologias surgidos das aplicações encontradas nas diversas áreas.

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES, PERSPECTIVAS FUTURAS

4.1. Conclusões

Conclui-se, sobre todos os dados científicos e tecnológicos coletados no trabalho que os nanomateriais carbonosos fazem parte de uma tecnologia versátil que atravessa uma etapa de crescimento e possui um amplo potencial para o desenvolvimento industrial na área do tratamento de águas, mostrando um estágio imaturo de desenvolvimento tecnológico.

A caracterização dos materiais permitiu identificar os defeitos da superfície e o grau de oxidação dos nanotubos de carbono denominados **A**, **B**, **D**, e o óxido de

grafeno denominado **E**. Foi possível confirmar a funcionalização com EDA dos nanotubos de carbono **C** e o óxido grafeno **F**.

Em termos da percentagem de remoção de metais, os nanotubos de carbono **B** com concentração 0,5mg/mL apresentaram o 65% de adsorção dos íons Pb^{2+} e 72% dos íons Fe^{3+} . Para os mesmos íons metálicos, os nanotubos de carbono **A** com concentração 0,5mg/mL mostraram a percentagem de remoção do 62% e 56%, respectivamente.

A análise fatorial proposta para os nanotubos de carbono **A** mostrou maior influência do tempo de contato no processo de adsorção quando comparado com o valor do pH.

A prova de conceito realizada com a água do rio Doce mostrou nas análises isoladas dos metais que os nanotubos de carbono **A** apresentam percentagens de remoção ao redor de 89% e 66% para os íons de Pb^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente às condições de temperatura de 25°C, pH de 6,42, um tempo de contato de 50 minutos para os íons Fe^{3+} e 40 minutos para os íons Pb^{2+} . As análises também mostraram uma diminuição na adsorção quando os quatro íons são misturados

4.2. Perspectivas futuras

Uma das perspectivas é realizar o estudo dos ciclos de regeneração do adsorvente para determinar a reutilização do nanomaterial em usos como catalisador de substâncias orgânicas realizando processos Fenton heterogêneos entre os nanotubos de carbono e o ferro adsorvido na superfície (CHEN *et al.*, 2021). Ainda existe o desafio de recuperação dos nanomateriais carbonosos das matrizes aquosas produzindo outro contaminante (YANG, JINYUE *et al.*, 2019), é por esta razão que está-se propondo matrizes poliméricas que possa solucionar esse obstáculo.

4.2.1. Nanofibras biodegradáveis

As nanofibras biodegradáveis estão sendo bem exploradas. Polímeros hidrofóbicos como a policaprolactona (PCL) misturados com nanotubos de carbono podem ser uma grande alternativa para processos de destilação por membrana, já

que a hidrofobicidade do polímero dificulta a interação da água com os nanotubos de carbono em apenas uma adsorção direta. Vale a pena mencionar que foram preparadas algumas provas de conceito usando as mesmas.

4.2.2. Micropartículas reticuladas

Nanocompósitos micropartículas ou micropartículas reticuladas, junto com o óxido de grafeno são assuntos atualmente estudados na área do tratamento de águas, porém, é importante verificar o papel das nanopartículas dentro do compósito reticulado, já que o aporte em termos de adsorção fica obstruído pela capa de polímero reticulado, o uso de tratamento térmico pode melhorar a interação das nanopartículas com o meio externo e assim a adsorção do nanocompósito reticulado.

Referências

1. AHMAD, Rana Tariq Mehmood *et al.* Guided Electro-Optical Switching of Small Graphene Oxide Particles by Larger Ones in Aqueous Dispersion. *Langmuir*, v. 32, n. 50, p. 13458–13463, 2016.
2. AJAYAN, P. M. *et al.* Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* 1993 362:6420, v. 362, n. 6420, p. 522–525, 1993. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/362522a0>>. Acesso em: 3 jan. 2022.
3. ALBRETSEN, Jay. The toxicity of iron, an essential element. *Veterinary Medicine*, v. 101, n. 2, p. 82–90, 2006.
4. ALI, Ayman A. *et al.* Auto-combustion fabrication and characterization of tio2 nanoparticles and utilization as an adsorbent for removal of pb2+ from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, v. 193, n. February, p. 83–94, 2020.
5. ALIMOHAMMADI, Vahid; SEDIGHI, Mehdi; JABBARI, Ehsan. Experimental study on efficient removal of total iron from wastewater using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Ecological Engineering*, v. 102, p. 90–97, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.044>>.
6. ALTUNTAS, Serkan; DERELI, Turkey; KUSIAK, Andrew. Forecasting technology success based on patent data. *Technological Forecasting and Social Change*, v. 96, n. September 2016, p. 202–214, 2015.
7. ALVAREZ-MEAZA, I. *et al.* Patentometric: monitoring the scientific and technological trends of Additive Manufacturing in Medical Applications. *International Journal of Production Management and Engineering*, v. 7, p. 65, 2019.
8. AMIRI, Saba; ASGHARI, Alireza; VATANPOUR, Vahid; RAJABI, Maryam. Fabrication of chitosan-aminopropylsilane graphene oxide nanocomposite hydrogel embedded PES membrane for improved filtration performance and lead separation. *Journal of Environmental Management*, v. 294, n. December 2020, p. 112918, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112918>>.
9. ANA. *Encarte Especial sobre a Bacia do Rio Doce Rompimento da Barragem*

- em Mariana/MG*. . [S.l: s.n.], 2016.
10. ANDRADE, Nádia F. *et al.* Temperature effects on the nitric acid oxidation of industrial grade multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, n. 7, 2013.
 11. ASADI, Reza *et al.* Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. *Advanced Powder Technology*, v. 31, n. 4, p. 1480–1489, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.01.028>>.
 12. AVILA, Daiana Silva; PUNTEL, Robson Luiz; ASCHNER, Michael. Manganese in Health and Disease. *Metal Ions in Life Sciences*, v. 13, p. 199–227, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-7500-8_7>. Acesso em: 1 dez. 2021.
 13. AWAD, Fathi S. *et al.* Effective removal of mercury(II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 2659–2670, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.06.018>>.
 14. AYALA, P. *et al.* The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, v. 48, n. 3, p. 575–586, 2010.
 15. BABU, Suryadevara (Org.). Chemical metrology methods for CMP quality 12. *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 299–325.
 16. BECERRIL, Héctor A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, v. 2, n. 3, p. 463–470, 2008.
 17. BHATTACHARJEE, Sourav. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, v. 235, p. 337–351, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>>.
 18. BIAN, Liang *et al.* Selective Removal of Uranyl from Aqueous Solutions Containing a Mix of Toxic Metal Ions Using Core-Shell MFe₂O₄-TiO₂ Nanoparticles of Montmorillonite Edge Sites. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, n. 12, p. 16267–16278, 2018.
 19. BONILLA-PETRICIOLET, Adrian; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-AVILA, Hilda Elizabeth (Org.). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. [S.l: s.n.], 2017.
 20. BUCHNER, Georg A. *et al.* Techno-economic Assessment Framework for the Chemical Industry - Based on Technology Readiness Levels. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 25, p. 8502–8517, 2018.
 21. CASTRO, Vinícius G. *et al.* Improved functionalization of multiwalled carbon nanotubes in ultra-low acid volume: Effect of solid/liquid interface. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 11, p. 2477–2487, 2019.
 22. CERSOSIMO, Maria G.; KOLLER, William C. The diagnosis of manganese-induced parkinsonism. *NeuroToxicology*, v. 27, n. 3, p. 340–346, 2006.
 23. CHEN, Lei *et al.* Selective interfacial oxidation of organic pollutants in Fenton-like system mediated by Fe(III)-adsorbed carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 292, n. March, 2021.
 24. CLAYTON, B. E. Report of the lowermoor incident advisory group. *American journal of industrial medicine*, v. 40, p. 301–304, 1989. Disponível em: <https://scholar.google.com/scholar?hl=es&as_sdt=0%2C5&q=+Report+of+the+lowermoor+incident+advisory+group&btnG=>>. Acesso em: 1 dez. 2021.
 25. COPAM/CERH MG. *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º*

- 1, de 05 de Maio de 2008 Dispõe. . [S.l: s.n.], 2008.
26. DA SILVA, Wellington Marcos *et al.* Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 39, p. 1–12, 2015.
 27. DE GISI, Sabino *et al.* Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 9, p. 10–40, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>>.
 28. DE MENEZES, B. R.C. *et al.* Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 20, p. 14311–14327, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2627-3>>.
 29. DENG, Sheng *et al.* PEI modified multiwalled carbon nanotube as a novel additive in PAN nanofiber membrane for enhanced removal of heavy metal ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 375, n. June, p. 122086, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122086>>.
 30. DENG, Sheng *et al.* PEI modified multiwalled carbon nanotube as a novel additive in PAN nanofiber membrane for enhanced removal of heavy metal ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 375, n. May, p. 122086, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122086>>.
 31. DIMIEV, AYRAT M.; EIGLER, Siegfried (Org.). *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.
 32. DRESSELHAUS, Mildred S.; DRESSELHAUS, Gene; AVOURIS, Phaedon. *Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties and applications*. Topics in ed. [S.l: s.n.], 2001.
 33. DRISCOLL, Charles T.; LETTERMAN, Raymond D. Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters. *Environmetrics*, v. 6, n. 3, p. 287–305, 1995.
 34. DUBEY, Prashant *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble carbon nanotubes from mustard soot. *Pramana - Journal of Physics*, v. 65, n. 4 SPEC. ISS., p. 681–697, 2005.
 35. DUMAN, Osman; AYRANCI, Erol. Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption. *Journal of hazardous materials*, v. 176, n. 1–3, p. 231–238, 15 abr. 2010. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19945783/>>. Acesso em: 1 dez. 2021.
 36. EGBOSIUBA, Titus Chinedu *et al.* Activated multi-walled carbon nanotubes decorated with zero valent nickel nanoparticles for arsenic, cadmium and lead adsorption from wastewater in a batch and continuous flow modes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 423, n. PB, p. 126993, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126993>>.
 37. EGBOSIUBA, Titus Chinedu *et al.* Taguchi optimization design of diameter-controlled synthesis of multi walled carbon nanotubes for the adsorption of Pb(II) and Ni(II) from chemical industry wastewater. *Chemosphere*, v. 266, p. 128937, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128937>>.
 38. EWECHAROEN, A. *et al.* Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *Journal of hazardous materials*, v. 171, n. 1–3, p. 335–339, 15 nov. 2009. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19576692/>>.

- Acesso em: 1 dez. 2021.
39. EWELS, Chris; GLERUP, M; KRSTIC, V. Nitrogen and boron doping in carbon nanotubes. *Doped Nanomaterials and Nanodevices*, p. 1–82, 2010. Disponível em: <<http://ewels.info/science/publications/papers/2007.NitrogenChapter.pdf>>.
 40. FERNÁNDEZ-MERINO, M. J. *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 14, p. 6426–6432, 2010.
 41. FLORA, S. J.S.; MITTAL, Megha; MEHTA, Ashish. Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy. *Indian Journal of Medical Research*, v. 128, n. 4, p. 501–523, 2008.
 42. GADDAM, Rohit Ranganathan *et al.* Recent developments of camphor based carbon nanomaterial: Their latent applications and future prospects. *Nano-Structures and Nano-Objects*, v. 3, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoso.2015.07.003>>.
 43. GAO, Lidan *et al.* Technology life cycle analysis method based on patent documents. *Technological Forecasting and Social Change*, v. 80, n. 3, p. 398–407, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.techfore.2012.10.003>>.
 44. GAVILLET, J. *et al.* Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 40, n. 10, p. 1649–1663, 2002.
 45. GHAEDI, M. *et al.* Removal of methyl orange by multiwall carbon nanotube accelerated by ultrasound devise: Optimized experimental design. *Advanced Powder Technology*, v. 26, n. 4, p. 1087–1093, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2015.05.002>>.
 46. GHORBANI, Behzad Davodi; Mansour Jahangiri; Mohsen. The lead removal from aqueous solution by magnetic Fe₃O₄@polydopamine nanocomposite using Box–Behnken design. *Particulate Science and Technology*, v. 3, n. 38, p. 325–336, 2020.
 47. GÓMEZ, Sofía *et al.* Intensity of sulfonitric treatment on multiwall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 689, p. 135–141, 2017.
 48. GÓMEZ, Sofía *et al.* Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment. *Applied Surface Science*, v. 379, p. 264–269, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.065>>.
 49. GOYER, Robert A; CLARKSON, Thomas W; AG, Silver. Clinical trials of antihistaminic drugs in the prevention and treatment of the common cold: Report by a special committee of the medical research council large-scale therapeutic field trial. *British Medical Journal*, v. 2, n. 4676, p. 425–429, 1950.
 50. GUO, Xiaoyao *et al.* Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 211–220, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.075>>.
 51. GUPTA, Vinod K.; SALEH, Tawfik A. Adsorption on carbon nanotubes. *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, v. 357, n. May, p. 111–120, 2013.
 52. GUSAIN, Rashi *et al.* Efficient Removal of Pb(II) and Cd(II) from Industrial Mine Water by a Hierarchical MoS₂/SH-MWCNT Nanocomposite. *ACS Omega*, v. 4, n. 9, p. 13922–13935, 2019.
 53. HÁRI, József A.; PUKÁNSZKY, Béla A. Nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties. *Applied Plastics Engineering Handbook*, p. 109–142, 2011.
 54. HIRSHORN, Steven; JEFFERIES, Sharon. Final Report of the NASA

- Technology Readiness Assessment (TRA) Study Team. n. March 2016, p. 42–43, 2016. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20170005794>>.
55. HOU, Peng Xiang; LIU, Chang; CHENG, Hui Ming. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, v. 46, n. 15, p. 2003–2025, 2008.
56. HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.
57. IBAMA; DIPRO; CGEMA. *Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais*. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://jornalismosocioambiental.files.wordpress.com/2016/01/laudo-preliminar-do-ibama-sobre-mariana.pdf>>. , 2015
58. IGAM; ESTADO MG. Boletim ao Cidadão - Edição Especial de 5 anos do desastre da barragem de Fundão, em Mariana-Qualidade da Água no Rio Doce. Belo Horizonte, nov. 2020. , p. 1–13.
59. IGAM. Acompanhamento da qualidade das águas do Rio Doce após o rompimento da barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues - Mariana/MG. p. 66, 2015.
60. ITKIS, Mikhail E. *et al.* Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 10, p. 3439–3448, 2005.
61. JAISHANKAR, Monisha *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.
62. JIA, Zirui *et al.* Controllable and large-scale synthesis of carbon nanostructures: A review on bamboo-like Nanotubes. *Catalysts*, v. 7, n. 9, 2017.
63. JIANG, Linqin; GAO, Lian. Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles. *Carbon*, v. 41, n. 15, p. 2923–2929, 2003.
64. JOHNSON, Matthew P. Photosynthesis. *Essays in Biochemistry*, v. 60, n. 3, p. 255–273, 2016.
65. KARACAN, Mehmet Sayim; ASLANTAŞ, Neslihan. Simultaneous preconcentration and removal of iron, chromium, nickel with N,N'-ethylenebis-(ethane sulfonamide) ligand on activated carbon in aqueous solution and determination by ICP-OES. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, n. 3, p. 551–557, 2008.
66. KIES, Constance. Manganese Bioavailability Overview C Estimated Safe and Adequate Daily. *Nutritional Bioavailability of Manganese*, p. 1–8, 1987.
67. KONKENA, Bharathi; VASUDEVAN, Sukumaran. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through p K a measurements. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 7, p. 867–872, 2012.
68. KREWSKI, Daniel *et al.* *Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide*. [S.l: s.n.], 2007. v. 10.
69. LAUWERYS, Robert *et al.* Fertility of male workers exposed to mercury vapor or to manganese dust: a questionnaire study. *American journal of industrial medicine*, v. 7, n. 2, p. 171–176, 1985. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/3976664/>>. Acesso em: 1 dez. 2021.
70. LERNER, Joshua. The Importance of Patent Scope : An Empirical Analysis Author (s): Joshua Lerner Source : The RAND Journal of Economics , Vol . 25 , No . 2 (Summer , 1994) , pp . 319-333 Published by : Wiley on behalf of RAND Corporation Stable URL : <http://www.jstor>. v. 25, n. 2, p. 319–333, 2016.

71. LI, Fanxing *et al.* Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption. *Carbon*, v. 42, n. 12–13, p. 2375–2383, 2004.
72. LI, Pengfei *et al.* Novel high-flux positively charged aliphatic polyamide nanofiltration membrane for selective removal of heavy metals. *Separation and Purification Technology*, v. 280, n. July 2021, p. 119949, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119949>>.
73. LI, Yan Hui *et al.* Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution. *Diamond and Related Materials*, v. 15, n. 1, p. 90–94, 2006.
74. LIN, Shuai *et al.* The effective removal of nickel ions from aqueous solution onto magnetic multi-walled carbon nanotubes modified by β -cyclodextrin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 619, n. 8, p. 126544, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126544>>.
75. LINGAMDINNE, Lakshmi Prasanna *et al.* Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide. *Hydrometallurgy*, v. 165, p. 90–96, 2016.
76. LOPES, Magnovaldo Carvalho *et al.* Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 23, p. n/a-n/a, 2014.
77. LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Flow chart for infrared spectra interpretation of organic compounds. *Quimica Nova*, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.
78. LUO, Zhiping *et al.* Thermal stability of functionalized carbon nanotubes studied by in situ transmission electron microscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 513, n. 1–3, p. 88–93, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.072>>.
79. MA, Peng Cheng *et al.* Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>>.
80. MARKOWITZ, M. Lead poisoning. *Pediatrics in Review*, v. 21, n. 10, p. 327–335, 1 out. 2000. Disponível em: <<https://europepmc.org/article/med/11010979>>. Acesso em: 1 dez. 2021.
81. MARTIN, Sabine; GRISWOLD, Wendy. Human health effects of heavy metals. *Center for Hazardous Substance ...*, p. 1–6, 2009. Disponível em: <http://drupal.engg.ksu.edu/chsr/outreach/resources/docs/15_HumanHealthEffectsofHeavyMetals2013.pdf%5Cnhttp://www.engg.ksu.edu/chsr/files/chsr/outreach-resources/15HumanHealthEffectsofHeavyMetals.pdf>.
82. MAZOV, Ilya *et al.* Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 17, p. 6272–6280, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.021>>.
83. MILLER, Robert G. *et al.* Occurrence of Aluminum in Drinking Water. *Journal / American Water Works Association*, v. 76, n. 1, p. 84–91, 1984.
84. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos serviços de água e esgoto - 2019. *Brasília: [s.n.]*, v. 44, n. 8, p. 1689–1699, 2020.
85. MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINO, P.; OKPALUGO, T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. *Journal of*

- Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, v. 24, n. 2, p. 715, 2006.
86. NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 8, n. 3, p. 199–216, 2010.
 87. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do *et al.* *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. [S.l: s.n.], 2014.
 88. NEWMAN, M. E.J. Fast algorithm for detecting community structure in networks. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 69, n. 6, p. 5, 2004.
 89. NOACK, Andreas. Modularity clustering is force-directed layout. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 79, n. 2, p. 1–8, 2009.
 90. OBREJA, Alexandru Cosmin *et al.* Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites. *Applied Surface Science*, v. 276, p. 458–467, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.117>>.
 91. OECD. *OECD Patent Statistics Manual*. [S.l: s.n.], 2009.
 92. OLIVEIRA, Ana Rita; CORREIA, António Alberto; RASTEIRO, Maria Graça. *Heavy metals removal from aqueous solutions by multiwall carbon nanotubes: Effect of mwcnts dispersion*. *Nanomaterials*. [S.l: s.n.], 2021
 93. OSWEILER, GD *et al.* *Clinical and diagnostic veterinary toxicology*. [S.l: s.n.], 1985. Disponível em: <<https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19872201716>>. Acesso em: 1 dez. 2021.
 94. PAPANIKOLAOU, G.; PANTOPOULOS, K. Iron metabolism and toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 202, n. 2, p. 199–211, 2005.
 95. PAREDES, J. I. *et al.* Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.
 96. PENG, Xincheng; KOCZKUR, Kallum; CHEN, Aicheng. Synthesis of well-aligned bamboo-like carbon nanotube arrays from ethanol and acetone. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 41, n. 9, 2008.
 97. PEREIRA, Neuma das M. *et al.* Graphene oxide – Ionic liquid composite electrolytes for safe and high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 259, p. 783–792, 2018.
 98. PODYACHEVA, Olga Yu *et al.* Analysis of Defect-Free Graphene Blocks in Nitrogen-Doped Bamboo-Like Carbon Nanotubes. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, v. 255, n. 1, p. 1–6, 2018.
 99. POMERANTSEVA, Ekaterina *et al.* Energy storage: The future enabled by nanomaterials. *Science*, v. 366, n. 6468, 2019.
 100. POPKIN, Barry M.; D'ANCI, Kristen E.; ROSENBERG, Irwin H. Water, hydration, and health. *Nutrition Reviews*, v. 68, n. 8, p. 439–458, 2010.
 101. PRIMO, Julia de O. *et al.* *Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater*. *Frontiers in Chemistry*. [S.l: s.n.], 2020
 102. QU, Zan *et al.* Effective and regenerable Ag/graphene adsorbent for Hg(II) removal from aqueous solution. *Fuel*, v. 203, p. 128–134, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.105>>.
 103. QUINT, Patrick S. *et al.* Role of a glutamate bridge spanning the dimeric interface of human manganese superoxide dismutase. *Biochemistry*, v. 47, n. 16, p. 4621–4628, 2008.

104. RUSMIN, Ruhaida *et al.* Facile one pot preparation of magnetic chitosan-palygorskite nanocomposite for efficient removal of lead from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 608, p. 575–587, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.109>>.
105. RUTHVEN, Douglas M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. [S.l: s.n.], 1984.
106. SADEZKY, A. *et al.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.
107. SANTHOSH, Chella *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 1116–1137, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>>.
108. SHAO, Dadong; HU, Jun; WANG, Xiangke. Plasma induced grafting multiwalled carbon nanotube with chitosan and its application for removal of UO₂²⁺, Cu²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solutions. *Plasma Processes and Polymers*, v. 7, n. 12, p. 977–985, 2010.
109. SHAO, Dadong; JIANG, Zhongqing; WANG, Xiangke. SDBS modified XC-72 carbon for the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Plasma Processes and Polymers*, v. 7, n. 7, p. 552–560, 2010.
110. SILVA, Rayane Cristian Ferreira *et al.* Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. *Environmental Pollution*, v. 260, 2020.
111. SILVA, Wellington M. *et al.* Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 6, p. 1078–1086, 2012.
112. SNEŽŽANA MILJANIĆ, LEO FRKANEC, TOMISLAV BILJAN, 3 Zlatko Meić Mladen Žinić. Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, n. April, p. 1538–1553, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1902>><http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/jrs.1902/asset/1902_ftp.pdf?v=1&t=h2ddhr1g&s=77a1c3920a3ac3b4f0c58c3364221f79efd0cf32%5CnC:/Vasili/Laboratory/Articles/studyplasma.Data/PDF//Kiefer-2007-Recent Advances in>.
113. SOUSA, Marcelo Januário De; MATOS, Débora Rabelo. *Informe de recursos minerais-Série minerais estratégicos 5 - Projeto avaliação do potencial da grafita no Brasil- Fase I. CPRM*. São Paulo: [s.n.], 2020. Disponível em: <<https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/21910>>.
114. TESSONNIER, Jean Philippe *et al.* Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*, v. 47, n. 7, p. 1779–1798, 2009.
115. THOMAS, Sabu *et al.* *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*. [S.l: s.n.], 2017. v. 3.
116. THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
117. TRIGUEIRO, João Paulo C. *et al.* Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, n. 10, p. 3477–3486, 2007.
118. ȚUCUREANU, Vasilica; MATEI, Alina; AVRAM, Andrei Marius. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Critical Reviews in Analytical*

- Chemistry*, v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>>.
119. UNICEF & WHO. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene, 2000-2017. p. 140, 2019. Disponível em: <<https://washdata.org/sites/default/files/documents/reports/2019-07/jmp-2019-wash-households.pdf>>.
 120. USCBC. Best Practices: Intellectual Property Protection in China. *The US-China Business Council*, p. 1–5, 2015.
 121. VALKO, M.; MORRIS, H.; CRONIN, M. T.D. Metals, Toxicity and Oxidative Stress. *Current Medicinal Chemistry*, v. 12, n. 10, p. 1161–1208, 30 abr. 2005.
 122. VAN GENUCHTEN, Michiel; HATTON, Les. Compound annual growth rate for software. *IEEE Software*, v. 29, n. 4, p. 19–21, 2012.
 123. VOGEL, Arthur Israel. *Química Analítica Qualitativa*. 5. ed. São Paulo: 1981, 1981.
 124. VUORI, K. M. Direct and indirect effects of iron on river ecosystems. *Annales Zoologici Fennici*, v. 32, n. 3, p. 317–329, 1995.
 125. WANG, Haitao *et al.* Two-dimensional Fe₂O₃ nanosheets as adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 335, p. 116197, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116197>>.
 126. WANG, Shu *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide/silk fibroin hybrid aerogel for dye and heavy metal adsorption. *Composites Part B: Engineering*, v. 163, n. December 2018, p. 716–722, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.140>>.
 127. WILLIAMS, R. J. P. Biomineralization: iron and the origins of life. *Nature*, v. 343, p. 213–214, 1990.
 128. XAVIER, Amália Luísa Pedrosa. *Modelagem e otimização da adsorção de metais tóxicos em coluna de leito-fixo utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente como adsorvente*. 2018. 159 f. 2018.
 129. XU, Jiang *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, v. 195, p. 351–364, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>>.
 130. YANG, Jinyue *et al.* Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. *Nanomaterials*, v. 9, n. 3, 2019.
 131. YANG, Q H; HOU, P X; CHENG, H M. Adsorption and capillarity of nitrogen in inside channel of carbon nanotubes. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 221, n. September, p. U581–U581, 2001. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S000926140100848X/1-s2.0-S000926140100848X-main.pdf?_tid=34e90136-a9a9-11e7-9292-00000aacb35f&acdnat=1507193166_69363f595e7c074c4e1bcac0e9f19a7d>.
 132. YANG, Xi; LIU, Xin; SONG, Jun. A study on technology competition of graphene biomedical technology based on patent analysis. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 9, n. 13, 2019.
 133. YU, Xin Yao *et al.* Adsorption of lead(II) on O₂-plasma-oxidized multiwalled carbon nanotubes: Thermodynamics, kinetics, and desorption. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 3, n. 7, p. 2585–2593, 2011.
 134. ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? *Química Nova*, v. 36,

- n. 10, p. 1533–1539, 2013.
135. ZAWISZA, Beata *et al.* Carbon nanotubes as a solid sorbent for the preconcentration of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb prior to wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, v. 99, p. 918–923, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.059>>.
136. ZHANG, Cheng *et al.* Efficient removal of heavy metal ions by thiol-functionalized superparamagnetic carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 45–52, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.062>>.
137. ZHANG, Hongli *et al.* Enhanced removal efficiency of heavy metal ions by assembling phytic acid on polyamide nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 636, n. February, p. 119591, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119591>>.
138. ZHANG, Jianfeng *et al.* Release and transport of Pb(II) adsorbed on graphene oxide under alkaline conditions in a saturated sand column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 377, n. January, p. 357–364, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.087>>.
139. ZHANG, Yanhao *et al.* Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 156, n. January, p. 104688, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104688>>.
140. ZHAO, Jijun; LIU, Lizhao; LI, Fen. *Graphene Oxide: Physics and Applications*. [S.l.: s.n.], 2015.
141. ZHAO, Xinluo *et al.* Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 14, p. 2550–2552, 2002.

APÊNDICE A - Mapeamento da Literatura

1. Seleção da base de dados

A base de dados web of Science foi escolhida, devido ao equilíbrio entre número de artigos proporcionados e a qualidade dos mesmos.

2. Metodologia de mapeamento geral

2.1. Nanomateriais para adsorção de metais em matriz aquosa

Coleta da base de dados de WEB OF SCIENCE com a equação de busca TS=(nano* AND (metal AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*))

38 ocorrências thesaurus arquivo "Thesaurus.txt", disponibilizado em https://www.dropbox.com/sh/br1asi7uckye0hn/AADqL_myGQG15etOf3lCp0Vla?dl=0

Baseado nos dados bibliográficos de Web of Science e usando Vosviewer foi realizada a análise da literatura, criado o mapa baseado nos dados bibliográficos, foi feita a análise de co-ocorrência usando todas as palavras chaves e o método de contagem total, levando em consideração Thesaurus resumindo para 170 palavras, com 500 interações entre os grupos e plotando a análise de clusters e análise por ano para mapear a tendência da evolução tecnológica segundo a literatura dos artigos científicos entre 1992-2021. Apenas palavras chaves com 38 ou mais ocorrências entre todos os 7158 documentos coletados da base de dados Web of Science foram selecionadas na data 10-12-2021. As palavras "wastewater", "adsorption", "heavy metal removal", "aquos-solution" foram retiradas para garantir uma melhor visualização dos graficos. O método de distribuição do grafico empregado foi "LinLog/modularity" proposto por (NEWMAN, 2004; NOACK, 2009)

2.2. Nanotubos de carbono para a adsorção de metais em matriz aquosa

Coleta da base de dados de WEB OF SCIENCE com a equação de busca TS=(“carbon nanotube*” AND (metal AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*))

5 ocorrências thesaurus “Thesaurus1.txt” disponibilizado em https://www.dropbox.com/sh/br1asi7uckye0hn/AADqL_myGQG15etOf3ICp0Vla?dl=0

Baseado nos dados bibliográficos de Web of Science e usando Vosviewer foi realizada a análise da literatura, criado o mapa baseado nos dados bibliográficos, foi feita a análise de co-ocorrência usando todas as palavras chaves e o método de contagem total, levando em consideração Thesaurus resumindo para 258 palavras, com 500 interações entre os grupos e plotando a análise de clusters e análise por ano para mapear a tendência da evolução tecnológica segundo a literatura dos artigos científicos para os nanotubos de carbono entre 2005-2021. Apenas palavras chaves com 5 ou mais ocorrências entre todos os 1001 documentos coletados da base de dados Web of Science foram selecionadas na data 10-12-2021. As palavras “wastewater”, “adsorption”, “heavy metal removal”, “aqueous-solution”, “carbon nanotubes” e “multiwalled carbon nanotubes” foram retiradas para garantir uma melhor visualização dos gráficos. O método de distribuição do gráfico empregado foi “LinLog/modularity” proposto por (NEWMAN, 2004; NOACK, 2009)

2.3. Óxido de grafeno para a adsorção de metais em matriz aquosa

Coleta da base de dados de WEB OF SCIENCE com a equação de busca TS=(“carbon nanotube*” AND (metal AND (adsor* OR remo*)) AND ("water treatment" OR wastewater OR "waste water" OR "polluted water" OR "contaminated water" OR "water contamination") NOT (*cataly* OR degrada*))

5 ocorrências thesaurus “Thesaurus2.txt” disponibilizado em https://www.dropbox.com/sh/br1asi7uckye0hn/AADqL_myGQG15etOf3ICp0Vla?dl=0

Baseado nos dados bibliográficos de Web of Science e usando Vosviewer foi realizada a análise da literatura, criado o mapa baseado nos dados bibliográficos, foi feita a análise de co-ocorrência usando todas as palavras chaves e o método de

contagem total, levando em consideração Thesaurus resumindo para 258 palavras, com 500 interações entre os grupos e plotando a análise de clusters e análise por ano para mapear a tendência da evolução tecnológica segundo a literatura dos artigos científicos para o óxido de grafeno entre 2005-2021. Apenas palavras chaves com 5 ou mais ocorrências entre todos os 1027 documentos coletados da base de dados Web of Science foram selecionadas na data 10-12-2021. As palavras “wastewater”, “adsorption”, “heavy metal removal”, “aquos-solution”, “carbono nanotubes” e “multiwalled carbono nanotubes” foram retiradas para garantir uma melhor visualização dos graficos. O método de distribuição do grafico empregado foi “LinLog/modularity” proposto por (NEWMAN, 2004; NOACK, 2009).

APÊNDICE B - Análises variação ANOVA do experimento fatorial

Análises variação ANOVA do experimento fatorial Pb²⁺

Fonte	Soma de quadrados	GI	quadrado Meio	Razão-F	Valor-P
A:pH	0,934984	1	0,934984	0,31	0,6165
B:Tempo (min)	23,006	1	23,006	7,63	0,0701
AB	0,0115894	1	0,0115894	0,00	0,9545
Erro total	9,04974	3	3,01658		
Total (corr.)	32,9894	6			

Análises variação ANOVA do experimento fatorial Fe³⁺

Fonte	Soma de quadrados	GI	quadrado Meio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0,12924	1	0,12924	0,50	0,5511
B:Tempo	28,7848	1	28,7848	112,44	0,0088
AA+BB	1,86615	1	1,86615	7,29	0,1142
AB	0,00603466	1	0,00603466	0,02	0,8921
Erro total	0,511995	2	0,255998		
Total (corr.)	31,2093	6			

APÊNDICE C – Distribuição do tamanho de partícula

Os Documentos da distribuição do tamanho de partícula encontram-se na pasta do Dropbox:

https://www.dropbox.com/sh/br1asi7uckye0hn/AADqL_myGQG15etOf3ICp0Vla?dl=0