



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NATÁLIA PORTO ALEXANDRE

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES HIERÁRQUICOS À BASE DE CELULOSE
BACTERIANA E ZEÓLITA (Ca, Cu, Zn)A PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
ÓXIDO NÍTRICO**

FORTALEZA

2020

NATÁLIA PORTO ALEXANDRE

DESENVOLVIMENTO DE FILMES HIERÁRQUICOS À BASE DE CELULOSE
BACTERIANA E ZEÓLITA (Ca, Cu, Zn)A PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
ÓXIDO NÍTRICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola. Co-orientadora: Dr. Morsyleide de Freitas Rosa.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A37d Alexandre, Natalia Porto.

Desenvolvimento de filmes hierárquicos à base de celulose bacteriana e zeólita (Ca,Cu, Zn)A para liberação controlada de óxido nítrico / Natalia Porto Alexandre. – 2020.
84 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

Coorientação: Profª. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Zeólita A . 2. Celulose bacteriana. 3. liberação controlada. 4. Óxido nítrico. 5. Hierarquização. I. Título.
CDD 540

NATÁLIA PORTO ALEXANDRE

DESENVOLVIMENTO DE FILMES HIERÁRQUICOS À BASE DE CELULOSE
BACTERIANA E ZEÓLITA (Ca, Cu, Zn) PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
ÓXIDO NÍTRICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química.

Aprovado em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Morsyleide de Freitas Rosa (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Jeanny da Silva Maciel
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ramon Kenned de Sousa Almeida
Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

À Deus.

Aos meus pais Adriana e Cleandro, pelo amor, carinho e compreensão.

Aos meus irmãos Natasha e Matheus, que sempre me apoiaram e incentivaram na trajetória acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela coragem e força durante toda a jornada acadêmica.

À minha família, pelo suporte e base para enfrentar os desafios diários, além das orações e ensinamentos para superar todos os obstáculos da vida pessoal e profissional.

Ao meu namorado, Alysson Fernando, pelas inúmeras contribuições feitas durante a realização deste trabalho, pelo companheirismo, amor e dedicação.

A todos que fazem parte do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, pelos ensinamentos, palavras amigas e colaboração, que me ajudaram a evoluir de forma profissional e pessoal. Em especial, agradeço ao Diego e à Conceição, por todo o suporte quando eu precisei e pelos ótimos momentos de parceria, e ao Édipo, por todas as palavras sábias e auxílio.

Ao Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, por aceitar conduzir meu trabalho de pesquisa com orientações, paciência e discernimento para me explicar uma série de processos, técnicas e normas que auxiliaram minha aprendizagem e crescimento profissional. Além disso, por dedicar seu tempo na contribuição direta das análises e processos de parte do trabalho realizado na University of St Andrews, Escócia.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, por contribuir diretamente na pesquisa e na minha formação, com discussões e auxílio nas análises de difração, aprimorando o trabalho.

Ao Prof. Dr. Russell E. Morris, da University of St Andrews, pela parceria e contribuição nesta pesquisa, e aos seus alunos que auxiliaram na realização de etapas importantes do trabalho, em especial ao Simon M. Vornholt.

À Dr. Morsyleide de Freitas, pela coorientação concebida, dando-me suporte com as técnicas e procedimentos. Também agradeço a todos da Embrapa, que me guiaram no início e esclareceram minhas dúvidas, em especial ao Mateus Oliveira, que sempre esteve ao meu lado na Embrapa, dedicando seu tempo para explicar e muitas vezes orientar meus passos.

À Pós-graduação de Química, pela oportunidade, e à CNPq, pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

*“Cada sonho que você deixa para trás, é um
pedaço do seu futuro que deixa de existir”
Steve Jobs*

RESUMO

A busca por materiais eficientes para liberação controlada de NO vem crescendo nos últimos anos, possibilitando o estudo de materiais microporosos, dentre os quais se destacam as zeólitas, que apresentam sistemas de poros bem organizados e elevada capacidade de adsorção. No entanto, sua forma de pó restringe o acesso do NO aos centros ativos, limitando a quantidade do gás que pode ser adsorvida. Como alternativa, neste trabalho, é proposta a hierarquização da zeólita tipo A por meio de dispersão em uma matriz polimérica, a celulose bacteriana (CB), para liberação controlada do óxido nítrico, com vistas a aplicações antimicrobianas. Neste estudo, foram desenvolvidos filmes de zeólita A, nas formas Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , em matrizes de celulose bacteriana, nas proporções de 12,5% e de 25% (m/m), para o teste no armazenamento e na liberação controlada de NO. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e análise termogravimétrica (TG). Por meio das técnicas de DRX, foi possível identificar diferentes intensidades em cada zeólita trocada, devido ao fato de que os cátions podem apresentar afinidades diferentes na ocupação dos sítios. As análises de MEV mostraram cristais zeolíticos entrelaçados por fibras de CB com aglomeração de cristais de zeólita nos filmes de 25% (m/m), o que dificulta a adsorção do óxido nítrico e tornam os filmes menos eficientes em comparação ao de 12% (m/m). As medidas de XPS evidenciaram mudanças nas energias de ligação, o que pode indicar a interação entre as superfícies de zeólita e de celulose, que torna possível comprovar a formação do material de estrutura hierárquica. Diante disso, a hierarquização decorrente da dispersão dos cristais zeolíticos sobre as fibras de CB, assim como o processo de troca iônica, influenciaram na capacidade de retenção/liberação de NO pela zeólita, em que foi possível obter desempenho superior ao das suas formas isoladas, chegando a 0,6 mmol de NO/g de zeólita.

Palavras-chave: Zeólita A. Celulose bacteriana. liberação controlada. Óxido nítrico. Hierarquização. Matriz polimérica. bactericida.

ABSTRACT

The search for efficient materials for the release of NO has been growing in recent years, allowing the study of microporous materials, among which are highlighted as zeolites, which reproduce well-organized pore systems and increase the adsorption capacity. However, its powder form restricts NO access to active centers, limiting the amount of gas that can be adsorbed. As an alternative, in this work, the hierarchy of type A zeolite is proposed by means of dispersion in a polymeric matrix, bacterial cellulose (CB), for controlled release of nitric oxide, with a view to antimicrobial applications. In this study, zeolite A films were developed, in Ca^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} forms, in bacterial cellulose matrices, in the proportions of 12.5% and 25% (m / m), for testing in storage and controlled release from NO. The materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray scattering spectroscopy (EDS), infrared absorption spectroscopy (FTIR), spectroscopy of photoelectrons excited by X-rays (XPS) and thermogravimetric analysis (TG). Through XRD techniques, it was possible to identify different intensities in each zeolite exchanged, due to the fact that cations may have different affinities in the occupation of the sites. SEM analyzes showed zeolitic crystals interlaced by CB fibers with agglomeration of zeolite crystals in 25% (m / m) films, which makes it difficult to adsorb nitric oxide and make the films less efficient compared to 12% (m / m). The XPS measurements showed changes in the binding energies, which may indicate the interaction between the zeolite and cellulose surfaces, which makes it possible to verify the formation of the hierarchical structure material. Therefore, the hierarchy resulting from the dispersion of the zeolitic crystals over the CB fibers, as well as the ion exchange process, influenced the capacity of retention / release of NO by the zeolite, in which it was possible to obtain superior performance than its isolated forms, reaching 0.6 mmol NO / g of zeolite.

Keywords: Zeolite A. Bacterial cellulose. Controlled release. Nitric oxide. Hierarchization. Polymeric matrix. bactericidal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação da síntese do óxido nítrico a partir do L-arginina.....	20
Figura 2	- Tetraedro TO ₄ formado por átomos de silício ou alumínio e átomo de oxigênio.....	24
Figura 3	- Representação da célula unitária da zeólita A indicando as cavidades alfa, beta, anel D4R e íons de sódio presente no sítio I- Na(I), sítio II- Na(II) e sítio III- Na(III).....	27
Figura 4	- Representação esquemática da classificação e tipos de hierarquização zeolítica.....	29
Figura 5	- Estrutura da celulose representada por “n” unidade básica de celobiose.....	32
Figura 6	- Mecanismo de ação da oxidação regioseletiva de hidroxilas primárias do carbono C6 em grupos carboxilatos por oxidação TEMPO/NaBr/NaClO	34
Figura 7	- Fluxograma das etapas de produção da CB.....	38
Figura 8	- Esquema referente às etapas experimentais dos filmes compósitos de CB e zeólita.....	40
Figura 9	- Representação do processo de adsorção nos filmes. (a) aquecimento; (b) frasco tipo schlenk; (c) gás NO; (d) gás argônio; (e) vácuo e (f) imagem do filme de 2 × 2 cm.....	43
Figura 10	- Representação da liberação de NO por meio do equipamento NOA. a) gás nitrogênio liberado; b) estrutura cristalina da zeólita A; c) solução de Cloreto de Lítio 10%; d) filme; e) detector de óxido nítrico; f) gráfico gerado de liberação de NO em ppm e g) gráfico de liberação de NO convertido em mmol/g.....	45

Figura 11 - Ilustração esquemática da localização dos cátions de compensação presentes nos sítios ativos da estrutura zeolítica.....	47
Figura 12 - Difratoograma de raios-X das zeólitas (a) NaA (b), CaA (c), CuA e (d) ZnA.....	48
Figura 13 - Espectros de IV das amostras de zeólitas: (a) NaA, (b) CaA, (c) CuA e (d), ZnA.....	50
Figura 14 - Micrografias eletrônicas de varredura para as zeólitas na forma de pó: a) CaA, b) CuA e c) ZnA.....	53
Figura 15 - Representação gráfica da capacidade de troca das zeólitas CaA, CuA e ZnA.....	54
Figura 16 - Imagem digital dos filmes cortados em pedaços 2,0 x 2,0 cm.....	55
Figura 17 - Espectros das amostras em KBr referentes à: DBC; DBC-ZnA 12,5%; DBC-CuA 12,5%; DBC-CaA 12,5% e DBC.....	56
Figura 18 - Espectros das amostras em KBr referentes a: DBC; DBC-ZnA 25%; DBC-CuA 25%; DBC-CaA 25% e DBC.....	57
Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura para os filmes: a-c) DBC; d-f) DBC-CuA 12,5%; g-i) DBC-CaA 12,5% e j-l) DBC-ZnA 12,5%.....	59
Figura 20 - Micrografias eletrônicas de varredura para os filmes: a-c) DBC; d-f) DBC-CuA 25%; g-i) DBC-CaA 25% e j-l) DBC-ZnA 25%.....	60
Figura 21 - Micrografias da seção transversal por campo FEI dos filmes de zeólita trocadas por íons cálcio, cobre e zinco nas proporções 12,5% e 25%.....	62
Figura 22 - Isotermas de liberação de NO para as amostras de DBC e de zeólita A nas	63

	diferentes formas catiônicas (NaA, CaA, ZnA e CuA) ativadas à 100°C.....	
Figura 23 -	Isotermas de liberação do gás NO das amostras a) DBC; b) DBC-ZnA 12,5%; c) DBC-CuA 12,5% e d) DBC-CaA 12,5%.....	65
Figura 24 -	Isotermas de liberação do gás NO das amostras a) DBC; b) DBC-ZnA 25%; c) DBC-CuA 25% e d) DBC-CaA 25%.....	66
Figura 25 -	Ilustração dos filmes hierárquicos de CB e zeólita e processo de adsorção e liberação de NO nos sítios zeolíticos.....	68
Figura 26 -	Espectro de XPS: (a) amostras de pó de zeólita xA (x = Ca, Zn e Cu) e filmes de DBC-xA a 12.5%; (b) comparativas de zeólita pó CaA e filme DBC-CaA 12.5%; (c) zeólita CuA pó e filme de DBC-CuA a 12.5%; (d) zeólita ZnA pó e filme DBC-ZnA 12.5%.....	69
Figura 27 -	Curva termogravimétrica dos filmes de DBC-xA (x= Ca ²⁺ , Cu ²⁺ e Zn ²⁺) de 12,5%.....	71
Figura 28 -	Curva termogravimétrica dos filmes após ativação de óxido nítrico: DBC-CaA 12.5% após NO; DBC-CuA 12.5% após NO e DBC-ZnA 12.5% após NO.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos publicados referentes aos materiais utilizados para o armazenamento e liberação de NO.....	23
Tabela 2 - Classificação dos poros em relação ao seu tamanho segundo a IUPAC.....	28
Tabela 3 - Raio iônico e energia de hidratação dos cátions trocados na zeólita A	49
Tabela 4 - Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de zeólitas, na forma de pó. a) NaA, b) CaA, c) CuA e d) ZnA.....	52
Tabela 5 - Representação das relações Si/Al e porcentagens atômicas dos elementos presentes nas amostras em estudo.....	53
Tabela 6 - Quantidades liberadas de NO em mmol/g dos filmes: DBC, NaA, CaA, CuA e ZnA.....	67
Tabela 7 - Resultados obtidos a partir da TG das amostras filmogênicas de DBC-CuA 12,5%; DBC-ZnA 12,5% e DBC-CaA 12,5%.....	70

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Composição reacional da zeólita A.....	37
Equação 2 - Equação reacional das moléculas de NO e ozônio.....	45
Equação 3 - Equação de transformação de NO ₂ * (estado excitado) em NO ₂ (estado normal).....	45
Equação 4 - Fórmula de extensão da troca iônica da zeólita A com os íons Ca ²⁺ , Cu ²⁺ e Zn ²⁺	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CaA	Zeólita A no estado sólido na forma cálcica
CB	Celulose Bacteriana
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CuA	Zeólita A no estado sólido na forma de cobre
DBC	Celulose Bacteriana Seca
DBC-CaA	Filmes de Celulose Bacteriana Seca e zeólita A cálcica
DBC-CuA	Filmes de Celulose Bacteriana Seca e zeólita A na forma de cobre
D4R	Arranjo Cúbico Simples de Oito Tetraedros
FAU	Símbolo Estrutural da zeólita Faujasita
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LMN	Laboratório de Materiais Nanoestruturados
LTA	Símbolo Estrutural da zeólita A
SBQ	Sociedade Brasileira de Queimaduras
SBU	Unidades Secundárias de Construção

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Óxido Nítrico	20
2.1.1	<i>Propriedades</i>	21
2.1.2	<i>Aplicações</i>	21
2.2	Zeólita	24
2.2.1	<i>Classificação</i>	25
2.3	Zeólita A	26
2.4	Hierarquização dos materiais porosos	28
2.4.1	<i>Métodos de síntese</i>	29
2.5	Celulose Bacteriana	32
2.5.1	<i>Síntese</i>	32
2.1.2	<i>Aplicações</i>	34
3	OBJETIVOS	36
3.1	Objetivo geral	36
3.2	Objetivos específicos	36
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	37
4.1	Síntese	37
4.1.1	<i>Síntese zeólita NaA</i>	37
4.1.2	<i>Processo de troca iônica</i>	38
4.1.3	<i>Produção Celulose Bacteriana (CB)</i>	38
4.2	Preparação de Filmes	39
4.3	Caracterização	41
4.3.1	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	41
4.3.2	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	41
4.3.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	42
4.3.4	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i>	42
4.3.5	<i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	42
4.4	Ensaio de liberação de óxido nítrico	42
4.4.1	<i>Impregnação de NO</i>	43
4.4.2	<i>Liberação de NO</i>	44

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Caracterização da zeólita nas diferentes formas catiônicas	46
<i>5.1.1</i>	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	<i>46</i>
<i>5.1.2</i>	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	<i>50</i>
<i>5.1.3</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>52</i>
<i>5.1.4</i>	<i>Espectroscopia por dispersão de raios-X</i>	<i>53</i>
5.2	Caracterização dos filmes	55
<i>5.2.1</i>	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	<i>55</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>58</i>
5.3	Avaliação dos filmes compósitos na liberação de NO	61
<i>5.3.1</i>	<i>Liberação de Óxido Nítrico</i>	<i>62</i>
<i>5.3.2</i>	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i>	<i>68</i>
<i>5.3.3</i>	<i>Análise Térmica</i>	<i>70</i>
6	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS	74

1 APRESENTAÇÃO

A pele é o maior órgão do corpo humano, o qual se apresenta como primeira barreira de defesa ao ambiente externo. Entretanto, essa barreira muitas vezes sofre lesões em consequência de acidentes, queimaduras ou feridas crônicas, causando desconfortos físicos e psicológicos.¹ O número de pacientes com feridas crônicas tem aumentado e portanto necessita de atenção. No Brasil, o envelhecimento da população está associado ao aumento dos números de doenças e lesões na pele.²⁻³ Segundo dados da Sociedade Brasileira de Queimaduras (SBQ), cerca de um milhão de pessoas sofrem queimaduras no país a cada ano, sendo a maioria das vítimas crianças e pessoas de baixa renda, o que implica na necessidade por um grande número de materiais economicamente acessíveis para tratamento de feridas.⁴ Diante deste quadro, a realização de pesquisas que tenham como objetivo o aprimoramento dos processos terapêuticos relacionados ao tratamento de ferimentos é certamente algo necessário e desejável.

Neste contexto, um composto que vem sendo amplamente estudado para o tratamento de algumas enfermidades é o óxido nítrico (NO), o qual possui importantes funções biológicas. Além de atuar como molécula sinalizadora, o NO desempenha papel essencial em processos como o controle da pressão arterial, neurotransmissão e inibição de inflamação e infecções.⁵⁻⁶

Inúmeras pesquisas têm buscado explorar o potencial dessa molécula⁷⁻⁹ e, de fato, e a despeito da toxicidade desse composto quando em quantidades elevadas, novas descobertas têm demonstrado que o NO é um agente antimicrobiano diferenciado e que apresenta potencial para atuar na regulação de processos relacionados à pele, com especial atenção para o tratamento de ferimentos.¹⁰⁻¹³ No entanto, a administração de NO para propósitos terapêuticos não é uma tarefa fácil uma vez que seu uso deve necessariamente ser integrado a sistemas estáveis, em que a liberação do NO gasoso possa ocorrer de forma controlada de modo a manter sua concentração dentro de uma faixa apropriada e com duração bem definida.^{7, 14}

O processo adsorptivo apresenta-se como alternativa dos materiais sólidos para o armazenamento e a liberação de gás, especificamente os sólidos nanoporosos que possuem uma estrutura porosa cristalina que aprisiona as moléculas de gás. Diante disso, até o momento, grandes números de novos materiais têm sido sintetizados para esta aplicação.¹⁵⁻¹⁶ Dentre os sólidos nanoporosos, destacam-se as zeólitas, aluminossilicatos microporosos cristalinos que apresentam sistemas de poros bem definidos e que atualmente encontram

emprego em inúmeras aplicações industriais importantes.¹⁷⁻¹⁹ A elevada capacidade de adsorção, assim como a alta estabilidade térmica das zeólitas as tornam fortes candidatas como agentes ativos em processos de armazenamento e liberação controlada de NO, o que vem sendo atestado em uma série de trabalhos publicados.²⁰⁻²⁴

Apesar de todas essas propriedades, uma importante limitação das zeólitas é o fato delas serem materiais policristalinos, isto é, de se apresentarem na forma de pó. Para fins práticos, elas usualmente necessitam de compactação, o que pode ser conseguido moldando-as na forma de *pellets*, o que acaba reduzindo drasticamente a área interna disponível e, conseqüentemente, seu desempenho. Como alternativa, as zeólitas podem ser preparadas junto a outros materiais porosos originando um sistema denominado hierárquico, onde os microporos das zeólitas podem se conectar a mesoporos ou mesmo macroporos. Esse processo de hierarquização ocorre a partir da dispersão ou agregação da zeólita em determinados suportes de tal forma que novos poros - mesoporos, macroporos ou mesmo ambos, possam ser gerados. A presença de meso/macroporos leva a processos eficientes de transferência de massa²⁵ e os microporos, cujo acesso é otimizado pela presença de sistemas de poros com aberturas maiores, propiciam os sítios de adsorção nos quais a molécula de NO poderá ser retida.²⁶

Um material que pode ser explorado como suporte no desenvolvimento de zeólitas hierárquicas é a celulose,²⁷⁻²⁸ em particular a celulose bacteriana (CB), um tipo especial de celulose que apresenta fibras em dimensões nanométricas, elevada pureza e biocompatibilidade. A CB já vem sendo estudada como material base para curativos, destacando-se por suas propriedades físicas e mecânicas as quais se mostram bastantes atrativas para curativos.²⁹⁻³¹ No entanto, a ausência de atividade antimicrobiana da CB impõe limitações para esse tipo de aplicação. Por outro lado, ao aliar as propriedades de zeólitas como carreadores de NO, liberando-o controladamente com as propriedades físicas da CB que tornam adequadas para o preparado de curativos, pode-se vislumbrar um sistema com elevada eficiência para uso no tratamento de ferimentos.

No presente trabalho, é proposto o desenvolvimento de filmes de CB com zeólitas objetivando sistemas eficientes de liberação controlada de NO, com vista ao desenvolvimento de curativos com propriedades avançadas. A estratégia aqui apresentada baseia-se na premissa de que cristais de zeólitas podem ser eficientemente dispersos ao longo da estrutura fibrosa da celulose quimicamente modificada, gerando um sistema hierarquizado com possibilidade de incrementos significativos na capacidade da zeólita de armazenar e liberar de forma controlada NO.

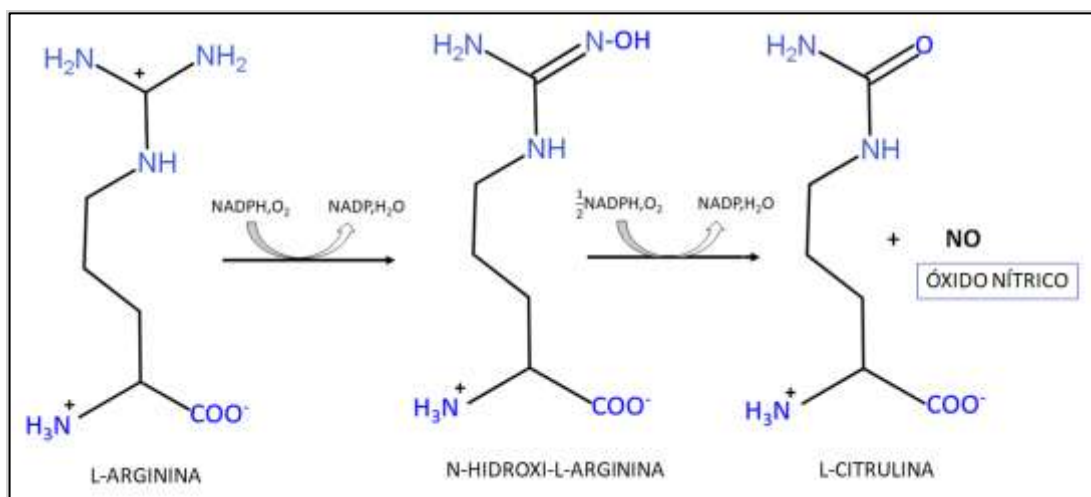
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido Nítrico

Objeto de estudo em diversos campos do conhecimento como Química, Biologia e Medicina, o óxido nítrico (NO) é um composto que durante muitos anos foi conhecido por ser nocivo aos organismos vivos. Em meados da década de 1980, descobriram-se diversas outras funções do NO, dentre estas, a atuação em processos fisiológicos nos sistemas nervoso, imunológico e particularmente cardiovascular. O papel do óxido nítrico nos sistemas cardiovasculares foi estudado pelos cientistas norte-americanos Furchgoot, Ignarro e Murad que os conferiu o prêmio Nobel de medicina em 1998.³²⁻³⁴

O NO é sintetizado a partir de células vasculares endoteliais onde ocorre a modificação do aminoácido L-arginina por meio de um mecanismo enzimático que envolve uma família de enzimas denominadas Óxido Nítrico Sintase (NOS). A NOS estimula uma oxidação do L-arginina, os quais formam N-hidroxi-L-arginina como intermediário da reação que permanece firmemente ligado à enzima, para produção de citrulina e óxido nítrico, como representado na Figura 1.^{13, 35-37}

Figura 1. Representação da síntese do óxido nítrico a partir do L-arginina.



Fonte: Adaptada de Dusse L., Vieira L. & Carvalho M, 2003.³⁸

Pertencente ao grupo dos gasotransmissores assim como o monóxido de carbono (CO) e o sulfeto de hidrogênio (H₂S), o óxido nítrico é um mediador gasoso sintetizado no interior do corpo com atividade sinalizadora, função biológica bem definida e concentração específica, que reúne aplicações importantes como agente citotóxico, mediador constitutivo, neurotransmissor, assim como atuante direto na regulação do tônus e nos processos de adesão

celular e plaquetária.^{39 40-41} Por conseguinte, cresce o número de pesquisas e publicações sobre o NO, a fim de compreender as propriedades e reações químicas.⁴²

2.1.1 Propriedades

Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), o NO apresenta-se como um gás diatômico, incolor e altamente reativo, de tamanho pequeno e forma radicalar com um elétron desemparelhado.⁷ Em virtude da propriedade lipofílica que o torna mais solúvel em solventes apolares, ou seja, em lípidios, o NO apresenta baixa solubilidade em soluções aquosas o que facilita o acesso ao sistema celular, implicando em uma rápida difusão na célula muscular e lúmen vascular,⁴³

O NO possui 11 elétrons de valência que são distribuídos em orbitais moleculares ligantes e antiligantes formados a partir da combinação dos orbitais atômicos do nitrogênio e do oxigênio. Sua configuração eletrônica $(\sigma 2\sigma)^2; (\sigma 2\sigma^*)^2; (\pi 2\pi)^4; (\sigma 2\pi)^2; (\pi 2\pi^*)^1$ evidencia a presença do elétron desemparelhado no orbital molecular pi antiligante (π^*), o que confere propriedade paramagnética, uma ordem de ligação igual a 2,5 e alta reatividade, especificamente com moléculas que também apresentam elétrons desemparelhados.⁴⁴

Existem diversas espécies em que o NO pode ser convertido, dentre as quais se destacam as reações de oxidação e redução onde os elétrons são adicionados ou removidos do orbital π^* do NO, possibilitando a formação dos íons nitróxido (NO^-) e nitrosônio (NO^+), respectivamente.⁴⁵ Reações com o oxigênio molecular e com íon superóxido também permitem a formação de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, como nitrosotióis, nitratos, hidroxilamina, nitrito e amônia.⁴⁶⁻⁴⁷

Outra reação importante, muitas vezes observada na presença de metais de transição é a formação de complexos denominados nitrosilos que envolve a ligação de NO a centros metálicos devido a sua elevada afinidade por metais.⁴⁸ Esses compostos são estáveis por realizar retrodoação, processo em que ocorre a doação de densidade eletrônica dos orbitais sigma (σ) do NO para o metal e a doação de densidade eletrônica dos orbitais d do metal para o orbital π^* do NO.⁴⁹

2.1.2 Aplicações

O NO desempenha um papel importante no organismo humano, sendo responsável por diversas aplicações, como cicatrização de feridas,⁵⁰ hipertensão,⁵¹ direcionamento de câncer⁵² e infecção.⁵³ O efeito antibacteriano do NO possibilita o combate

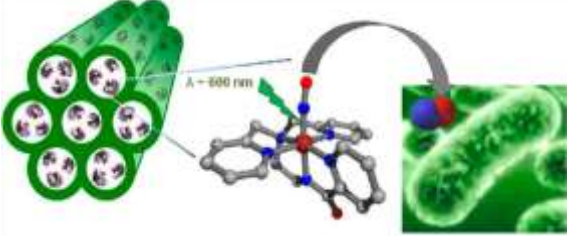
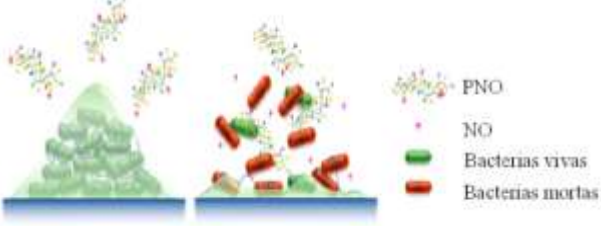

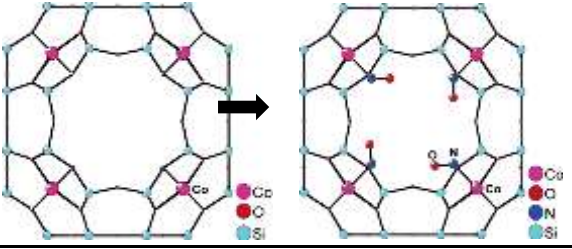
de vários tipos de bactérias, o que é determinado de acordo com a concentração. Em baixas concentrações, o NO promove o crescimento e a atividade das células imunológicas; e em altas concentrações, inibe os patógenos alvos.⁵⁴

No combate ao câncer, o NO, por apresentar ação antitumoral, pode induzir a apoptose, alterando o metabolismo do ferro, o que acarreta na inibição da metástase e a regressão do tumor. Diante disso, o NO é utilizado em diversos tratamentos quimioterápicos.⁵² Sahni *et al*,⁵⁵ no trabalho sobre a redução do estresse oxidativo das células cancerígenas pelo NO, observaram que as células cancerosas tratadas com NO foram parcialmente protegidas contra H (hidrogênio). Logo, segundo os autores, o NO apresenta propriedades antioxidantes decorrentes da sua capacidade de sequestrar o ferro celular.⁵⁵

Por ter uma propriedade reativa, o NO é propenso a uma terapia atrativa para inúmeras doenças, mas as diversidades de seus efeitos podem proporcionar dificuldades para a utilização em aplicações específicas. Para superar tal problemática, nos últimos anos, foram desenvolvidos diversos materiais carreadores de NO, que podem armazenar quantidades significativas de NO (Tabela 1).

Os doadores de NO incluem diazeniumdiolatos que apresentam moléculas de NO ligadas covalentemente; complexos de metal-NO, provenientes da interação aos sítios ativos metálicos; S-nitrosotióis e híbridos de drogas com NO.⁵⁶ Apesar das promissoras utilizações dos carreadores de NO, a liberação controlada ainda é um grave problema devido aos efeitos que podem causar no organismo.⁵⁷ Portanto, materiais que possibilitam o armazenamento de NO para liberação controlada e entrega a locais específicos no corpo alcançam grande atenção nos últimos anos. Os exemplos típicos são os sólidos funcionalizados na forma de polímeros, silicatos, estruturas orgânicas metálicas (MOFs), zeólitas e compósitos.⁵⁸

Tabela 1. Trabalhos publicados referentes aos materiais utilizados para o armazenamento e liberação de NO.

TIPOS DE MATERIAIS	TRABALHOS	EXEMPLO
Metais de transição	Nitrosilo de manganês fotoactivo carregado nos poros da MCM-41. ⁵⁹	
Matrizes poliméricas	Biofilme composto de etilenoglicol, etilhexil, amina e óxido nítrico (NO) ⁶⁰ .	
Nano-partículas	Nanopartículas de sílica funcionalizadas com RSNO. ⁵⁸	
Sólidos nanoporosos	Zeólita A, em diferentes formas catiônicas para o armazenamento de NO. ²⁰	

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

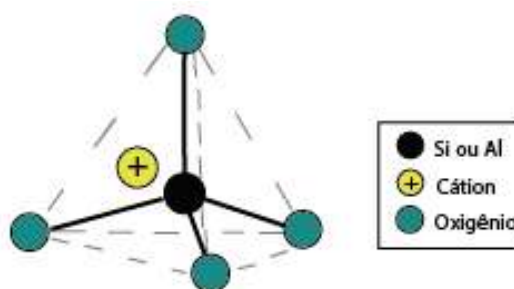
As zeólitas são capazes de armazenar NO nos seus poros, podendo ser um material de grande eficiência utilizado para liberação controlada, com possíveis aplicações, como cicatrização de feridas na pele. O processo de troca iônica possibilita na zeólita a modificação da sua cavidade principal, o que pode acarretar em quantidades específicas de NO armazenado. Goldyn *et al.*⁶¹ estudaram as propriedades de adsorção de gás das zeólitas FAU contendo sódio (Na-X) e cobre (Cu-X) em relação ao NO e CO₂. Os autores observaram que zeólita X trocada por íons de cobre apresentaram maior capacidade adsortiva em comparação à forma de sódio. Com base nisso, as zeólitas empregadas como armazenadores de NO para uso bioquímico apresentam-se como um cenário atrativo.

2.2 Zeólita

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos formados por uma rede tridimensional composta por poros, canais e cavidades interconectados nos quais estão presentes moléculas de água e cátions de compensação. Características únicas, como acidez, estabilidade térmica, grau de hidratação e seletividade⁶²⁻⁶⁴ tornam as zeólitas adequadas para uma série de aplicações.⁶²⁻⁶⁶ O alto grau de organização estrutural e as dimensões bem definidos dos sistemas dos poros zeolíticos, também são peculiaridades da zeólita que favorecem o seu uso no tratamento de água,⁶⁷ e na adsorção de gás.⁶⁸

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrik Cronsted, ao observar um grupo de minerais que liberavam vapor de água quando aquecidos, denominou-os zeólitas, palavra derivada do grego, que significa “pedras que fervem” (*zeo* = ferver; *lithos* = pedra). Esses minerais são aluminossilicatos cristalinos hidratados que apresentam unidades de construção primária do tipo TO_4 , tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio (Figura 2).⁶⁹⁻⁷¹

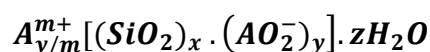
Figura 2. Tetraedro TO_4 formado por átomos de silício ou alumínio e átomo de oxigênio.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A substituição isomórfica de silício por alumínio confere ao material uma carga residual negativa resultante da diferença entre as valências dos elementos, tornando assim necessária a presença de contra-íons em sua composição para a neutralização da carga estrutural, na forma de prótons, cátions de metais alcalinos ou complexos catiônicos.⁷²

A fórmula química da célula unitária cristalográfica da zeólita pode ser representada por:



Onde, A é um cátion com a carga m, (x+y) é o número de tetraedros por célula unitária, x/y é a razão silício/alumínio e z o número de moléculas de água.

2.2.1 Classificação

São conhecidos mais de 800 tipos de zeólitas, as quais são classificadas em três grupos de acordo com a) a topologia da estrutura, b) o arranjo geométrico dos tetraedros e c) o tamanho de poros.

A classificação topológica da estrutura zeolítica segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) utiliza um código de três letras maiúsculas referentes ao nome do mineral o qual foi originado ou dos pesquisadores envolvidos, como por exemplo, as zeólitas tipo faujasíticas, que incluem as zeólitas X e Y, sendo descrita pelo código FAU.⁷³

As unidades secundárias de construção (SBU) representam arranjos geométricos de tetraedros no interior da estrutura. Segundo Breck⁷⁴ as zeólitas pertencentes a esta classificação são distribuídas em 7 grupos, filipsita, analcita, natrolita, mordenita, chabazita, faujazita e heulandita.

As zeólitas possuem poros de dimensões específicas, que funcionam como peneiras moleculares e os conferem propriedades marcantes, como alta seletividade e adsorvidade o que possibilita diversas aplicações em processos de refino e petroquímicos em decorrência da remoção ou adição de moléculas de tamanho específico.⁷⁵⁻⁷⁶ O tamanho de poros concerne à terceira categoria de classificação, o qual pode ser estruturado de acordo com os números de unidades TO_4 . Com base no diâmetro médio, os poros podem ser classificados em:⁷⁷

- **Pequenos:** com diâmetros inferiores a 4 Å e abertura definida por anéis formados por oito átomos de oxigênio, como por exemplo, a zeólita A, bastante utilizada atualmente no processo de separação de gases devido suas propriedades adsorvidas.⁷⁸
- **Médios:** com tamanho na faixa de 4 a 6 Å com anéis formados por 10 átomos de oxigênio, os quais são atribuídos a essa classificação as zeólitas ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23 e ZSM-48.
- **Grandes:** compostas por zeólitas do tipo faujasita (zeólita Y e X) esse grupo apresenta poros de dimensões de 6 a 20 Å com anéis de 12 átomos de oxigênio.

A zeólita pode ser de ocorrência natural, formada a partir de precipitação de fluidos contidos nos poros das rochas sedimentares, ou sintética, formadas por óxidos de

alumínio e silício por meio de síntese hidrotérmica, que compreende uma mistura reacional aquosa submetida a condições de temperatura e pressão específicas.⁷⁹ Dentre as naturais, que variam quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos, existem diversos tipos de zeólitas, sendo as mais comuns a chabazita, analcima, clinoptilolita e faujasita devido à maior ocorrência em depósitos e conseqüentemente as possíveis aplicações práticas.⁸⁰⁻⁸¹

As zeólitas são encontradas na natureza em grandes quantidades, no entanto, possuem impurezas, e conseqüentemente limitações de aplicações, o que possibilita o crescente uso de zeólitas sintéticas. Em 1949, foram desenvolvidas zeólitas por meio de rota sintética. Desde então são produzidos inúmeros tipos de zeólitas, como por exemplo, a zeólita A, X, L, ZSM-5, Y e F que podem ser obtidas através do processo de cristalização sob condições hidrotérmicas.⁸² As etapas reacionais de síntese hidrotérmica, dissolução, precipitação, polimerização, despolimerização, nucleação e cristalização possibilitam a formação de ligações dos tetraedros TO_4 , caracterizando o material cristalino.

As condições de síntese, como pH, temperatura, composição dos reagentes entre outros, permitem a caracterização e a denominação específica do tipo de zeólita.⁸³ A zeólita NaA é um exemplo de zeólita sintética caracterizada por sua forma cúbica a qual pode atuar como agente abrandador de água em detergentes na remoção de sais dissolvidos e sílica existentes na água, especificamente íons de cálcio e magnésio, retirando a dureza da água.⁸⁴

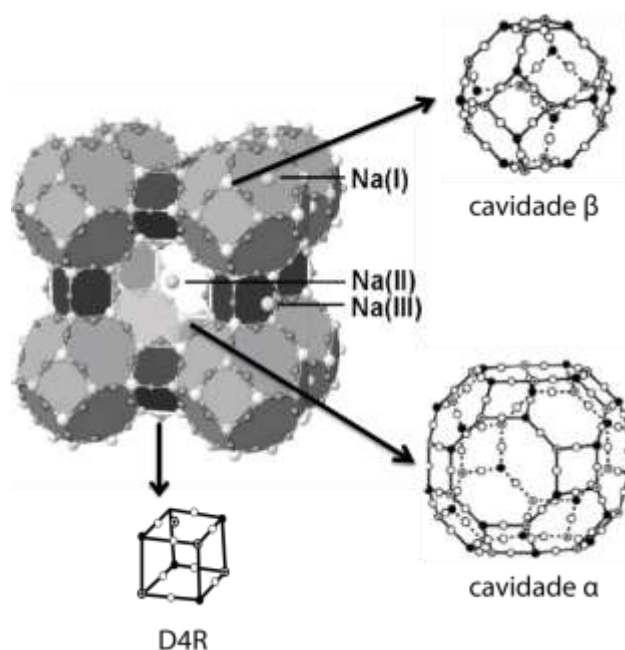
2.3 Zeólita A

O primeiro registro da síntese da zeólita do tipo A, ou Linde Tipo A (LTA) foi em 1956, por Reed e Breck.⁸⁵ Desde então, essa zeólita vem sendo modificada para otimização de suas propriedades físicas e químicas. As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, devido os íons de compensação presentes na estrutura zeolítica. A zeólita A é comumente sintetizada na forma sódica, isto é, com o íon de compensação sódio. Por conta da abertura da cavidade principal de 0,42 nm ou 4,2 Å, esta zeólita é também conhecida como zeólita 4A. Outras formas catiônicas podem ser produzidas através de troca iônica, como por exemplo, zeólita 3A, proveniente da substituição dos íons sódio por íons potássio e 5A pela troca por íons cálcio. Essa denominação é decorrente da modificação da abertura da cavidade principal.

A fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$, com 24 tetraedros (12 AlO_4 e 12 SiO_4), 27 moléculas de água na forma hidratada e íons Na^+ como cátions trocáveis. Dispõe de simetria cúbica e estrutura formada

por duas cavidades em sua rede, a cavidade β composta por anéis de seis membros com diâmetro médio de 6,6 Å e a cavidade α , conhecida também como supercavidade, localizada próximo do centro dos anéis de oito membros com diâmetro interno igual a 11,4 Å.⁸⁶ Além disso, a zeólita A apresenta exclusivamente anéis de quatro membros conhecido como D4R, o qual possibilita a união entre as cavidades sodalita (Figura 3).⁷³ As combinações das cavidades α entre si e com as cavidade β , a razão Si/Al em torno de 1 e a facilidade de permutação catiônica permitem características marcantes na zeólita A.

Figura 3. Representação da célula unitária da zeólita A indicando as cavidades alfa, beta, anel D4R e íons de sódio presente no sítio I- Na(I), sítio II- Na(II) e sítio III-Na(III).



Fonte: Adaptada de Regli, Laura *et al.*, 2005⁸⁷

As principais aplicações estudadas referentes à zeólita A são decorrentes das suas propriedades, além da presença de cátions compensadores os quais possibilitam o seu uso em processos de adsorção e separação de gases, na remoção de íons metálicos do meio aquoso e na purificação por intermédio de membranas de zeólita.⁸⁸⁻⁹⁰ A síntese da zeólita do tipo A e suas formas, tamanhos, composição e propriedades depende do controle do pH, das fontes de silício e de alumínio, das condições do tratamento hidrotérmico e do tempo de reação.⁹¹

Apesar da zeólita apresentar-se como um material promissor, com características bem definidas e diversas aplicações, a presença somente de microporosidade impõe limitações difusivas, o que compromete o uso como adsorvente de espécies gasosas. Uma

das maneiras de superar essas limitações é por meio da hierarquização de sua estrutura, com a dispersão dos cristais zeolíticos em uma matriz que apresente poros maiores e, considerando a conectividade entre os poros dos diferentes materiais.

2.4 Hierarquização dos materiais porosos

A hierarquia se baseia em uma organização de conceitos, ideias e valores com uma ordem de importância e é encontrada em diversos tipos de sistemas, como sistemas sociais, técnicos, geográficos, biológicos, entre outros.⁹² Alguns exemplos típicos são raízes de árvore, célula nervosa com axônio e deltas dos rios. A hierarquização pode ser caracterizada de acordo com tamanho, operação, formação, composição e função e possui três formas distintas: estrutural, de transporte e composicional.⁹³⁻⁹⁴

Materiais porosos também podem apresentar arquitetura hierárquica, fundamentando-se em uma distribuição de tamanho de poros definidos, ultra-, micro-, meso- e macroporos (Tabela 2).⁹⁵ Os materiais porosos hierarquicamente estruturados são classificados em dois grupos, a hierarquia tipo I, onde os níveis de poros maiores subdividem-se em níveis de menores e mais estreitos, e a hierarquia tipo II, que são sistemas de poros interconectados de diferentes tamanhos.

Tabela 2. Classificação dos poros em relação ao seu tamanho segundo a IUPAC.

Tamanho de poros (nm)	Classificação
< 0,7	Ultramicroporos
<2	Microporos
2-50	Mesoporos
> 50	Macroporos


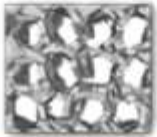





Fonte: Thommes, Matthias *et al.*, 2015⁹⁶

Inúmeros esforços têm sido dedicados à busca de estratégias que aprimorem as propriedades das zeólitas, como acidez, estabilidade térmica, mecânica e área superficial específica.⁹⁴ A hierarquização da zeólita além de eliminar as restrições de difusões, permite a acessibilidade de moléculas volumosas aos centros ativos e o aumento da razão de difusão intracristalina facilitando o transporte de moléculas, a seletividade de produtos e a desativação da zeólita por formação de coque.⁹⁷ Dessa forma, diversas rotas de síntese têm sido desenvolvidas para formação de zeólitas estruturalmente hierárquicas.

2.4.1 Métodos de síntese

De acordo com Schwieger *et al.*⁹², as zeólitas hierárquicas podem ser classificadas em dois grandes grupos, a depender da constituição se dá exclusivamente por materiais zeolíticos ou por compósitos zeolíticos dispersos em uma matrizes de composição distinta, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Representação esquemática da classificação e tipos de hierarquização zeolítica.

Hierarquização				
materiais zeolíticos				
Porosidade adicional	formação de poros intracristalinos			
Tipos	Cristais zeolíticos	zeólita monolítica	folhas zeolíticas	agregados porosos zeolíticos
Ilustração				
compósitos zeolíticos				
Porosidade adicional	poros secundários provenientes de um novo material adicionado			
Tipos	Modelagem zeolítica	Blocos zeolíticos	Suporte de revestimento estruturado	
Ilustração				

Fonte: Adaptada de Schwieger *et al.*, 2016⁹²

1. Materiais formados exclusivamente por zeólita podem ser divididos em:
 - **Cristais zeolíticos:** material que possui um sistema de meso ou macroporos intracristalinos adicionais e microporosidade intrínseca das zeólitas. Sua formação ocorre devido à aglomeração de zeólitas e a remoção estrutural de T, onde T pode ser silício ou alumínio. Os tipos de procedimentos para a produção desses materiais são: lixiviação, vaporização, cristalização e agregação.⁹⁸

- **Zeólita monolítica:** materiais de porosidade adicionais intracristalinas e intrapartículas, compostos de zeólita meso e macroporosa ordenada tridimensionalmente. A produção desse material pode ser por calcinação ou por transformação química pela técnica de casting.
 - **Folhas zeolíticas:** Também conhecidas como modelo duplo, as folhas zeolíticas são constituídas da cristalização de zeólitas nas paredes dos mesoporos formados pela utilização de um agente direcionador de estrutura e um agente surfactante. São caracterizadas pelo seu formato lamelar de folhas muito finas.⁹⁹
 - **Agregados porosos zeolíticos:** são partículas esféricas de nanocristais zeolíticos que apresentam micro, meso e macroporosidade inter- e intracristalina. Podem ser sintetizados por pré-cristalização zeolítica e utilização de surfactante que possibilita a agregação de partículas nanométrica. Além disso, utilizam de transformações por delaminação como produzidos no trabalho de Wang *et al.*¹⁰⁰ onde sintetizaram materiais agregados de nanocristais zeolíticos por dessilicação para o uso como suporte catalítico.
2. Os compósitos hierárquicos zeolítico podem ser distribuídos como:
- **Moldagem zeolítica:** São compósitos formados por sólidos ociosos mesoporoso e zeólita, constituindo uma estrutura hierárquica meso e microporosa. Esses sólidos atuam como molde ou templates que são adicionados a zeólita podendo ser removidos após cristalização por extração de solvente.¹⁰¹ Como sólidos rígidos são utilizados carvão ativado, polímeros catiônicos, polímeros silanizados, entre outros.^{95, 102}
 - **Blocos zeolíticos:** Blocos zeolíticos formados pela transformação parcial de materiais ordenados de sílica mesoporosa por recristalização parcial. Estrutura formada na presença de pelo menos um componente que possa formar blocos de construção para a formação de zeólita (por exemplo, SiO₂ ou Al₂O₃). Os produtos de transformação exibem uma estrutura hierárquica se a transformação for pseudomórfica, ou seja, o material de origem mantém seu sistema de poros e as paredes dos seus poros são convertidas em zeólita.
 - **Suporte de revestimento estruturado:** materiais organizados hierarquicamente com dois níveis de porosidade (micro-macro) ou três (micro-meso-macro), que podem ser preparados por funcionalização da superfície e transformação hidrotérmica por revestimento *ex situ* hidrotérmica direta *in situ*.¹⁰³

Em se tratando de zeólitas hierarquizadas, sua utilização é bastante explorada como catalisadores nas indústrias petroquímicas e de refino de petróleo para a conversão de matéria-prima em produtos desejados pelos processos de craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, reações de reforma e isomerização. Além de processos de separação por adsorção para remoção de contaminantes de efluentes líquidos e de gases poluentes. Um dos exemplos da atuação desses materiais é a produção zeólita faujasita hierárquica por Chen *et al.*¹⁰⁴ a partir de resíduos industriais de sílica e lítio por método hidrotérmico sem adição de modelos para remoção ultra-rápida de cobre (II). O material mostrou alta capacidade de remoção seletiva de cobre de resíduos industriais. No trabalho de Liu *et al.*¹⁰⁵ com produção de monólitos de zeólita LTA utilizando microesferas de polimetilmetacrilato como molde, observou-se a formação de macroporos interconectados aos microporos, tornando eficiente a hierarquização.

Wu *et al.*¹⁰⁶ estudaram o uso de zeólita Y hierarquizada com fibras porosas de polivinilpirrolidona (PVP) produzidas pelo método de eletrofiação para adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs). Na avaliação adsortiva do material os autores observaram potencial promissor devido as suas vantagens de baixo custo e produção em larga escala. Abdelhamid¹⁰⁷ relata a conversão de nanopartículas de nitrato de hidróxido de zinco em estruturas hierárquicas de imidazolato zeolítico poroso com óxido de grafeno (GO) e nanopartículas magnéticas (MNPs). Os autores apontaram uma maior capacidade de adsorção de CO₂ dos compósitos, enfatizando a eficácia da hierarquização.

Dentre as abordagens para a preparação de zeólitas hierárquicas, o uso de suportes poliméricos, especificamente de celulose bacteriana, apresenta-se bastante promissor, particularmente devido à rede tridimensional que pode ser gerada a partir da organização de suas nanofibras, resultando na formação de novos poros.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ Ojstršek *et al.*¹¹⁰ observaram em seu trabalho um aumento da capacidade de adsorção de vapores de amônia pelos compósitos nanofibrosos desenvolvidos a partir de acetato de celulose vegetal e zeólitas.

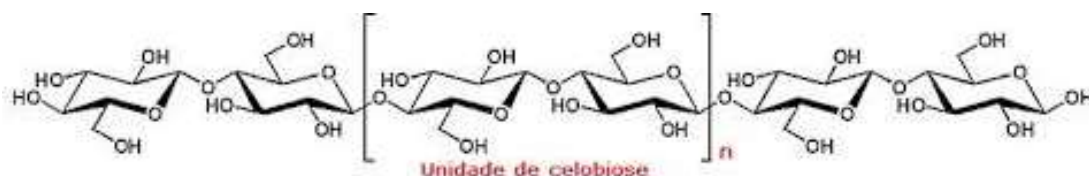
Bendahou *et al.*¹¹¹ relataram que houve uma otimização das propriedades mecânicas e de condutividade térmica dos materiais zeolíticos quando adicionados nanofibrilas de celulose vegetal. Khamkeaw *et al.*¹¹² analisaram a cinética de adsorção do compósito de zeólita ZSM-5 e carbono ativado derivado de celulose bacteriana. Nessa perspectiva, o emprego de celulose bacteriana como suporte para zeólitas favorece a obtenção de compósitos com macroporos potencialmente facilitadores do transporte de substâncias de

interesse para acessar os cristais zeolíticos e, deste modo, facilitar o acesso aos sítios ativos no interior dos poros.

2.5 Celulose bacteriana

A celulose é o polímero natural mais abundante, sendo amplamente utilizada nas indústrias de alimento,¹¹³ biomédica¹¹⁴ e têxtil,¹¹⁵ em virtude de características como biodegradabilidade, elevada massa molar, alta capacidade absorviva de líquidos, entre outros.¹¹⁶ É formada por polissacarídeos constituintes da parede celular das células vegetais composta por longas cadeias lineares não ramificadas e β -D-glicose, unidas por ligação do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas (Figura 5).¹¹⁷

Figura 5. Estrutura da celulose representada por “n” unidade básica de celobiose.



Fonte: Ferrer *et al.*, 2017.¹¹⁸

Materiais à base de celulose vegetal (madeira, algodão, sisal) apresentam uma parede celular formada por lignina, pectina e hemicelulose, impurezas que demandam processos de purificação complexos que geram resíduos e apresentam baixos rendimentos.¹¹⁹ A celulose bacteriana (CB), por outro lado, apresenta elevada pureza e outras propriedades muito bem definidas, o que faz com que ela encontre espaço para um grande leque de aplicações.¹²⁰

O primeiro registro da produção de celulose bacteriana foi descrito por Adrian Brown, em 1886, que a definiu como uma membrana úmida e gelatinosa, podendo ser denominada conforme a área de pesquisa, como biocelulose, nanocelulose cristalina, biofilme e celulose nativa.¹²¹ Assim como a celulose vegetal, a CB apresenta unidades de β -D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas β 1 a 4, entretanto, suas moléculas diferenciam-se morfologicamente por formarem microfibrilas constituídas de cadeias poliméricas ordenadas em escala nanométrica, formadas de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, o que produz uma estrutura tridimensional característica da CB.¹²²

2.5.1 Síntese

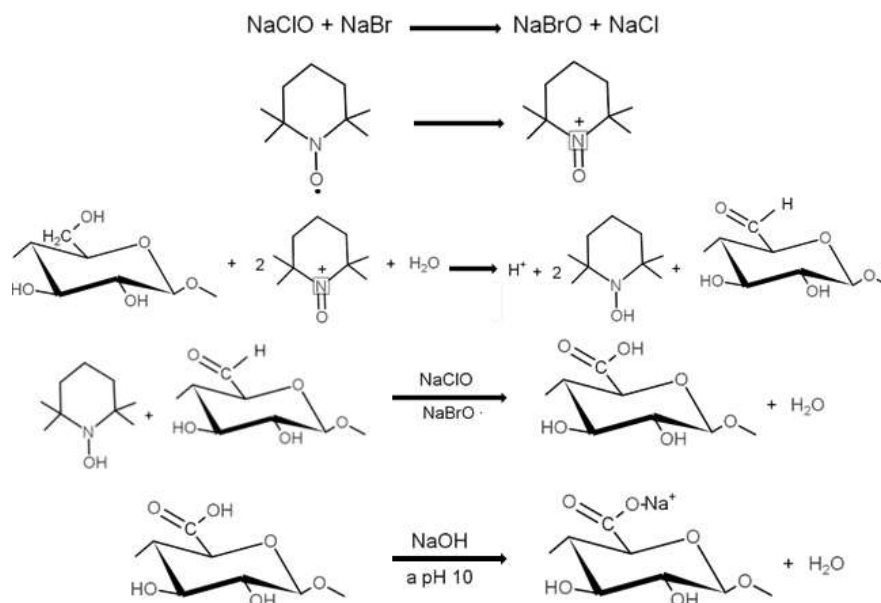
Diversos tipos de microorganismos dentre os quais os dos gêneros *Komagataeibacter*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Salmonella* e *Escherichia* podem ser usados para a síntese da CB.¹²³⁻¹²⁴, O *Komagataeibacter* é conhecido como principal gênero produtor da celulose, pois os processos utilizados por meio desse microorganismo permitem elevados rendimentos de biopolímero em decorrência do pouco tempo de síntese e da ampla variedade de substratos, como frutose, glicose, glicerol entre outros, que são convertidos em celulose.¹²⁵ Diversas fontes são estudadas para produção de CB, no entanto, o meio de cultivo mais utilizado é o HS, descrito por Hestrin e Schramm em 1954, um meio sintético composto por glicose, referente à fonte de carbono, e como fonte de nitrogênio, a peptona e o extrato de levedura.

A produção da CB é comumente realizada pelo processo fermentativo em duas etapas intermediárias. A primeira é a formação das cadeias de 1,4 β -glicano, em que são produzidas longas cadeias de celulose constituídas tanto por força de Van der Waals quanto por ligações de hidrogênio entre as moléculas de glicose, que quando excretadas por pequenos poros na membrana celular formam unidades de fibrilas que se agregam e originam microfibrilas maiores de 3-6 nm de largura.¹²¹ A união das microfibrilas dá origem a macrofibrilas que são entrelaçadas produzindo as fibras.¹¹⁷

A segunda etapa é descrita por regiões cristalinas resultantes da combinação da biopolimerização e cristalização da celulose pelos processos enzimáticos, no qual existem quatro diferentes polimorfos de celulose: I, II, III e IV.¹²⁶ A principal forma de celulose produzida é a do tipo I, semicristalina que possui dois alomorfos, devido os diferentes padrões de ligação de hidrogênio: $I\alpha$ (estrutura triclínica) e $I\beta$ (estrutura monoclínica). A celulose $I\alpha$ é comum em algas e bactérias, enquanto a celulose $I\beta$ é encontrada em sua maior parte na parede celular das plantas.¹²⁶⁻¹²⁷

Um dos pré-tratamentos mais eficientes utilizados para a celulose é a oxidação mediada pelo 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxilo (TEMPO), que consiste na oxidação de fibras de celulose através da adição de NaClO na presença de quantidades catalíticas de TEMPO e NaBr em pH 10-11, à temperatura ambiente.¹²⁸ Esse método modifica a estrutura da CB através da conversão de grupos hidroxilas ligados a um carbono primário C6 em grupos carboxilatos, possibilitando a formação de fibrilas individualizadas e sem agregação significativa, como representado pelas reações na Figura 6.¹²⁹

Figura 6. Mecanismo de ação da oxidação regioseletiva de hidroxilas primárias do carbono C6 em grupos carboxilatos por oxidação TEMPO/NaBr/NaClO em pH 10-11.



Fonte: Adaptada de Isogai *et al.*, 2011.¹²⁸

2.5.2 Aplicações

A celulose bacteriana pode ser aplicada nas áreas de energia¹³⁰, eletrônica¹³¹ e industrial (têxtil, papel, cosméticos).¹³² Nos processos industriais a CB vem sendo estudada como embalagens de alimentos por ser biodegradável, comestível e resistente à água. Este estudo mostra um grande potencial, pois acarreta no aprimoramento das propriedades das embalagens e na diminuição da contaminação ambiental que provém de embalagens provenientes de combustíveis fósseis que são não biodegradáveis.¹³³

Uma das aplicações da CB que vem se destacando é o seu uso em processos medicinais como pele artificial e enxertos vasculares, no transporte e liberação de fármacos e no tratamento de queimaduras na pele.¹³⁴⁻¹³⁵ Para Malmir *et al.*¹³⁶ a alta porosidade, a resistência mecânica e a estrutura fibrosa da CB os tornam excelente material para a cicatrização de feridas na pele. Diante disso, os materiais desenvolvidos foram a base de CB e nanopartículas composta de carbono e dióxido de titânio (CQD-TiO₂), em que evidenciaram uma melhor dispersão das nanopartículas e aceleração do tratamento na pele.

As modificações na CB que possibilitam seu uso como pele artificial propiciam também seu uso como curativos e cápsulas para o armazenamento das quantidades de medicamentos. Diante disso, Beekmann *et al.*¹³⁷ produziram CB por meio *in situ* com modificação da estrutura da rede usando poli (etileno glicol). Os autores observaram que a

adição de outro material resultou em tamanhos variados de poros da rede BC, influenciando diretamente na quantidade de medicamento armazenado e liberado.

Nos últimos anos, vem crescendo o desenvolvimento de produtos associados às novas tecnologias para o tratamento de feridas na pele. Apesar disso, ainda existem dificuldades em decidir qual substância apresenta potencial de cicatrização, visto que cada organismo possui individualidades, o que implica na decorrente busca por materiais resistentes que diminuam o tempo de tratamento e evitem inflamações bacterianas.

Nessa perspectiva, a celulose bacteriana fibrosa modificada juntamente com as características adsorptivas dos críticos zeolíticos contribuem para a formação de um material com alta porosidade e adsorvente, podendo ser utilizado como material hierárquico para o armazenamento e liberação de moléculas. O NO apresenta-se como molécula eficiente devido seu papel importante no organismo, em particular a inibição de infecções e inflamações. Diante disso, o desenvolvimento desses materiais possibilita a formação de um material altamente promissor para o tratamento da pele.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver filmes com estrutura hierarquizada à base de celulose bacteriana e zeólita A, em diferentes formas catiônicas, para liberação controlada do óxido nítrico com vistas a aplicações antimicrobianas.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar zeólita NaA por rota hidrotérmica;
- Promover troca iônica na zeólita NaA, convertendo-as às formas CaA, CuA e ZnA a fim de determinar suas propriedades estruturais e espectroscópicas, bem como o perfil de liberação controlada em relação ao óxido nítrico;
- Desenvolver filmes compósitos com sistema de poros de natureza hierárquica à base de cristais de zeólitas dispersos em matriz de celulose bacteriana;
- Avaliar o desempenho dos filmes no armazenamento e na liberação controlada de óxido nítrico.
- Avaliar o estado químico dos elementos e a estrutura da superfície dos filmes de CB e zeólita 12,5% ativados com NO.
- Analisar a estabilidade térmica dos filmes hierárquicos de CB e zeólita 12,5% na ausência e na presença de NO.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

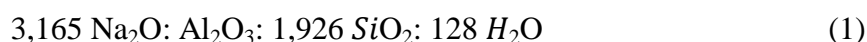
Neste trabalho foram preparados, por meio da técnica de *casting*, filmes compostos de celulose bacteriana e zeólita, com estrutura hierárquica porosa. Estes filmes, bem como os materiais precursores foram caracterizados valendo-se de diferentes técnicas a fim de identificar e estudar suas propriedades estruturais e espectroscópicas. Posteriormente, foram realizados ensaios de adsorção/dessorção de óxido nítrico com o intuito de se avaliar o desempenho dos filmes no armazenamento e liberação controlada neste gás com vistas a aplicações terapêutica.

4.1 Síntese

Os materiais sintetizados foram produzidos a partir de quatro etapas principais, a saber: i) síntese da zeólita do tipo A via rota hidrotérmica; ii) troca iônica a partir da zeólita NaA; iii) produção da celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada e iv) preparação de filmes de celulose/zeólita pela técnica *casting*. Os procedimentos experimentais são apresentados a seguir.

4.1.1 Síntese zeólita NaA

A síntese da zeólita A foi realizada no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI), da Universidade Federal do Ceará. A síntese foi realizada seguindo o procedimento descrito por Thompson¹³⁸ com modificações. Em um béquer de polipropileno, foram dissolvidos 7,15 g de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3 , 50-53%, Alphatec) em 35 mL de hidróxido de sódio $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ (NaOH, 98,76%, Sigma-Aldrich). Em outro béquer, 4,99 g aluminato de sódio (NaAlO_2 , 40-45%, Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 35 mL de solução de NaOH $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. A solução alcalina de metassilicato de sódio foi cuidadosamente transferida para o recipiente contendo a solução de aluminato de sódio, sob agitação magnética, formando um gel viscoso, de aparência esbranquiçada. A mistura reacional apresentou a seguinte composição:



Em seguida, o gel foi transferido para reator de teflon com capacidade de 70 mL, o qual foi acoplado à autoclave de aço inoxidável, mantido em repouso por 24 h a temperatura ambiente e, posteriormente aquecido em estufa a 100 °C por 4 h. Após ser resfriado a temperatura ambiente, o precipitado obtido foi lavado com água destilada por 9 vezes (até pH constante) e centrifugado a 4000 rpm durante 15 minutos. O material obtido foi então seco em estufa a 90 °C por 12 h. A granulometria foi padronizada em 200 *mesh* (74 µm).

4.1.2 Processo de troca iônica

A zeólita A na forma sódica foi submetida à troca com os íons de Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , de acordo com a metodologia de Fox *et al.*¹³⁹ Para cada caso, uma amostra de 2,0 g de zeólita NaA foi dispersa em 74 mL de solução 0,09 mol L⁻¹ do sal de nitrato correspondente, (nitrato de cálcio tetra-hidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich], nitrato de cobre tri-hidratado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich] e nitrato de zinco hexa-hidratado [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich]), e submetidos à agitação magnética por 24 h. Para assegurar eficiência na troca iônica, este procedimento foi repetido. Por fim, as zeólitas foram lavadas com água destilada (5x), filtradas e secas a 80 °C por 12 horas.

4.1.3 Produção Celulose Bacteriana (CB)

A obtenção de celulose bacteriana com propriedades compatíveis para a preparação dos filmes com os cristais zeolíticos envolveu os processos de purificação, neutralização, oxidação e nanofibrilação, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7. Fluxograma das etapas de produção da CB.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A CB foi produzida no laboratório de Microbiologia de Alimentos da Embrapa Agroindústria Tropical a partir da bactéria *Komagataeibacter xylinus*¹⁴⁰ ATCC 53582 em meio de cultura HS, contendo glicose (D+, 99% - Vetec), peptona (Himedia-India), extrato de levedura (k25-611005-Kasvi-Brasil), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5%, Sigma-Aldrich) e fosfato de sódio (Na_2HPO_4 , Santa Cruz Biotecnologia).¹⁴¹ As etapas da produção ocorreram por meio do crescimento do microrganismo no processo de incubação por 48 h a 30 °C em cultivo

estático. Em seguida, foram adicionados 3% (v/v) do inóculo a 500 mL do meio de cultura e realizada a fermentação estática por 10 dias a 30 °C. As películas de celulose produzidas foram inicialmente purificadas por meio de duas etapas. Na primeira etapa foram feitas lavagens com água corrente e secagem a 100 °C por 1 h. Na segunda etapa, as películas foram tratadas com NaOH 2% (m/v) (97%, Sigma Aldrich), a 100 °C por 1 h e, em seguida, lavadas com água destilada até neutralização.

As películas purificadas foram secas por 48 h em estufa a 50 °C e desconstruídas em homogeneizador de alta rotação por 30 min até a obtenção de um pó.

Posteriormente a CB, na forma de pó, foi oxidada segundo método de Saito *et al.*¹⁴², com modificações. Para tal, 1,00 g do material foi dissolvido em 300 mL de água destilada, seguido da adição de 0,048 g do radical 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO, 98% - Sigma-Aldrich), e 0,3 g Brometo de Sódio (NaBr, Dinâmica - Brasil). A mistura foi submetida à agitação magnética (750 rpm) por 2,5 h a 25 °C, com adição de 9,24 g de hipoclorito de sódio (NaClO, 10–12 % - Dinâmica). Durante a reação de oxidação o pH da solução foi ajustado para aproximadamente 10, usando NaOH 0,5 mol L⁻¹. Em seguida, foi adicionado ácido clorídrico (HCl, 37%, Sigma-Aldrich) 0,5 mol L⁻¹ até a estabilização do pH cessando a reação.

A suspensão oxidada de celulose bacteriana a 1% m/m foi nanofibrilada em misturador de alta rotação (Vita-Prep 3, Vitamix Corp.) a 24000 rpm por 30 min em três etapas de 10 min, dando origem então a celulose bacteriana oxidada e nanofibrilada. A suspensão foi congelada a -80 °C e posteriormente liofilizado LP 510 (Liotop/Liobras), obtendo o material na forma de pó. A amostra foi denominada Celulose Bacteriana Seca com a sigla DBC.

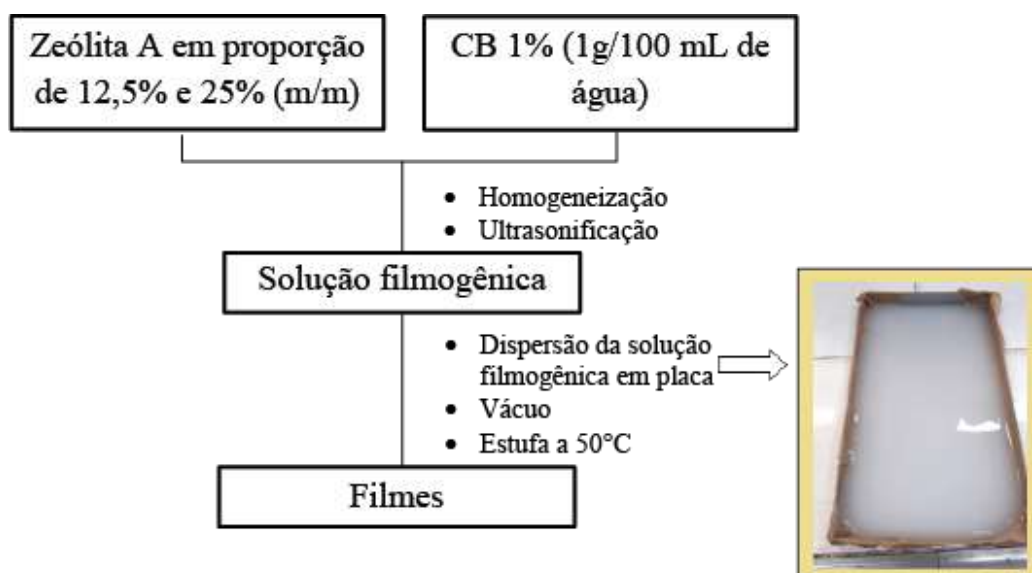
4.2 Preparação de Filmes

Os filmes de CB e os filmes compósitos (CB/zeólita) foram preparados pelo método *casting*, segundo procedimento proposto por Lima *et al.*¹⁴³, com modificações. Inicialmente, foram preparados os filmes de CB com a formação da suspensão de CB oxidada/nanofibrilada e água destilada na proporção de 1% (1 g de CB/100 mL de água destilada). Após esta etapa, procedeu-se à produção dos filmes compósitos de CB /zeólita, onde foram preparados filmes a partir de soluções de CB 1% juntamente com zeólita A, na forma sódica como originalmente sintetizada, como também com a zeólita A após processo de troca iônica pelos cátions Ca²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺. Foram usadas massas de zeólitas de modo que os filmes contivessem 12,5% ou 25,0% equivalente à massa de CB. Glicerol foi utilizado como

plastificante, foram adicionados 50% de glicerol para cada filme com base na massa global (CB e zeólita).

As suspensões filmogênicas de CB e compósitos (CB/zeólita) foram homogeneizadas em homogeneizador de alta rotação (Vita-Prep 3, Vitamix Corp) a 24000 rpm durante 15 min e ultrassonicada a uma potência de 60 Hz durante 2 min (Unique, Desruptor DES500, potência ultrassônica de 250 w - microponeta de titânio de 4 mm de diâmetro), sendo denominadas DBC-CaA 12,5%; DBC-CaA 25%; DBC-CuA 12,5%; DBC-CuA 25%; DBC-ZnA 12,5% e DBC-ZnA 25%. Para eliminar bolhas de ar utilizou-se um banho ultrassom a uma frequência de 40 KHz, em que as suspensões foram colocadas em kitassatos fechados acoplados a uma bomba a vácuo, onde foram submetidas ao tratamento de degaseificação, o processo ocorreu até toda a eliminação das bolhas. Em seguida, alíquotas de aproximadamente 160 mL foram dispersas em placa de aço inoxidável com dimensões de 20 × 10 × 2 cm e secas a 50 °C durante 48 h. Desse modo, foi obtido um total de sete filmes. Um resumo das etapas referentes ao preparo dos filmes é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Esquema referente às etapas experimentais dos filmes compósitos de CB e zeólita.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.3 Caracterização

As zeólitas sintetizadas, na forma sódica e nas outras formas catiônicas, foram caracterizadas a fim de investigar suas propriedades estruturais e espectroscópicas. Diante disso, foram utilizadas diferentes técnicas, incluindo difração de Raio-X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de Raio-X (EDS). Os filmes produzidos foram caracterizados com o auxílio de MEV, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e análise termogravimétrica (TG).

4.3.1 Difração de Raio-X (DRX)

A zeólita obtida na forma de pó foi analisada pela técnica de difração de raios-X utilizando difratômetro para amostras policristalinas modelo Panalytical Empryean, com geometria Bragg-Bretano em modo contínuo do Grupo do professor Russell Morris, da Universidade de St Andrews-Escócia. Os difratogramas de raios-X foram obtidos no intervalo 2θ de 5 a 50°, usando tubo de Cu, $\lambda = 0,154$ nm a 40 kV e 40 mA de radiação $K\alpha_1$. A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o software X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas catalográficas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas com todas as amostras de zeólitas preparadas, isto é, nas formas catiônicas Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Os Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos usando espectrômetro FTIR Shimadzu IRAffinity-1S na região 4000–400 cm^{-1} , com resolução nominal de 2 cm^{-1} , sob o modo de refletância total atenuada (ATR).

Análises de FTIR para filmes de DBC-xA ($x = \text{Ca}^{2+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+}) de 12,5% e 25% foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer, modelo FT-IR SPECTRUM, do Laboratório de Bioinorgânica localizado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI/UFC). Os filmes foram dispersos em KBr, na forma de pastilhas.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas usando-se microscópio FEI Scios Dualbeam equipado com feixe de íons de Ga^+ , orientada a 52° para o feixe de elétrons e tensão de operação de 30 kV com correntes de 30 pA-3 nA, na Universidade de St Andrews, Escócia. As amostras foram preparadas em fita de carbono de dupla face sobre suporte de alumínio, e com uma pequena quantidade de cola de prata. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (30 mA / 30 seg). Análises de seção transversal ($20 \times 14 \times 8 \mu\text{m}$) foram realizadas usando-se feixe de íons localizados (Ga^+ -FIB). A energia utilizada é suficientemente alta para a realização de cortes transversais em área de interesse. Para conferir estabilidade à amostra durante o corte da seção transversal, uma fina camada de platina ($20 \times 2 \times 1 \mu\text{m}$) foi depositada sobre a superfície da mesma, ao lado de uma das bordas da região de corte. Para assegurar um mapeamento preciso, foi realizado polimento posterior. As micrografias da sessão transversal foram obtidas usando feixe de elétrons em baixas tensões de 2-5 kV.

A composição química da zeólita NaA e de suas formas trocadas por íons Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi estimada por análises de espectroscopia por dispersão de raios-X (EDX), as quais foram realizadas por meio de detectores específicos acoplados ao microscópio eletrônico de varredura, na Escola de Química, da Universidade de St Andrews, Escócia.

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Análises XPS foram realizadas com os filmes compósitos de 12,5%, utilizando um espectrômetro Scienta 300, com fonte de raios X policromática $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) em vácuo ultra alto ($1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$) e uma energia de passagem definida de 75 eV. Para cada amostra, foi obtida uma varredura de pesquisa com tempo de espera = 133 ms, tamanho do passo = 200 meV, seguido de varreduras detalhadas de elementos (tempo de espera = 533 ms; tamanho do passo = 20 meV). Os dados foram computados pelo software CasaXPS, versão 2.3.17.

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)

Análises termogravimétricas dos filmes compósitos de 12,5% cerca de 3mg foram realizadas em equipamento da marca Stanton Redcroft, modelo STA 780, em atmosfera oxidante com fluxo de argônio de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a 900° C .

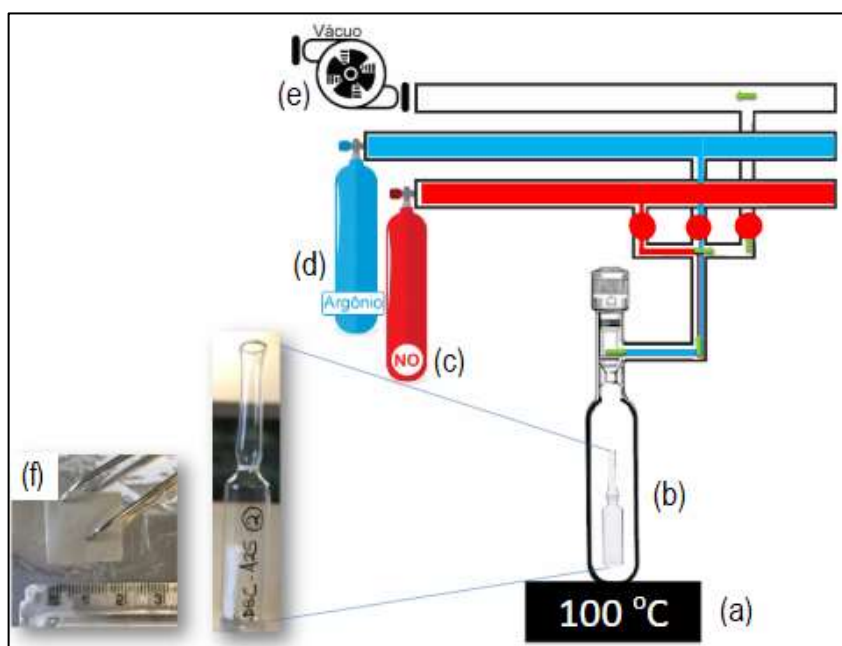
4.4 Ensaios de liberação de óxido nítrico

Os ensaios de impregnação e liberação (adsorção/dessorção) de óxido nítrico nos filmes preparados foram realizados no grupo de pesquisa do professor Russell Morris, na Universidade de St Andrews, Escócia.

4.4.1 Impregnação NO

Uma ilustração simplificada do sistema é mostrada na Figura 9(a-e). O sistema é composto por um frasco reacional do tipo Schlenk acoplado a um forno tubular, no qual são armazenadas ampolas de vidro onde os filmes cortados em pedaços de 2×2 cm foram acondicionados (Figura 9b). As amostras, por intermédio da abertura do frasco Schlenk, foram acopladas a um sistema de acesso aos gases NO e argônio, bem como ao sistema de vácuo. O sistema de gás é representado por válvulas reguladoras da liberação dos gases óxido nítrico, argônio e do sistema de vácuo. As amostras foram ativadas por meio de tratamento sob vácuo a $3,6 \cdot 10^{-2}$ mbar por 5 h para eliminação do glicerol (Figura 9e), seguido de aquecimento a 100°C durante 16 h (Figura 9a), sob vácuo de 10^{-4} mbar, para desidratação da zeólita. Posteriormente, para a adsorção de NO, as amostras foram expostas a atmosfera de NO por 1 h (Figura 9c), seguido de vácuo de 10^{-4} mbar por 30 min para remoção de NO em excesso. Em seguida, as amostras foram postas em contato com argônio gasoso (Figura 9d), mantendo-se desse modo uma atmosfera inerte. As ampolas foram então seladas, e reservadas para as análises posteriores de liberação de NO.

Figura 9. Representação do processo de adsorção nos filmes. (a) aquecimento; (b) frasco tipo schlenk; (c) gás NO; (d) gás argônio; (e) vácuo e (f) imagem do filme de 2×2 cm.

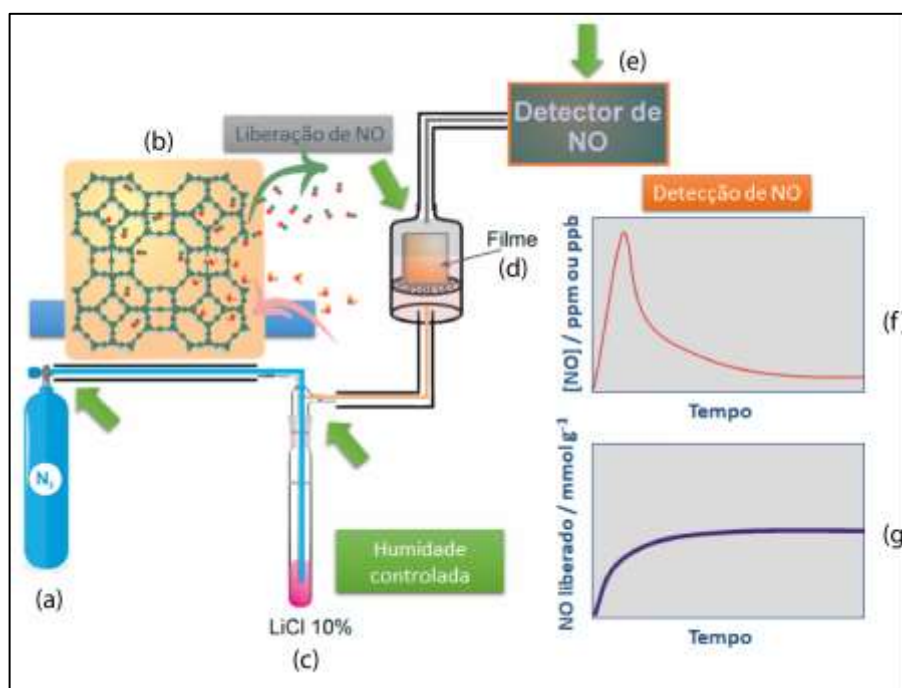


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

4.4.2 Liberação de óxido nítrico

A liberação de NO foi monitorada usando um sistema de análise de NO acoplado um detector NOA, Chemyluminescence Sievers 280i. O detector se apresenta acoplado a uma estrutura de base porosa onde se encontram os filmes. As etapas referentes à liberação de NO são ilustradas de forma simplificada na Figura 10(a-e). Inicialmente, o gás de nitrogênio passa por uma solução saturada de cloreto de lítio gerando um fluxo constante de 200 mL min⁻¹ do gás com umidade relativa (UR) de 11%. O fluxo de N₂ entra em contato com o filme promovendo o contato da água (na forma de vapor) com os sítios ativos nos quais as moléculas de NO estão coordenadas, deslocando-o e direcionando-o para o detector de NO, onde é feita a leitura e a quantificação do NO liberado.

Figura 10. Representação da liberação de NO por meio do equipamento NOA. a) gás nitrogênio liberado; b) estrutura cristalina da zeólita A; c) solução de Cloreto de Lítio 10%; d) filme; e) detector de óxido nítrico; f) gráfico gerado de liberação de NO em ppm e g) gráfico de liberação de NO convertido em mmol/g.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A quantificação de NO é feita a partir da conversão seletiva do NO em NO₂ através da reação de quimiluminescência, descrita nas equações (2) e (3) a seguir:



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da zeólita nas diferentes formas catiônicas

Nesta sessão, são apresentadas discussões acerca da caracterização da zeólita A nas suas diferentes formas iônicas, com ênfase em suas propriedades estruturais e espectroscópicas. Após troca iônica, as amostras de zeólita apresentaram algumas propriedades físicas e químicas distintas, como a coloração, energia de hidratação, tamanho dos poros e raio iônico.

5.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

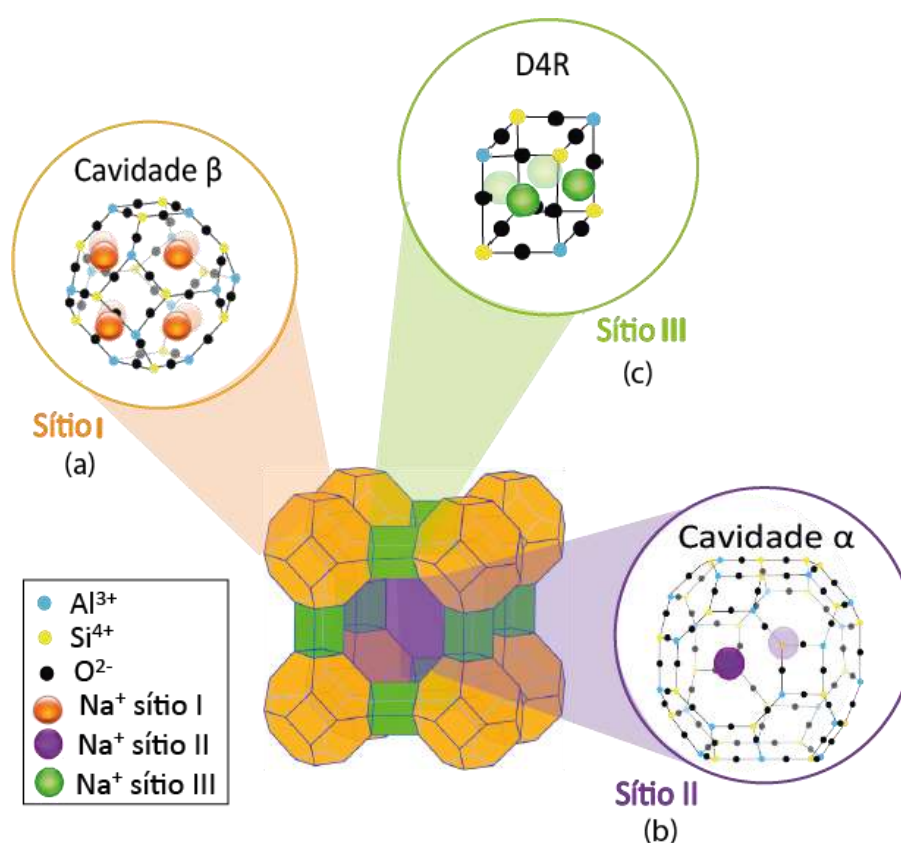
A troca iônica na zeólita A consiste no processo de substituição do íon sódio por outros cátions de compensação. Esta permutação está diretamente relacionada à carga parcial negativa da estrutura zeolítica gerada em função da diferença nos estados de oxidação do silício e do alumínio os quais se ligam pelos átomos de oxigênio, e que está diretamente relacionado à razão Si/Al. Levando-se em conta as diferentes propriedades dos cátions utilizados neste trabalho (Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), é razoável admitir que alterações pontuais na estrutura zeolítica possam ocorrer.¹⁴⁴

Na zeólita A, os íons trocáveis podem estar localizados em três sítios ativos distintos, a saber: sítio I (SI), correspondente à cavidade beta, consiste em anéis de seis membros que dão acesso à cavidade alfa (Figura 11a); sítio II (SII), cavidade alfa, localizado próximo do centro dos anéis de oito membros (Figura 11b); e sítio III (SIII), centrado nos anéis de quatro membros (Figura 11c). Esses sítios ativos estão inicialmente ocupados por íons de sódio, uma vez que a zeólita A é sintetizada em meio alcalino contendo hidróxido de sódio. Quando os íons sódio são trocados por cátions bivalentes, estes podem se distribuir de formas distintas nos sistemas de poros, devido à mudança no tamanho dos cátions e no número de cátions por célula unitária.¹⁴⁵ No processo de troca iônica os íons Na^+ presentes na célula unitária da zeólita A são trocados por íons Ca^{2+} , onde 96 cátions do íon sódio estão distribuídos de forma que 64 íons estão no sítio I, 24 íons no sítio II e 8 no sítio III e passam agora a 48 íons de Ca^{2+} que tendem a ocupar somente os sítios SI e SIII, deixando os sítios SII vazios e propiciando uma distorção nos anéis de oito membros, o que promove o aumento da abertura de poros.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸

Os íons de metais de transição bivalentes Cu^{2+} e Zn^{2+} são preferencialmente localizados nos sítios SI e SII. Isto ocorre devido ao fato do sítio SIII apresenta-se

energeticamente menos favorável e geralmente ser ocupado apenas quando outros locais foram preenchidos. Ademais, os maiores valores de energia de hidratação dos íons e a distribuição eletrônica destes resultam na distorção de simetria da estrutura cristalina, que por consequência gera uma reordenação na esfera de coordenação, principalmente nos anéis com menor número de átomos (D6R e D4R). Desse modo, termodinamicamente, os cátions Cu^{2+} e Zn^{2+} tende a ocuparem canais em que a coordenação dos átomos de silício, alumínio e oxigênio alcancem maior estabilidade, o que leva a uma diminuição da preferência pelo o sitio III.¹⁴⁹⁻¹⁵⁰

Figura 11. Ilustração esquemática da localização dos cátions de compensação presentes nos sítios ativos da estrutura zeolítica.

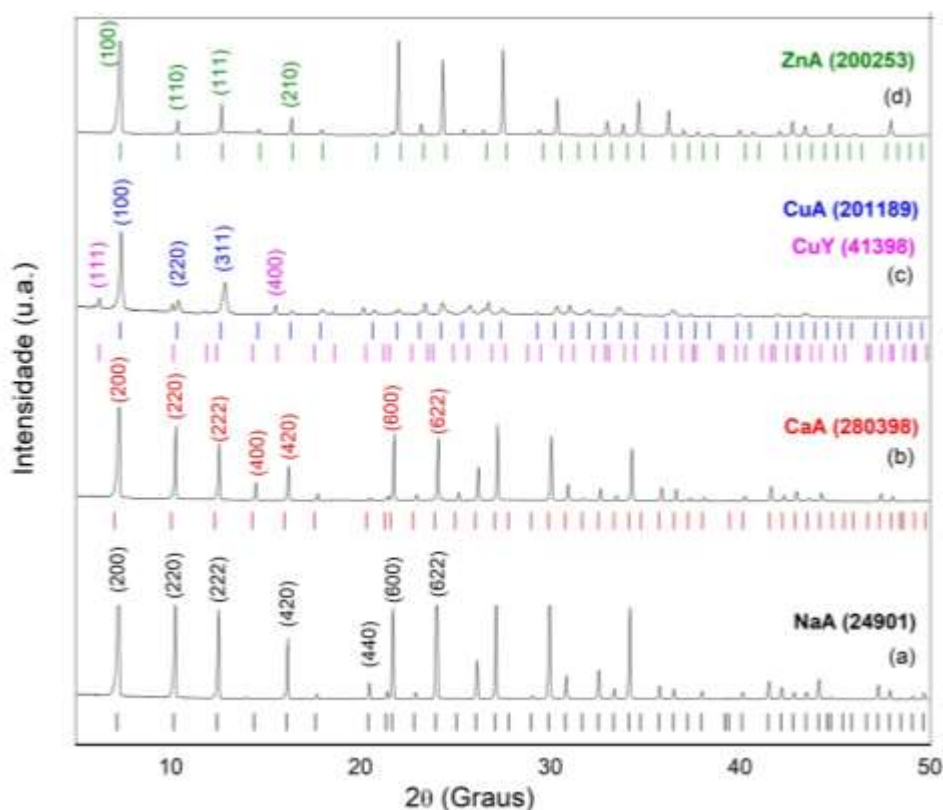


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Desse modo, em decorrência da troca iônica, é observado que fatores como a natureza química e a distribuição da orientação dos íons modificam a coordenação dos cátions aos sítios. Conseqüentemente, os cátions tendem a ocupar posições em que sua energia em relação ao sítio de coordenação é minimizada (comprimento da ligação e geometria), não havendo íons nas janelas em que a coordenação é desfavorável energeticamente, o que possibilita na abertura dos poros e, conseqüentemente, altera as propriedades da zeólita.^{148, 151-}

¹⁵² Tal fato pode ser observado por meio do difratograma de raios-X apresentado na Figura 12 (a-d).

Figura 12. Difratograma de raios-X das zeólitas (a) NaA (b), CaA (c), CuA e (d)ZnA.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Os cátions bivalentes em estudo apresentam diferentes raios, o que faz com que eles ocupem locais ligeiramente diferentes nos poros da zeólita A. Algumas alterações são observadas nos difratogramas das zeólitas nas suas diferentes formas iônicas, especialmente nas intensidades dos picos de difração, como pode ser visto na Figura 12(a-d). Na amostra de CuA pelo método de Rietveld foi possível obter uma porcentagem de 68,9% de zeólita A e 31,1% de zeólita Y. As intensidades dos picos são analisadas tomando como base o difratograma da zeólita NaA.¹⁵³ Conforme mostrado no difratograma na zeólita CaA (Figura 12b), há uma diminuição significativa da intensidade dos picos (220), (222), (420) e (620), bem como o desaparecimento do pico (440).

A comparação dos padrões de difração da zeólita indica uma mudança estrutural significativa na zeólita quando da troca catiônica com íons Cu^{2+} e Zn^{2+} (Figura 12c-d). A alteração das dimensões da célula unitária de 24,55 Å para 12,20 Å resulta na mudança de simetria de face centrada para primitiva, isto é evidenciado no aparecimento do pico (111) e no pequeno deslocamento do pico (400) da amostra contendo Cu^{2+} . Também é possível

observar no pico em $10,35^\circ$ uma mudança no plano que apresenta índice de reflexão de (100) diferente da zeólita sódica A de índice (200). Isto ocorre devido à reorganização da esfera de coordenação, o qual muda a simetria da célula unitária de face centrada para primitiva.¹⁵⁴⁻¹⁵⁵

Outro fator que implica em mudanças na cristalinidade do material é a configuração eletrônica da camada de valência dos cátions, com o Cu^{2+} apresentando configuração d^9 e o Zn^{2+} , d^{10} . A diferença de ocupação dos elétrons entre os orbitais d está diretamente relacionada com a ocupação dos sítios e a estabilidade da estrutura da zeólita.¹⁵⁶ O íon Cu^{2+} apresenta configuração d^9 que implica preferencialmente na coordenação octaédrica com as moléculas de água. No entanto, esse cátion pode sofrer distorção simétrica o que proporciona diferente coordenação na esfera de hidratação. Os diferentes raios iônicos e energias de hidratação são representados na Tabela 3. Desse modo, os íons cobre podem estar localizados no sítio I em que são coordenados por três átomos de oxigênio e no sítio II em que são coordenados por dois átomos de oxigênio, assim bloqueando o anel D4R.^{145-146, 157} A distorção simétrica possibilita a variação da localização e distribuição do cátion, contribuindo também para formação de zeólita Y.^{147, 149, 153, 155, 158} O difratograma para a amostra contendo Cu^{2+} (Figura 12c) indica o surgimento de picos característicos da zeólita Y, com destaque para os picos característico (111) e (400).

Tabela 3. Raio iônico e energia de hidratação dos cátions trocados na zeólita A.

Cátions	Raio iônico (pm)	Energia de Hidratação (kJ mol^{-1})
Na	95	- 406
Ca	99	- 1577
Cu	72	- 2100
Zn	83	- 2044

Fonte: Wu, Lili., & Navrotsky, Alexandra., 2016¹⁴⁹

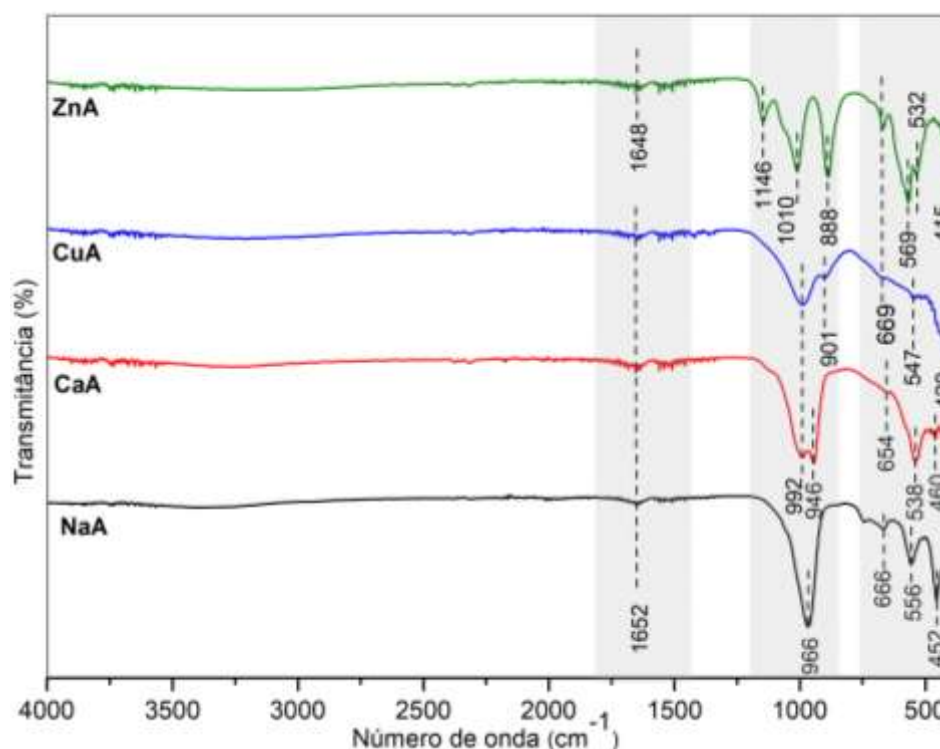
Tanto a mudança de intensidade, quanto o deslocamento dos picos são fatores que também estão relacionados com a interação desses íons com moléculas de água. Os valores de energia de hidratação dos cátions estão diretamente relacionados às dimensões dos poros da zeólita com as dimensões dos cátions hidratados.¹⁵⁹ Os cátions em solução devem perder parte de suas águas de hidratação permitindo a entrada desses íons na estrutura da zeólita e, conseqüentemente, o acesso aos sítios de troca.¹⁵⁶ Assim, quanto menor for à energia de hidratação dos íons, maior é a preferência pelos sítios de troca disponíveis nas estruturas das zeólitas.¹⁶⁰ Este fato é observado nos cátions Zn^{2+} , os quais apresentam maior energia de

hidratação, o que implica em mais poros ocupados por moléculas de água, além disso, o Zn^{2+} permuta sítios específicos, bloqueando o acesso aos demais, isto pode ser observado pelo deslocamento nos planos apresentados pelo difratograma.^{156, 159}

5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, foi possível identificar os modos vibracionais relativos às principais ligações existentes nas amostras de zeólita, bem como os deslocamentos que podem estar associados à troca iônica nas amostras das zeólitas CaA, CuA e ZnA. Os respectivos espectros são apresentados na Figura 13.

Figura 13. Espectros de IV das amostras de zeólitas: (a) NaA, (b) CaA, (c) CuA e (d), ZnA.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A partir das análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos materiais produzidos foi possível identificar bandas de absorção na região de 1652-1648 cm^{-1} , destacada em cinza, as quais são associadas ao estiramento assimétrico do grupo $-OH$ de grupos silanois presentes na superfície das amostras.¹⁵¹

As bandas que aparecem entre 1200 a 400 cm^{-1} , na chamada região de impressão digital das zeólitas, representadas em cinza são particularmente relevantes por indicarem

modos vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) característicos de materiais zeolíticos.¹⁵²⁻¹⁵³ Ao analisar os espectros, é possível observar bandas próximas a 966 e 1010 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações $Si-O-Si$ e $Si-O-Al$ e, que apresentam distorções quando há interação da zeólita com os cátions dos metais Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.¹⁵⁴⁻¹⁵⁵ Verifica-se o surgimento de uma banda em 1146 cm^{-1} na amostra ZnA , o que indica uma possível distorção do estiramento assimétrico da ligação $T-O-T$ ($T = Si$ ou Al), devido à natureza dos cátions trocáveis.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷

O espectro de FTIR para a zeólita NaA mostra as bandas em 452 cm^{-1} , 556 cm^{-1} e 966 cm^{-1} , características das vibrações internas de estiramento $D4R$, vibração do anel duplo de quatro tetraedros e vibração interna do estiramento assimétrico de $Si-O-Si$ e $Si-O-Al$, respectivamente.¹⁵⁸ A diferença mais notável observada nos espectros das amostras dos cátions trocados é a mudança para um número de onda ligeiramente maior da banda relacionada ao alongamento assimétrico de $Si-O-Si$ ou $Si-O-Al$, o que é esperado para cátions mais pesados, substituindo o Na^+ .¹⁵⁶ Na estrutura de zeólita trocada com íons Cu^{2+} , são evidenciadas bandas de baixa intensidade na região entre $400-500\text{ cm}^{-1}$ referentes à deformação angular do anel $D4R$, o que corrobora com o surgimento de outra fase cristalina na amostra, e que se dá em decorrência da destruição parcial da própria zeólita A , como mostrado nos resultados de DRX.¹⁵⁴ As mudanças observadas nos planos cristalográficos da zeólita contendo Zn^{2+} são evidenciadas pelo deslocamento acentuado da banda referente à vibração interna de estiramento $D4R$, em 532 cm^{-1} . Ademais, há o aparecimento de bandas associadas à absorção típica de grupos nitratos, na região entre 946 e 880 cm^{-1} , que pode ser devido às soluções de nitratos utilizadas nas trocas iônicas.¹⁶⁰

Para efeito de comparação, os modos vibracionais na região do infravermelho identificados para a zeólita A nas suas diferentes formas catiônicas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuições das bandas de IV identificadas para as amostras de zeólitas, na forma de pó. a) NaA, b) CaA, c) CuA e d) ZnA.

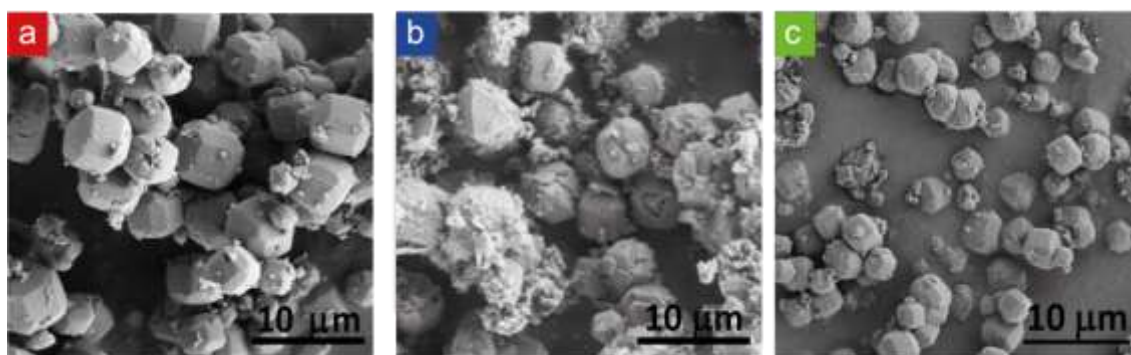
Modo vibracional	Número de onda (cm ⁻¹)			
	NaA	CaA	CuA	ZnA
$\delta_{(O-H)} \text{ água}$	1652	1652	1652	1648
$\nu_{\text{ass}} (T-O-T)$	966	992	992	1146, 1010
$\nu_S (NO_3)$	-	946	901	888
$\nu_S (T-O-T)$	666	654	669	669
ν_{D6R}	556	538	547	569,532
δ_{D4R}	452	460	429	415

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 14 apresenta as micrografias da zeólita A na forma de pó, em suas formas catiônicas (Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), com ampliação de 10 μ m.

Figura 14. Micrografias eletrônicas de varredura para as zeólitas na forma de pó: a) CaA, b) CuA e c) ZnA.



Fonte:

Elaborada pela autora (2020).

As micrografias (Figura 14a-c) mostram que as zeólitas apresentam cristais em formato dodecaedros pentagonais compatíveis com a típica de zeólita A com tamanhos aproximadamente de 1 μ m. Nas micrografias apresentadas na Figura 14b, observam-se diferentes tipos de cristais, o que pode estar associado ao surgimento de uma nova fase

crystalina, como indicado no difratograma (Figura 12), em que a amostra trocada com cobre apresenta a zeólita Y como fase secundária.

5.1.4 Espectroscopia por dispersão de raios-X (EDX)

Como estratégia para a verificação da composição química da zeólita NaA e da zeólita após a troca iônica, foram realizadas análises espectroscópicas por dispersão de raios-X. Essa técnica fornece dados semi-quantitativos dos elementos presentes nas amostras por meio de detector acoplado ao sistema de microscopia eletrônica de varredura.

Na Tabela 5 é apresentada a porcentagem em massa dos elementos predominantes presentes nas amostras de zeólita. Os resultados apresentaram ainda uma estimativa da razão Si: Al de aproximadamente 1, compatível para este tipo de zeólita.¹⁶¹

Tabela 5. Representação das relações Si/Al e porcentagens atômicas dos elementos presentes nas amostras em estudo.

Zeólita	Si/Al	Composição molar (%)					
		Si	Al	Na	Ca	Cu	Zn
NaA	0,98	15,44	15,80	17,31	-	-	-
CaA	0,92	11,57	12,57	4,90	5,26	-	-
CuA	0,91	10,40	11,41	0,32	-	3,74	-
ZnA	0,89	12,27	13,82	0,89	-	-	6,17

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A extensão da troca iônica ocorrida para a zeólita A com os íons Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} foi determinada usando a Equação 4, levando-se em conta a porcentagem média de cada elemento, obtida por EDX. Nesta equação, a porcentagem do cátion permutado é multiplicada por dois, dada uma vez que o sódio, monovalente, é substituído por espécies bivalentes.

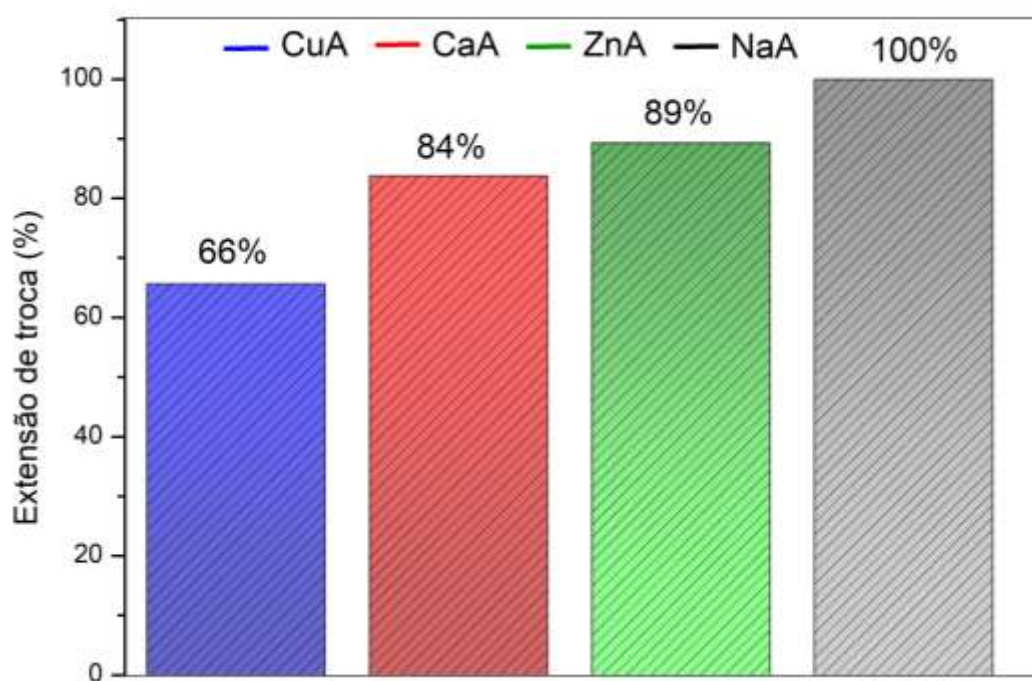
$$\text{Extensão da troca (\%)} = \frac{M^{2+} \times 2}{Al} \quad (4)$$

Onde, M^{2+} é a quantidade molar referente a cada cátion trocado em estudo e Al é a composição molar do alumínio estrutural.

Por meio dos valores calculados é possível efetuar algumas constatações. Com o auxílio da Figura 15, onde é mostrada a extensão da troca catiônica para as diferentes amostras, verificam-se maiores valores de troca para as formas ZnA e CaA, o que pode estar

relacionado com a localização dos sítios onde os íons estão, isto é, à acessibilidade dos sítios. Na amostra CuA, é observado um menor valor de troca, apresentam menor estabilidade de interação metal-estrutura zeolítica quando comparado aos íons Zn^{2+} , particularmente em função da distorção simétrica que ocorre nos seus orbitais, o que dificulta o processo de troca.^{156, 160}

Figura 15. Representação gráfica da capacidade de troca das zeólitas CaA, CuA e ZnA.



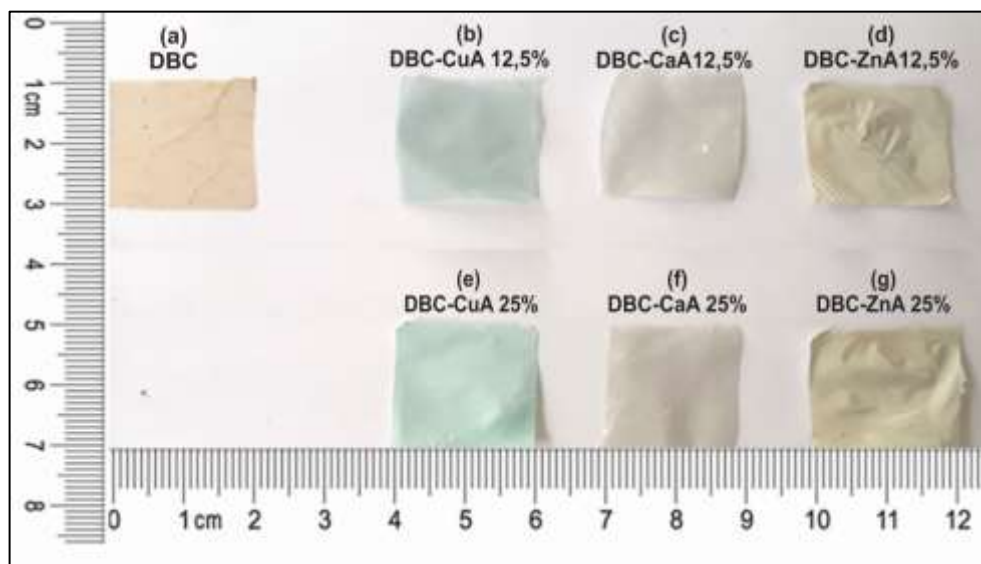
Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Como pontuado por Barrer *et al.*¹⁶², a capacidade de troca iônica em zeólitas envolvendo íons de metais de transição depende da natureza destes. Levando-se em conta as propriedades termodinâmicas destas espécies, a troca iônica tende a ser mais eficiente de acordo com a seguinte ordem: $Zn > Co > Cu > Mn$, o que mostra coerência com os dados apresentados neste trabalho.

5.2 Caracterização dos filmes

Os filmes preparados à base de celulose bacteriana e zeólita nas formas catiônicas de cálcio, cobre e zinco são mostrados na Figura 16. Devido à troca desses cátions com sais inorgânicos é observada uma mudança de cor dos filmes referente a cada cátion trocado.

Figura 16. Imagem digital dos filmes cortados em pedaços 2,0 x 2,0 cm. a) DBC ; b) DBC-CuA 12,5% ; c) DBC-CaA 12,5% ; d) DBC-ZnA 12,5% ; e) DBC-CuA 25% ; f) DBC-CaA 25% e g) DBC-ZnA 25%.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Para análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) dos filmes é necessário o conhecimento estrutural da celulose bacteriana e da zeólita para a identificação correta das bandas de absorção referentes ao processo de hierarquização dos dois materiais.

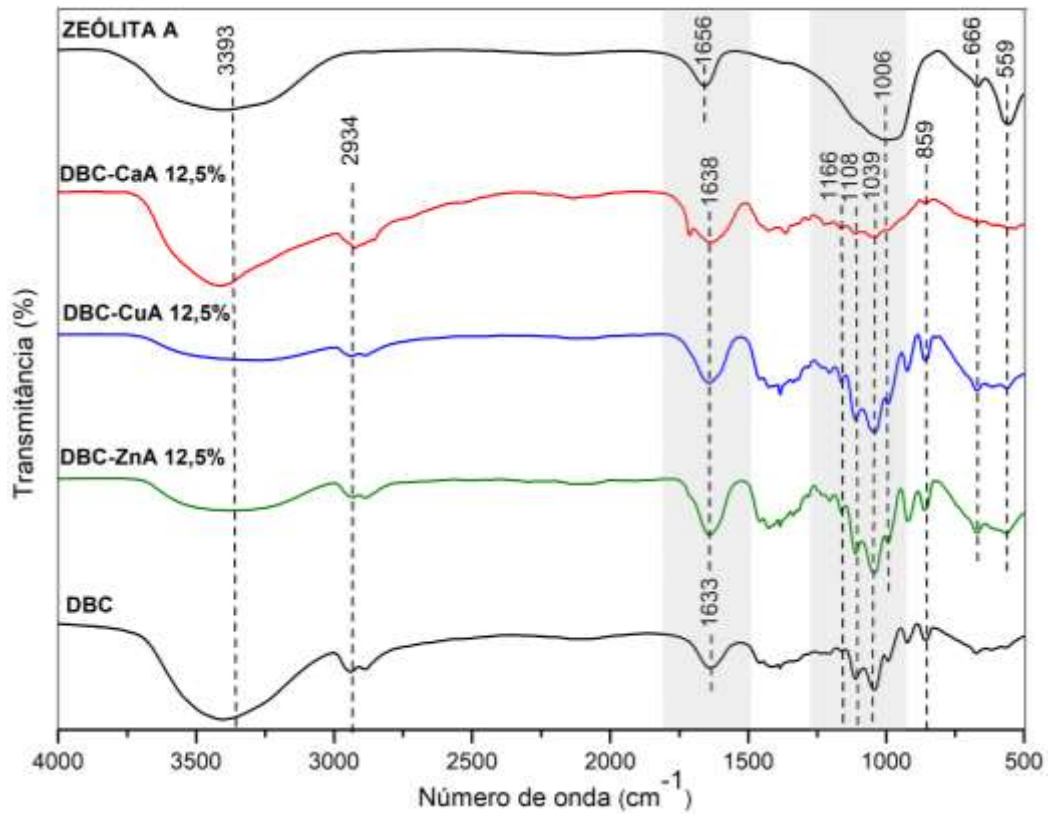
Os espectros de infravermelho referentes aos filmes DBC e DBC-xA (x: Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) na proporção de 12,5% e 25% são representados na Figura 17 e na Figura 18 respectivamente. Em ênfase as regiões em cinza características de zeólita A entre 1500-1700 cm^{-1} e referentes às ligações glicosídicas da celulose bacteriana entre 1200-920 cm^{-1} .

As bandas típicas de CB são apresentadas pelo estiramento de OH em 3393 cm^{-1} , vibrações CH e CH_2 a 2934 cm^{-1} , vibrações de ponte de ligação C-O entre as unidades glicosídicas em 1166 a 1039 cm^{-1} e ligações 1,4 glicosídica em 859 cm^{-1} . É verificada banda em 1633 cm^{-1} que é atribuída a C=O. ¹⁶³⁻¹⁶⁴

As bandas características da estrutura da zeólita A se encontram na região em 1656 cm^{-1} que são associadas ao estiramento assimétrico dos grupos silanois (Si-OH), em 1006 cm^{-1} referentes às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al

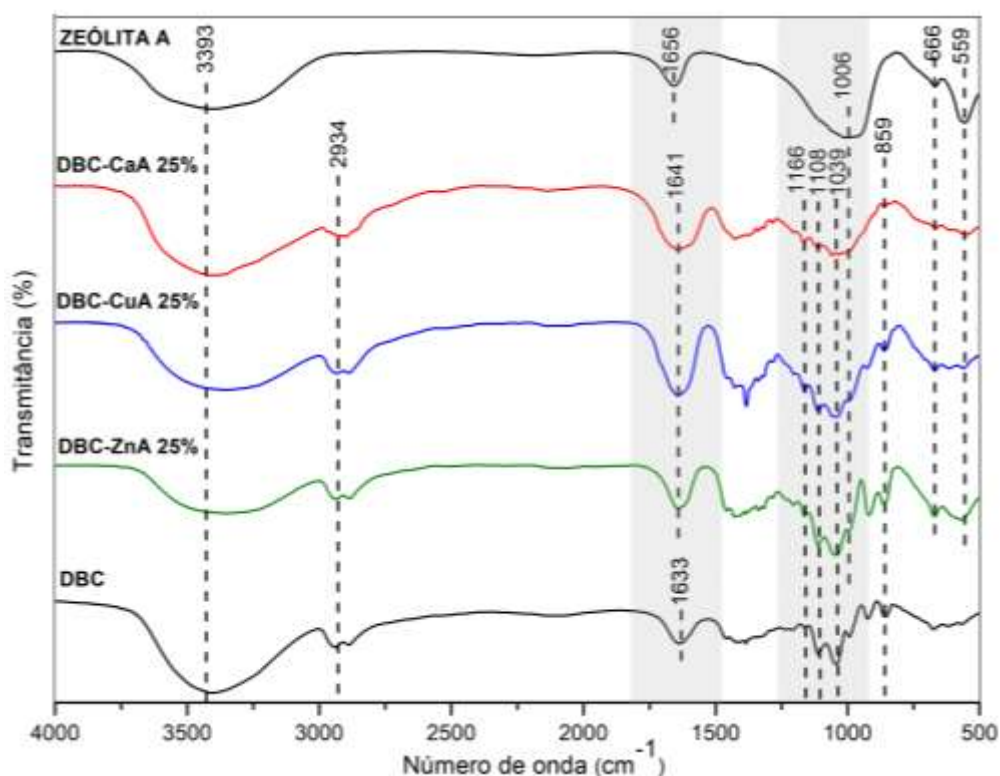
e bandas em 666 cm^{-1} atribuída às vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T(Si, Al)-O.¹⁵⁶ As vibrações do D4R referente especificamente a zeólita do tipo LTA são evidenciadas em 559 cm^{-1} .¹⁵⁸

Figura 17. Espectros das amostras em KBr referentes à: DBC; DBC-ZnA 12,5%; DBC-CuA 12,5%; DBC-CaA 12,5% e DBC.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Figura 18. Espectros das amostras em KBr referentes a: DBC; DBC-ZnA 25%; DBC-CuA 25%; DBC-CaA 25% e DBC.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Os espectros referentes aos filmes representados na Figura 17 e na Figura 18 apresentaram similaridade entre si e possuem bandas características tanto de CB quanto de zeólita, evidenciando a eficácia na formação de um material hierárquico. Os filmes compósitos com 12,5% de zeólita apresentam uma banda em 1638 cm^{-1} característica da celulose bacteriana que possui banda em 1633 cm^{-1} relacionado a C=O. Para os filmes com 25% de zeólita é observada banda em 1641 cm^{-1} , associadas às vibrações Si-OH, decorrente da maior porcentagem de zeólita utilizada no preparo dos filmes.

Tanto os filmes compósitos de 12,5% como os filmes compósitos de 25%, apresentam bandas em 2900 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento C-H, constituintes das longas cadeias da celulose.

As bandas nas regiões de $1166\text{ a }1039\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às ligações glicosídicas, foram observadas com intensidades levemente decrescentes para os filmes de 25% em comparação aos filmes de 12,5%. De modo oposto, as bandas Si-OH se mostraram mais intensas para os filmes de 25% do que para os de 12,5%. As modificações nas intensidades destas bandas surgem quando há uma maior quantidade de zeólita no filme.

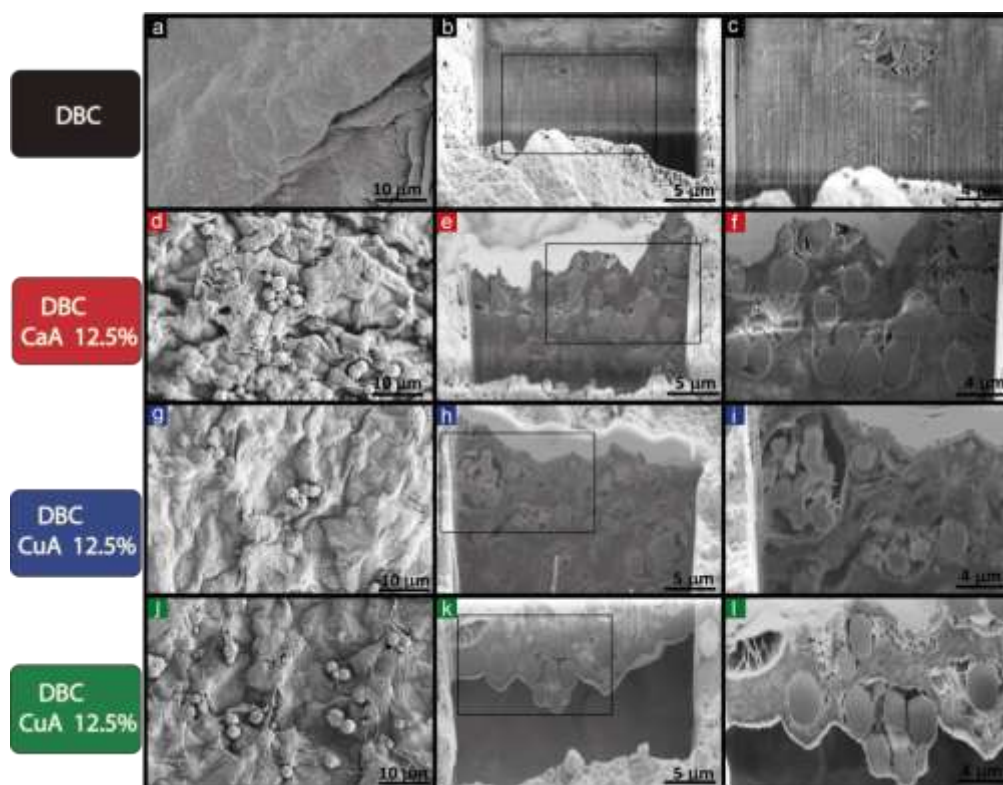
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos filmes de CB, assim como dos compósitos de celulose contendo zeólitas nas diferentes formas catiônicas, são apresentadas nas Figura 19 e Figura 20.

O filme composto por celulose bacteriana seca (DBC), pura, apresenta superfície rugosa com estrutura de rede fibrosa, em que as fibrilas estão dispostas na forma de folhas finas e desagregadas. Nos filmes contendo zeólita A, com teor de 12,5% (Figura 19d-1) e teor de 25% (Figura 20d-1), é possível observar os cristais cúbicos característicos da zeólita A. Estes cristais encontram-se entrelaçados por fibras de celulose bacteriana, que se apresentam também no interior dos filmes, o que torna possível comprovar a formação do material de estrutura hierárquica.

O processo de oxidação da CB resultou na formação de grupos carboxilatos que apresentam maior densidade carga em sua estrutura, favorecendo a interação eletrostática da CB a zeólita. Esses resultados indicam claramente que a oxidação da CB permitiu que esta interagisse com os cristais de zeólita, o que criou uma dispersão homogênea dessas partículas através da rede de filme. Desse modo, nota-se também na morfologia dos materiais, a homogeneidade das partículas presentes nas fibras de celulose, além de macroporos visíveis entre elas.

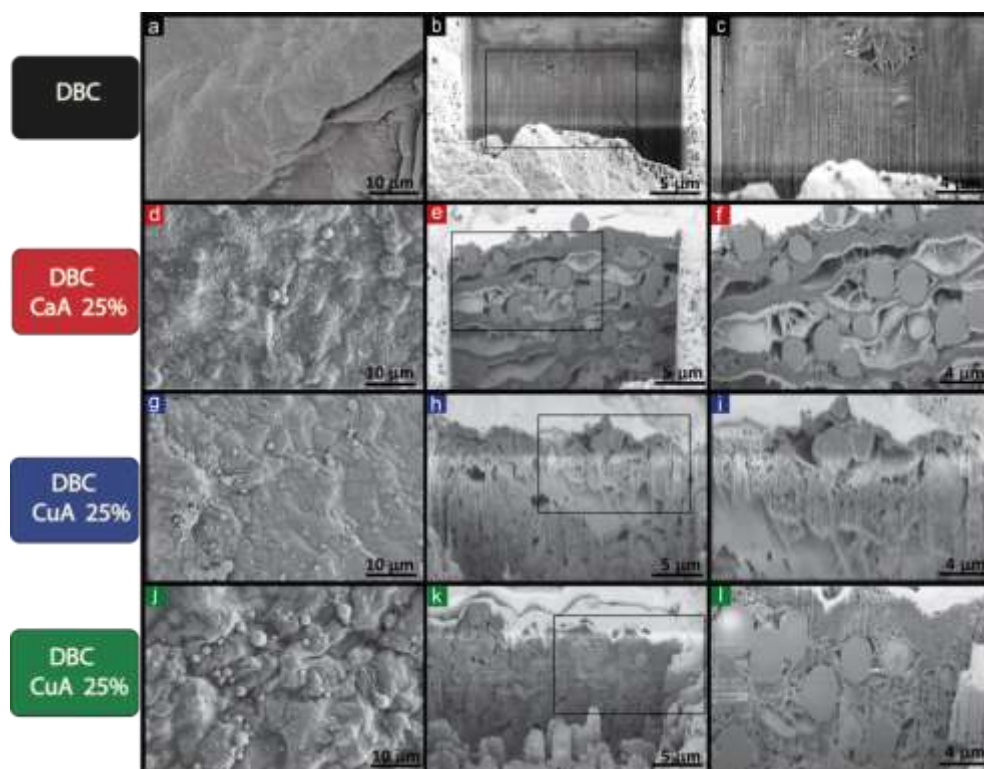
Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura para os filmes: a-c) DBC; d-f) DBC-CuA 12,5%; g-i) DBC-CaA 12,5% e j-l) DBC-ZnA 12,5%.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A micrografia da seção transversal para CB (Figura 19a-c) revela que as fibrilas estão organizadas formando macroporos com cristais de zeólita as quais se encontram fixadas e intactas. As micrografias dos filmes BDC e zeólita mostram que as partículas de zeólita tendem a permanecerem separadas umas das outras por fibrilas CB, que por sua vez dão origem a estruturas macroporosas. Desta forma, a estrutura do filme apresenta um arranjo hierárquico, com os microporos zeolíticos conectados à rede macroporosa de CB. Este tipo de organização de poros favorece o acesso de moléculas gasosas específicas, potencializado o uso destes materiais em processos de adsorção/dessorção. As micrografias a amostra de DBC-ZnA-12.5% (Figura 19j-l) mostram cristais bem dispersos entre as camadas da matriz de celulose, sem indicação de aglomeração.

Figura 20. Micrografias eletrônicas de varredura para os filmes: a-c) DBC; d-f) DBC-CuA 25%; g-i) DBC-CaA 25% e j-l) DBC-ZnA 25%.

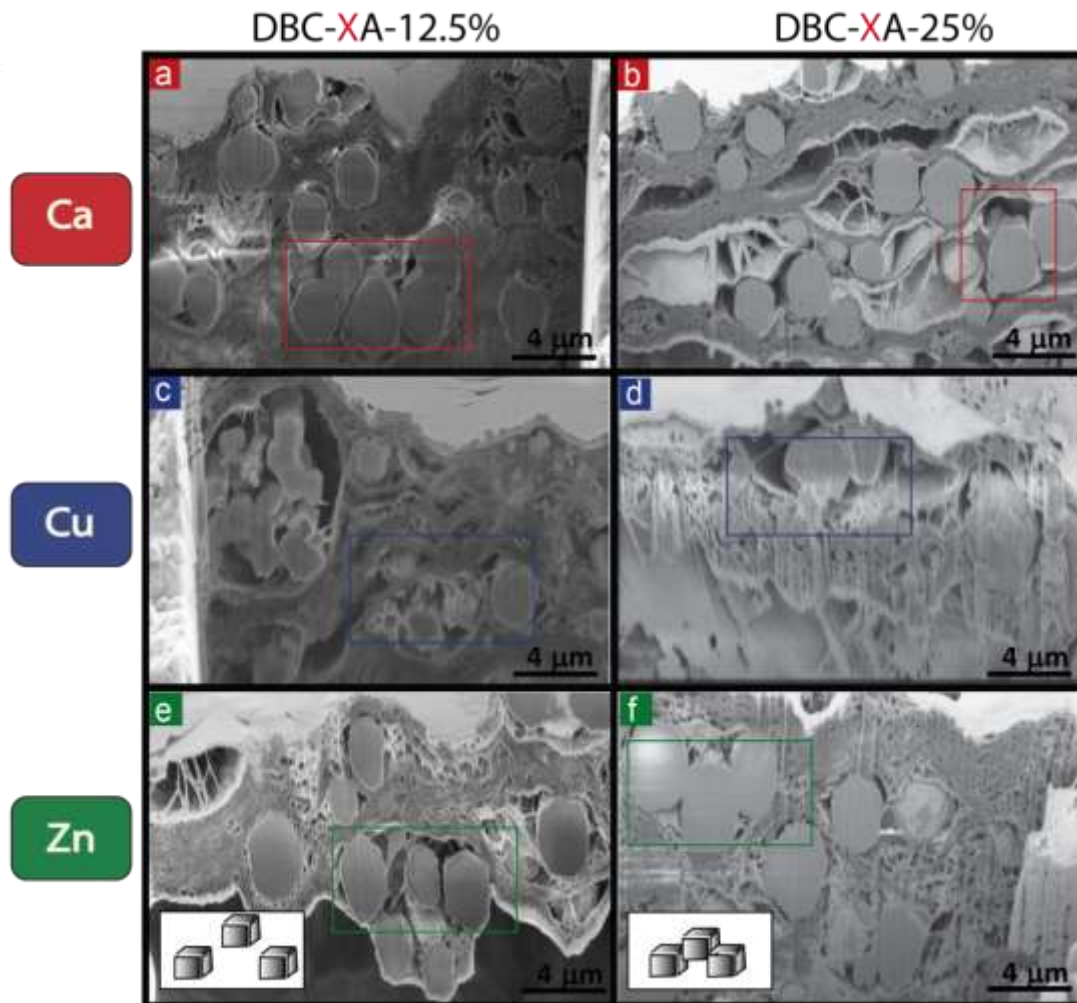


Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A Figura 20(d-l) mostra micrografias de filmes de zeólita e CB com maiores quantidades de zeólita dentro da matriz de celulose (25% em peso). Todas as micrografias mostram uma distribuição similar das partículas através da matriz de celulose para cada zeólita (DBC- CuA –Figura 20d-f, DBC- CaA –Figura 20g-i, DBC- ZnA –Figura 20j-l).

Comportamentos bem distintos podem ser observados nos filmes com o aumento da quantidade de zeólita na matriz polimérica, isto, pois, o aumento da concentração favorece a interação das zeólitas entre si, provocando a formação de aglomerados e o surgimento de espaços vazios que são indesejados por serem não seletivos.¹⁶⁵ Deste modo, pode-se especular a existência de um limite na razão massa/massa entre o adsorvente e a matriz dispersora a partir do qual surge o limiar de percolação, em que a matriz porosa atinge uma quantidade ideal, em que a zeólita possua uma perfeita dispersão das partículas na matriz polimérica, sem aglomeração ou defeitos interfaciais.¹⁶⁶

Figura 21. Micrografias da seção transversal por campo FEI dos filmes de zeólita trocadas por íons cálcio, cobre e zinco nas proporções 12,5% e 25%.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A aglomeração da fração inorgânica, isto é, da zeólita, pode levar a uma menor eficiência da zeólita no processo de adsorção do NO. Vemos que os filmes com maiores quantidades de zeólitas em DBC liberam apenas metade do óxido nítrico que os análogos de 12,5% em massa. Mesmo que as tendências permaneçam as mesmas, o valor total é diferente. Isso pode ser atribuído à maior aglomeração de cristais de zeólita nos filmes de 25% em massa de BC/zeólita, que dificulta a substituição do óxido nítrico por água e os tornam menos eficientes, como observado na Figura 21 (Cu – Figura 21-b, Ca – Figura 21c-d, Zn – Figura 21-f).

5.3 Avaliação dos filmes compósitos de zeólita e CB no armazenamento e liberação controlada de NO.

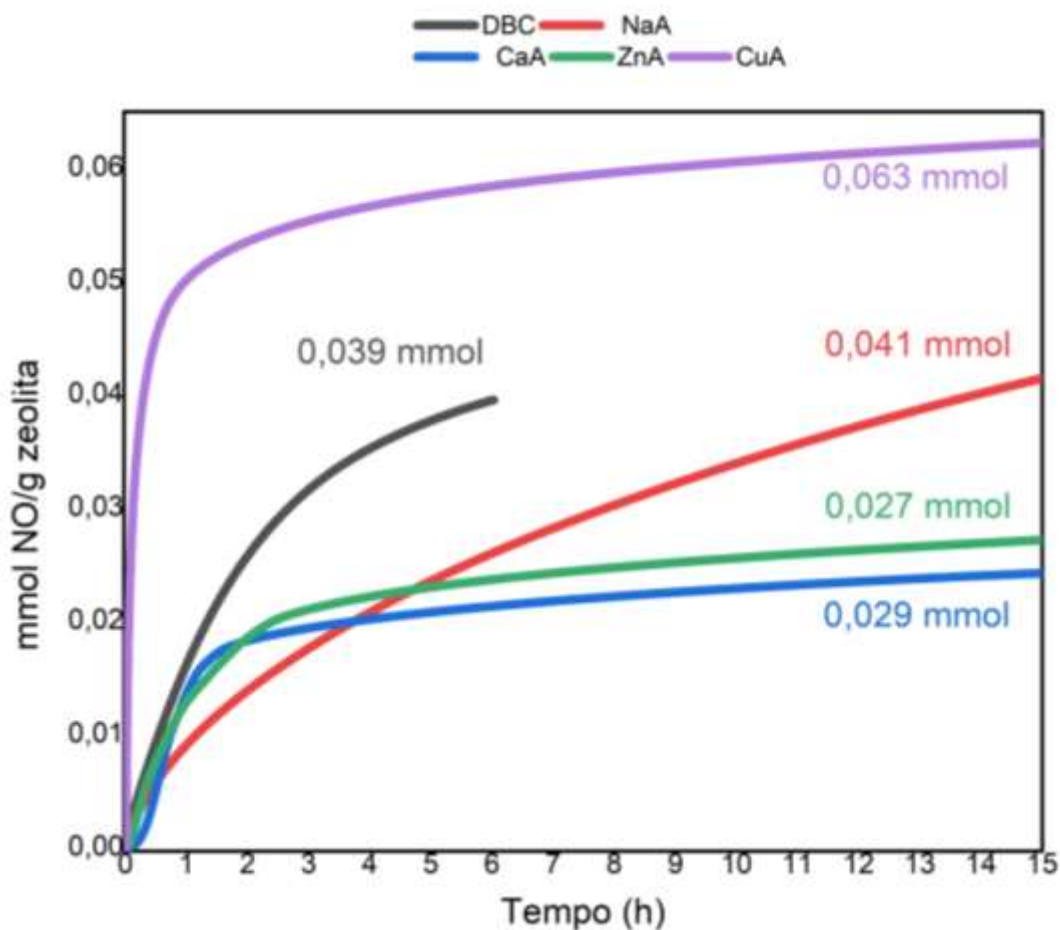
5.3.1 Liberação de Óxido Nítrico

O armazenamento e liberação de NO nos materiais filmogênicos produzidos foram analisadas, sendo observados os perfis de liberação de NO. A quantidade de NO liberado está relacionada não somente a quanto de NO armazenado nos sítios de adsorção da zeólita, mas também com a forma como está molécula está retido. No processo de troca iônica, as diferenças entre as energias de hidratação dos cátions trocados possibilita para cada material uma temperatura de ativação específica para o deslocamento da água nos poros e retenção de NO.¹⁶⁷⁻¹⁶⁸

Desse modo, é observado que há uma diferença no perfil de saturação do NO nos filmes de DBC com zeólita A em decorrência das trocas iônicas com os íons Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , devido suas propriedades químicas, decorrente da interação do NO com os cátions, resultando no controle sobre a liberação do gás.

É sabido que para a remoção de água da zeólita NaA é necessário tratamento térmico na faixa de 300 a 500 °C, o que leva a níveis variados de desidratação.¹⁶⁹ Ademais, quando se considera a dispersão da zeólita nas fibras de celulose, a sua temperatura de ativação, isto é, a temperatura na qual as moléculas de água serão eliminadas dando espaço para a adsorção de NO, será estabelecida em função da estabilidade térmica da matriz orgânica. Assim, após a ativação a 100 °C, amostras de DBC e da zeólita nas diferentes formas catiônicas, foram testadas quanto à sua capacidade de liberação total de NO. Os resultados destes testes são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Isotermas de liberação de NO para as amostras de DBC e de zeólita A nas diferentes formas catiônicas (NaA, CaA, ZnA e CuA) ativadas à 100°C.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

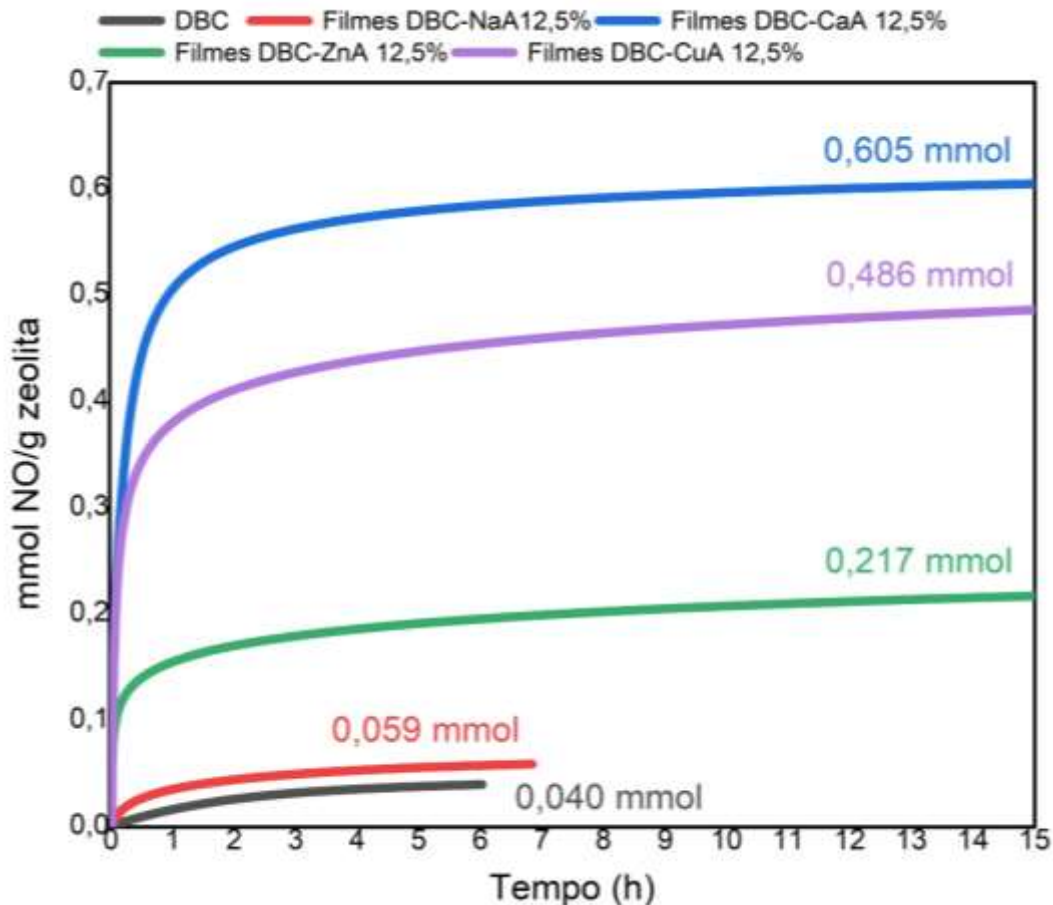
Os perfis de liberação de NO para os filmes DBC e das zeólitas na forma de pó, ativadas a 100 °C indicam um desempenho muito baixo, principalmente para os filmes de DBC (de 0,039 mmol/g). Este comportamento já era esperado dado à ausência de microporos no polímero capazes de retenção eficiente de NO. De uma maneira geral, observa-se liberação mais acentuada de NO nas duas primeiras horas, seguida de liberação gradual ao longo de aproximadamente quinze horas.

A amostra de NaA apresentou desempenho inferior quando comparada às demais amostras trocadas. Para a amostra ZnA, foi observado um total de NO liberado de 0,027 mmol/g. Para a amostra CuA, foi verificado 0,063 mmol/g. Os valores máximos liberados das amostras na forma de pó, em geral, atingiram quantidades insuficientes para garantir ação antibacteriana minimamente significativa.^{168, 170-171}

A zeólita sendo incorporada a um polímero orgânico com poros de diferentes tamanhos também resulta em uma liberação mais lenta do NO, apresentando uma liberação

inicial relativamente rápida de NO e depois uma liberação mais lenta. Isso facilita na administração do gás quando liberado na pele para ação bactericida. Os materiais compósitos DBC com uma quantidade de 12,5% de zeólita permutados por íons mostram um aumento do NO total liberado numa ordem de grandeza em comparação com o material na forma de pó, representados na Figura 23. A amostra CaA-DBC 12,5% liberou 0,605 mmol/g, o melhor desempenho quando comparado com as amostras de CuA-DBC 12,5% em peso (0,486 mmol /g) e ZnA-DBC 12,5% em peso (0,217 mmol/g). Tal fato sugere que nas condições de pressão e temperatura estabelecida, assim como, nas séries de metais de transição utilizadas, a amostra CaA- DBC 12,5% apresenta maior disponibilidade de sítios para o acesso do NO, comparado aos demais, o que acarreta em uma maior liberação de NO como observado na Figura 23. Em termos de raio iônico, esse resultado não se mantém, visto que o Cu^{2+} possui menor raio iônico em referência aos demais. Logo, a maior liberação pode ser dada pela perda de água de hidratação que permite o acesso aos poros, visto que o íon Ca^{2+} apresenta menor energia de hidratação, logo maior é o armazenamento de NO nos sítios de adsorção.¹⁵⁶

Figura 23. Isotermas de liberação do gás NO das amostras a) DBC; b) DBC-ZnA 12,5%; c) DBC-CuA 12,5% e d) DBC-CaA 12,5%.

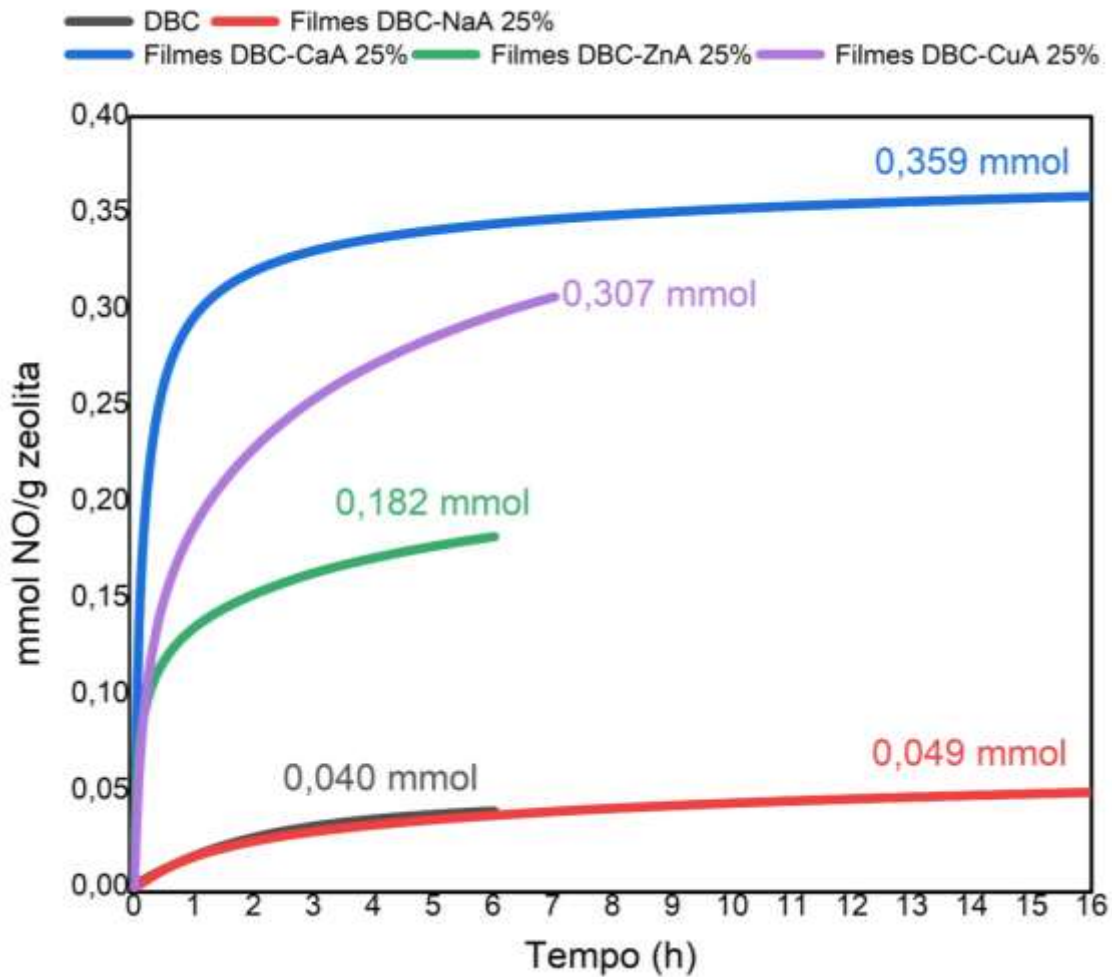


Fonte:

Elaborada pela autora (2020)

Como a liberação de NO está correlacionada à zeólita utilizada seria de se esperar uma maior quantidade total de NO sendo liberada com material mais ativo na matriz de DBC. No entanto, a análise da série de 25% em peso de xA-DBC mostra o contrário (Figura 24). Todos os DBC 25% em peso de materiais liberaram menos NO do que os com menor teor de carga, enquanto a tendência permanece a mesma, com CaA-DBC 25% em massa liberando a maior parte, mas apenas metade do análogo de 12,5% em massa. A menor eficiência de armazenamento e liberação de NO nesses materiais ocorre provavelmente devido ao bloqueio de canais adsorventes em decorrência da maior aglomeração de cristais de zeólita nos filmes de 25% em massa de BC/zeólita observadas na microscopia eletrônica de varredura.

Figura 24. Isotermas de liberação do gás NO das amostras a) DBC; b) DBC-ZnA 25% ; c) DBC-CuA 25% e d) DBC-CaA 25%



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

As quantidades totais de NO liberado para todas as amostras testadas são exibidas na Tabela 6. A tabela apresenta valores de NO liberado da amostra DBC e das amostras da zeólita na forma de pó nas diferentes formas catiônicas, ativadas a 100 °C. Adicionalmente, apresentam-se os valores de NO referentes aos filmes de 12,5% e 25%, comprovando o que já foi discutido.

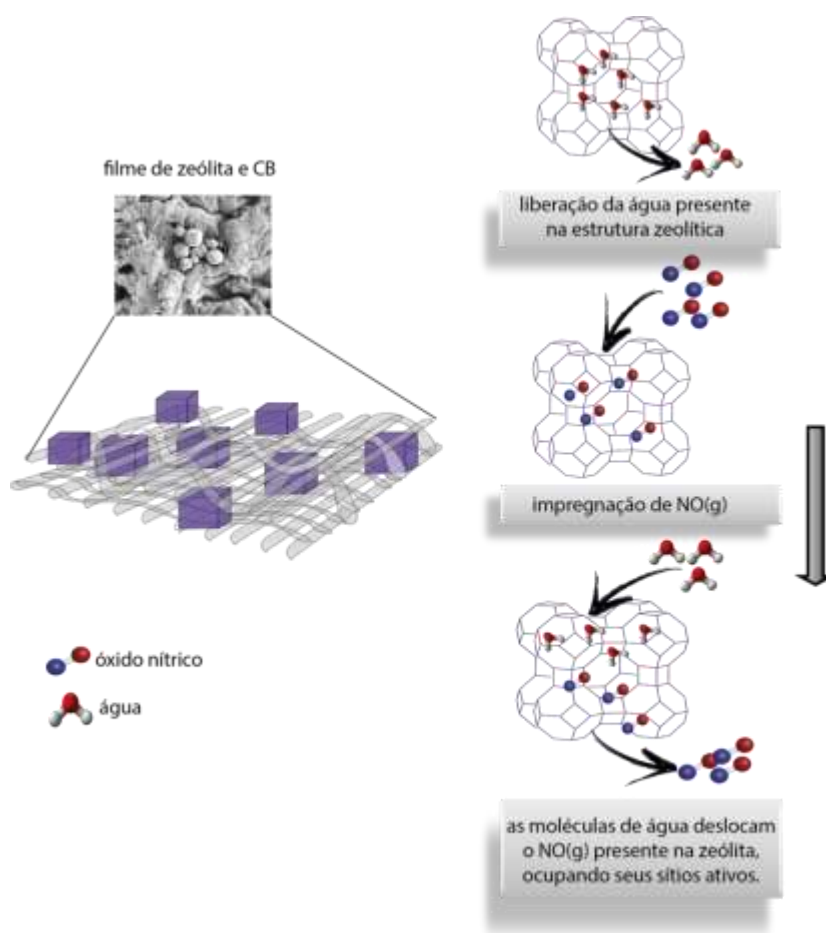
Tabela 6. Quantidades liberadas de NO em mmol/g dos filmes: DBC, NaA, CaA, CuA e ZnA.

Amostras	Ativação da amostra na forma em pó a 100 °C	Filmes DBC-X-12,5% (mmol/g)	Filmes DBC-X-25% (mmol/g)
DBC	0,039	0,040	0,040
NaA	0,041	0,059	0,049
CaA	0,029	0,605	0,359
CuA	0,063	0,486	0,307
ZnA	0,027	0,217	0,182

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Estudos indicam que as modificações da estrutura zeolítica e das propriedades de superfície do material, por meio da hierarquização, podem influenciar na capacidade de liberação de NO (Figura 25).⁵⁸ Com base na tabela 6, observa-se maior poder adsorptivo dos compostos de CB com zeólitas 12,5%. Diante disso, foram realizadas análises de superfície por XPS e análise térmica a fim de um estudo mais detalhado referente a esse material.

Figura 25. Ilustração dos filmes hierárquicos de CB e zeólita e processo de adsorção e liberação de NO nos sítios zeolíticos.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

5.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

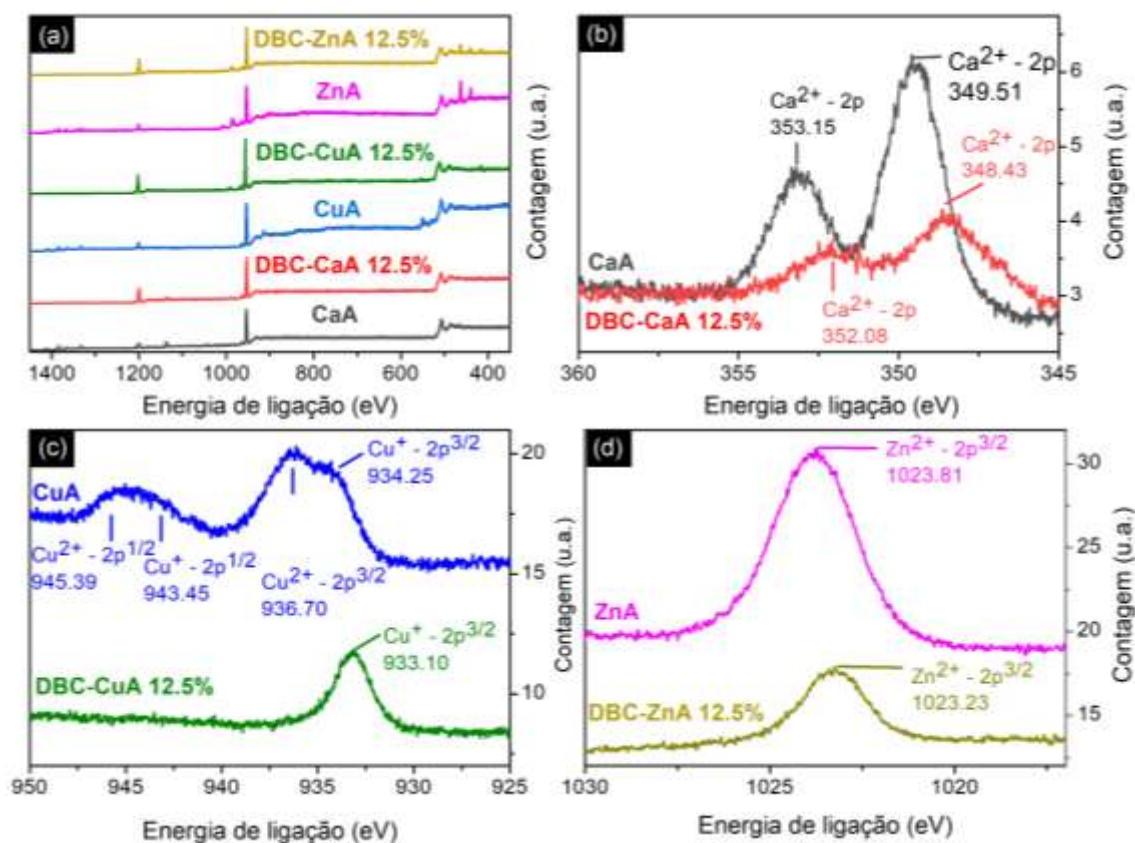
A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma técnica de análise de superfície amplamente usada que fornece informações do estado químico dos elementos. A partir dos resultados foi possível investigar como as ligações e os estados de oxidação dos cátions influenciam na dispersão dos cristais de zeólita na matriz fibrosa de CB.

As análises de XPS foram realizadas nas amostras de zeólita nas formas catiônicas Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , bem como nos filmes de CB e zeólita após o armazenamento e a liberação de NO. Os resultados são apresentados na Figura 26 a-d. Nos espectros de Ca 2p XPS (Figura 26a), Cu 2p XPS (Figura 26b) e Zn 2p XPS (Figura 26c) observam-se regiões de acoplamento spin-órbita, exibidos como $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. A posição dos cátions em diferentes sítios da estrutura

zeolítica pode influenciar nos sinais de fotoelétrons, o que pode ser comprovado na observação dos espectros.¹⁷²⁻¹⁷³

A troca catiônica é verificada pela presença de sinais para todas as amostras de zeólita. Nesse ponto, os estados de oxidação dos íons trocados Ca^{2+} e Zn^{2+} permaneceram os mesmos. No entanto, para a amostra de cobre, a existência de dois sinais principais na faixa de 932-948 eV é consistente com a população de ambos os orbitais $\text{Cu } 2p_{1/2}$ e $\text{Cu } 2p_{3/2}$, o que indica dois estados de oxidação diferentes, Cu^{2+} e Cu^+ .¹⁷⁴

Figura 26. Espectro de XPS: (a) amostras de pó de zeólita xA (x = Ca, Zn e Cu) e filmes de DBC-xA a 12.5%; (b) comparativas de zeólita pó CaA e filme DBC-CaA 12.5%; (c) zeólita CuA pó e filme de DBC-CuA a 12.5%; (d) zeólita ZnA pó e filme DBC-ZnA 12.5%



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

Dois pontos importantes são observados nos espectros XPS dos filmes de DBC. Primeiro, os sinais referentes aos elementos específicos mudam levemente em direção a energias de ligação mais baixas, o que pode ser considerado uma indicação de interação entre as superfícies de cristal zeolítico e a celulose. Como mencionado acima, a eficácia de armazenamento e liberação de gás de um material composto depende muito da interface do material ativo (zeólita) com a matriz polimérica. A mudança para energias de ligação mais baixas, vistas no XPS, se refere à interação superficial do zeólita trocada por cátions com a

matriz de celulose. Tendo em vista que o XPS é uma técnica altamente sensível, onde os elétrons se propagam e alcançando menos de 20 nm da superfície, refere-se a ligações restritas às superfícies dos materiais.

5.3.3 Análise Térmica

Os termogramas dos filmes compósitos de DBC-xA ($x = \text{Ca}^{2+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+}) de 12,5% são representados na Figura 27. No gráfico observam-se dois eventos significativos, o primeiro ocorre a uma faixa 100-150 °C referente à degradação termogravimétrica do glicerol. Atua como aglutinante e plastificante no produto final; portanto, o glicerol pode ser removido a temperaturas mais baixas. Este comportamento também se refere à volatilização de água de hidratação da zeólita. O filme DBC-CuA 12,5% mostra a maior perda de massa de 44%, seguida pelo DBC de zinco com 33% e pelo DBC de CaA com 16%, respectivamente. A perda de massa mais evidente nos filmes DBC-CuA 12,5%, comparado com as demais amostras decorre do aumento da hidratação das zeólitas pela presença dos cátions hidratados (Tabela 7).

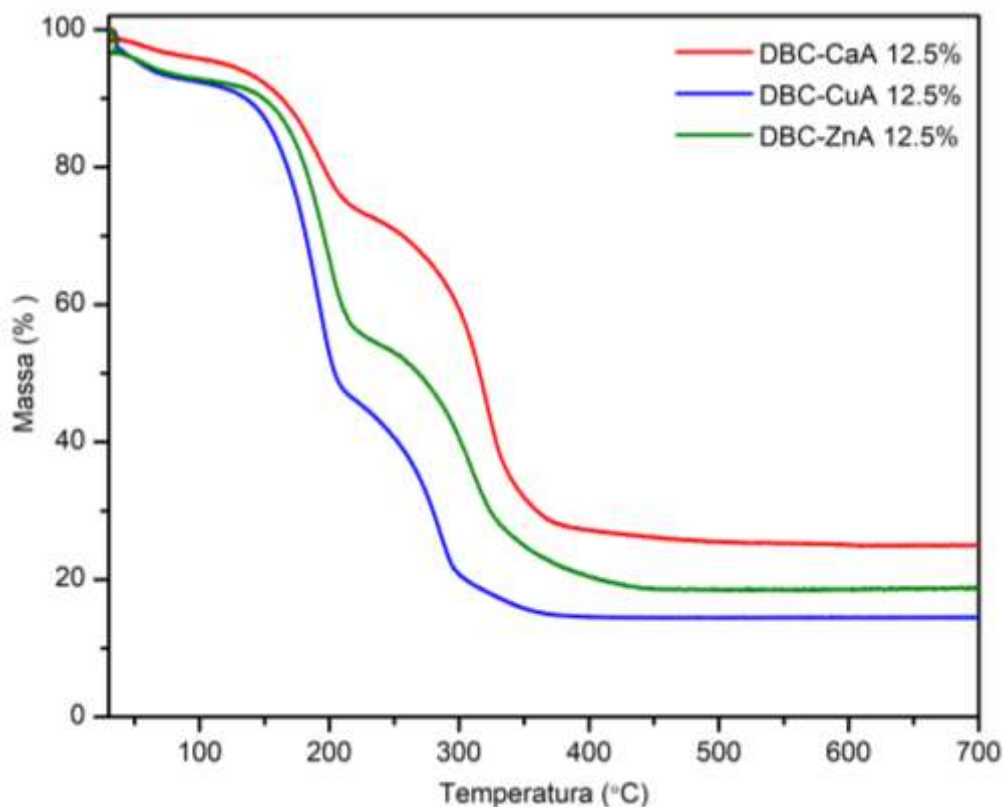
O segundo evento termodegradativo reflete a decomposição dos filmes a partir de 250 °C (ponto final 360 °C), devido à presença de CB que apresenta decomposição próxima a 250°C. A massa residual é constante de 360-900 °C e é maior para DBC de cálcio com 28%, seguido de 21% para DBC de zinco e 14% para DBC-CuA.

Tabela 7. Resultados obtidos a partir da TG das amostras filmogênicas de DBC-CuA 12,5%; DBC-ZnA 12,5% e DBC-CaA 12,5%.

Amostra	Temperatura do 1º evento (°C)	% massa	Temperatura do 2º evento (°C)	% massa
DBC-CuA 12,5%	100-150	44	250	14
DBC-ZnA 12,5%	100-150	33	250	21
DBC-CaA 12,5%	100-150	16	250	28

Fonte: Elaborada pela autora (2020).

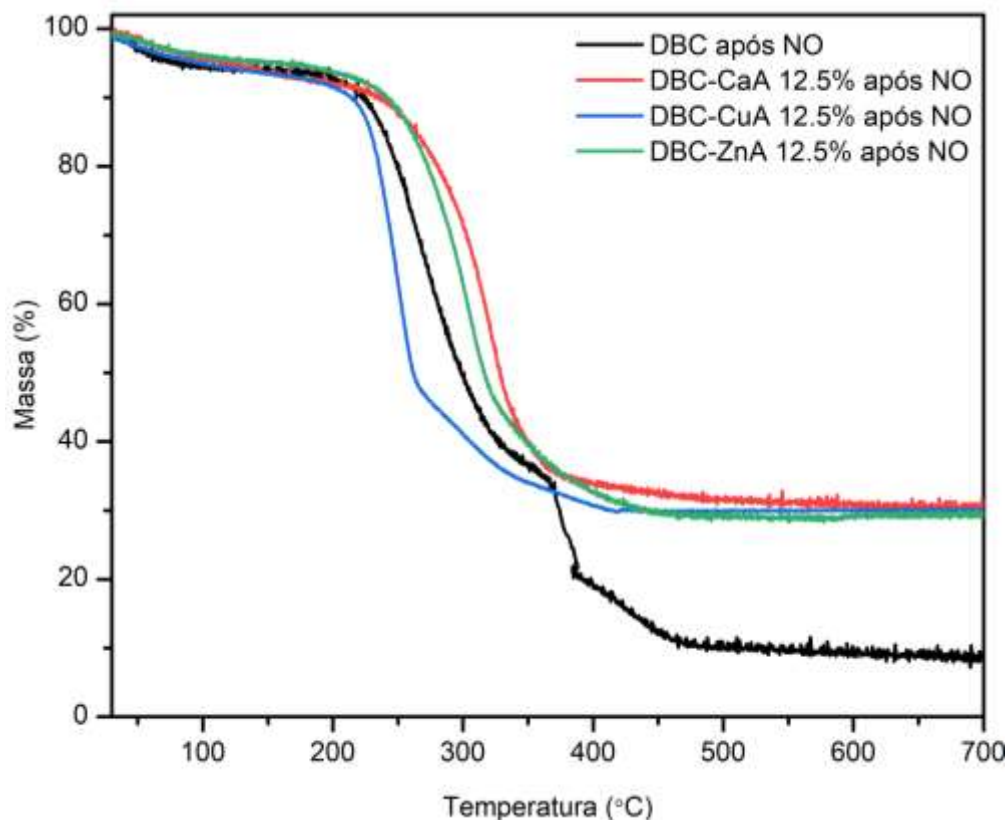
Figura 27. Curva termogravimétrica dos filmes de DBC-xA ($x = \text{Ca}^{2+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+}) de 12,5%.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

A Figura 28 apresenta as curvas termogravimétricas para os filmes DBC-xA ($x = \text{Ca}^{2+}$, Cu^{2+} e Zn^{2+}) de 12,5% após ativação, armazenamento e liberação de NO denominados DBC-CaA 12,5% após NO; DBC-CuA 12,5% após NO e DBC-ZnA 12,5% após NO. Os filmes compósitos antes da ativação com NO e após apresentam comportamento similar entre si, com perda de massa por decomposição em uma faixa de 225-360 °C. Deixando a massa residual constante de 360-900 °C para todos os materiais compósitos a 30%. A amostra em branco do DBC mostrou comportamento semelhante, mas tinha uma massa residual muito menor de 10% e é constante de 475-900 °C. Ademais, os filmes antes do processo de armazenamento e liberação de NO foram submetidos à eliminação de glicerol, o que pode ser comprovado pela ausência do evento na faixa de 100-150 °C.

Figura 28. Curva termogravimétrica dos filmes após ativação de óxido nítrico: DBC-CaA 12.5% após NO; DBC-CuA 12.5% após NO e DBC-ZnA 12.5% após NO.



Fonte: Elaborada pela autora (2020).

O comportamento observado nas curvas termogravimétricas das amostras na ausência de NO e após ativação com NO em uma faixa de 250-360 °C pode estar associada às reações de degradação da CB e despolimerização das unidades glicosídicas. A decomposição da CB no período de 300-360°C pode estar associada à quebra das ligações de carbono e a oxidação.^{142, 175-177}

6 CONCLUSÃO

A zeólita A, nas formas em pó de Ca-A, Cu-A e Zn-A foi caracterizada por diversas técnicas para comprovar a eficiência da síntese. Através da composição química, analisada por meio das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi possível observar que os materiais zeolíticos obtidos apresentam estruturas cristalinas modificadas, bem como, razão molar Si/Al de 0,98, compatível com os valores observados na literatura.^{74, 178}

A efetividade do processo de troca iônica na zeólita A foi comprovado por espectroscopia por dispersão de raios-X e difração de raios-X, indicando que a estrutura do material na forma de zeólita A manteve-se, observando a troca dos íons sódio pelos íons em estudo.

Os materiais obtidos de zeólita A de Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} hierarquizados com CB foram sintetizados e utilizados em testes de liberação de NO. De acordo com as caracterizações e aplicações em testes de NO, foi possível concluir por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, que os materiais obtidos apresentaram estrutura bem organizada e dispersão da zeólita nas fibras de CB.

Também se verificou por feixe de íon localizado a homogeneidade da presença de zeólita em todo o material filmogênico, o que conferiu ao material maior eficiência como matriz mista para o armazenamento e liberação controlada de óxido nítrico.

A capacidade de armazenamento e liberação dos materiais também foi analisada identificando-se maior liberação do NO após hierarquização da zeólita com a celulose, bem como após processo de troca iônica, em torno de 0,6 mmol/g de zeólita. De maneira geral, a formação de filmes micro e macroporosos contendo zeólitas em diferentes composições iônicas mostraram-se viável, confirmando que a interação em uma estrutura hierárquica favorece melhores transferências de massa.

A partir dos diferentes íons trocáveis na zeólita em estudo a qual foi incorporada ao filme foi possível obter materiais com eficiente adsorção. Portanto, os resultados preliminares apontam para um grande potencial que os filmes em questão possuem no armazenamento e liberação controlada de NO, e, portanto, com potencial para uso como agente bactericida para o tratamento de ferimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 CASTANO, O. et al. Instructive microenvironments in skin wound healing: Biomaterials as signal releasing platforms. **Advanced drug delivery reviews**, [S.l.]. v. 129, p. 95-117, 2018.
- 2 DUIM, E. et al. Prevalence and characteristics of lesions in elderly people living in the community. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, [S.l.]. v. 49, p. 50-56, 2015.
- 3 VIEIRA, C. P. B.; ARAÚJO, T. M. E. de. Prevalence and factors associated with chronic wounds in older adults in primary care. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, [S.l.]. v. 52, 2018.
- 4 MIRANDA, C. et al. Elaboração de um protocolo para implementação e funcionamento do primeiro banco de pele animal do Brasil: Relato de experiência. **Revista Brasileira de Queimaduras**, [S.l.]. v. 17, n. 1, p. 66-71, 2018.
- 5 WANG, P. G. et al. Nitric oxide donors: chemical activities and biological applications. **Chemical reviews**, [S.l.]. v. 102, n. 4, p. 1091-1134, 2002.
- 6 CARPENTER, A. W.; SCHOENFISCH, M. H. Nitric oxide release: Part II. Therapeutic applications. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 41, n. 10, p. 3742-3752, 2012.
- 7 SCHAIRER, D. O. et al. The potential of nitric oxide releasing therapies as antimicrobial agents. **Virulence**, [S.l.]. v. 3, n. 3, p. 271-279, 2012.
- 8 BEYTH, N. et al. Alternative antimicrobial approach: nano-antimicrobial materials. **Evidence-based complementary and alternative medicine**, [S.l.]. v. 2015, 2015.
- 9 PELGRIFT, R. Y.; FRIEDMAN, A. J. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. **Advanced drug delivery reviews**, [S.l.]. v. 65, n. 13-14, p. 1803-1815, 2013.
- 10 ZHU, H. et al. Effects of nitric oxide on skin burn wound healing. **Journal of burn care & research**, [S.l.]. v. 29, n. 5, p. 804-814, 2008.
- 11 ARABEA, K. et al. Nitric oxide releasing polymeric systems for wound healing applications. In: **ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC, 2015.
- 12 JOHNSON, V.; BERES, N.; BLUM, D.. Effects of nitric oxide on the rate of wound healing in rats. In: **ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**. 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA: AMER CHEMICAL SOC, 2016.
- 13 ALLAN, P. K.; MORRIS, R. E. Medical Applications of Solid Nitrosyl Complexes. In: **Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine II**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. p. 225-256.

- 14 KIM, J. et al. A platform for nitric oxide delivery. **Journal of Materials Chemistry B**, Pohang, Korea, v. 2, n. 4, p. 341-356, 2014.
- 15 CATTANEO, D. et al. Tuning the nitric oxide release from CPO-27 MOFs. **RSC advances**, [S.l.]. v. 6, n. 17, p. 14059-14067, 2016.
- 16 FERNANDES, A. C. et al. Synthetic cobalt clays for the storage and slow release of therapeutic nitric oxide. **RSC advances**, [S.l.]. v. 6, n. 47, p. 41195-41203, 2016.
- 17 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical reviews**, [S.l.]. v. 103, n. 3, p. 663-702, 2003.
- 18 YILMAZ, B.; MÜLLER, U.. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. **Topics in Catalysis**, [S.l.]. v. 52, n. 6-7, p. 888-895, 2009.
- 19 ABATE, S. et al. Disruptive catalysis by zeolites. **Catalysis Science & Technology**, [S.l.]. v. 6, n. 8, p. 2485-2501, 2016.
- 20 WHEATLEY, P. S. et al. NO-releasing zeolites and their antithrombotic properties. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.]. v. 128, n. 2, p. 502-509, 2006.
- 21 BOËS, A. et al. Simultaneous gas storage and catalytic gas production using zeolites—a new concept for extending lifetime gas delivery. **Topics in Catalysis**, [S.l.]. v. 52, n. 1-2, p. 35-41, 2009.
- 22 NARIN, G.; ALBAYRAK, Ç. B.; ÜLKÜ, S.. Antibacterial and bactericidal activity of nitric oxide-releasing natural zeolite. **Applied Clay Science**, [S.l.]. v. 50, n. 4, p. 560-568, 2010.
- 23 NARIN, G.; ÜLKÜ, S.. Adsorption of NO in clinoptilolite-rich zeolitic mineral by concentration pulse chromatography method. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.]. v. 234, p. 120-129, 2016.
- 24 NEIDRAUER, M. et al. Antimicrobial efficacy and wound-healing property of a topical ointment containing nitric-oxide-loaded zeolites. **Journal of medical microbiology**, [S.l.]. v. 63, n. Pt 2, p. 203, 2014.
- 25 STEIN, A.; LI, F.; DENNY, N. R. Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles. **Chemistry of Materials**, [S.l.]. v. 20, n. 3, p. 649-666, 2008.
- 26 PŘECH, J. et al. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 47, n. 22, p. 8263-8306, 2018.
- 27 KOKOL, V. et al. Zeolite integrated nanocellulose films for removal of loose anionic reactive dye by adsorption vs. Filtration Mode during Textile Laundering. **Fibers and Polymers**, [S.l.]. v. 19, n. 7, p. 1556-1566, 2018.

- 28 RIEGER, K. A. et al. Antimicrobial activity of silver ions released from zeolites immobilized on cellulose nanofiber mats. **ACS applied materials & interfaces**, Washington, v. 8, n. 5, p. 3032-3040, 2016.
- 29 CHANG, W.; CHEN, H.. Physical properties of bacterial cellulose composites for wound dressings. **Food Hydrocolloids**, [S.l.]. v. 53, p. 75-83, 2016.
- 30 ESA, F.; TASIRIN, S. M.; ABD RAHMAN, Norliza. Overview of bacterial cellulose production and application. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, [S.l.]. v. 2, p. 113-119, 2014.
- 31 PICHETH, G. F. et al. Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. **International journal of biological macromolecules**, [S.l.]. v. 104, p. 97-106, 2017.
- 32 FURCHGOTT, R. F. Endothelium-derived relaxing factor: discovery, early studies, and identification as nitric oxide. **Bioscience reports**, Brooklyn, v. 19, n. 4, p. 235-251, 1999.
- 33 MURAD, F.. Discovery of some of the biological effects of nitric oxide and its role in cell signaling (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.]. v. 38, n. 13-14, p. 1856-1868, 1999.
- 34 IGNARRO, L. J. Nitric oxide: a unique endogenous signaling molecule in vascular biology (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.]. v. 38, n. 13-14, p. 1882-1892, 1999.
- 35 VILLANUEVA, C.; GIULIVI, C.. Subcellular and cellular locations of nitric oxide synthase isoforms as determinants of health and disease. **Free Radical Biology and Medicine**, [S.l.]. v. 49, n. 3, p. 307-316, 2010.
- 36 LITVINOVA, L. et al. Nitric oxide and mitochondria in metabolic syndrome. **Frontiers in physiology**, [S.l.]. v. 6, p. 20, 2015.
- 37 WU, G.; MORRIS JR, S. M. Arginine metabolism: nitric oxide and beyond. **Biochemical Journal**, [S.l.]. v. 336, n. 1, p. 1-17, 1998.
- 38 DUSSE, L.M. S.; VIEIRA, L. M.; CARVALHO, M. das G.. Revisão sobre óxido nítrico. **Jornal Brasileiro de patologia e medicina laboratorial**, [S.l.]. v. 39, n. 4, p. 343-350, 2003. Disponível em : <https://www.scielo.br/pdf/jbpm/v39n4/18548.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2020.
- 39 TFOUNI, E. et al. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes. **Nitric oxide**, Brasília, DF, v. 26, n. 1, p. 38-53, 2012.
- 40 WINK, D. A. et al. Direct and indirect effects of nitric oxide in chemical reactions relevant to biology. **Methods in enzymology**, [S.l.]. v. 268, p. 12-31, 1996.
- 41 WAITE, R. D. et al. Activity of a nitric oxide-generating wound treatment system against wound pathogen biofilms. **International journal of antimicrobial agents**, [S.l.]. v. 52, n. 3, p. 338-343, 2018.

- 42 SU, H. et al. The role of hemoglobin in nitric oxide transport in vascular system. **Medicine in Novel Technology and Devices**, Beijing, China, p. 100034, 2020.
- 43 KAMM, A. et al. Nitric oxide and its derivatives in the cancer battlefield. **Nitric Oxide**, [S.l.]. v. 93, p. 102-114, 2019.
- 44 IGNARRO, L. J. (Ed.). **Nitric oxide: biology and pathobiology**. Academic press, 2000.
- 45 RICHTER-ADDO, G. B.; LEGZDINS, P.. **Metal nitrosyls**. Oxford University Press, 1992.
- 46 KIM-SHAPIRO, D. B.; GLADWIN, M. T. Nitric oxide pathology and therapeutics in sickle cell disease. **Clinical hemorheology and microcirculation**, [S.l.]. v. 68, n. 2-3, p. 223-237, 2018.
- 47 STAMLER, J. S.; LAMAS, S. ; FANG, F. C. Nitrosylation: the prototypic redox-based signaling mechanism. **Cell**, Washington, v. 106, n. 6, p. 675-683, 2001.
- 48 DA SILVA, R. S.; DE LIMA, R. G.; DE PAULA MACHADO, S.. Design, reactivity, and biological activity of ruthenium nitrosyl complexes. In: **Advances in Inorganic Chemistry**. Academic Press, 2015. p. 265-294.
- 49 MCCLEVERTY, J. A. Reactions of nitric oxide coordinated to transition metals. **Chemical Reviews**, [S.l.]. v. 79, n. 1, p. 53-76, 1979.
- 50 SINGER, A. J. et al. The effects of topical nitric oxide on healing of partial thickness porcine burns. **Burns**, Stony Brook, NY, v. 44, n. 2, p. 423-428, 2018.
- 51 YU, B. et al. Intratracheal injection of nitric oxide, generated from air by pulsed electrical discharge, for the treatment of pulmonary hypertension in awake ambulatory lambs. **Nitric Oxide**, [S.l.]. v. 97, p. 11-15, 2020.
- 52 CHOUDHARI, S. K. et al. Nitric oxide and cancer: a review. **World journal of surgical oncology**, [S.l.]. v. 11, n. 1, p. 1-11, 2013.
- 53 HOWLIN, R. P. et al. Low-dose nitric oxide as targeted anti-biofilm adjunctive therapy to treat chronic *Pseudomonas aeruginosa* infection in cystic fibrosis. **Molecular Therapy**, [S.l.]. v. 25, n. 9, p. 2104-2116, 2017.
- 54 QIN, L.; GAO, H.. The application of nitric oxide delivery in nanoparticle-based tumor targeting drug delivery and treatment. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S.l.]. v. 14, n. 4, p. 380-390, 2019.
- 55 SAHNI, S.; HICKOK, J. R.; THOMAS, D. D. Nitric oxide reduces oxidative stress in cancer cells by forming dinitrosyliron complexes. **Nitric oxide**, [S.l.]. v. 76, p. 37-44, 2018.
- 56 B SEABRA, A.; DE LIMA, R.; CALDERÓN, M.. Nitric oxide releasing nanomaterials for cancer treatment: current status and perspectives. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, [S.l.]. v. 15, n. 4, p. 298-308, 2015.

- 57 STEVENS, E. V. et al. Nitric oxide-releasing silica nanoparticle inhibition of ovarian cancer cell growth. **Molecular pharmaceutics**, [S.l.]. v. 7, n. 3, p. 775-785, 2010.
- 58 GREGG, S. T. et al. Functionalised solids delivering bioactive nitric oxide gas for therapeutic applications. **Materials Today Communications**, [S.l.]. v. 12, p. 95-105, 2017.
- 59 HEILMAN, B. J. et al. Light-triggered eradication of acinetobacter baumannii by means of NO delivery from a porous material with an entrapped metal nitrosyl. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.]. v. 134, n. 28, p. 11573-11582, 2012.
- 60 NAMIVANDI-ZANGENEH, R. et al. Nitric oxide-loaded antimicrobial polymer for the synergistic eradication of bacterial biofilm. **ACS Macro Letters**, [S.l.]. v. 7, n. 5, p. 592-597, 2018.
- 61 GOLDYN, K. et al. Copper exchanged FAU nanozeolite as non-toxic nitric oxide and carbon dioxide gas carrier. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.]. v. 280, p. 271-276, 2019.
- 62 HARTMANN, M.; MACHOKE, A. G.; SCHWIEGER, W.. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 45, n. 12, p. 3313-3330, 2016.
- 63 DUSSELIER, M.; DAVIS, M. E. Small-pore zeolites: synthesis and catalysis. **Chemical reviews**, [S.l.]. v. 118, n. 11, p. 5265-5329, 2018.
- 64 SACHSE, A.; GARCIA-MARTINEZ, J.. Surfactant-templating of zeolites: from design to application. **Chemistry of Materials**, [S.l.]. v. 29, n. 9, p. 3827-3853, 2017.
- 65 MUMPTON, F. A. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S.l.]. v. 96, n. 7, p. 3463-3470, 1999.
- 66 FELICZAK-GUZIK, A.. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.]. v. 259, p. 33-45, 2018.
- 67 JIANG, N. et al. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. **Water research**, [S.l.]. v. 144, p. 145-161, 2018.
- 68 SHARMA, R. et al. Hydrogen chloride removal from hydrogen gas by adsorption on hydrated ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.]. v. 381, p. 122512, 2020.
- 69 YOLDI, M. et al. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.]. v. 287, p. 183-191, 2019.
- 70 MINTOVA, S. (Ed.). **Verified syntheses of zeolitic materials**. Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.

- 71 AMEH, A. E. et al. Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA. **Powder Technology**, [S.l.]. v. 306, p. 17-25, 2017.
- 72 BAI, R. et al. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts. **Trends in Chemistry**, [S.l.]. v. 1, n. 6, p. 601-611, 2019.
- 73 COLLINS, F. et al. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.]. v. 291, p. 109667, 2020.
- 74 BRECK, D. H.; STYAN, G. E., High-Quality, High-Yield Pulps - the Fibrous Material of the Future. **Wochenbl Papierfabr**, [S.l.]. v. 112, n. 5, p. 156-156, 1984.
- 75 WEISZ, P. B.; FRILETTE, V. J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.]. v. 64, n. 3, p. 382-382, 1960.
- 76 CSICSERY, S. M. Shape-selective catalysis in zeolites. **Zeolites**, [S.l.]. v. 4, n. 3, p. 202-213, 1984.
- 77 GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S.. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. **CrystEngComm**, [S.l.]. v. 18, n. 5, p. 650-664, 2016.
- 78 BABA, F. et al. Water adsorption and antibacterial activity studies for characterization of Ca-LTA zeolite/diatomite adsorbents. **Colloid and Interface Science Communications**, [S.l.]. v. 35, p. 100233, 2020.
- 79 BELVISO, C. et al. Sodalite, faujasite and A-type zeolite from 2: 1 dioctahedral and 2: 1: 1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature. **Powder technology**, [S.l.]. v. 320, p. 483-497, 2017.
- 80 CHRISTIE, T.; BRATHWAITE, B.; THOMPSON, B. Mineral commodity report 23-zeolites. **New Zealand Mining**, [S.l.]. v. 31, n. 6, p. 16-24, 2002.
- 81 CHAVEZ-RIVAS, F. et al. Evidence for controlled insertion of Fe ions in the framework of clinoptilolite natural zeolites. **Microporous and mesoporous materials**, [S.l.]. v. 167, p. 76-81, 2013.
- 82 PŘECH, J. et al. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 47, n. 22, p. 8263-8306, 2018.
- 83 DI RENZO, F.. Zeolites as tailor-made catalysts: control of the crystal size. **Catalysis today**, [S.l.]. v. 41, n. 1-3, p. 37-40, 1998.
- 84 DÍAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A.. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. **Microporous and mesoporous materials**, [S.l.].v. 90, n. 1-3, p. 73-80, 2006.
- 85 BRECK, D. W.; SIEVES, Z. M.. Zeolite Molecular. Structure, chemistry and use. **Zeolite Molecular Sieves**. Wiley, New York, 1974.

- 86 PEREZ-CARBAJO, J. et al. Effect of lattice shrinking on the migration of water within zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.]. v. 293, p. 109808, 2020.
- 87 REGLI, L. et al. Hydrogen storage in chabazite zeolite frameworks. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.]. v. 7, n. 17, p. 3197-3203, 2005.
88. CHEN, C.; AHN, W.. CO₂ adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity. **Applied surface science**, [S.l.]. v. 311, p. 107-109, 2014.
- 89 XUE, Z. et al. Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite. **Desalination**, [S.l.]. v. 341, p. 10-18, 2014.
- 90 SEN, M.; DANA, K.; DAS, N.. Development of LTA zeolite membrane from clay by sonication assisted method at room temperature for H₂-CO₂ and CO₂-CH₄ separation. **Ultrasonics sonochemistry**, [S.l.]. v. 48, p. 299-310, 2018.
- 91 YU, S.; KWON, S.; NA, K.. Synthesis of LTA zeolites with controlled crystal sizes by variation of synthetic parameters: Effect of Na⁺ concentration, aging time, and hydrothermal conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1-11, 2018.
- 92 SCHWIEGER, W. et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chemical society reviews**, [S.l.]. v. 45, n. 12, p. 3353-3376, 2016.
- 93 LAKES, R.. Materials with structural hierarchy. **Nature**, [S.l.]. v. 361, n. 6412, p. 511-515, 1993.
- 94 BRINKER, C. J.. Porous inorganic materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [S.l.]. v. 1, n. 6, p. 798-805, 1996.
- 95 ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis today**, [S.l.]. v. 264, p. 3-15, 2016.
- 96 THOMMES, M. 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**, [S.l.]. v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.
- 97 SERRANO, D. P. et al. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.
- 98 KERR, G. T. Intracrystalline rearrangement of constitutive water in hydrogen zeolite Y. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 4155-4156, 1967.
- 99 KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **nature**, [S.l.]. v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.
- 100 WANG, Y. et al. Zeolite with trimodal porosity by desilication of zeolite nanocrystals aggregate. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.]. v. 194, p. 416-421, 2012.

- 101 SVELLE, S. et al. How defects and crystal morphology control the effects of desilication. **Catalysis today**, [S.l.]. v. 168, n. 1, p. 38-47, 2011.
- 102 LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J.. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking. **ChemCatChem**, [S.l.]. v. 6, n. 1, p. 46-66, 2014.
- 103 CALABRESE, L. et al. SAPO-34 based zeolite coatings for adsorption heat pumps. **Energy**, [S.l.]. v. 187, p. 115981, 2019.
- 104 CHEN, Y. et al. Ultrafast removal of Cu (II) by a novel hierarchically structured faujasite-type zeolite fabricated from lithium silica fume. **Science of The Total Environment**, [S.l.]. v. 714, p. 136724, 2020.
- 105 LIU, Y. et al. Solvent-free synthesis of zeolite LTA monolith with hierarchically porous structure from metakaolin. **Materials Letters**, [S.l.]. v. 248, p. 28-31, 2019.
- 106 WU, X. et al. Hierarchically structured PVP porous fibers derived from the embedding of NaY zeolite synergize the adsorption of benzene. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.]. v. 179, p. 107542, 2019.
- 107 ABDELHAMID, H. N.. Zinc hydroxide nitrate nanosheets conversion into hierarchical zeolitic imidazolate frameworks nanocomposite and their application for CO₂ sorption. **Materials Today Chemistry**, [S.l.]. v. 15, p. 100222, 2020.
- 108 SANAEEPUR, H. et al. A novel Co²⁺ exchanged zeolite Y/cellulose acetate mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S.l.]. v. 60, p. 403-413, 2016.
- 109 KESHAVARZI, N. et al. Nanocellulose–zeolite composite films for odor elimination. **ACS applied materials & interfaces**, [S.l.]. v. 7, n. 26, p. 14254-14262, 2015.
- 110 OJSTRŠEK, A. et al. Electrospun nanofibrous composites from cellulose acetate/ultra-high silica zeolites and their potential for VOC adsorption from air. **Carbohydrate Polymers**, p. 116071, 2020.
- 111 BENDAHOU, D. et al. Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. **Industrial Crops and Products**, [S.l.]. v. 65, p. 374-382, 2015.
- 112 KHAMKEAW, A. et al. Synthesis of mesoporous MFI zeolite via bacterial cellulose-derived carbon templating for fast adsorption of formaldehyde. **Journal of hazardous materials**, [S.l.]. v. 384, p. 121161, 2020.
- 113 MU, R. et al. Recent trends and applications of cellulose nanocrystals in food industry. **Trends in Food Science & Technology**, [S.l.]. v. 93, p. 136-144, 2019.

- 114 WSOO, M. A. et al. A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective. **Carbohydrate Research**, p. 107978, 2020.
- 115 HOMEM, N. C.; AMORIM, M. T. P.. Synthesis of cellulose acetate using as raw material textile wastes. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- 116 DAS, A. M.; ALI, A.A.; HAZARIKA, M. P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. v. 112, p. 342-349, 2014.
- 117 KESHK, S. M. Bacterial cellulose production and its industrial applications. **J Bioprocess Biotech**, [S.l.]. v. 4, n. 150, p. 2, 2014.
- 118 FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M.. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. **Industrial Crops and Products**, [S.l.]. v. 95, p. 574-582, 2017.
- 119 UL-ISLAM, M. et al. Comparative study of plant and bacterial cellulose pellicles regenerated from dissolved states. **International journal of biological macromolecules**, [S.l.]. v. 137, p. 247-252, 2019.
- 120 SINGH, P. et al. From cellulose dissolution and regeneration to added value applications—Synergism between molecular understanding and material development. **Cellulose-fundamental aspects and current trends**, p. 1-44, 2015.
- 121 CACICEDO, M. L. et al. Progress in bacterial cellulose matrices for biotechnological applications. **Bioresource technology**, [S.l.]. v. 213, p. 172-180, 2016.
- 122 DE OLIVEIRA BARUD, H. G. et al. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.]. v. 153, p. 406-420, 2016.
- 123 HUANG, Y. et al. Recent advances in bacterial cellulose. **Cellulose**, [S.l.]. v. 21, n. 1, p. 1-30, 2014.
- 124 ALMEIDA, I. F. et al. Bacterial cellulose membranes as drug delivery systems: An in vivo skin compatibility study. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [S.l.]. v. 86, n. 3, p. 332-336, 2014.
- 125 NEERA, R.. KV, and Batra, HV (2015). Occurrence of cellulose-producing *Gluconacetobacter* spp. in fruit samples and kombucha tea, and production of the biopolymer. **Appl. Biochem. Biotechnol**, [S.l.]. v. 176, p. 1162-1173.
- 126 MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- 127 POLETTO, M.; PISTOR, V.; ZATTERA, A.. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. Cellulose-fundamental aspects. **InTech**, [S.l.]. v. 10, p. 2705, 2013.

- 129 PUANGSIN, B. et al. Comparative characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films prepared from non-wood resources. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.]. v. 59, p. 208-213, 2013.
- 130 ISLAM, N. et al. High-frequency electrochemical capacitors based on plasma pyrolyzed bacterial cellulose aerogel for current ripple filtering and pulse energy storage. **Nano Energy**, [S.l.]. v. 40, p. 107-114, 2017.
- 131 SATHISH, S. K.; VITTA, S.. Bacterial Cellulose Based Nanocomposites for Electronic and Energy Applications. 2019.
- 132 KORHONEN, O.; BUDTOVA, T.. Gelation of cellulose-NaOH solutions in the presence of cellulose fibers. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. v. 224, p. 115152, 2019.
- 133 GHADERI, M. et al. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. v. 104, p. 59-65, 2014.
- 134 JIJI, S. et al. Thymol enriched bacterial cellulose hydrogel as effective material for third degree burn wound repair. **International journal of biological macromolecules**, [S.l.]. v. 122, p. 452-460, 2019.
- 135 YAN, H. et al. Entrapment of bacterial cellulose nanocrystals stabilized Pickering emulsions droplets in alginate beads for hydrophobic drug delivery. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S.l.]. v. 177, p. 112-120, 2019.
- 136 MALMIR, S. et al. Antibacterial properties of a bacterial cellulose CQD-TiO₂ nanocomposite. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. v. 234, p. 115835, 2020.
- 137 BEEKMANN, U. et al. Process control and scale-up of modified bacterial cellulose production for tailor-made anti-inflammatory drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, p. 116062, 2020.
- 138 THOMPSON, R.W.; HUBER, M. J. Analysis of the growth of molecular sieve zeolite NaA in a batch precipitation system. **Journal of crystal growth**, [S.l.]. v. 56, n. 3, p. 711-722, 1982.
- 139 FOX, S. et al. NO-loaded Zn²⁺-exchanged zeolite materials: a potential bifunctional anti-bacterial strategy. **Acta biomaterialia**, [S.l.]. v. 6, n. 4, p. 1515-1521, 2010.
- 140 HESTRIN, S.; SCHRAMM, M. J. B. J. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*. 2. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose. **Biochemical Journal**, [S.l.]. v. 58, n. 2, p. 345-352, 1954.
- 141 SCHRAMM, M.; HESTRIN, S. Factors affecting production of cellulose at the air/liquid interface of a culture of *Acetobacter xylinum*. **Microbiology**, [S.l.]. v. 11, n. 1, p. 123-129, 1954.
- 142 SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, [S.l.]. v. 8, n. 8, p. 2485-2491, 2007.

- 143 LIMA, H. L. S. et al. Bacterial cellulose nanofiber-based films incorporating gelatin hydrolysate from tilapia skin: production, characterization and cytotoxicity assessment. **Cellulose**, [S.l.]. v. 25, n. 10, p. 6011-6029, 2018.
- 144 IKEDA, T. et al. Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of Rietveld and maximum-entropy methods. **Chemistry of materials**, [S.l.]. v. 10, n. 12, p. 3996-4004, 1998.
- 145 SALEHI, S.; ANBIA, M.. Characterization of CPs/Ca-exchanged FAU-and LTA-type zeolite nanocomposites and their selectivity for CO₂ and N₂ adsorption. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.]. v. 110, p. 116-128, 2017.
- 146 CASTALDI, P. et al. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.]. v. 156, n. 1-3, p. 428-434, 2008.
- 147 VEDRINE, J. C. Zeolite chemistry in catalysis.
- 148 SUIB, S. L. Handbook of zeolite science and technology. 2003.
- 149 WU, L.; NAVROTSKY, A.. Synthesis and thermodynamic study of transition metal ion (Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺) exchanged zeolites A and Y. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.l.]. v. 18, n. 15, p. 10116-10122, 2016.
- 150 NAVROTSKY, A. Thermodynamics of formation of the silicates and germanates of some divalent transition metals and of magnesium. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, [S.l.]. v. 33, n. 12, p. 4035-4050, 1971.
- 151 TOMBÁČZ, E.. pH-dependent surface charging of metal oxides. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, [S.l.]. v. 53, n. 2, p. 77-86, 2009.
- 152 DE ANDRADE BESSA, R. et al. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. **Microporous and Mesoporous materials**, [S.l.]. v. 245, p. 64-72, 2017.
- 153 YOUSSEF, H. F.; HEGAZY, W. H.; ABO-ALMAGED, H. H. Preparation and characterization of micronized zeolite Na-A: cytotoxic activity of silver exchanged form. **Journal of Porous Materials**, [S.l.]. v. 22, n. 4, p. 1033-1041, 2015.
- 154 DE FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, PR da C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, [S.l.]. v. 57, n. 343, p. 281-287, 2011.
- 155 GOLBAD, S. et al. Synthesis of 4A zeolite and characterization of calcium-and silver-exchanged forms. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, [S.l.]. v. 5, n. 05, p. 237, 2017.
- 156 PRICE, L.; LEUNG, K. M.; SARTBAEVA, A.. Local and average structural changes in zeolite A upon ion exchange. **Magnetochemistry**, [S.l.]. v. 3, n. 4, p. 42, 2017.

- 157 HARJA, M. et al. Fly ash-derived zeolites as adsorbents for Ni removal from wastewater. **Revue Roumaine de Chimie**, [S.l.]. v. 56, p. 587, 2012.
- 158 LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of colloid and interface science**, [S.l.]. v. 367, n. 1, p. 34-39, 2012.
- 159 VRATNY, F.. Infrared spectra of metal nitrates. **Applied Spectroscopy**, [S.l.]. v. 13, n. 3, p. 59-70, 1959.
- 160 DE PE, Y. P. et al. Linde type A zeolite and type Y faujasite as a solid-phase for lead, cadmium, nickel and cobalt preconcentration and determination using a flow injection system coupled to flame atomic absorption spectrometry. **American Journal of Analytical Chemistry**, [S.l.]. v. 2013, 2013.
- 161 NYANKSON, E. et al. Synthesis and characterisation of zeolite-A and Zn-exchanged zeolite-A based on natural aluminosilicates and their potential applications. **Cogent Engineering**, [S.l.]. v. 5, n. 1, p. 1440480, 2018.
- 162 BARRER, R. M.; TOWNSEND, Rodney P. Transition metal ion exchange in zeolites. Part 1.—Thermodynamics of exchange of hydrated Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions in ammonium mordenite. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [S.l.]. v. 72, p. 661-673, 1976.
- 163 ZHANG, N. et al. A novel adsorbent TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibrils modified with PEI: Preparation, characterization, and application for Cu (II) removal. **Journal of hazardous materials**, [S.l.]. v. 316, p. 11-18, 2016.
- 164 BENHAMOU, K. et al. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.]. v. 99, p. 74-83, 2014.
- 165 LIN, R. et al. Metal organic framework based mixed matrix membranes: an overview on filler/polymer interfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.]. v. 6, n. 2, p. 293-312, 2018.
- 166 EREMIN, Y. S.; GREKHOV, A. M. Calculation of percolating clusters characteristics in mixed matrix membrane with CNT. **Physics Procedia**, [S.l.]. v. 72, p. 37-41, 2015.
- 167 WEI, F. et al. Moisture-saturated zeolites—A new strategy for releasing nitric oxide. **New Journal of Chemistry**, [S.l.]. v. 34, n. 12, p. 2897-2905, 2010.
- 168 BUTLER, A. R.; WILLIAMS, D. L. H. The physiological role of nitric oxide. **Chemical Society Reviews**, [S.l.]. v. 22, n. 4, p. 233-241, 1993.
- 169 BISH, D. L.; CAREY, J. W.. Thermal behavior of natural zeolites. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [S.l.]. v. 45, n. 1, p. 403-452, 2001.

- 170 FROST, M. C.; REYNOLDS, M. M.; MEYERHOFF, M. E. Polymers incorporating nitric oxide releasing/generating substances for improved biocompatibility of blood-contacting medical devices. **Biomaterials**, [S.l.]. v. 26, n. 14, p. 1685-1693, 2005.
- 171 LUO, J.; CHEN, A. F. Nitric oxide: a newly discovered function on wound healing. **Acta Pharmacologica Sinica**, [S.l.]. v. 26, n. 3, p. 259-264, 2005.
- 172 KAUSHIK, V. K. et al. XPS studies on cation exchanged zeolite A. **Microporous and mesoporous materials**, [S.l.]. v. 51, n. 2, p. 139-144, 2002.
- 173 GIJZEMAN, O. LJ et al. The effect of chemical composition and structure on XPS binding energies in zeolites. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.]. v. 107, n. 3, p. 678-684, 2003.
- 174 SINGH, L.; REKHA, P.; CHAND, S.. Comparative evaluation of synthesis routes of Cu/zeolite Y catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of quinoline in fixed-bed reactor. **Journal of environmental management**, [S.l.]. v. 215, p. 1-12, 2018.
- 175 COSTA, A. et al. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter hansenii* using corn steep liquor as nutrient sources. **Frontiers in microbiology**, [S.l.]. v. 8, p. 2027, 2017.
- 176 ARAÚJO, I. M. S. et al. Hydrothermal synthesis of bacterial cellulose–copper oxide nanocomposites and evaluation of their antimicrobial activity. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. v. 179, p. 341-349, 2018.
- 177 VASCONCELOS, N. F. et al. Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. **Carbohydrate polymers**, [S.l.]. v. 155, p. 425-431, 2017.
- 178 IKEDA, T. et al. Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of Rietveld and maximum-entropy methods. **Chemistry of materials**, [S.l.]. v. 10, n. 12, p. 3996-4004, 1998.