

Contaminantes emergentes: fármacos, cosméticos e nanopartículas

Painel

## 685 - NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM ÁCIDO HÚMICO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TOXICIDADE EM EMBRIÕES DE ZEBRAFISH

CÔA, F., CLEMENTE, Z., LOPES, J. R., RODRIGUES NETO, L. L., CASTRO, V. L. S. S.,  
ALVES, O. L., BARBIERI, E., MARTINEZ, D. S. T.

francinecoa@gmail.com, zaira.clemente@Innano.cnptem.br, josiaschimica@hotmail.com,  
lais.neto@pos.ft.unicamp.br, vera-lucia.castro@embrapa.br, oalves@iqm.unicamp.br,  
edisonbarbieri@yahoo.com.br, diego.martinez@Innano.cnptem.br

Palavras-chave: Nanomateriais; Remediação; Ecotoxicidade, Ácido húmico; Nanotubos de carbono

### INTRODUÇÃO

Procedimentos de oxidação química são comumente aplicados em nanotubos de carbono a fim de favorecer sua dispersão em meios aquosos e utilização em remediação ambiental. Entretanto, nestes métodos empregam-se ácidos oxidantes (e.g., HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que apresentam custos elevados para produção em larga escala e problemas ambientais. Neste trabalho, nanotubos de carbono foram modificados com ácido húmico, com o objetivo de promover sua estabilidade coloidal e potencializar sua aplicação como material adsorvente de metais (i.e. Cu<sup>2+</sup>). Realizou-se uma caracterização físico-química integrada do complexo MWCNT-HA, bem como ensaios de toxicidade aguda em embriões de *Danio rerio* (zebrafish).

### METODOLOGIA

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas bruto (MWCNT-raw) foram mecanoquimicamente modificados com ácido húmico (HA) em uma reação de estado sólido, utilizando-se um moinho de bolas vertical convencional. O complexo MWCNT-HA obtido foi estudado pelas seguintes técnicas de caracterização de materiais: microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), análise termogravimétrica (TGA), espalhamento de luz dinâmico e eletroforético (DLS/ELS) e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis). A capacidade de remoção de íons Cu<sup>2+</sup> pelo complexo MWCNT-HA foi avaliada em ensaios de adsorção e comparada com a eficiência apresentada pelo MWCNT oxidado (obtido por oxidação química do MWCNT-raw com HNO<sub>3</sub> concentrado). Ensaio de ecotoxicidade aguda (CL50, 96 h) foram realizados com embriões de *Danio rerio*, nas concentrações de 0,0; 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 e 25 mg/L de MWCNT-HA, conforme o guia 236 da OECD para testes de toxicidade aguda em embriões de peixes (OECD, 2013). Marcadores bioquímicos (i.e. fosfatase ácida, glutationa s-transferase e catalase) foram monitorados após 96 h de exposição dos embriões ao MWCNT-HA.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método mecanoquímico utilizado foi efetivo para revestir MWCNT com HA. A análise de composição química da superfície por XPS indicou ausência de oxigênio no MWCNT-raw. Contudo, a concentração deste elemento foi aumentada em 1,4% no MWCNT-raw moído (sem HA) e em 6,7% no MWCNT-HA, demonstrando que o processo de moagem de nanotubos com ácido húmico ocasionou a introdução de grupos oxigenados na superfície do MWCNT-raw.

Através de medidas de potencial Zeta e diâmetro hidrodinâmico (DLS) observou-se que MWCNT-HA são mais estáveis em meio aquoso em relação ao MWCNT-raw, cujas cargas superficiais são de -37,4±0,7 mV e -25,4±0,2 mV, respectivamente. A carga

superficial do MWCNT-HA ( $-37,4 \pm 0,7$  mV) é similar à do MWCNT oxidado ( $-40,1 \pm 0,907$  mV), bem como seus diâmetros hidrodinâmicos (de  $212,46 \pm 5,64$  nm para MWCNT-HA e de  $179,6 \pm 2,14$  nm para MWCNT oxidado).

Evidência adicional do revestimento com HA foi observada por meio de imagens de topografia (AFM), pois ao comparar os materiais estudados (MWCNT-raw, MWCNT-raw moído e MWCNT-HA) foram constatadas irregularidades superficiais no MWCNT-HA, enquanto os demais materiais apresentaram superfícies planas.

A capacidade de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> pelo MWCNT-HA ( $84 \pm 1,8\%$ ) apresentou-se 11 vezes superior à do MWCNT-raw moído ( $7,57 \pm 3,1\%$ ), indicando que o HA na superfície dos MWCNT atuou como agente de complexação química e/ou atração eletrostática deste íon. Além disso, o MWCNT-HA foi 4 vezes mais eficiente em adsorver íons Cu<sup>2+</sup> em relação ao MWCNT-oxidado ( $20 \pm 1,4\%$ ).

Nos ensaios de toxicidade aguda (CL50, 96h), até a máxima concentração testada (25 mg/L), não foram observadas mortalidade e malformação nos embriões expostos ao complexo. Além disso, a exposição ao material não causou alterações significativas nos marcadores bioquímicos analisados.

## **CONCLUSÃO**

Conclui-se que o método mecanoquímico empregado foi eficaz em modificar a superfície do MWCNT-raw, favorecendo sua dispersão em meio aquoso (estabilidade coloidal) e sua capacidade de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup>. Estes fatores foram proporcionados pela introdução de grupos oxigenados em sua superfície devido a interação com HA. Desta forma, o complexo MWCNT-HA produzido através de uma modificação mecanoquímica (reação de estado sólido) é um potencial material para aplicação em remediação ambiental, de simples obtenção, preparado sem a utilização de ácidos oxidantes (Green chemistry) e de baixa ecotoxicidade aguda sobre embriões de zebrafish (*D. rerio*).

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

OECD. Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test. 2013. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris.

## **FONTE FINANCIADORA**

CAPES, CNPq, FAPESP, INCT-Inomat, NanoBioss, Cigenanotox e SisNANO-MCTI.