

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Luiz Gustavo Rovaris

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR  
MATRIZES POLIMÉRICAS OU COMPÓSITOS DE  
POLI(METACRILATO DE METILA) OU POLIESTIRENO COM  
NANOTUBOS DE CARBONO OU NEGRO DE CARBONO**

Florianópolis  
2013



Luiz Gustavo Rovaris

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR  
MATRIZES POLIMÉRICAS OU COMPÓSITOS DE  
POLI(METACRILATO DE METILA) OU POLIESTIRENO COM  
NANOTUBOS DE CARBONO OU NEGRO DE CARBONO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof. Alfredo Tibúrcio N. Pires.

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rovaris, Luiz Gustavo

Avaliação da adsorção de íons chumbo por matrizes  
poliméricas ou compósitos de Poli(Metacrilato de metila) ou  
Poliestireno com nanotubos de carbono ou negro de carbono  
/ Luiz Gustavo Rovaris ; orientador, Alfredo Tibúrcio  
Nunes Pires - Florianópolis, SC, 2013.

75 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. adsorção de íons  
chumbo. 3. nanocompósitos. 4. nanotubos de carbono. 5.  
negro de carbono. I. Nunes Pires, Alfredo Tibúrcio. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Luiz Gustavo Rovaris

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR  
MATRIZES POLIMÉRICAS OU COMPÓSITOS DE  
POLI(METACRILATO DE METILA) OU POLIESTIRENO COM  
NANOTUBOS DE CARBONO OU NEGRO DE CARBONO**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de “Mestre” e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 01 de abril de 2013.

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires  
Orientador

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra - UFSC

---

Prof. Dr. José Roberto Bertolino - UFSC

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Palova Santos Balzer - SOCIESC



*Aos meus queridos pais Getulio e Maria e a  
minha noiva Daiane Dalfovo, pelo carinho e  
apoio incondicional que depositaram em  
mim ao longo desta caminhada.*





## AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder sabedoria e capacidade para a realização deste trabalho. Por estar todo momento ao meu lado, iluminando meus pensamentos e me guiando.

Ao meu orientador, Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, por toda dedicação ao longo da realização deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e principalmente pela paciência e compreensão das mudanças que ocorreram ao longo deste período.

Aos meus pais, Getulio Rovaris e Maria Mendes Rovaris, e minhas irmãs Ana Maria, Mônica, Gizeli, Luciane e Daniela, por toda a dedicação e amor que me deram, e principalmente pelo apoio que sempre foi fundamental na realização dos meus projetos.

A minha amiga, companheira, namorada, noiva e futura esposa, Daiane Dalfovo. Não tenho palavras para agradecer a sua importância neste trabalho e na minha vida.

A todo o grupo POLIMAT, pela amizade, apoio, incentivo, auxílio, que foram fundamentais para execução deste trabalho.

A minha amiga Solange Mielke, por me ajudar nos momentos de extrema preocupação e me fazer rir das tragédias diárias.

A Hyosung do Brasil, por permitir o tempo necessário para realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho da Hyosung do Brasil, por toda amizade e confiança.

A minha irmã Ana Maria por toda ajuda e apoio que me ofereceu ao longo do percurso de graduação e mestrado.

Ao meu cunhado Oderi Gomes, pelo apoio em um momento muito importante.

Aos meus sogros Nilton e Roseli Dalfovo pelo apoio e preocupação nos momentos em que precisei.

Ao professor Eduardo Carasek da Rocha e seus alunos, pelo empréstimo do equipamento de EAA para as leituras de chumbo.

A todos os professores da banca, por aceitarem fazer parte da mesma.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Laboratório POLIMAT por todo o suporte que permitiram a elaboração deste trabalho.



*"Eu não errei dez mil vezes. Eu, com sucesso, descobri dez mil maneiras que não funcionam."*

*Thomas Edison, 1847-1931*



## RESUMO

Águas residuais podem se encontrar contaminadas por compostos orgânicos, inorgânicos e em algumas situações por metais pesados, como por exemplo, o chumbo, o qual prejudica o organismo humano. Neste trabalho estudou-se a eficiência de adsorção de chumbo presente em águas através de matrizes poliméricas de PMMA/PEO e PS com nanotubos de carbono ou partículas de negro de carbono dispersas. Foram preparadas membranas semipermeáveis dos nanocompósitos, bem como da matriz polímero/nanopartículas obtida a partir da coagulação da solução homogênea em não solvente. Este material obtido a partir da coagulação foi empacotado em coluna, de maneira que a relação área/volume seja adequada para que se obtenha um grau de retenção otimizado. Também testou-se a adsorção de chumbo através de imersão direta dos materiais na solução contendo íons de chumbo. A utilização de membranas foi inviabilizada devido à baixa permeabilidade de solvente. Por outro lado, a utilização do empacotamento de coluna com nanocompósitos sólidos ou imersão destes nanocompósitos particulados em solução de íons chumbo apresentaram uma eficiente adsorção deste íon metálico. Concluindo, o efeito de adsorção de íons chumbo em solução aquosa por matriz polimérica é eficiente, sendo que na utilização de nanocompósitos ocorre um pequeno aumento, o qual tratando-se de concentrações expressas em ppm, torna o processo viável pois trata-se de eliminar metais pesados para descontaminação ambiental.

**Palavras-chave:** adsorção íons chumbo, nanocompósitos, nanotubos de carbono, negro de carbono.

## ABSTRACT

Wastewater may be found contaminated by organic compounds, inorganic compounds and in some situations by heavy metals such as lead, which damages the human body. In this work was studied the efficiency of adsorption of lead present in waters through polymeric matrices of PMMA/PEO and PS with carbon nanotubes or carbon black particles dispersed. Semipermeable membranes of nanocomposites were prepared, as well as the matrix polymer/nanoparticles obtained from the coagulation of the homogeneous solution in the non solvent. The material obtained from the coagulation was packed in column in a way that the ratio volume / area are adequate to obtain a degree of optimized retention. Were also tested the adsorption of lead by direct immersion of the materials in the solution containing lead ions. The use of membranes was unfeasible due to the low permeability of solvent. Furthermore, the use of packing of column with solid nanocomposites or immersion of these particulate nanocomposites in lead ions solution presented an efficient adsorption of the metal ion. In conclusion, the effect of adsorption of lead ions in aqueous solution by polymer matrix is effective, whereas in the use of nanocomposites occurs a small increase, which in the case of concentrations expressed in ppm, makes the process feasible since is about to eliminate heavy metals to environmental decontamination.

**Keywords:** lead ions adsorption, nanocomposites, carbon nanotubes, carbon black.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Nanotubos de carbono de parede simples (SWNT).....	22
Figura 2 – Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT).....	22
Figura 3 – Forma de enrolamento de nanotubos .....	23
Figura 4 – (a) Estrutura “zig-zag” (b) Estrutura “chiral” (c) Estrutura “armchair”.....	23
Figura 5 – Adsorção de BTEX pelos nanotubos de carbono.....	26
Figura 6 – Adsorção de íons cobre pelos nanotubos de carbono.....	26
Figura 7 – Morfologia do negro de carbono.....	28
Figura 8 – Estrutura química do negro de carbono .....	29
Figura 9 – Representação esquemática da unidade de repetição do PMMA.....	30
Figura 10 – Representação esquemática da unidade de repetição do PEO .....	30
Figura 11 – Representação esquemática da unidade de repetição do PS .....	31
Figura 12 – Dispersões de nanotubos após mantidas sob agitação mecânica e ultrassom com nanopartículas (a) NTCA (b) NTCF (c) NTCK (d) NC.....	37
Figura 13 – Solução polimérica de PMMA/PEO/THF/H <sub>2</sub> O na proporção de 18/3/76/3 em massa, após agitação mecânica (a) sem nanotubos (b) com nanotubos .....	38
Figura 14 – Sistema utilizado para obtenção das membranas semipermeáveis de PMMA/PEO.....	39
Figura 15 – Membranas em meio aquoso (a) PMMA (b) PMMA/NTCK .....	39
Figura 16 – Sistema para obtenção dos nanocompósitos sólidos.....	40
Figura 17 – Sistema de filtração da Satorius Stedim Biotech .....	41
Figura 18 – Coluna empacotada com material coagulado.....	42
Figura 19 – Nanocompósito obtido por coagulação.....	42
Figura 20 – Curva de DSC do PMMA .....	47
Figura 21 – Curva de DSC do PEO.....	48
Figura 22 – Curva de DSC do PS.....	49
Figura 23 – Curva de DSC da blenda PMMA/PEO .....	49
Figura 24 – Adsorção de Pb <sup>2+</sup> pela matriz polimérica e nanocompósitos através de filtração em coluna empacotada .....	54
Figura 25 – Adsorção de Pb <sup>2+</sup> pela matriz polimérica e compósitos PMMA/NC através de imersão direta .....	56

Figura 26 – Adsorção de $Pb^{2+}$ pela matriz polimérica e nanocompósitos PMMA/NTCK através de imersão direta.....	56
Figura 27 – Adsorção de $Pb^{2+}$ pela matriz polimérica e nanocompósitos através de imersão direta utilizando maior concentração de nanopartículas .....	57
Figura 28 – Adsorção de $Pb^{2+}$ pela matriz polimérica e nanocompósitos através de imersão direta utilizando material não moído e moído .....	58
Figura 29 – Comparação da adsorção de $Pb^{2+}$ pela matriz polimérica e nanocompósitos de PMMA e PS através de imersão direta – Solução 5 ppm de $Pb^{2+}$ .....	59
Figura 30 – Comparação da adsorção de $Pb^{2+}$ pela matriz polimérica e nanocompósitos de PMMA e PS através de imersão direta – Solução 10 ppm de $Pb^{2+}$ .....	60
Figura 31 – Comparação da adsorção de $Pb^{2+}$ pela matriz polimérica e nanocompósitos de PMMA e PS através de imersão direta – Solução 20 ppm de $Pb^{2+}$ .....	60
Figura 32 – Decaimento do ângulo de contato com a água para o PMMA e PS .....	62
Figura 33 – Imagem de uma gota de água em contato com a superfície sólida do (a) PMMA e (b) PS.....	62
Figura 34 – Adsorção de $Pb^{2+}$ com variação de pH .....	64
Figura 35 – Curva de saturação da adsorção de chumbo .....	65



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Especificações técnicas dos nanotubos de carbono C <sub>Tube</sub> 100...	33
Tabela 2- Especificações técnicas dos nanotubos de carbono fornecidos pela Cheap tubes Inc. ....	34
Tabela 3- Especificações técnicas do negro de carbono Printex XE 2-B...	35
Tabela 4- Curva de calibração para determinação de metais por ICP...	45
Tabela 5- Concentração de metais nos nanotubos de carbono... ..	46
Tabela 6- Distribuição de massa molar do PMMA... ..	50
Tabela 7- Adsorção de chumbo pelos nanotubos de carbono.....	51
Tabela 8- Adsorção de íons chumbo pelas nanopartículas.....	52
Tabela 9- Adsorção de íons chumbo em diferentes valores de pH.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EAA -	Espectrometria de absorção atômica.
GPC -	Cromatografia de permeação em gel.
ICP -	Plasma acoplado indutivo.
Mn -	Massa molar numérica média.
Mw -	Massa molar mássica média.
Mz -	Massa molar ponderal média.
MWNT -	Nanotubos de carbono de parede múltipla.
NC -	Negro de carbono.
NTC -	Nanotubos de carbono.
NTCA -	Nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados, fornecidos pela empresa americana Cheap Tubes Inc.
NTCF -	Nanotubos de carbono de parede múltipla, funcionalizados com grupos carboxila, fornecidos pela empresa americana Cheap Tubes Inc.
NTCK -	Nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados, fornecidos pela empresa coreana CNT Co Ltd.
PEO -	Poli(óxido de etileno).
PMMA -	Poli(metacrilato de metila).
PS -	Poliestireno
SWNT -	Nanotubos de carbono de parede simples.
THF -	Tetraidrofurano.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1	OBJETIVOS .....	20
1.1.1	Objetivo geral .....	20
1.1.2	Objetivos específicos .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
2.1	NANOTUBOS DE CARBONO .....	21
2.1.1	Estrutura .....	21
2.1.2	Aplicações .....	24
2.1.3	Polímeros e nanotubos de carbono como adsorventes .....	25
2.2	NEGRO DE CARBONO .....	28
2.3	POLI(METACRILATO DE METILA) .....	30
2.4	POLI(ÓXIDO DE ETILENO) .....	30
2.5	POLIESTIRENO .....	31
2.6	CHUMBO .....	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
3.1	MATERIAIS .....	33
3.1.1	Nanotubos de carbono de parede múltipla .....	33
3.1.2	Negro de carbono .....	34
3.1.3	Polímeros e solventes .....	35
3.2	MÉTODOS .....	36
3.2.1	Caracterizações .....	36
3.2.1.1	Metais nos nanotubos de carbono .....	36
3.2.1.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	36
3.2.1.3	Determinação da massa molar .....	36
3.2.2	Adsorção de chumbo por nanopartículas .....	37
3.2.3	Obtenção das membranas de PMMA/PEO .....	38
3.2.4	Obtenção de nanocompósitos para empacotar coluna .....	40
3.2.5	Adsorção de chumbo .....	40
3.2.6	Curva de saturação da adsorção de chumbo .....	43
3.2.7	Dessorção de chumbo .....	43
3.2.8	Determinação de chumbo por EAA .....	43
3.2.9	Ensaio para determinação do ângulo de contato .....	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>45</b>
4.1	CARACTERIZAÇÕES .....	45
4.1.1	Determinação de metais nos nanotubos de carbono .....	45
4.1.2	Calorimetria exploratória diferencial .....	47
4.1.3	massa molar do PMMA .....	50
4.2	ADSORÇÃO DE CHUMBO POR NANOPARTÍCULAS .....	50
4.3	TESTE DE VIABILIDADE POR DIFERENTES PROCESSOS .....	53
4.3.1	Filtração por membranas .....	53
4.3.2	Coluna empacotada .....	53

<b>4.3.3</b>	<b>Imersão direta .....</b>	<b>55</b>
4.3.3.1	Material não moído .....	55
4.3.3.2	Material moído .....	58
4.3.3.2.1	<i>Determinação do ângulo de contato</i> .....	61
4.3.3.3	Variação de pH da solução contendo íons de chumbo .....	63
4.3.3.4	Curva de saturação .....	65
4.3.3.5	Dessorção .....	65
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Água, um importante recurso natural, tanto para as atividades industriais como para a manutenção da vida é constantemente contaminada por compostos orgânicos e inorgânicos. A poluição das águas por metais pesados causa severos danos à saúde humana e aos sistemas biológicos, uma vez que os mesmos se acumulam no organismo e não são biodegradáveis. Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, dependendo da dose e da forma química. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo, que interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor de câncer.

Diversos processos podem ser aplicados no tratamento de efluentes contendo metais pesados, entre eles, a precipitação química, a extração por solventes, a flotação e o processo de filtração por membranas. O método mais utilizado é o de precipitação química, porém, apesar de ser viável economicamente gera um grande volume de lodo e em alguns casos o efluente não se enquadra nos valores máximos permissíveis pela legislação ambiental mesmo após o tratamento (SILVA; AMARAL, 2006).

Adsorção é um processo físico-químico também utilizado para remover contaminantes em águas. Os nanotubos de carbono e alguns polímeros demonstraram capacidade de adsorver contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas com boa eficiência. A dispersão de nanotubos de carbono em matriz polimérica viabiliza a utilização de nanotubos na adsorção de metais pesados.

Compósitos de PMMA/PEO/Nanotubos de carbono, PMMA/PEO/Negro de carbono, PS/Nanotubos de carbono e PS/Negro de carbono foram preparados com diferentes porcentagens de nanopartículas, de maneira que possa ser avaliada a eficiência de adsorção de chumbo em águas, utilizando-se filtração com membranas, colunas empacotadas ou imersão direta.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a adsorção de solução aquosa de íons chumbo em matrizes poliméricas ou compósitos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) ou poliestireno (PS) com nanotubos de carbono ou negro de carbono.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Obter membranas simétricas através da evaporação total do solvente em atmosfera de THF e membranas assimétricas por imersão em banho de não solvente.
- ✓ Modificar a porosidade das membranas através da variação de parâmetros de obtenção.
- ✓ Obter nanocompósitos de material polimérico para empacotar coluna de maneira que seja obtido uma relação área/volume adequada a uma adsorção otimizada.
- ✓ Avaliar a adsorção de chumbo em meio aquoso utilizando os nanocompósitos.
- ✓ Verificar a eficiência de adsorção de íons chumbo variando o pH da solução contendo o metal.
- ✓ Comparar os resultados obtidos através da matriz de PMMA/PEO com a matriz de PS.
- ✓ Avaliar a saturação dos nanocompósitos com chumbo no processo que apresentar melhor eficiência de adsorção.
- ✓ Otimizar o processo para que apresente reciclabilidade de adsorção de metais pesados.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas cristalinas formadas por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  de seus orbitais. Descobertos em 1991 por Sumio Iijima, possuem alta resistência à tração, podendo ser usados em compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e de condução elétrica. Dependendo da orientação de sua rede cristalina podem ter propriedades elétricas parecidas com as dos metais, podendo ter aplicações em circuitos micro e nano-eletrônicos. Também apresentam boa condução de calor (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Já foram desenvolvidos diversos processos de obtenção de nanotubos de carbono. Os métodos de descarga por arco e ablação por laser fornecem nanotubos de alta qualidade estrutural, pois são formados a altas temperaturas (3000 - 4000°C), porém são métodos que produzem pequena quantidade de material (FERREIRA, 2009).

O método de deposição química de fase vapor (CVD) tem se mostrado um método mais fácil para se controlar os parâmetros experimentais. Por exemplo, a razão carbono/metálico no reator, a temperatura de reação, além de permitir utilizar várias fontes de carbono. Porém, neste método sempre há necessidade de um catalisador metálico e os nanotubos são crescidos sobre tais partículas (MIRSKY, 2000).

#### 2.1.1 Estrutura

Nanotubos de carbono possuem uma estrutura básica formada por uma ou por múltiplas folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica e cilíndrica, com as extremidades fechadas por um tipo de “abóbada” de grafite. Existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de parede simples, ou seja, formados pelo enrolamento de uma única folha de grafeno conforme mostrado na Figura 1 (conhecidos como SWNT, do inglês *single-walled nanotubes*), e os de parede múltipla, onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica para formar os nanotubos de carbono (MWNT – *multi-walled nanotubes*), mostrado na Figura 2 (SCHNITZLER, 2003).

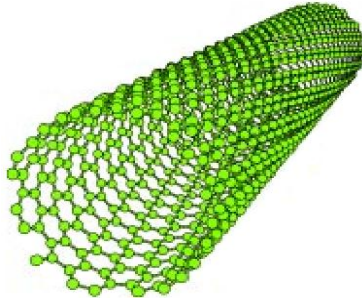


Figura 1 – Nanotubos de carbono de parede simples (SWNT)  
Fonte: CAPAZ; CHACHAM (2003)

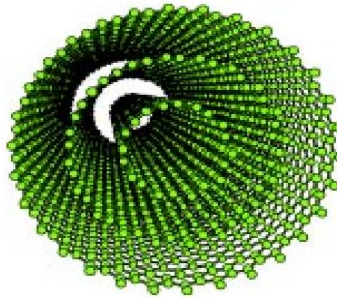


Figura 2 – Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT)  
Fonte: CAPAZ; CHACHAM (2003)

Para formar um nanotubo, basta unir um dos átomos de carbono – indicado como “0” na Figura 3 a qualquer outro átomo colorido. Unindo-se “0” a qualquer um dos átomos azuis, obtém-se um nanotubo “zig-zag”, que tem esse nome em função de as ligações químicas entre os átomos formarem uma linha sinuosa ao longo da circunferência do tubo como pode ser visualizado na Figura 4a. Por outro lado, unindo-se “0” a qualquer um dos átomos vermelhos, obtém-se um nanotubo “armchair”, demonstrado na Figura 4c, cujo nome deriva do fato de as ligações formarem uma linha que lembra o formato de uma poltrona. Finalmente, unindo-se o átomo “0” a qualquer um dos átomos verdes, obtém-se um nanotubo “chiral”, conforme Figura 4b. Essa é a denominação genérica para aqueles que não são “zig-zag” e nem “armchair” (CAPAZ; CHACHAM, 2003).



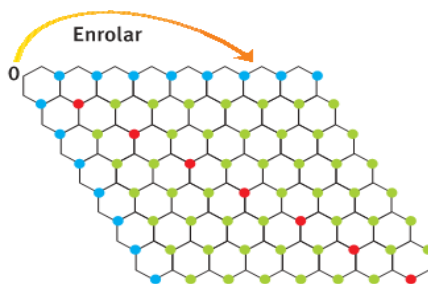


Figura 3 – Forma de enrolamento de nanotubos  
Fonte: CAPAZ; CHACHAM (2003)

Nanotubos “zig-zag” e “chiral” podem ser condutores ou semicondutores, no caso, o “zig-zag” é condutor e o “chiral” é semicondutor (CAPAZ, CHACHAM, 2003).

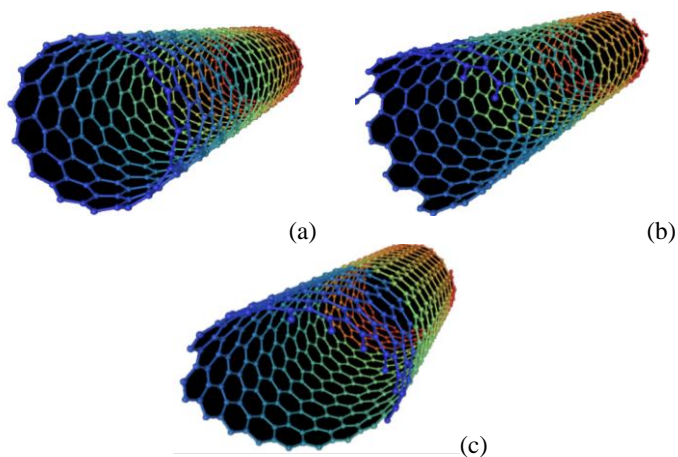


Figura 4 – (a) Estrutura “zig-zag” (b) Estrutura “chiral” (c) Estrutura “armchair”  
Fonte: STRÖCK (2006)

## 2.1.2 Aplicações

As propriedades dos nanotubos de carbono apontam para diversas aplicações no futuro. Já foram propostas muitas aplicações para os NTC, entre elas a obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, entre outras. Em relação às aplicações diretas, os NTC podem ser ainda usados como peneira molecular, como material para armazenamento de hidrogênio, como aditivos para materiais poliméricos e como suporte em processos catalíticos, por exemplo. Algumas dessas aplicações encontram-se atualmente em fase comercial, ao passo que outras estão ainda em fase de testes. O alto custo, a falta de controle sobre o processo (tipo, comprimento e diâmetro do nanotubo formado) e limitações do processo de purificação constituem sérios obstáculos para a maioria das aplicações dos NTC (CAPAZ, CHACHAM, 2003).

Os nanotubos têm motivado muitas pesquisas acerca das propriedades mecânicas de compósitos à base de nanotubos de carbono. Um fator interessante é o desenvolvimento de técnicas que possibilitem um ancoramento efetivo dos nanotubos à matriz polimérica (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

A remoção dos óxidos de nitrogênio das emissões originadas pela queima de combustíveis fósseis é um tema bastante atual por causa da questão ambiental. Os materiais mais promissores atualmente são os carvões ativados e funcionalizados. No entanto, foi relatado na literatura que NTC possuem propriedades superiores na adsorção de NO<sub>x</sub>, especialmente em condições de baixas pressões parciais, onde os materiais convencionais (carbonos ativados) apresentam desempenho pouco satisfatório (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Os nanotubos de carbono também foram utilizados por pesquisadores espanhóis no desenvolvimento de um biossensor que detecta instantaneamente a bactéria causadora da febre tifóide, mesmo que o microrganismo esteja em baixíssimas concentrações, dificilmente detectável com as técnicas atuais. O biossensor é formado por nanotubos de carbono e fragmentos sintéticos de DNA, chamados aptâmeros, que ativam um sinal elétrico quando se ligam à bactéria. A leitura direta do sinal elétrico indica a presença do microrganismo (ZELADA-GUILLÉN *et al*, 2009).

Nanotubos de carbono também podem ser utilizados como imobilizadores de proteínas e enzimas, etapa fundamental para o

desenvolvimento de tecnologias de biosensores e bioreatores (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Cientistas da Universidade de Rice, nos Estados Unidos, desenvolveram uma técnica que permite a fabricação de nanotubos de carbono de vários centímetros de comprimento, com potencial para produzi-los em dimensões ainda maiores (PINT; ALVAREZ; HAUGE, 2009).

Segundo PINT; ALVAREZ; HAUGE (2009), o processo poderá eventualmente permitir a fabricação de nanotubos de tamanhos ilimitados, permitindo a fabricação de cabos de nanotubos de carbono de grandes dimensões que revolucionariam o setor de transmissão de eletricidade.

Os NTC apresentam também capacidade excepcional e alta eficiência de adsorção na remoção de chumbo em águas. A adsorção é influenciada pelo pH da solução e também pela presença ou não de grupos funcionais na superfície dos NTC, que podem ser adicionados por tratamentos químicos. Resultados publicados sugerem que NTC são bons adsorventes para  $Pb^{2+}$  e têm grande potencial na área de remediação (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

### **2.1.3 Polímeros e nanotubos de carbono como adsorventes**

Os nanotubos de carbono (NTC) como adsorventes começaram a aumentar a atenção de muitos pesquisadores, uma vez que Yang e Long relataram pela primeira vez que os nanotubos de carbono foram mais eficientes para a remoção de dioxinas em relação ao carvão ativado (LONG; YANG, 2001).

Os adsorventes mais utilizados para remoção de contaminantes em águas são os carvões ativados e algumas argilas.

Devido à sua grande área específica superficial, pequeno tamanho e sua estrutura oca e em camadas, os nanotubos de carbono tem mostrado possuir um grande potencial como adsorventes para a remoção de vários tipos de contaminantes orgânicos e inorgânicos, incluindo o 1,2-diclorobenzeno (PENG *et al.*, 2003), trihalometanos (LU; CHUNG; CHANG, 2005), microcistinas (YAN *et al.*, 2006), o flúor (LI *et al.*, 2001), chumbo (LI *et al.*, 2002), níquel (CHEN; WANG, 2006) e arsênio (PENG *et al.* (1), 2005).

As Figuras 5 e 6 demonstram quimicamente como os contaminantes são adsorvidos pelos nanotubos de carbono, neste caso BTEX e cobre respectivamente.

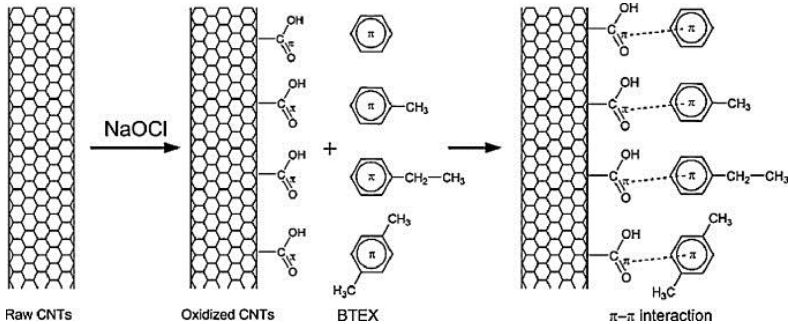


Figura 5 – Adsorção de BTEX pelos nanotubos de carbono  
Fonte: REN *et al* (2011)

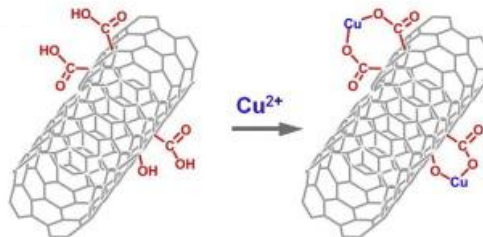


Figura 6 – Adsorção de íons cobre pelos nanotubos de carbono  
Fonte: SITKO; ZAWISZA; MALICKA (2012)

O potencial de adsorção dos NTC depende de alguns fatores, entre eles, área específica superficial, porosidade, a presença de grupos funcionais em sua superfície e pureza (REN *et al*, 2011).

Alguns compostos orgânicos poluem constantemente as águas. Eles podem ser tóxicos ou cancerígenos, mesmo em baixas concentrações. As tecnologias atuais, no entanto, não conseguem remover estes contaminantes a baixas concentrações. Polimerizou-se ciclodextrina com nanotubos de carbono funcionalizados. Estes polímeros com nanotubos de carbono podem remover espécies

orgânicas tais como p-nitrofenol na ordem de 99% de uma amostra com concentração de 10 mg/L em relação ao carvão ativado e ao polímero puro (47 e 58%), respectivamente. Estes polímeros também têm demonstrado a capacidade de remover tricloroetileno (10 mg/L) a níveis não detectáveis (limite de detecção < 0,01 ppb) em comparação com 55 e 70% para o carvão ativado e o polímero ciclodextrina, respectivamente (SALIPIRA *et al*, 2007).

A capacidade dos nanotubos de carbono (NTC) para a adsorção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ) em soluções aquosas foi investigada em um experimento conduzido para determinar os efeitos do pH, velocidade de agitação, a dosagem e o tempo de contato com os NTC. Os resultados indicaram que o maior percentual de remoção de  $Pb^{2+}$  (96,03%) pode ser obtido em pH 5, com 40 mg/L de nanotubos de carbono, em contato por 80 min e velocidade de agitação de 50 r/min. Os resultados obtidos com estas análises mostraram que este método de adsorção de  $Pb^{2+}$  utilizando nanotubos de carbono é promissor para o desenvolvimento do tratamento de águas e efluentes (KABBASHI *et al*, 2008).

Outros relatos na literatura demonstraram que o pH influencia no processo de adsorção de chumbo por nanotubos de carbono, sendo 5 o valor de pH que apresenta maior eficiência (LI *et al*, 2005; PENG *et al* (2), 2005; PEREZ-AGUILAR *et al*, 2010).

A capacidade de adsorção de  $Pb^{2+}$  em água dos nanotubos de carbono fica na ordem de 49,71 mg/g, já o negro de carbono na ordem de 30,11 mg/g, considerando em pH 5 (REN *et al*, 2011).

O grande potencial para aplicação de NTC para remoção de chumbo, deve-se também a sua capacidade de desorção, sendo considerada 100 % em pH 2, utilizando ácido nítrico ou clorídrico (LI *et al*, 2005).

Os NTC num futuro muito próximo terão uma aplicação bastante promissora, particularmente no campo analítico. Isso porque a superfície destas estruturas possui excelente capacidade de retenção. Sua capacidade de adsorção está relacionada a grandes áreas superficiais, já que se trata de material altamente poroso (SCHIRMER, 2007).

Polímeros orgânicos porosos constituem um grupo de adsorventes com características de polaridade e áreas superficiais bastante diversas (SCHIRMER, 2007).

A remoção de  $Pb^{2+}$  em águas por pérolas de PVA foi investigada através de experimentos de adsorção. A capacidade máxima de adsorção de  $Pb^{2+}$  (213,89 mg/g) em PVA é obtida em pH 6,0. Através de estudos cinéticos, foi verificado que a adsorção de  $Pb^{2+}$  é rápida para os 30 min

iniciais e atinge o equilíbrio em torno de aproximadamente 2,5 h (ZHANG *et al*, 2010).

O PMMA apresentou grande potencial na adsorção de fenol em águas, adsorvendo em um range adequado, podendo ser aplicado para esta função (MUHTASEB *et al*, 2011).

## 2.2 NEGRO DE CARBONO (NC)

Negro de carbono (NC) é um material constituído por carbono elementar sob forma de partículas esféricas, de diâmetro máximo inferior a 1µm e aglutinadas em agregados (ISO 1382, 1996). A Figura 7 apresenta a morfologia do negro de carbono.

São produzidos através da decomposição térmica de hidrocarbonetos aromáticos, onde as suas moléculas se dissociam através da ruptura de ligações C-H. Após, reagem para formar estruturas em camada compostas por anéis hexagonais de carbono que tendem a acumular de três a quatro camadas, formando estruturas cristalográficas. Os cristalitos fundem e formam mais agregados primários unidos por força de Van der Waals (HUANG, 2002). Negro de carbono é uma forma amorfa do carbono com uma estrutura similar a do grafite. A Figura 8 demonstra a estrutura química do negro de carbono (SARON; FELISBERTI, 2006).



Figura 7 – Morfologia do negro de carbono  
Fonte: NORMAM (2010)

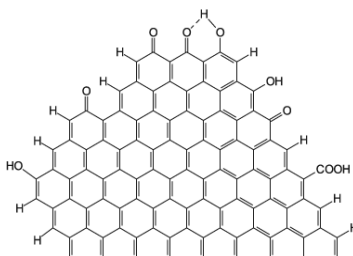


Figura 8 – Estrutura química do negro de carbono  
 Fonte: SARON; FELISBERTI (2006)

Negro de carbono geralmente é material macro e mesoporoso que apresenta baixo volume de microporos (DONNET; BANSAL; WANG, 1993). A caracterização morfológica de negros de carbono envolve o estudo de tamanho de partícula, área superficial e porosidade. Normalmente contêm cerca de 90-99% de carbono, os outros grandes constituintes são oxigênio e hidrogênio. Os mais importantes grupos na superfície que influenciam nas propriedades físico-químicas do negro de carbono são estruturas de carbono-oxigênio (PENA *et al*, 2001).

Negro de carbono é atualmente comercializado em diferentes formas, que variam em função de sua aplicação, no tamanho das partículas, estrutura, forma de agregação, porosidade, área superficial, modificações químicas, etc. Suas propriedades mais importantes para tintas, revestimentos e plásticos estão relacionadas ao produto final, como aparência (por exemplo, a negritude, tom e tonalidade), proteção UV, e condutividade elétrica (MARSH; HEINTZ; RODRIGUES-REINOSO, 1997). A condutividade é importante também para outras aplicações, como a sua utilização em componentes eletrônicos, cabos, eletrodos e aditivos (SPAIN, 1994; CHUNG, 2004).

Cerca de 80% de suas aplicações estão na área automotiva (MARSH; HEINTZ; RODRIGUES-REINOSO, 1997), como enchimento de reforço em borrachas, principalmente em pneus. O seu reforço depende principalmente da área superficial (DONNET; BANSAL; WANG, 1993).

Estudos demonstram outra aplicação para o negro de carbono, a capacidade de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos, como chumbo em solo (QIU *et al*, 2008), adsorção de cobre e cádmio em águas (ZHOU *et al*, 2010).

### 2.3 POLI(METACRILATO DE METILA)

O PMMA é um polímero amorfo, transparente e incolor, com um elevado ponto de amolecimento, apresentando melhor resistência ao impacto e às intempéries em relação ao poliestireno. O PMMA é resistente a muitos reagentes inorgânicos, incluindo álcalis e ácidos. A temperatura de transição vítrea é de 105° C, cuja unidade de repetição é apresentada na Figura 9.

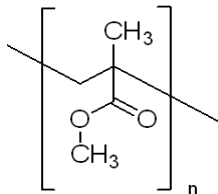


Figura 9 – Representação esquemática da unidade de repetição do PMMA

As principais aplicações do PMMA são decorrentes da transmissão de luz e boas propriedades mecânicas. É também um material de moldagem útil para aplicações em que a boa aparência, dureza e rigidez são requeridas e justificam o custo mais alto em relação a outros termoplásticos de uso geral (BRYDSON, 1999).

### 2.4 POLI(ÓXIDO DE ETILENO)

Poli(óxido de etileno) (PEO) é um polímero semicristalino com temperatura de fusão igual a 66° C. É um importante polímero hidrofílico para aplicações biomédicas, incluindo modificação de superfície e liberação controlada de drogas devido a sua biocompatibilidade (ZHU, 2010), cuja unidade de repetição é apresentada na Figura 10.

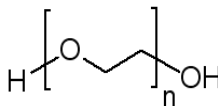


Figura 10 – Representação esquemática da unidade de repetição do PEO



O poli(óxido de etileno) é um polímero solúvel em meio aquoso, cujas aplicações destacam-se na indústria têxtil, de cosméticos, de agentes antiespumantes, entre outras. (YUAN, 1999).

## 2.5 POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um termoplástico de uso comercial e apresenta uma cadeia polimérica linear.

É um polímero rígido e transparente em temperatura ambiente, devido ao fato de sua estrutura ser amorfa, pela presença do benzeno como grupo lateral. A temperatura de transição vítrea é entre 90 - 100°C, cuja unidade de repetição é apresentada na Figura 11.

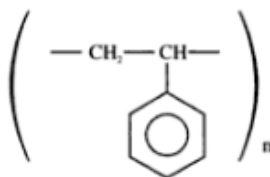


Figura 11 – Representação esquemática da unidade de repetição do PS

Devido ao seu baixo custo, boa moldabilidade, baixa absorção de água, boa estabilidade dimensional, é amplamente utilizado no processo de moldagem por injeção (BRYDSON, 1999).

## 2.6 CHUMBO

O chumbo é um elemento abundante em toda a Terra, sendo utilizado desde épocas bem antigas. Foi usado antigamente como metal para estruturas e em tubulações de águas. Os efluentes industriais de origem inorgânica, principalmente os que contêm metais pesados, como o chumbo, são atualmente um grande problema na área ambiental. Estes metais não são removíveis com a maioria dos tratamentos biológicos, descartando-se a possibilidade de lançá-los no esgoto doméstico (SILVA; AMARAL, 2006).

O chumbo, mesmo em baixas concentrações, é tóxico ao metabolismo humano podendo interferir em diversas partes do metabolismo e causar intoxicações. O chumbo é um elemento tóxico não essencial, o qual se acumula no organismo. No sistema nervoso

central o chumbo causa encefalopatias com irritabilidade e no sistema renal provoca um dano reversível no túbulo proximal e uma lenta e progressiva deficiência renal. A nível hepático é mais evidente nas intoxicações severas podendo ocasionar constipação, diarreia e gastrite. Nos ossos pode afetar o metabolismo do osso no período da menopausa feminina, contribuindo para o desenvolvimento da osteoporose (MAVROPOULOS, 1999).

Diversos processos podem ser aplicados no tratamento de efluentes contendo metais pesados, entre eles, a precipitação química, a extração por solventes, a flotação e o processo de filtração com membranas. O método mais utilizado é o de precipitação química, porém, apesar de ser viável economicamente, gera um grande volume de lodo e em alguns casos o efluente não se enquadra nos valores máximos permissíveis pela legislação ambiental (SILVA; AMARAL, 2006).

No Brasil, os valores máximos permissíveis para lançamento de efluentes são determinados pela Resolução CONAMA 357/2005, onde o valor máximo permissível para chumbo em descarte de efluentes industriais é 0,5 mg/L (CONAMA, 2005).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Nanotubos de carbono de parede múltipla

Foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla de dois diferentes fornecedores. O nanotubo não funcionalizado C<sub>Tube</sub>100, de diâmetros entre 10 e 40 nm e comprimento entre 1 e 25 µm, fornecidos pela empresa Coreana CNT Co. Ltd., com o nome comercial de C<sub>Tube</sub>100. A Tabela 1 mostra as especificações do material (NTCK) segundo o fabricante. Os nanotubos de carbono não funcionalizados (NTCA) e os funcionalizados com grupos carboxila (NTCF), fornecidos pela empresa americana Cheap tubes Inc, com as especificações apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 1 – Especificações técnicas dos nanotubos de carbono  
C<sub>Tube</sub>100**

Propriedades	NTCK
Diâmetro	10 - 40 nm
Comprimento	1 - 25 µm
Pureza	93 % wt min.
Área superficial específica	150 - 250 m <sup>2</sup> /g

FONTE: CNT Co. Ltd., 2009

**Tabela 2 – Especificações técnicas dos nanotubos de carbono fornecidos pela Cheap tubes Inc**

Propriedades	NTCA	NTCF
Diâmetro	20 - 40 nm	20 - 40 nm
Comprimento	10 - 30 $\mu\text{m}$	10 - 30 $\mu\text{m}$
Pureza	95% wt min.	95% wt min.
Teor de grupos – COOH	-	1,4%
Área superficial específica	110 $\text{m}^2/\text{g}$	110 $\text{m}^2/\text{g}$

FONTE: Cheap tubes Inc, 2008

### 3.1.2 Negro de Carbono

O negro de carbono ou negro de fumo (NC) utilizado neste trabalho é o de nome comercial Printex XE 2 - B fornecido pela Degussa AG. A Tabela 3 apresenta algumas de suas especificações.

**Tabela 3 – Especificações técnicas do negro de carbono  
Printex XE 2 - B**

Propriedade	Unidade	Valor
Adsorção de iodo	mg/g	1025 - 1225
Absorção de DBP	mL/100g	380 - 460
Teor de cinzas	%	< 2
Voláteis a 105° C	%	< 1
pH	-	7-9
Microtomia - Número de partículas: por 5 cm <sup>2</sup> e 2,5% de negro de carbono	-	20 µm - 180
		30 µm - 79
		40 µm - 1
		50 µm - 2
		60 µm - 0
		< 60 µm - 0

FONTE: Degussa AG

### 3.1.3 Polímeros e solventes

O PMMA utilizado neste trabalho foi fornecido pela Sigma – Aldrich, código 182230, com massa molar média em peso de 120.000 g/mol, segundo o fabricante. O PEO fornecido pela Sigma – Aldrich, com o código 81310 e massa molar média em peso de 35.000 g/mol. O PS fornecido pela Sigma – Aldrich, com o código 430102 e massa molar média de 192.000 g/mol. O solvente THF fornecido pela Vetec Química Fina LTDA. Todos os polímeros e solventes foram utilizados sem purificação prévia.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Caracterizações

#### 3.2.1.1 Metais nos nanotubos de carbono

Analisou-se a concentração de metais nas amostras de NTC. Para abertura das amostras utilizou-se um forno micro-ondas, onde se pesou uma massa de amostra e em seguida adicionou-se 6 mL de ácido nítrico e 1 mL de água deionizada. Colocou-se a cubeta no equipamento de microondas por 2 h a uma temperatura de 200° C, com potência alternada. Em seguida, avolumou-se o para 50 mL em um balão volumétrico.

O equipamento de microondas utilizado foi o ETHOS PLUS – Milestone High performance microwave labstation.

O equipamento de plasma utilizado foi o espectrofotômetro de plasma acoplado indutivo – ICP: PE SCIEX – ELAN 6000, com o padrão ICP-MERCK: ICP multi element standard solution IV – 23 elementos – lot: 90392573.

#### 3.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras dos polímeros foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial, em um equipamento da marca Shimadzu – 50. Foi utilizada uma rampa de aquecimento 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio, na faixa de temperatura compreendida entre 0 a 150°C e fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

#### 3.2.1.3 Determinação da massa molar

A análise de massa molar numérica média (Mn), massa molar mássica média (Mw), bem como a distribuição de massa molar do PMMA utilizado neste trabalho, foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu). O HPLC é equipado com detector RID-10A e injetor automático SIL-20<sup>a</sup>, possuindo três colunas dispostas em série, sendo elas: GPC- 801, a qual detecta o polímero com massa molar até  $1,5 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , GPC-804,  $4 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  e, GPC-807,  $2 \times 10^8 \text{ g.mol}^{-1}$ .

As colunas possuem 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro, empacotadas com poli(estireno-divinilbenzeno), possibilitando assim a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

A amostra foi preparada através da solubilização de aproximadamente 0,03g do polímero em 4 mL de THF. Após solubilização a solução foi filtrada em filtro de Nylon de 13 mm, com 0,45 $\mu$ m de diâmetro do poro. Para determinar a massa molar das amostras, foram utilizados padrões de estirenos com massas molares variando entre 580 g.mol<sup>-1</sup> a 3.800.000 g.mol<sup>-1</sup>. A análise de cromatografia de permeação em gel foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC.

### 3.2.2 Adsorção de chumbo por nanopartículas

Para determinar a eficiência de adsorção de chumbo pelas nanopartículas, diluiu-se uma solução padrão de íons chumbo em meio aquoso, obtendo-se soluções aquosas de concentrações de 0,5, 1,0, 2,0 e 5,0 ppm. Em seguida uma quantidade de 0,020 g das nanopartículas foram adicionadas a 40 mL destas soluções de chumbo e mantidas sob agitação mecânica e banho de ultrassom por um período de 15 min para cada etapa, com repetição deste processo por quatro vezes. Em seguida a dispersão foi mantida em repouso, cujas dispersões utilizando nanotubos de diferentes origens são mostradas na Figura 12.

Uma alíquota de 20 mL foi retirada e após filtrada com papel filtro e determinada a concentração de íons chumbo por espectrometria de absorção atômica (EAA).

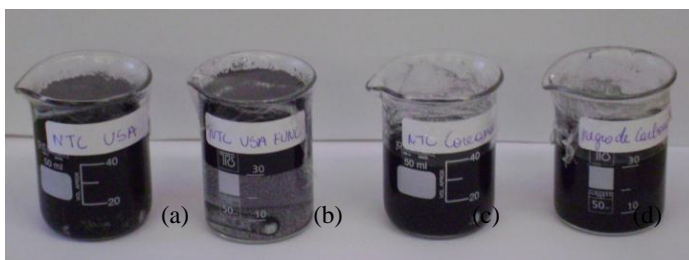


Figura 12 – Dispersões de nanotubos após mantidas sob agitação mecânica e ultrassom com nanopartículas (a) NTCA (b) NTCF (c) NTCK (d) NC

### 3.2.3 Obtenção das membranas de PMMA/PEO

Para preparação das membranas assimétricas foi utilizado mistura de PMMA e PEO. O PEO é solúvel e o PMMA é insolúvel em meio aquoso. A partir de trabalhos anteriores (SCHUHMACHER; SOLDI; PIRES, 2001) foi utilizado proporções em massa de PMMA/PEO/THF/H<sub>2</sub>O de 18/3/76/3, de maneira a obter uma solução homogênea dos diferentes componentes. Às soluções poliméricas foram adicionados os nanotubos de carbono ou negro de carbono em diferentes porcentagens e mantidas sob agitação mecânica e banho de ultrassom por 15 min alternadamente, repetindo-se durante quatro vezes, de maneira a se obter uma adequada dispersão das nanopartículas para obtenção das membranas, conforme Figura 13.

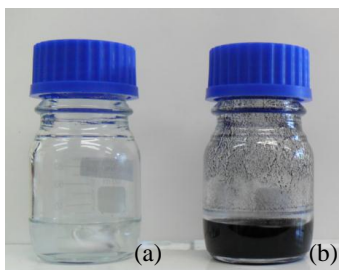


Figura 13 – Solução polimérica de PMMA/PEO/THF/H<sub>2</sub>O na proporção de 18/3/76/3 em massa, após agitação mecânica (a) sem nanotubos (b) com nanotubos

A solução dos polímeros foi depositada sobre uma placa de vidro e espalhada com bastão de vidro, mantendo a espessura definida pelo espaçador. A Figura 14 mostra o sistema antes do espalhamento da solução polimérica sobre a placa de vidro. Em seguida o sistema foi mantido sob atmosfera de THF até a completa evaporação da mistura solvente, resultando numa membrana simétrica.

Um segundo procedimento foi, após espalhamento da solução polimérica, imergir a placa em não solvente (hexano), ocorrendo a coagulação dos polímeros e uma delgada camada filtrante sobre um suporte constituído dos mesmos polímeros, ou seja, resultando membranas assimétricas. Procedimento análogo foi utilizado para obtenção das membranas com as partículas. Em seguida as membranas



foram mantidas em meio aquoso, pois sendo o PEO solúvel em água ocorre a difusão deste para o meio e ocorrendo o intumescimento e aumento da porosidade da membrana. A Figura 15 apresenta fotos de membranas circulares de PMMA e PMMA/nanotubos mantidas em meio aquoso.

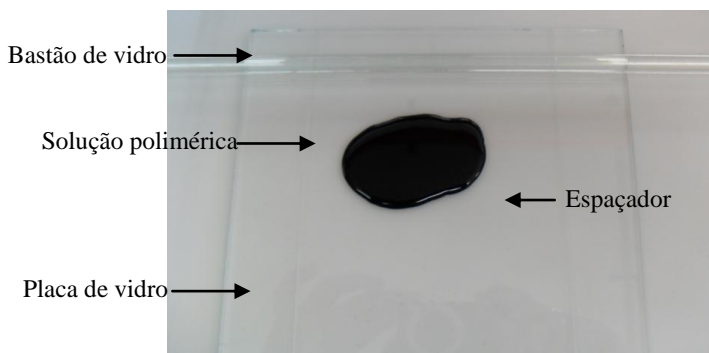


Figura 14 – Sistema utilizado para obtenção das membranas semipermeáveis de PMMA/PEO

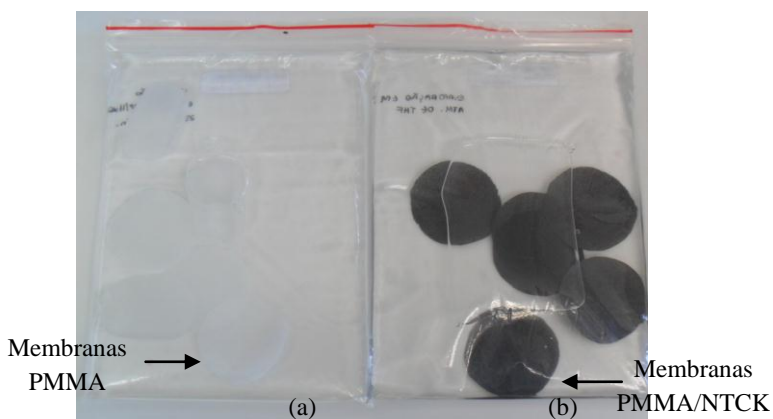


Figura 15 – Membranas em meio aquoso (a) PMMA (b) PMMA/NTCK

### 3.2.4 Obtenção de nanocompósitos para empacotar coluna

Para se obter nanocompósitos sólidos, gotejou-se as soluções poliméricas de PMMA/PEO com e sem as nanopartículas em um não solvente (água) sob forte agitação, utilizando dispersor com rotação da ordem de 19000 rpm, conforme ilustrado na Figura 16. Foram utilizadas outras soluções de PS/THF na proporção 21/79 em massa, nas mesmas condições, para comparação de resultados. O nanocompósito coagulado, foi seco a 60° C e empacotado numa coluna para avaliação das propriedades de adsorção nas condições otimizadas de área/volume.

O material resultante foi triturado em um moinho, com o objetivo de aumentar a área superficial, sendo utilizado para comparar resultados de adsorção em função da relação área/volume.

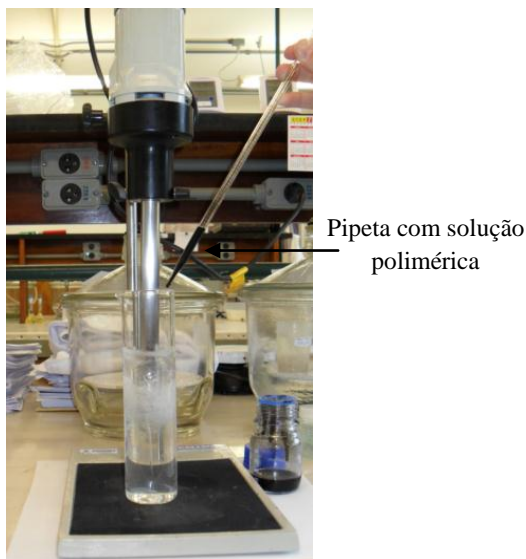


Figura 16 – Sistema para obtenção dos nanocompósitos sólidos

### 3.2.5 Adsorção de chumbo

Para determinação da eficiência de adsorção de íons chumbo pela matriz polimérica ou nanocompósitos, diluiu-se solução padrão de chumbo em água. A partir desta solução aquosa prepararam-se soluções

de concentrações menores, ou seja, de 5, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 200 e 500 ppm de íons chumbo, em pH igual a 5.

Avaliou-se a adsorção de chumbo através de:

- Filtração por membranas;
- Coluna empacotada com a matriz polimérica ou nanocompósitos;
- Imersão direta.

Uma alíquota de 30 mL de uma solução aquosa de íons chumbo, com diferentes concentrações foi filtrada utilizando-se um sistema de filtração a vácuo da Sartorius Stedim Biotech – Policarbonate filter-holder, de 47 mm de diâmetro, conforme ilustrado na Figura 17. A concentração de íons chumbo no filtrado foi determinada por espectrometria de absorção atômica, sendo utilizadas membranas compostas de PMMA e PMMA/nanotubos de carbono.

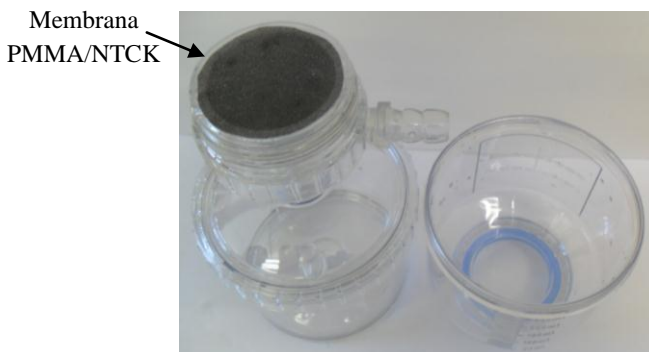


Figura 17 – Sistema de filtração da Sartorius Stedim Biotech

O outro processo utilizado foi a preparação de uma coluna empacotada de nanocompósitos, obtido por coagulação, conforme descrito anteriormente. Alíquota de 30 mL de uma solução aquosa de chumbo passou pela coluna com dimensões de 35 mm de altura, diâmetro de 20 mm e uma massa polimérica na ordem de 0,70 g, conforme ilustrado na Figura 18.

Outro procedimento utilizado foi manter os nanocompósitos ou polímero puro, dispersos em meio aquoso contendo íons chumbo, sob agitação mecânica durante diferentes tempos. Em seguida o

nanocompósito foi separado por filtração e determinado a quantidade de íons chumbo que se mantém no meio aquoso, ou seja, a eficiência de adsorção dos nanocompósitos. Nestes procedimentos utilizou-se a quantidade de 0,30 g do polímero ou nanocompósito, para 30 mL da solução contendo o íon metálico. A Figura 19 mostra o nanocompósito sólido obtido.

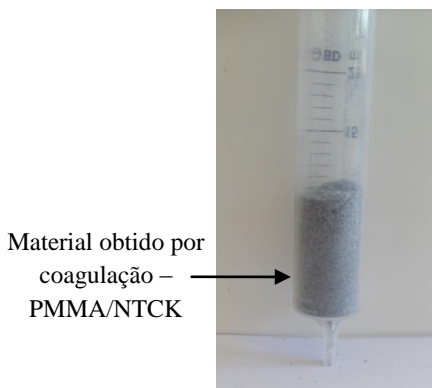


Figura 18 – Coluna empacotada com material coagulado



Figura 19 – Nanocompósito obtido por coagulação

Para avaliar a influência do pH do meio, foram realizados testes de adsorção do chumbo em soluções de concentração igual a 5 ppm, em valores de pH variando de 2 a 10.

Os valores de pH foram obtidos com adição de soluções aquosas de  $\text{HNO}_3$ , devido ao fato de a solução contendo íons de chumbo ter sido preparada através de nitrato de chumbo, e NaOH, escolhido aleatoriamente.

### **3.2.6 Curva de saturação da adsorção de chumbo**

O ensaio para determinação da saturação do material obtido pelo dispersor e moído foi realizado avaliando a concentração da solução aquosa de íons chumbo que mantém a eficiência de adsorção deste metal.

Utilizaram-se soluções com concentrações diferentes de chumbo, partindo de baixas concentrações (5 ppm) até concentrações mais elevadas (500 ppm).

### **3.2.7 Dessorção de chumbo**

Ensaio de dessorção foram acompanhados, tratando-se os nanocompósitos ou matriz polimérica com íons de chumbo absorvidos com solução aquosa de ácido nítrico (30 mL), pH na ordem de 2 e posterior determinação da concentração de chumbo nesta solução.

### **3.2.8 Determinação de chumbo por espectrometria de absorção atômica (EAA)**

O teor de chumbo nas amostras foi determinado pela técnica de espectrometria de absorção atômica. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de absorção atômica da Varian Inc, SpectrAA 50, operado com lâmpada de cátodo oco para chumbo no comprimento de onda de 217 nm da marca Varian Inc.

As curvas de calibração foram preparadas a partir da solução padrão de íons chumbo, preparada através da dissolução de nitrato de chumbo em meio aquoso.

### **3.2.9 Ensaio para determinação do ângulo de contato**

Foram preparadas pastilhas sob pressão em um molde metálico do material polimérico na forma moída, determinando-se o ângulo de contato da água com a superfície sólida do PMMA e PS, utilizando-se uma varredura de 920 frames.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÕES

#### 4.1.1 Determinação de metais nos nanotubos de carbono

A Tabela 4 demonstra as concentrações de cada metal utilizadas para elaborar a curva de calibração.

**Tabela 4 – Curva de calibração para determinação de metais por ICP**

Metais	Concentração (µg/L)					
<b>Al</b>	4,92	9,84	19,70	49,20	73,80	98,40
<b>Ca</b>	4,92	9,84	19,70	49,20	73,80	98,40
<b>Co</b>	4,97	9,94	19,40	49,70	74,60	99,40
<b>Cd</b>	4,89	9,78	19,50	48,80	73,30	97,70
<b>Cr</b>	4,91	9,82	19,60	49,10	73,60	98,20
<b>Cu</b>	4,91	9,82	19,60	49,10	73,60	98,20
<b>Fe</b>	4,89	9,77	19,50	48,80	73,30	97,70
<b>Mn</b>	4,89	9,77	19,50	48,80	73,30	97,70
<b>Ni</b>	4,89	9,77	19,50	48,80	73,30	97,70
<b>Pb</b>	4,95	9,90	19,80	49,50	74,20	99,00
<b>Zn</b>	4,98	9,95	19,90	49,80	74,60	99,50

A Tabela 5 apresenta os resultados de cada metal encontrados nas amostras dos NTC analisados.

**Tabela 5 – Concentração de metais nos nanotubos de carbono**

<b>Metais</b>	<b>NTCK (ng/g)</b>	<b>NTCA (ng/g)</b>	<b>NTCF (ng/g)</b>
<b>Co</b>	$2,77 \times 10^2$	$1,69 \times 10^4$	$1,31 \times 10^6$
<b>Ni</b>	$2,61 \times 10^4$	$7,46 \times 10^6$	$3,36 \times 10^6$
<b>Pb</b>	< 0,58	$3,66 \times 10^2$	< 0,58
<b>Cr</b>	$2,97 \times 10^4$	$1,31 \times 10^4$	$5,83 \times 10^3$
<b>Al</b>	$5,15 \times 10^6$	$1,70 \times 10^4$	$1,34 \times 10^4$
<b>Ca</b>	$3,18 \times 10^5$	$3,06 \times 10^5$	$3,67 \times 10^5$
<b>Mn</b>	$2,85 \times 10^4$	$9,75 \times 10^2$	$1,79 \times 10^3$
<b>Fe</b>	$7,88 \times 10^6$	$1,97 \times 10^6$	$7,66 \times 10^5$
<b>Cu</b>	$1,62 \times 10^3$	$2,93 \times 10^3$	$3,62 \times 10^3$
<b>Zn</b>	< 22,49	< 22,49	< 22,49
<b>Cd</b>	$2,32 \times 10^2$	7,71	$2,61 \times 10^2$
<b>Massa levada ao teste (mg)</b>	<b>100,80</b>	<b>101,60</b>	<b>87,50</b>



Através dos resultados pode-se verificar que os nanotubos de carbono coreano (NTCK) possuem maiores concentrações de ferro, alumínio e manganês em relação aos de origem americana.

Os nanotubos de carbono americano, tanto o funcionalizado ou não, possuem maior concentração de cobalto e níquel em comparação ao de origem coreana, levando a crer que estes metais são os prováveis catalisadores para a obtenção destes nanotubos.

A concentração de metais ficou na ordem de 1,34% para os NTCK, 0,98% para o NTCA e 0,58% para o NTCF.

Pode-se verificar também, que conforme a literatura, após o processo de funcionalização os valores de impurezas (metais) nos nanotubos de carbono funcionalizados são reduzidos.

#### 4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 20 apresenta a curva de DSC do PMMA utilizado neste trabalho, onde se pode observar o valor da temperatura de transição vítrea em 100°C, concordando com os valores informados pelo fornecedor e a literatura, 105°C.

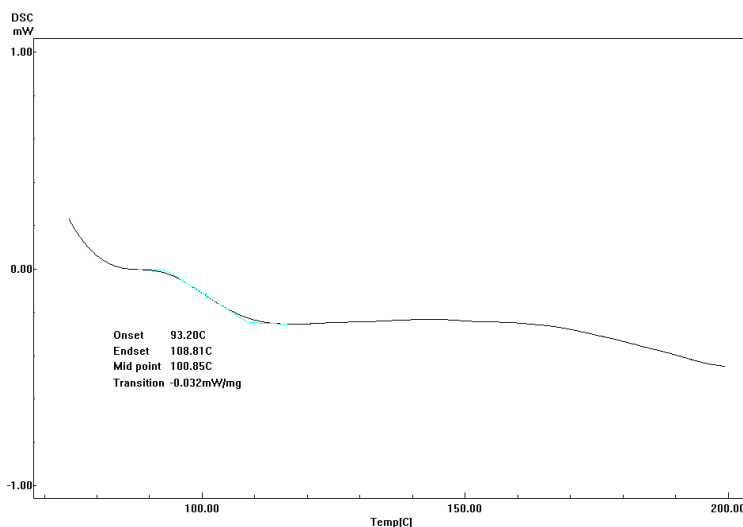


Figura 20 – Curva de DSC do PMMA

Na Figura 21 tem-se a curva de DSC do PEO utilizado neste trabalho, onde pode-se observar o valor da temperatura de transição vítrea em  $-71^{\circ}\text{C}$  e temperatura de fusão cristalina em  $67^{\circ}\text{C}$ , concordando com os valores informados pelo fornecedor,  $-67^{\circ}\text{C}$  e  $65^{\circ}\text{C}$  respectivamente. A amostra apresentou também um valor de cristalinidade calculado na ordem de 97%.

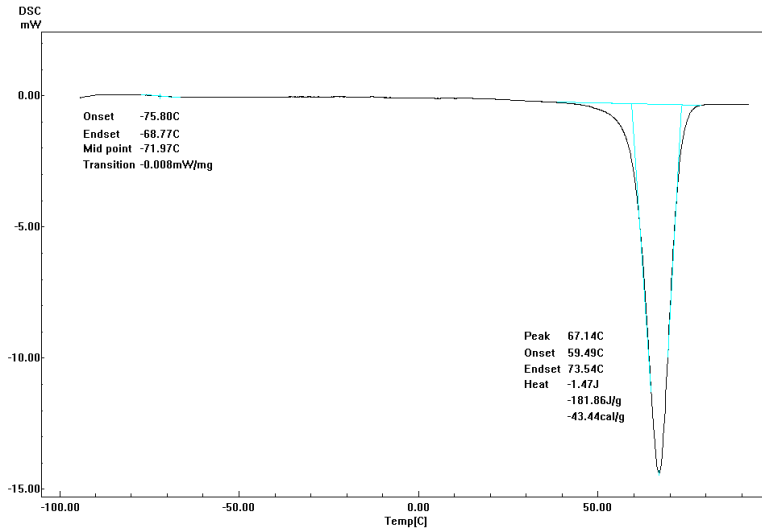


Figura 21 – Curva de DSC do PEO

Pode-se verificar na Figura 22 a curva de DSC do PS utilizado neste trabalho, onde observa-se o valor da temperatura de transição vítrea em  $97^{\circ}\text{C}$ , sendo um valor conforme ao citado pela literatura.

Também pode ser observado na Figura 23 a curva de DSC da blenda PMMA/PEO após o processo de moagem em um moinho mecânico. Verifica-se com clareza a Tg referente ao PMMA em  $115^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de fusão cristalina Tm, referente ao PEO em  $67^{\circ}\text{C}$ .

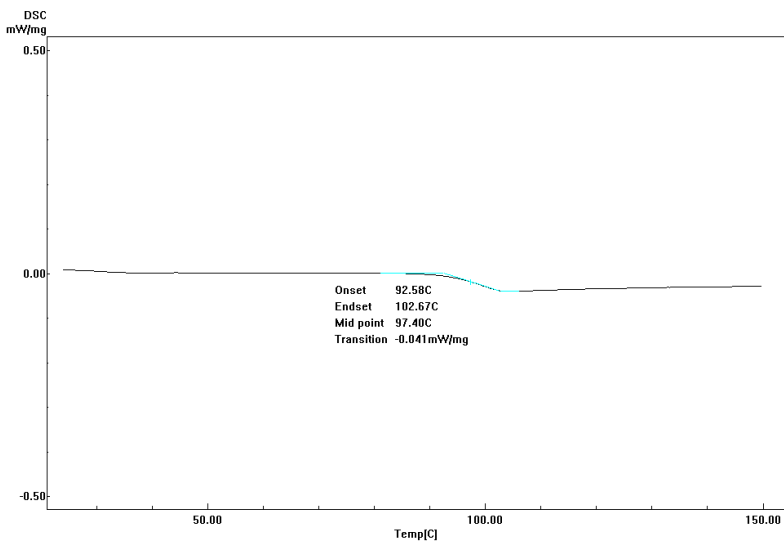


Figura 22 – Curva de DSC do PS

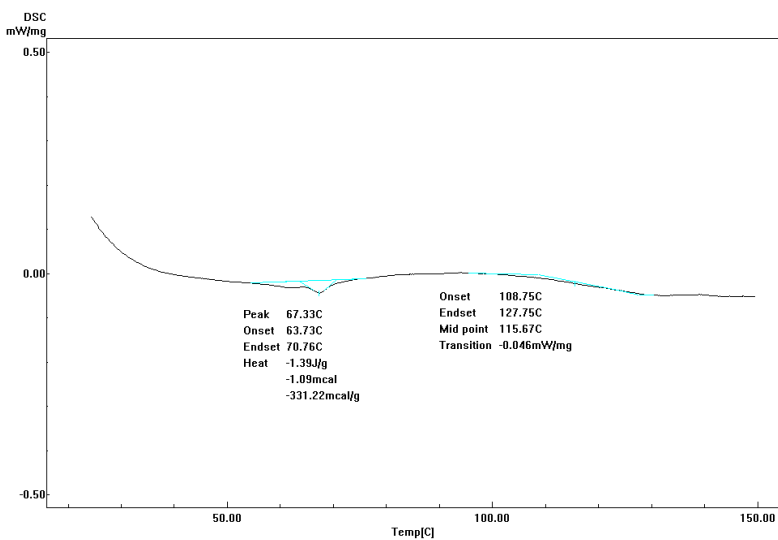


Figura 23 – Curva de DSC da blenda PMMA/PEO

### 4.1.3 Massa molar do PMMA

A distribuição da massa molar do PMMA utilizado neste trabalho foi acompanhada por cromatografia de permeação em gel (GPC). A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para a massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar mássica média ( $M_w$ ), massa molar ponderal média ( $M_z$ ) e polidispersividade ( $M_w/M_n$ ).

**Tabela 6 – Distribuição de massa molar do PMMA**

<b>Massa Molar do PMMA</b>	
$M_n$	31453
$M_w$	77715
$M_z$	136441
$M_w/M_n$	2,47

Os resultados de  $M_w$  encontrados foram inferiores aos dados informados pelo fabricante, onde o mesmo informa que os valores ficam na ordem de 120000 g/mol.

### 4.2 ADSORÇÃO DE CHUMBO POR NANOPARTÍCULAS

Visando a verificação da eficiência dos nanotubos de carbono em adsorverem íons chumbo em meio aquoso, foram preparados testes de adsorção utilizando os nanotubos de carbono coreano (NTCK) e nanotubos de carbono americanos funcionalizados (NTCF). A escolha entre as nanopartículas foi realizada levando em consideração que os

grupos carboxílicos presentes no material funcionalizado pudessem interferir no potencial de adsorção. A Tabela 7 apresenta a massa em miligramas de íons chumbo adsorvida em 1 g de nanotubos, para diferentes concentrações de soluções aquosas de chumbo, utilizando um desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g.

**Tabela 7 – Adsorção de chumbo pelos nanotubos de carbono**

Adsorção de Chumbo (mg/g de nanotubos)		
Concentração de $Pb^{2+}$ em ppm na solução aquosa	NTCK	NTCF
0,5	0,71	0,75
1,0	1,65	1,27
2,0	2,64	1,68
5,0	6,14	5,58

Conforme os dados apresentados na Tabela 7, a adsorção de íons chumbo pelos nanotubos de carbono coreanos foi maior, com percentagens de adsorção de 98% em uma solução com 5 ppm de íons  $Pb^{2+}$ , em relação aos nanotubos de carbono americanos funcionalizados na ordem de 89%. Por outro lado, os resultados de adsorção dos íons chumbo mostraram que com a funcionalização os valores de adsorção decresceram.

Segundo trabalhos anteriores, a presença dos grupos funcionais na superfície dos NTC favorece a adsorção. Pois após a ativação dos NTC os resíduos metálicos, carbono amorfo e resíduos de catalisadores são removidos de sua superfície (REN *et al*, 2011).

A provável causa para uma maior adsorção com os NTCK, mesmo não sendo funcionalizado, está fortemente ligada a sua maior área superficial específica, como já citada anteriormente. É possível verificar na Figura 12 que os NTCF não apresentaram boa interação com a solução aquosa contendo os íons de  $Pb^{+2}$ , podendo também ter interferido na adsorção do mesmo.

A partir destes testes iniciais foram realizados ensaios similares com outros nanotubos e negro de carbono, com intuito de se verificar o

potencial de adsorção para este sistema. Nestes ensaios utilizou-se uma solução com concentração do íon metálico de 5 ppm, cujos resultados para diferentes nanotubos encontram-se na Tabela 8, com um desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g.

**Tabela 8 – Adsorção de íons chumbo pelas nanopartículas**

Adsorção de Chumbo (mg/g de nanopartícula)			
NTCK	NTCA	NTCF	NC
6,14	5,49	5,58	6,16

Os nanotubos NTCK e NC apresentam adsorção superior em relação aos outros nanotubos avaliados, 98 e 99% respectivamente, nas mesmas condições, ou seja, para a mesma concentração de íons chumbo na solução aquosa e quantidade de nanotubos. A maior eficiência para o NTCK pode estar ligada a sua maior área superficial ou a algum contaminante orgânico que adsorveu os íons de chumbo. Já em relação ao negro de carbono, pode estar fortemente ligada a presença de grupos carboxílicos em sua superfície.

Pode ser também observado que entre os nanotubos americanos, o que apresenta funcionalização (NTCF) mostrou maior capacidade de adsorção em relação ao não funcionalizado (NTCA).

Segundo a literatura, em pH 5, solução 10 ppm de  $Pb^{2+}$  e um tempo de contato de 80 min, a adsorção pelos NTC funcionalizados fica na ordem de 17,09 mg/g de NTC. Já para uma solução 20 ppm na ordem de 23,41 mg/g e para uma solução 30 ppm, 30,32 mg/g (LI *et al.*, 2005).

Portanto, considerando o custo/benefício optou-se dar continuidade ao estudo de adsorção de íons chumbo com diferentes processos a utilização de negro de carbono e o nanotubo de origem coreana, que devido ao não elevado grau de pureza pode ser adquirido comercialmente por um valor inferior aos nanotubos com maior grau de pureza.

## 4.3 TESTES DE VIABILIDADE POR DIFERENTES PROCESSOS

### 4.3.1 Filtração por membranas

Inicialmente foram feitos testes de adsorção de íons de chumbo em solução aquosa utilizando um processo de filtração com membranas obtidas com PMMA/PEO. O principal objetivo para escolha do PMMA, foi a presença de grupos carboxílicos em sua cadeia polimérica, que poderia vir a adsorver os íons chumbo. Conforme comentado anteriormente, a utilização desta blenda foi devido à solubilidade do PEO em meio aquoso e consequente formação de poros internos que viessem a aumentar a área de contacto entre solução aquosa dos íons de chumbo com a matriz polimérica. Os primeiros testes foram feitos com membranas simétricas, ou seja, com membranas obtidas a partir da evaporação total do solvente, após espalhar a solução polimérica sobre a placa de vidro. Entretanto, para as condições experimentais de filtração, utilizando um porta-filtro com 47 mm de diâmetro, espessura da membrana de 0,095 mm e sem pressão aplicada, o fluxo foi muito baixo, inviabilizando o processo. O baixo fluxo manteve-se quando foi utilizada membrana assimétrica com espessura de 0,085 mm, preparada pela imersão da placa de vidro com a solução polimérica em hexano, não solvente dos polímeros.

Visando manter o mesmo sistema polímeros/nanopartículas, foram estudados sistemas com maior área de contacto do adsorvente.

### 4.3.2 Coluna empacotada

Empacotou-se uma coluna com a matriz polimérica conforme descrito anteriormente. Aliquota de 30 mL de solução de íons  $Pb^{2+}$ , na concentração de 5 ppm, pH igual a 5, foram passadas pela coluna e acompanhado por espectrometria de absorção atômica a concentração de íons chumbo que não foram adsorvidas pela matriz de nanocompósitos. Estes valores de concentração de íons chumbo adsorvidos, expressos em miligramas de íons chumbo por grama de nanocompósitos, são apresentados na Figura 24, utilizando um desvio padrão de  $\pm 0,02$ .

Nestes testes utilizaram-se o PMMA, os nanocompósitos de PMMA/NTCK e os compósitos de PMMA/NC, ambos com a concentração de nanopartícula variando de 0,10 a 0,50 %.

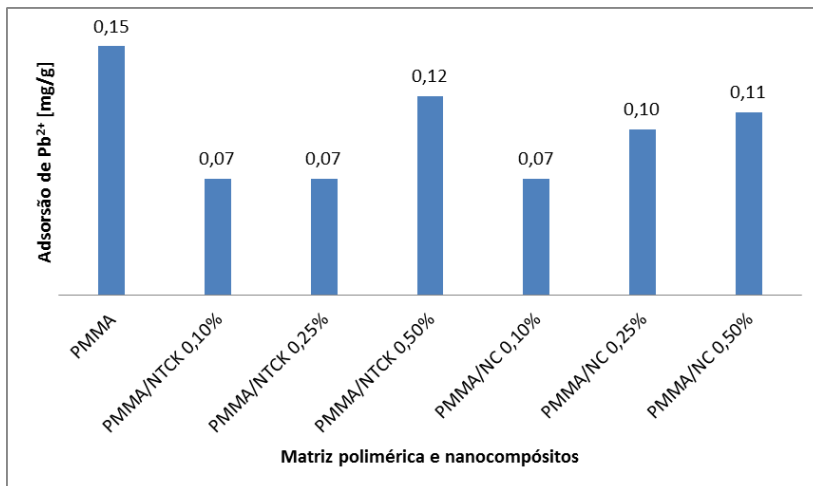


Figura 24 – Adsorção de Pb<sup>2+</sup> pela matriz polimérica e nanocompósitos através de filtração em coluna empacotada

Pode-se observar que o PMMA apresentou adsorção de íons chumbo presente no meio aquoso. Os materiais que continham as nanopartículas apresentaram resultados inferiores, levando a acreditar que o polímero apresenta potencial de adsorção, independente das nanopartículas. Podendo a alta capacidade do PMMA em adsorver o Pb<sup>2+</sup> estar relacionada a sua porosidade, devido a extração do PEO em água, durante o processo de obtenção do material, ou também a presença dos grupos carboxílicos em sua cadeia polimérica.

A amostra de PMMA apresentou um potencial de adsorção na ordem de 76% e o PMMA/NTCK com percentagem de 0,50% de nanotubos adsorveu 62% de íons Pb<sup>2+</sup> da solução contendo 5 ppm do íon metálico, podendo estar ligado ao fato de a adição das partículas deixarem o material mais rígido, tendo menor contato com a solução aquosa contendo os íons.

Há relatos na literatura que o PMMA apresenta alta capacidade de adsorção de fenol em águas, sendo o mecanismo de adsorção composto por três estágios: (1) transporte do adsorvido para a superfície externa do adsorvente, (2) transporte do adsorvido para os poros do adsorvente e o estágio (3) adsorção do adsorvido na superfície externa do adsorvente (MUTAHSEB *et al*, 2011).



As amostras de PMMA que continham o NTCK e o NC apresentaram aumento na adsorção com o aumento da concentração das partículas.

Os resultados mostraram que a filtração através da coluna apresenta um tempo de contato reduzido, até porque o tamanho das partículas poliméricas favorece um fluxo alto.

Com o intuito de aumentar o tempo de contato entre o nanocompósito e a solução contendo o metal, optou-se por testes com imersão direta dos nanocompósitos na solução de íons chumbo.

### **4.3.3 Imersão direta**

Por este método foram testados dois diferentes tamanhos de partícula, ou seja, material não moído e moído.

#### **4.3.3.1 Material não moído**

Com intuito de aumentar o potencial de adsorção de chumbo pelos materiais, aumentou-se o tempo de contato através de agitação mecânica.

Pesou-se 0,30 g do polímero e adicionou-se 30 mL da solução contendo íons de chumbo (5 ppm e pH igual a 5) e manteve-se sob agitação mecânica por diferentes tempos.

As Figuras 25 e 26 apresentam os resultados em miligrama por grama de nanocompósito, após diferentes tempos de agitação mecânica utilizando negro de carbono (NC) e nanotubos de carbono coreano (NTCK), respectivamente. Os resultados apresentam um desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g.

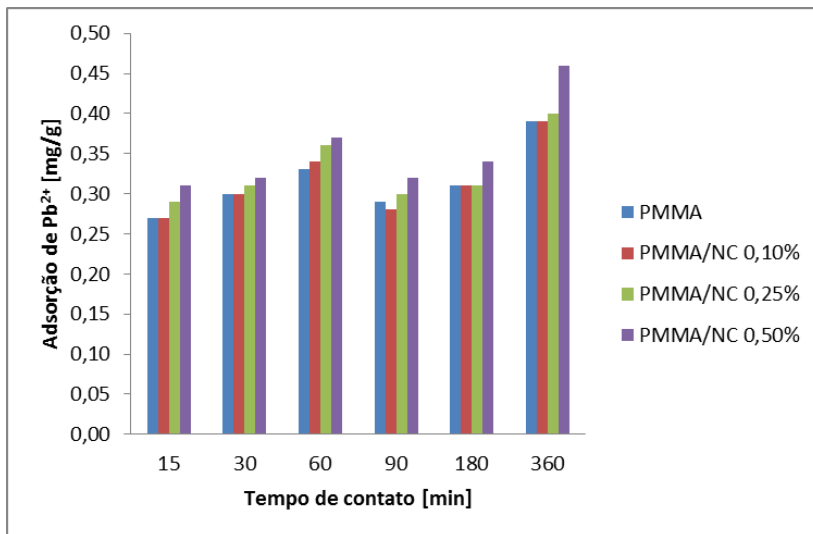


Figura 25 – Adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e compósitos PMMA/NC através de imersão direta

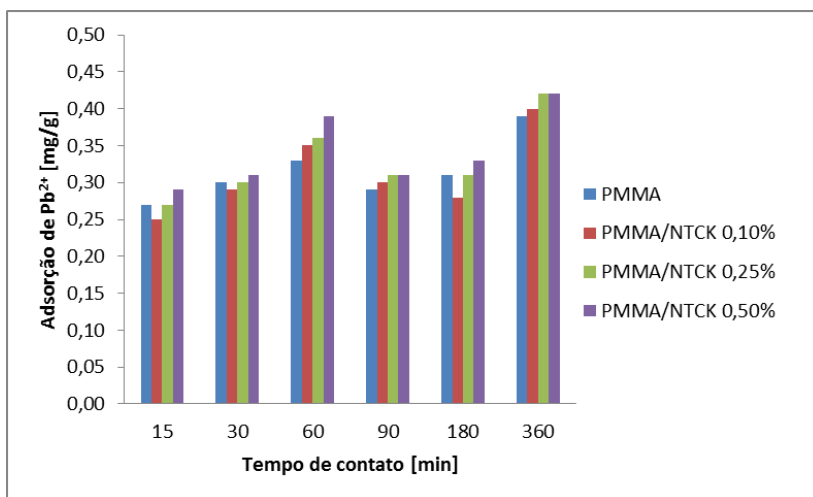


Figura 26 – Adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e nanocompósitos PMMA/NTCK através de imersão direta

Com maior tempo de contato, houve uma maior adsorção de íons chumbo, partindo de 0,27 mg de íons  $Pb^{2+}$  por grama de PMMA em 15 min, para 0,40 mg/g em 360 min. Em relação ao PMMA/NC 0,50 % partiu de 0,31 mg/g em 15 min para 0,46 mg/g em 360 min. Já com o nanocompósito PMMA/NTCK 0,50 % obteve-se uma adsorção de 0,29 mg/g no tempo menor e 0,42 mg/g no maior tempo de imersão.

As amostras que continham o PMMA/NC apresentaram resultados superiores em relação às amostras de PMMA e PMMA/NTCK.

Com o aumento da concentração das partículas/nanopartículas, os resultados foram superiores, porém a diferença não foi tão considerável.

Para otimização dos processos e segundo relatos da literatura (KABBASHI *et al*, 2008), utilizou-se para os demais testes um tempo padrão de 90 min.

Com intuito de verificar uma maior eficiência de adsorção relacionada com as nanopartículas, realizaram-se testes semelhantes com nanocompósitos com maior concentração de nanopartículas, ou seja, 2,50 e 5,00 %, no tempo de 90 min, apresentados na Figura 27.

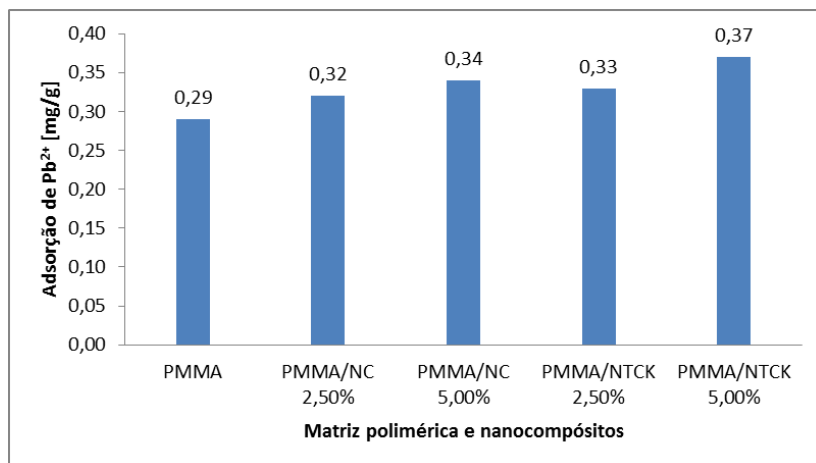


Figura 27 – Adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e nanocompósitos através de imersão direta utilizando maior concentração de nanopartículas

Pode-se verificar que com o aumento da concentração de nanopartículas o ganho em adsorção não é proporcional. Partindo a adsorção de 0,29 mg/g com o PMMA, para 0,34 e 0,37 mg/g com o compósito PMMA/NC 5% e o nanocompósito PMMA/NTCK 5%, respectivamente.

Com o aumento da concentração das nanopartículas, o material apresentou menor interação com a solução contendo íons  $Pb^{2+}$ . Desta forma, não é viável o aumento na concentração das partículas, principalmente pelo alto custo das mesmas e pelo baixo ganho em adsorção.

#### 4.3.3.2 Material moído

Para aumentar a área de contato, o material foi submetido a um tratamento mecânico em um moinho, conforme descrito anteriormente.

A Figura 28 apresenta colunas com valores de adsorção de íons chumbo para material não moído e moído, utilizando uma solução com a concentração de 5 ppm de  $Pb^{2+}$ , pH 5 e desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g.

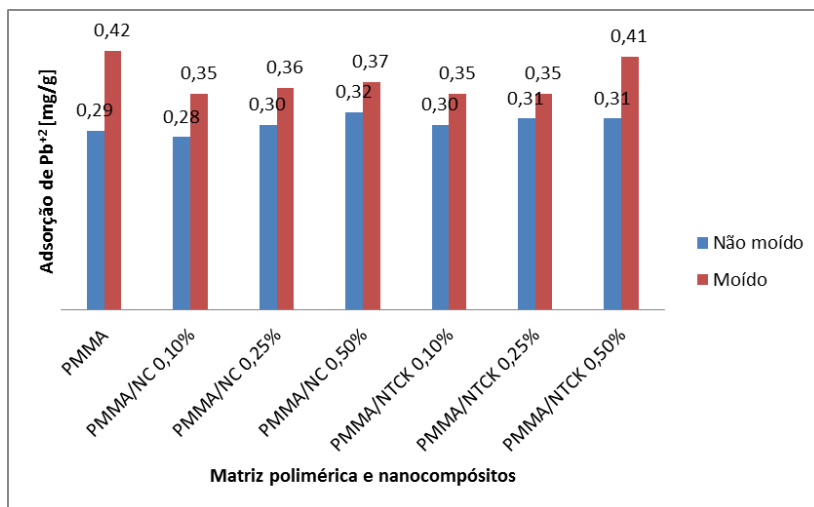


Figura 28 – Adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e nanocompósitos através de imersão direta utilizando material não moído e moído

Como esperado, após o processo de moagem, a eficiência na adsorção aumentou consideravelmente, estando fortemente ligada a área superficial do material ter sido aumentada. A eficiência do PMMA passou de 66 % para 95 % com o material moído, na solução de 5 ppm do íon  $Pb^{2+}$ .

Os materiais que continham nanopartículas não apresentaram melhor desempenho em relação ao PMMA, porém apresentaram melhores desempenhos com o aumento da concentração de nanopartículas entre eles.

Com intuito de verificar se a adsorção está ligada a área superficial ou a estrutura do polímero, realizou-se testes similares com poliestireno. A Figura 29, 30 e 31 apresentam os valores de adsorção de íons chumbo para matriz de PMMA e PS e dos correspondentes nanocompósitos para soluções aquosas de íons de chumbo nas concentrações de 5 ppm, 10 ppm e 20 ppm, respectivamente, com o desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g.

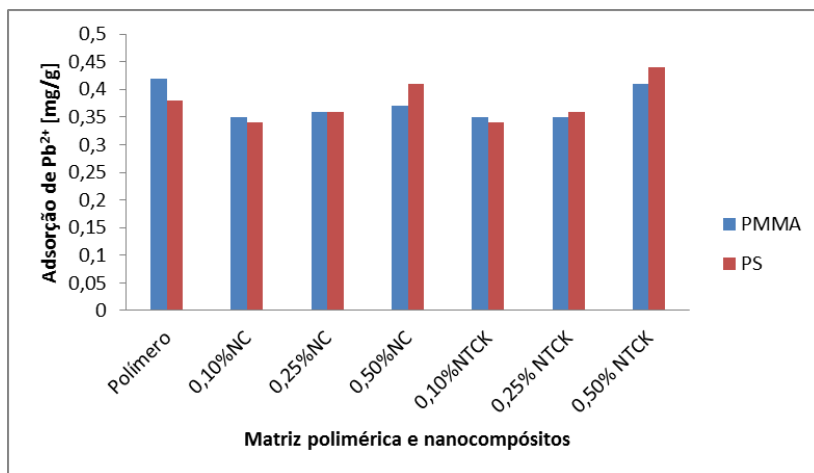


Figura 29 – Comparação da adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e nanocompósitos de PMMA e PS através de imersão direta – Solução 5 ppm de  $Pb^{2+}$

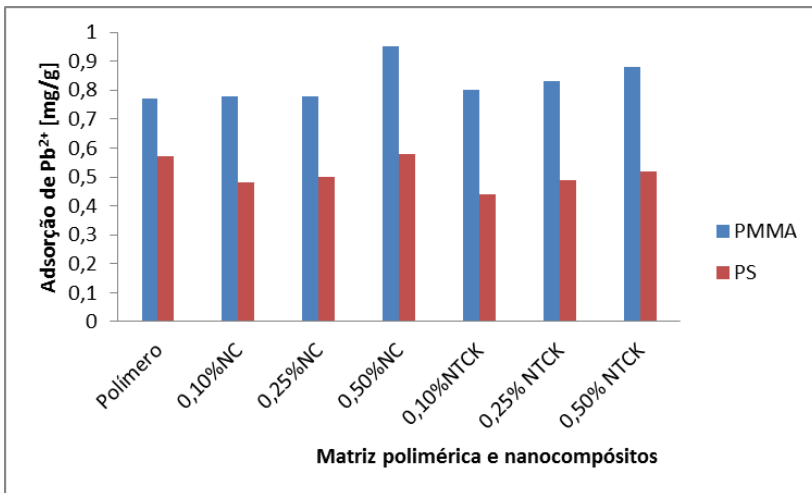


Figura 30 – Comparação da adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e nanocompósitos de PMMA e PS através de imersão direta – Solução 10 ppm de  $Pb^{2+}$

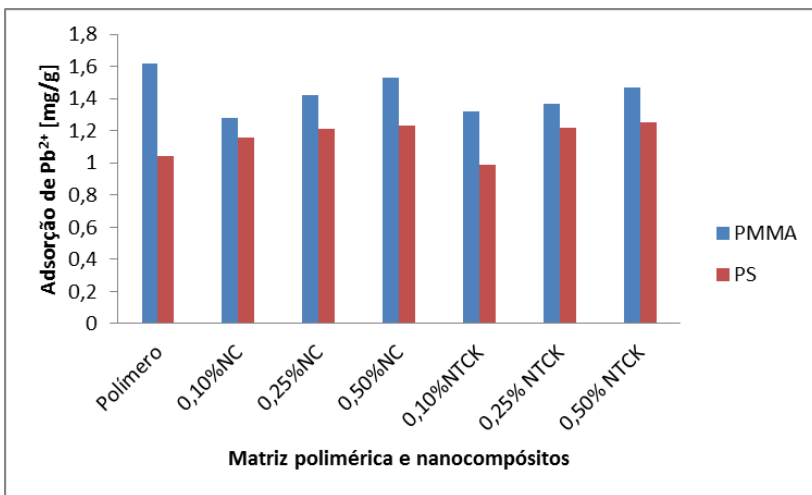


Figura 31 – Comparação da adsorção de  $Pb^{2+}$  pela matriz polimérica e nanocompósitos de PMMA e PS através de imersão direta – Solução 20 ppm de  $Pb^{2+}$

Pode-se verificar que na concentração da solução em 5 ppm de íons  $Pb^{2+}$ , o PMMA e o PS apresentaram resultados de miligrama de íon  $Pb^{2+}$  por grama de material da mesma ordem de grandeza. Porém com o aumento da concentração do metal na solução, o PMMA apresentou maior eficiência de adsorção. A utilização de nanopartículas mostrou um aumento na adsorção com o aumento da concentração das mesmas, porém os polímeros puros apresentaram resultados superiores.

O PMMA em uma solução com 5 ppm de íon  $Pb^{2+}$  apresentou eficiência de adsorção na ordem de 95 %, em comparação ao PS 70 %. Com o aumento para 10 ppm, o PMMA mostrou 71 % de eficiência e o PS 55 %. Já em concentração de 20 ppm, o PMMA adsorveu 78 % e o PS 53%.

Com objetivo de avaliar o efeito de molhabilidade da solução de íons chumbo na superfície da matriz de PMMA ou PS, foi determinado o ângulo de contato da água na superfície da matriz.

#### *4.3.3.2.1 Determinação do ângulo de contato*

Na Figura 32 são apresentados os resultados de decaimento do ângulo de contato em função do tempo (frames) de uma gota de água na superfície sólida da matriz de PMMA e PS. A superfície de PMMA apresentou uma taxa inicial de decaimento do ângulo de contato com o tempo maior do que a superfície de PS. Após 210 frames, ambas as amostras atingiram o equilíbrio sendo que na amostra de PS não foram observadas mudanças no ângulo de contato durante o tempo de experimento.

Através dos resultados foi possível também verificar que o PMMA teve uma maior variação do ângulo ao longo do experimento, partindo de 81 em 1 frame e alcançando 74 em 920 frames. Já em contrapartida, a variação com o PS foi inferior, partindo de 92 e permanecendo neste mesmo valor com 920 frames.

Na condição de 210 frames obteve-se o equilíbrio e foi determinado o ângulo de contato das amostras PMMA e PS, cujos resultados foram 76 e 92, respectivamente. O PMMA apresentou um ângulo de contato em torno de 18 % inferior ao PS indicando uma maior higroscopicidade do PMMA quando comparado com o PS. A Figura 33 mostra uma imagem obtida durante a aquisição de dados.

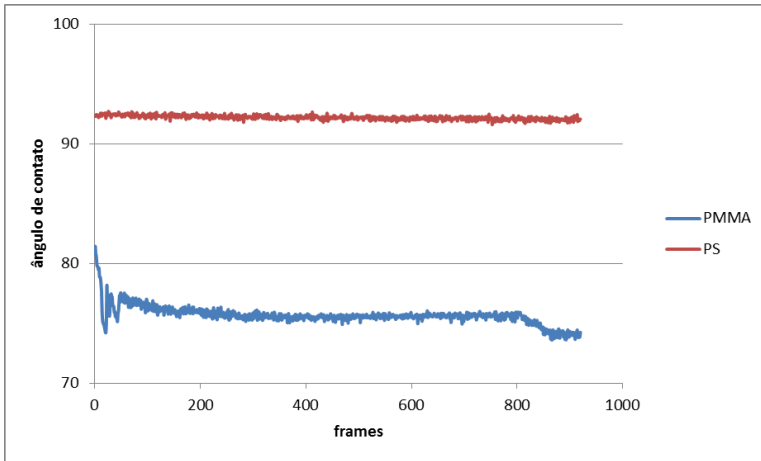


Figura 32 – Decaimento do ângulo de contato com a água para o PMMA e PS

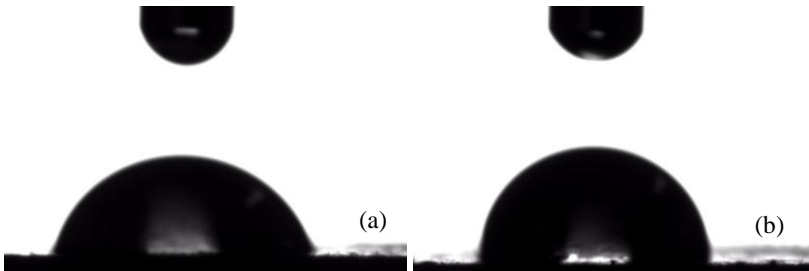


Figura 33 – Imagem de uma gota de água em contato com a superfície sólida do (a) PMMA e (b) PS

Estes resultados corroboram as observações realizadas durante os experimentos de adsorção em que se constatou que o PS apresentava menor interação com a solução aquosa contendo íons de  $\text{Pb}^{2+}$ , levando a uma maior adsorção de íons chumbo em matriz de PMMA.



#### 4.3.3.3 Variação de pH da solução contendo íons de chumbo

Para este teste, a solução contendo 5 ppm de  $Pb^{2+}$  foi ajustada o pH para diferentes valores, partindo de 2 até 10. Utilizou-se uma alíquota de 30 mL em imersão direta e agitação mecânica por 90 min. Na tabela 9 estão os resultados do teste de adsorção, com desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g. Como esperado, em pH 2 a adsorção não ocorreu, pois em pH ácido é forte a competição do metal com o  $H^+$  da solução pelo adsorvente (PAULINO, 2008).

Em pH 7 as amostras apresentaram resultados superiores ao pH 5, pois em pH acima de 6 inicia-se precipitação dos metais. Houve um menor resultado de íons de chumbo na solução devido a provável precipitação do metal. A Figura 34 apresenta os dados em gráficos de barra.

**Tabela 9 – Adsorção de ions chumbo em diferentes valores de pH**

pH	Adsorção de $Pb^{2+}$ (mg/g)		
	PMMA	PMMA/NC 0,50 %	PMMA/NTCK 0,50 %
2	0,00	0,00	0,00
5	0,42	0,37	0,41
7	0,43	0,43	0,43
10	0,44	0,44	0,44

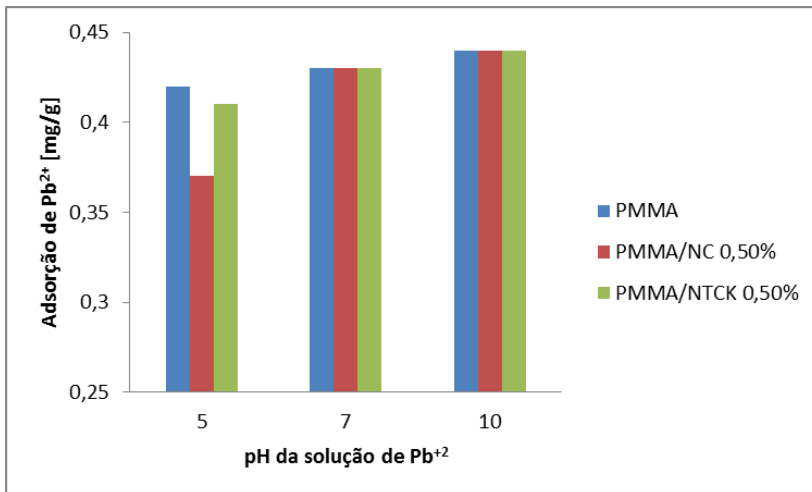


Figura 34 – Adsorção de  $Pb^{2+}$  com variação de pH

Como pode ser observado, não houve variações com o uso ou não das nanopartículas. Com pH 10 ocorreu menor concentração de íons de chumbo na solução após os testes, pois ocorreu precipitação do metal, devido a solução estar fortemente alcalina.

A adsorção do metal pelo PMMA na solução contendo 5 ppm foi na ordem de 96 % em pH 5, 97 % em pH 7 e 99 % em pH 10.

Pesquisas anteriores demonstraram uma capacidade de adsorção de chumbo pelos NTC na ordem de 2,64 % em pH 3, 84,78 % em pH 5 e 20,88 % em pH 7, utilizando uma solução 20 ppm de  $Pb^{2+}$  (KABBASHI *et al*, 2008).

Os resultados encontrados diferem da literatura devido ao fato que na determinação de  $Pb^{2+}$  por EAA na solução, não levou-se em consideração o precipitado, ou seja, retirou-se uma alíquota do sobrenadante para análise, havendo assim adsorção e precipitação nas amostras testadas em pH mais alcalinos.

#### 4.3.3.4 Curva de saturação

Nesta etapa do trabalho avaliou-se o efeito da adsorção de íons de chumbo em função da concentração inicial, para o processo de imersão direta, em pH 5, conforme curvas apresentadas na Figura 35, com desvio padrão de  $\pm 0,02$  mg/g. Para concentrações de íons chumbo inicial abaixo de 100 ppm, tanto a matriz polimérica como os nanocompósitos com 0,50 % de negro de carbono ou nanotubos apresentaram valores de adsorção de íons chumbo da mesma ordem. Para valores superiores de concentração de íons chumbo iniciais, a matriz de nanocompósitos apresenta um valor de adsorção maior do que a matriz de PMMA.

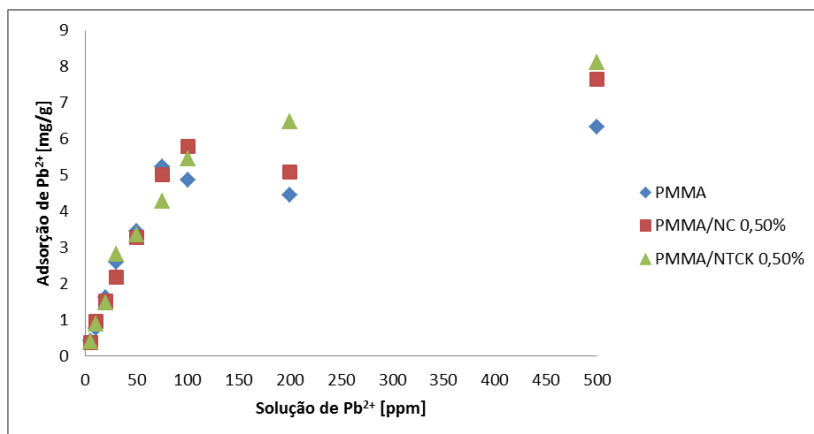


Figura 35 – Curva de saturação da adsorção de chumbo

#### 4.3.3.5 Dessorção

Neste estudo avaliou-se o processo de dessorção colocando-se uma determinada quantidade de nanocompósito adsorvido anteriormente com íons de chumbo imerso em água, pH 2. Em seguida determinou-se a concentração de íons chumbo na água.

O valor encontrado foi de 5 ppm, concordante com a concentração de íons chumbo da solução inicial na qual a mesma massa

de nanocompósito foi utilizada no processo de adsorção, sugerindo a possível reutilização do material.

Segundo a literatura, a dessorção pode chegar a 100% em pH 2, sendo a solução acidificada com ácido nítrico ou ácido clorídrico (LI *et al*, 2005).

Desta forma o material polimérico pode ser reutilizado após tratamento em pH ácido.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados de adsorção utilizando os nanotubos de carbono foi possível verificar o potencial que os mesmos possuem na adsorção de íons chumbo em meio aquoso. Os nanotubos de carbono coreano e negro de carbono apresentaram adsorção de íons chumbo superiores em relação aos nanotubos de origem americana, podendo estar ligada a maior área específica superficial dos nanotubos de origem coreana e a presença de grupos carboxílicos na superfície do negro de carbono.

Os testes utilizando as membranas foram prejudicados levando em consideração a permeabilidade de solvente, inviabilizando para aplicação industrial, devido ao grande tempo necessário para a filtração.

A utilização de coluna empacotada com matriz polimérica ou nanocompósito sólido mostrou resultados de adsorção satisfatórios, aos quais aumentam a eficiência de adsorção se utilizados por imersão direta. Efeito este relacionado com o aumento da área superficial da matriz polimérica ou nanocompositos, ou seja, aumento da relação superfície sólida e volume da solução dos íons de chumbo.

Com a variação do pH a eficiência de adsorção é bastante afetada, sendo baixa em pH ácido e superior em pH mais alto.

A matriz de poliestireno (PS) apresentou resultados de adsorção próximos quando utilizada matriz de PMMA para solução de 5 ppm de íons chumbo. Entretanto, devido à diferença de molhabilidade das duas matrizes poliméricas estudadas, o PMMA apresentou maior percentagem de adsorção dos íons chumbo, quando utilizado concentrações iniciais maiores destes íons. Esta molhabilidade pode estar ligada a presença dos grupos carboxílicos na estrutura do PMMA e também a sua porosidade.

Para concentrações de íons chumbo inferiores a 100 ppm, a percentagem de adsorção destes íons na matriz polimérica de PMMA ou nanocompósitos de PMMA/nanotubos ou negro de carbono foram similares. Entretanto, para concentrações de íons chumbo em meio aquoso cinco vezes maior, ocorreu um aumento de 25% de íons de chumbo nos nanocompósitos em relação à matriz polimérica.

O sistema de adsorção estudado mostrou capacidade de reutilização, pois a desorção ocorre por lavagem em meio ácido.

Concluindo, o PMMA e nanocompósitos de PMMA/nanotubos apresentam potencial de adsorção de íons de chumbo em meio aquoso em pequenas quantidades, da ordem de ppm, podendo ser aplicado em escalas piloto para viabilização do processo de maneira que íons

chumbo possam ser retirados, sem prejuízo à saúde humana e aos sistemas biológicos.

## REFERÊNCIAS

- BRYDSON, J. **Plastics materials**. 7. ed. London: Butterworth Heinemann, 1999. 999 p.
- CAPAZ, R. B.; CHACHAM, H. Nanotubos e a nova era do Carbono. **Ciência hoje**, v. 33, n. 198, p. 20-27, 2003.
- CHEAPTUBES INC. Multi Walled Nanotubes Specifications. 2010. Disponível em: <<http://www.cheaptubesinc.com/MWNTs.htm>>. Acesso em: 05/06/2010.
- CHEN, C.; WANG, X. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multi-wall carbon nanotubes. **Ind. Eng. Chem.**, v. 45, p. 9144–9149, 2006.
- CHUNG, D. D. L. Electrical applications of carbon materials. A Review. **J Mater Sci**, v. 39, p. 2645-2661, 2004.
- CNT Co. Ltd. Carbon Nanotube Specifications. 2010. Disponível em: <<http://www.carbonnanotube.biz/product2.html>>. Acesso em: 13/07/2010.
- CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução N<sup>o</sup> 357, de 17 de março de 2005. Brasília, p. 20-22, mar. de 2005.
- DEGUSSA AG. **Technical information TI 1226, Carbon Black Printex XE 2 - B**.
- DONNET, J. B.; BANSAL, R. C.; WANG, M. J. **Carbon Black Science and Technology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1993.
- FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono: preparação e caracterização**. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em: 13 outubro 2010.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HUANG, J. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. **Polymer Technology**, v. 21, p. 299-313, 2002.

KABBASHI, N. A. et al. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 539-544, 2008.

LI, Y. H. et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. **Chem. Phys.**, v. 350, p. 412-416, 2001.

LI, Y. H et al. Lead adsorption on carbon nanotubes. **Chem. Phys.**, v. 357, p. 263-266, 2002.

LI, Y. H et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb on carbon nanotubes. **Water Research**, v. 39, p. 605-609, 2005.

LONG, R. T.; YANG, R. T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. **J. Am. Chem. Soc.**, p. 2058-2059, 2001.

LU, C.; CHUNG, Y. L.; CHANG, K. F. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. **Water Res.**, v. 39, p.1183-1189, 2005.

MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to carbon technologies**. Universidade de Alicante, Alicante, 1997. 672 p.

MAVROPOULOS, E. A **hidroxiapatita como absorvedor de metais**. 1999. 105 f. Dissertação - Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, 1999.

MIRSKY, S. Tantalizing tubes – hype aside, applications for carbon nanotubos progress –slowly. **Scientific American**, v. 282, p. 40-42, 2000.



MUTAHSEB, A. H. et al. Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using PMMA. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 691-699, 2011.

PAULINO, A. T. **Produção de adsorventes não convencionais e aplicação na remediação de águas e efluentes industriais**. 2008. 181 f. Tese de doutorado em ciências – Universidade Estadual de Maringá, 2008.

PENA, J. M. et al. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 74, 2001.

PENG, X. et al. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. **Chem. Phys.**, v. 376, p. 154–158, 2003.

PENG, X. et al (1). Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water. **Material letters**, v. 59, p. 399–403, 2005.

PENG, X. et al (2). Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb (II) and Cu (II) from water. **Letter to the editor / Carbon**, v. 43, p. 855-894, 2005.

PEREZ-AGUILAR, N. V. et al. Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes in aqueous solution: equilibrium and kinetics. **J Nanopart Res**, v. 12, p. 467-480, 2010.

PINT, C. L.; ALVAREZ, N. T.; HAUGE, R. H. Odako growth of dense arrays of single-walled carbon nanotubes attached to carbon surfaces. **Nano Research**, 2009.

QIU, Y. et al. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. **Water Research**, v. 42, p. 567-574, 2008.

REN, X. et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 395-410, 2011.

SALIPIRA, K. L. et al. Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water. **Environ Chem.**, v. 5, p. 13–17, 2007.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, 2006.

SCHIRMER, W. N. **Avaliação do desempenho de nanotubos de carbono (CSNT) na remoção de compostos orgânico voláteis (COV) de correntes gasosas**. 2007. 105 f. Trabalho de qualificação de doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SCHNITZLER, M. C. **Nanotubos de carbono**. Disponível em: < <http://www.quimica.ufpr.br/gqm/Nanotubos%20de%20carbono.htm> > Acesso em: 13 outubro 2010.

SCHUHMACHER, E.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. PMMA or PEO in THF/H<sub>2</sub>O mixture: phase diagram, separation mechanism an application. **Journal Membrane Science**, v. 184, p. 187-196, 2001.

SIGMA-ALDRICH. **Boletim técnico dos polímeros**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>> Acesso em: 07 outubro 2010.

SILVA, F. R. A.; AMARAL, S. P. Utilização de argilominerais na remoção de Pb (II) em tratamento de efluentes. **XIII SIMPEP**, 2006.

SITKO, R.; ZAWISKA, B.; MALICKA, E. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 37, p. 22-31, 2012.

SPAIN, I.L. **Chemistry and physics of carbon**. New York: Marcel Dekker, 1994. v. 16, 120 p.

STRÖCK, M. **Types of carbon nanotubes**. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Nanotubo\\_de\\_carbono](http://pt.wikipedia.org/wiki/Nanotubo_de_carbono)> Acesso em: 13 outubro 2010.

YAN, H. et al. Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 62, p. 142–148, 2006.

YUAN, Q. W. **Polymer Data Handbook**. 1. ed. Oxford: MARK, J. E., 1999. 542-552 p.

ZELADA-GUILLÉN, G. A. et al. Immediate detection of living bacteria at ultralow concentrations using a carbon nanotube based potentiometric aptasensor. **Angewandte Chemie International Edition**, 2009.

ZHANG, L. et al. Selective removal for Pb<sup>2+</sup> in aqueous environment by using novel macroreticular PVA beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 898-907, 2010.

ZHOU, D. et al. Surface-modified nanoscale carbon black used as sorbents for Cu (II) and Cd (II). **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 34-39, 2010.

ZHU, J. Bioactive modification of poly(ethylene glycol) hydrogels for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 31, p. 4639-4656, 2010.