



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARTHUR FERREIRA LEMOS

POLÍMEROS DE β -CICLODEXTRINA MODIFICADA COM L-CISTEÍNA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 E PRATA

POLYMERS OF β -CYCLODEXTRIN MODIFIED WITH L-CYSTEINE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND INCORPORATION OF TiO_2 AND SILVER NANOPARTICLES





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ARTHUR FERREIRA LEMOS

POLÍMEROS DE β -CICLODEXTRINA MODIFICADA COM L-CISTEÍNA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 E PRATA

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Zaine Teixeira Camargo

POLYMERS OF β -CYCLODEXTRIN MODIFIED WITH L-CYSTEINE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND INCORPORATION OF TiO_2 AND SILVER NANOPARTICLES

Master dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FICHA CATALOGRÁFICA

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S557p

Lemos, Arthur Ferreira

Polímeros de β -ciclodextrina modificada com L- cisteína: síntese, caracterização e incorporação de nanopartículas de TiO₂ e prata / Arthur Ferreira Lemos ; orientadora Zaine Teixeira Camargo - São Cristóvão, 2023.
61 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Biopolímeros. 2. Dióxido de titânio. 3. Catálise. Camargo, Zaine Teixeira orient. II. Título.

CDU 547





FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Arthur Ferreira Lemos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 27/02/2023.

Prof.ª Dr.ª Zaine Teixeira Camargo
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Patrícia Severino
Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Sergipe

RESUMO

O interesse em desenvolver procedimentos ambientalmente amigáveis para a síntese de nanopartículas tem aumentado. Tendo em vista que frequentemente, são lançados no ambiente aquático grandes quantidades de poluentes orgânicos pela descarga de esgoto domésticos e despejos de efluentes industriais. Uma das alternativas de degradação dos materiais orgânicos em ambiente aquático é a fotocatálise, devido sua alta eficiência, baixo custo, simplicidade de operação e possibilidade de obtenção de subprodutos atóxicos ou de menor toxicidade. Nesse projeto, foram sintetizados polímeros de beta-ciclodextrina funcionalizados com L-cisteína e reticulados com ácido cítrico, os quais foram empregados para incorporação de nanopartículas de TiO_2 e de Ag. As técnicas de caracterização empregadas foram espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia UV-VIS com refletância difusa (UV-DRS). Há pequenas modificações nos espectros FTIR e aparecimento de picos largos no XRD sugerem que a β -CD foi funcionalizada com a L-cisteína. Os nanocompósitos (polímeros e NPTiO_2 , polímeros e $\text{NPTiO}_2/\text{NPAg}$) apresentaram morfologia do tipo esponjas, tendo várias nanopartículas conectadas de ~ 2 a 20 nm. A análise termogravimétrica (TG) demonstrou a curva de degradação de cada nanocompósito e uma melhoria na sua estabilidade térmica, realizando a espectroscopia de UV-VIS com reflectância difusa (UV-DRS) pode observar que a faixa de absorção de energia passou a abranger não só a luz ultravioleta, mas a faixa de luz visível, podendo favorecer a execução da fotocatálise.

Palavras-chave: Polímeros de β -ciclodextrina, NPTiO_2 , Fotocatálise.

ABSTRACT

The interest in developing environmentally friendly procedures for the synthesis of nanoparticles has increased. Knowing that large amounts of organic pollutants are often released into the aquatic environment by the discharge of domestic and industrial effluents, one of the alternatives for the degradation of organic materials in an aquatic environment is photocatalysis, due to its high efficiency, low cost, simplicity of operation and the possibility of obtaining non-toxic or less toxic by-products. In this project, beta-cyclodextrin polymers functionalized with L-cysteine and cross-linked with citric acid were synthesized, which were used to incorporate TiO₂ and Ag nanoparticles. The characterization techniques employed were Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TG) and UV-VIS spectroscopy with diffuse reflectance (UV -DRS). There are small changes in the FTIR spectra and the appearance of broad peaks in the XRD suggest that β -CD was functionalized with L-cysteine. The nanocomposites (polymers and TiO₂NP, polymers and TiO₂NP/AgNP) showed sponge-like morphology, having several nanoparticles connected from ~2 to 20 nm. Thermogravimetric analysis (TG) demonstrated the degradation curve of each nanocomposite and an improvement in its thermal stability. only ultraviolet light, but the range of visible light may favor photocatalysis process.

Keywords: β -cyclodextrin polymers, Nanosponges, TiO₂NP, Nanocomposites.

52 Sumário

53	1. INTRODUÇÃO.....	15
54	1.1. Considerações gerais.....	15
55	1.2. Ciclodextrinas.....	15
56	1.3. Polímeros de Ciclodextrinas.....	17
57	1.4. Dióxido de Titânio (TiO ₂).	19
58	1.5. Fotocatalisadores.....	20
59	1.6. L-Cisteína.....	22
60	1.7. Ciclodextrinas e TiO ₂	23
61	2. OBJETIVOS	25
62	2.1. Objetivo geral.....	25
63	2.2. Objetivos Específicos.....	25
64	3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
65	3.1. Materiais utilizados durante as sínteses.....	26
66	3.2. Funcionalização da β -ciclodextrinas com L-cisteína.	26
67	3.3. Obtenção de nanopartículas de TiO ₂	27
68	3.4. Síntese do polímero de β -CD funcionalizado com L-cisteína, reticulado	
69	com ácido cítrico.....	27
70	3.5. Síntese do polímero de β -CD funcionalizado com L-cisteína, reticulado	
71	com ácido cítrico em suspensão de NPTiO ₂	27
72	3.6. Obtenção in situ das nanopartículas de prata nos nanocompósitos de	
73	polímeros de β -CD e NPTiO ₂	28
74	3.7. Métodos de Caracterização	28
75	3.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	
76	(FTIR)	28
77	3.7.2. Difração de raios X (XRD).....	29
78	3.7.3. Análise Termogravimétrico (TG).....	29
79	3.7.4. Espectroscopia de UV-VIS com Reflectância Difusa (UV-DRS)	29
80	3.7.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	29
81	4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
82	4.1. Funcionalização da β -CD com L – Cisteína.	31
83	4.2. Obtenção das nanopartículas de TiO ₂	33

84	4.3. Síntese do polímero de β -CD funcionalizado com L – Cisteína, reticulado	
85	com Ácido Cítrico.....	33
86	4.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	
87	(FTIR).	36
88	4.5. Difração de raios X (XRD).....	41
89	4.6. Análise Termogravimétrica (TG).....	45
90	4.7. Espectroscopia de UV-Vis com Reflectância Difusa (UV-Vis - DRS) ..	47
91	4.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	51
92	5. CONCLUSÃO.....	56
93	6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
94		

Lista de Ilustrações

95		
96		
97	Figura 1 - Estrutura da Ciclodextrina.....	16
98	Figura 2 - Exemplos de polímeros de Ciclodextrina com estruturas semelhantes	
99	adaptado de Liu <i>et al.</i> , (2021).....	18
100	Figura 3 - Mecanismo de fotocatalise.....	21
101	Figura 4 – Fórmula estrutural da L-cisteína.....	22
102	Figura 5 – Reação de esterificação na funcionalização da β -CD com a L-Cis.	31
103	Figura 6 – Representação da estrutura toroidal da β -CD e identificação das	
104	hidroxilas primárias.	32
105	Figura 7 – Esquema da reação proposta para a formação do polímero de β -CD	
106	Funcionalizada com razão molar de 1:1 de L-cisteína e reticulado com ácido	
107	cítrico.....	35
108	Figura 8 - Espectro de FTIR dos materiais de partida: (A) Ácido Cítrico, (B) β -	
109	CD, (C) NPTiO ₂ e (D) L-Cisteína.	36
110	Figura 9 - Espectro de FTIR da funcionalização da β - Ciclodextrina (β -CD)	
111	com razões molares de L-Cisteína 1:1, 3:1 e 5:1: (A) β -CD, (B) L-Cisteína, (C)	
112	1Cis. β CD (D) 3Cis. β CD e (E) 5Cis- β CD.	38
113	Figura 10 - Espectro de FTIR dos polímeros de Cis. β CD reticulado com Ácido	
114	Cítrico com razões molares de L-Cisteína 1:1 e 3:1: (A) Ácido Cítrico, (B)	
115	1Cis. β CD.AC e (C) 3Cis. β CD.AC.....	40
116	Figura 11 – Difractogramas dos materiais de partida e das β -CDs modificadas	
117	com L-Cisteína.	42
118	Figura 12 – Difractogramas dos polímeros de β -CD funcionalizados com 1:1 e	
119	3:1 razão molar de L-cisteína.	43
120	Figura 13 – Difractogramas dos polímeros de Ciclodextrina Funcionalizada com	
121	Cisteína, com NPTiO ₂ e NPTiO ₂ /NPAG.....	44
122	Figura 14 - Curvas de TG e DTG dos polímeros de β -Ciclodextrina: (A)	
123	β CD.AC.NPTiO ₂ , (B) 1Cis. β CD.AC, (C) 1Cis. β CD.AC.NPTiO ₂ , (D)	
124	1Cis. β CD.AC.NPTiO ₂ .NPAG, (E) 3Cis. β CD.AC, (F) 3Cis. β CD.AC.NPTiO ₂ e (G)	
125	3Cis. β CD.AC.NPTiO ₂ .NPAG.....	45
126	Figura 15 – Espectro de Reflectância Difusa (DRS) dos polímeros de β -	
127	Ciclodextrina: NPTiO ₂ . β CD.AC.NPTiO ₂ , 1Cis. β CD.AC.NPTiO ₂ ,	

128	1Cis.βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg, 3Cis.βCD.AC.NPTiO ₂ e	
129	3Cis.βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg.	47
130	Figura 16 - Gráfico Tauc das nanopartículas de Dióxido de titânio, das amostras	
131	poliméricas e dos nanocompósitos: (A) NPTiO ₂ , (B) βCD.AC.NPTiO ₂ , (C)	
132	1CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ , (D) 1CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg, (E)	
133	3CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ e (F) 3CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg.....	49
134	Figura 17 - (A) Imagem de TEM para a amostra βCD.AC.NPTiO ₂ , (B)	
135	histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.	51
136	Figura 18 –(A) Imagens de TEM para a amostra βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg, (B)	
137	histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.	52
138	Figura 19 – (A) Imagem de TEM para a amostra 1CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ , (B)	
139	histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.	53
140	Figura 20 – (A) Imagem de TEM para a amostra 1CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg,	
141	(B) histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.	53
142	Figura 21– (A) Imagem de TEM para a amostra: 3CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ , (B)	
143	histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.	54
144	Figura 22–(A) Imagens de TEM para a amostra 3CIS.βCD.AC.NPTiO ₂ .NPAg;	
145	(B) histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.	55
146		
147	Tabela 1 - Lista de reagentes empregados	26
148	Tabela 2 - Atribuição provável do espectro de FTIR dos materiais de partida	
149	apresentado anteriormente na Figura 8.	37
150	Tabela 3 - Atribuição provável do espectro de FTIR da funcionalização da β -	
151	Ciclodextrina (β -CD) com razões molares de L-Cisteína 1:1, 3:1 e 5:1,	
152	apresentado anteriormente na Figura 9.	39
153	Tabela 4 - Atribuição provável do espectro de FTIR dos polímeros de Cis.βCD	
154	reticulado com Ácido Cítrico, apresentado na Figura 10.	40
155		
156		
157		

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187 *“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem*
188 *condições melhores, para fazer melhor ainda!”*

189

(Mario Sergio Cortella)

190

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UFS e ao PPGQ pelo aporte estrutural para realização do trabalho.

Agradeço Prof^a. Dr^a. Zaine Teixeira Camargo pela amizade, orientação, compreensão, conhecimento e muita paciência durante todo esse tempo.

Agradeço ao CLQM na pessoa da Dra. Roberta Menezes Santos pela amizade e por me ajudar quando solicitei.

Agradeço ao NEREES na pessoa da Dra. Samia Maciel pelo auxílio nas medidas de FTIR.

Agradeço a Prof. Dr. Mauricio Moraes Victor do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) pelo auxílio nas medidas de RMN 1H. Agradeço aos professores da banca por aceitar o convite, Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa e a Prof^a. Dr^a. Patrícia Severino.

Agradeço a todos os Professores do PPGQ, tanto pelo aprendizado que obtive cursando as disciplinas, quanto pelas contribuições dadas durante os seminários, de extrema importância para meu crescimento acadêmico.

Agradeço aos companheiros de laboratório porque é importante poder contar com pessoas como vocês Viviane, Douglas, Yslaine, Caliandra, Gabriel, Liliane, Mariane, Ian, Estefani e Yasmin, muito obrigado.

Agradeço a minha família pelo apoio, compreensão e carinho, principalmente Ricardo (Pai), Gracinha (Mãe), Uily (Irmã), Junior (Irmão), Ricardo (Irmão), Diana (Esposa), por suportar os momentos de dificuldades comigo e pelo mérito alcançado, vocês também fazem parte.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
C-CDP	Polímero de Ciclodextrina Reticulado
CDP	Polímero de Ciclodextrinas
CD-Pr	Polirrotaxano
CDs	Ciclodextrinas
CGTose	Gluconotransforase
Cis. β CD	Ciclodextrina Funcionalizada com Cisteína
Cis. β CD.AC.NPTiO ₂	Polímero de Ciclodextrina Funcionalizada com Cisteína com nanocompósito de dióxido de Titânio
Cis.Cd.AC	Polímero de Ciclodextrina Funcionalizada com Cisteína
Cis. β CD.AC.NPTiO ₂ .NPAg	Polímero de Ciclodextrina Funcionalizada com Cisteína com nanocompósito de dióxido de Titânio e Prata
CLQM	Centro Laboratórios de Química Multiusuários
CME-UFS	Centro de Microscopia Eletrônica
e ⁻	Elétron
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
g	Grama
G-CDP	Polímero de Ciclodextrina Enxertado
h ⁺	buraco de carga positiva
JCPDS card	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kW	Kilowatts
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão

NPAg	Nanopartículas de prata
NP's	Nanopartículas
PPGQ	Programa de Pós-Graduação em Química
P β CD.AC.NPTiO ₂	Polímero de Ciclodextrina reticulado com ácido cítrico e com nanocompósito de dióxido de titânio
rpm	Rotação por minuto
Star-CDP	Polímero de Ciclodextrina em Estrela
TG	Análises Termogravimétricas
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UV-DRS	Espectroscopia de UV/VIS com refletância difusa
XRD	Difração de Raio X
α -CDs	Alfa-ciclodextrinas
β -CDs	Beta-ciclodextrinas
γ -CDs	Gama-ciclodextrinas

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

O interesse em desenvolver procedimentos ambientalmente amigáveis para a síntese de nanopartículas tem aumentado. O objetivo é minimizar os impactos negativos dos procedimentos sintéticos, como seus subprodutos químicos (Saif, Tahir e Chen, 2016).

A cada dia nosso Planeta vem sofrendo devido as atividades antrópicas. Frequentemente são lançados em nosso ambiente aquático grandes quantidades de poluentes orgânicos e metais pesados pela descarga de esgoto domésticos e despejos de efluentes industriais. Uma grande parte da fonte desses poluentes são as indústrias de couro, têxtil, de tintas, farmacêuticas, dentre outras (Ajiboye, Oyewo e Onwudiwe, 2021; Zhang *et al.*, 2019).

Uma das alternativas de degradação dos materiais orgânicos do ambiente aquático é a fotocatalise, devido sua alta eficiência, baixo custo, simplicidade de operação e ausência de subproduto tóxico (Zhang *et al.*, 2019). Nesse contexto, polímeros de β -ciclodextrina tem apresentado destaque, tendo em vista que, por serem insolúveis em água, são separados por precipitação, podem ser reutilizados, apresentam capacidade de formação de complexos de inclusão, além da adsorção (Sherje *et al.*, 2017). Destaca-se ainda a possibilidade de atuação como co-catalisadores quando o processo envolve degradação de poluente orgânicos (Mohammadi e Mousavi, 2018). Assim, esse trabalho propõe a síntese e caracterização de um nanocompósito promissor para descontaminação ambiental a partir da fotocatalise

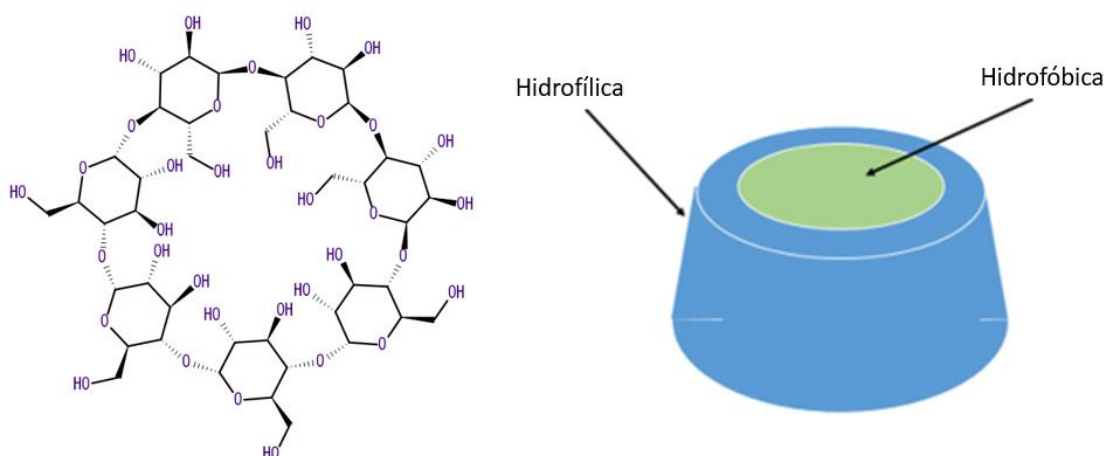
1.2. Ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CDs) são moléculas de carboidratos cíclicos. Também são conhecidas como cicloamiloses, ciclomaltoses e dextrinas de Schardinger, sendo resultado de uma reação trasglicosilação intramolecular de degradação do amido através das enzimas ciclodextrinas gluconotransforase (CGTose) (Valle, 2004; Zhao *et al.*, 2015). As mais comuns são α -CD, β -CD e γ -CD com

unidades de glicose de 6, 7 e 8, respectivamente, ligadas por ligações α -(1,4) glicosídicas (Barbosa *et al.*, 2019; Leudjo Taka *et al.*, 2020; Valle, 2004; Liu *et al.*, 2021). Dentre essas três CDs, as β -CDs são mais utilizadas por causa de seu baixo custo e da excelente reatividade de suas hidroxilas mais externas possibilitando derivatização. As CDs têm o seu uso em diversas áreas como farmácia, medicina, química, designer de materiais, alimentos e ciências agrícolas (Garrido *et al.*, 2020; Leudjo Taka *et al.*, 2020; Valle, Del, 2004). Recentemente, durante a pandemia de COVID-19, um assunto atual que vem sendo estudado por todo o mundo (Liu *et al.*, 2021), as CDs vêm sendo aplicadas para incorporação de medicamentos antivirais, estabilizantes, como adjuvantes, transportadores e como o próprio antiviral (Garrido *et al.*, 2020). As moléculas de ciclodextrinas possuem lado externo com caráter hidrofílico e o seu interior hidrofóbico (Chakraborty *et al.*, 2021), como mostra a

Figura 1.

Figura 1 - Estrutura da Ciclodextrina.



Fonte: Autoria própria

A sua característica mais importante é a capacidade de formar complexos de inclusão com diversos tipos de hóspedes hidrofóbicos moleculares. Pode ocorrer a formação de complexo com uma ou duas moléculas hóspedes em uma, duas ou três ciclodextrinas dependendo da massa molecular (Valle, 2004; Leudjo Taka *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020). Existem forças variadas que atuam

nessa formação, como as forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio, sendo responsáveis por um complexo estável. Diante de sua capacidade em realizar ligações covalentes ou não-covalentes, as ciclodextrinas podem ter seu uso como blocos de construção na formação de complexos supramoleculares. (Valle, 2004; Chakraborty *et al.*, 2021).

Valle (2004) descreve em seus estudos que a capacidade de uma CD de formar um complexo de inclusão com uma molécula hóspede depende de dois fatores-chaves: O primeiro tem como relação o tamanho da CD com o tamanho da molécula hóspede. A altura de todos os tipos de ciclodextrinas são iguais, porém o número de unidade de glicose em sua estrutura define o diâmetro interno da cavidade e seu volume. O segundo é o fator termodinâmico, interações dentro do sistema (hóspede, hospedeiro e solvente).

A lista de hóspedes potenciais que a molécula de CD poderá hospedar é bastante variada a qual inclui compostos alifáticos de cadeia linear e ramificadas, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos orgânicos, ácidos graxos, aromáticos, gases e compostos polares como halogênios, oxiácidos e aminas. Para a formação dos complexos existe uma variedade de técnicas que dependem das propriedades do composto, do equilíbrio cinético, dos componentes da formulação, dos processos e da dosagem final desejada. Entre os métodos utilizados destacam-se a mistura em soluções e suspensões e outras técnicas termomecânicas (Valle, 2004).

O complexo de inclusão tem a possibilidade de ser formado tanto no estado cristalino quanto em solução, sendo que a água é o solvente mais utilizado nesse processo, podendo também ser formado partindo de um sistema cossolvente (López-González *et al.*, 2019).

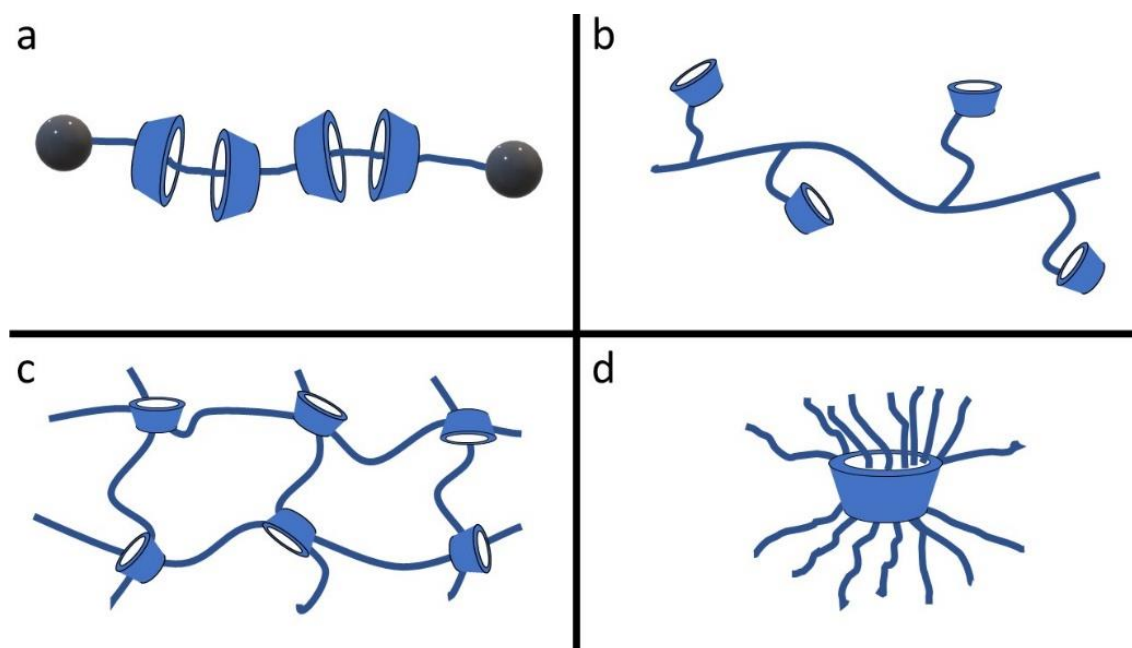
1.3. Polímeros de Ciclodextrinas

Novos estudos relacionados a polímeros e a suas aplicações têm apresentado ascensão nos últimos anos. Com relação aos polímeros de ciclodextrina e de quitosana, ambos são usados em indústrias agrícolas, farmacêuticas, alimentícia, em medicina e em sensores eletroquímicos (Barbosa *et al.*, 2019)

Diante do uso farmacológico da CDs, na última década de estudos, Liu et al., (2021) destaca quatros tipos de polímero CDs mais utilizados que possuem semelhanças em suas estruturas, conforme demonstra a

Figura 2, onde em (a) se encontra o polirrotaxano (CD-PR), no qual as CDs são ligadas por polímeros convidados e com as extremidades fechadas com aglomerados; (b) as CDs são enxertadas (“grafted”) em um polímero ou substrato, apresentando comumente a sigla G-CDP; (c) o polímero é obtido a partir da reticulação das CDs (“crosslink”) (C-CDP); (d) tem-se o polímero em estrela (“star polymers”) (star-CDP), no qual a CDs é utilizada como composto central do polímero e com diversos braços partindo do centro, que além de possuir estrutura diferenciada, apresenta suas propriedades e funções bem diferentes.

Figura 2 - Exemplos de polímeros de Ciclodextrina com estruturas semelhantes adaptado de Liu et al., (2021).



Fonte: Autoria própria

Segundo o trabalho de Liu et al. (2021), os polímeros reticulados são sintetizados a partir da ligação dos grupos hidroxilas presentes na CDs e compostos multifuncionais de epóxi, diisocianato, compostos anidros, entre outros. Apesar de existir inúmeros CDP, uma grande parte ainda depende de sua

biocompatibilidade de acordo com a integração dos reticuladores, tem como principal uso a aplicação ambiental (Liu *et al.*, 2021).

Os CDP reticulados com ácido cítrico possuem uma elevada taxa de adsorção, por apresentarem estrutura com grupos funcionais semelhantes ao da β -CD, além de possuir uma síntese simples e ambientalmente amigável (Zhao *et al.*, 2009).

Comparação nanomateriais comuns aos polímeros de β -CD, nos fornece um grande benefício, sua reutilização. Onde, após a adsorção das substâncias alvo, os polímeros de β -CD podem ser regenerados por vários meios de tratamento, como: lavagem com solventes orgânicos compatíveis, gases moderadamente inertes, aquecimento leve e alteração do pH ou força iônica (Shringirishi *et al.*, 2014).

1.4. Dióxido de Titânio (TiO₂).

Entre muitos dos semicondutores, uma grande quantidade de trabalhos utiliza-se do TiO₂ devido sua alta atividade, estabilidade, baixo custo e a não toxicidade (Kakroudi, Kazemi e Kaboudin, 2014), um dos fotocatalisadores mais utilizados atualmente, obtendo ótimos resultados na degradação de poluentes orgânicos tóxicos.(López Ortiz *et al.*, 2015). Outras aplicações que convém destacar são filmes ópticos com alto índice de refração, dispositivo de alta densidade de memória dinâmica, células solares e supercondutores (Veziroglu *et al.*, 2019).

O dióxido de titânio possui algumas deficiências relacionadas ao baixo tempo de retorno do elétron com o buraco gerado durante sua excitação, devido impurezas ou imperfeições que podem ser encontradas na superfície do seu cristal, causando uma perda no processo redox (Khaoulani *et al.*, 2015; Veziroglu *et al.*, 2019).

López Ortiz *et al.*, (2015) testando semicondutores dopados e não dopados com prata para produção de hidrogênio sob luz visível, relatou como desvantagem do TiO₂ o seu bandgap na faixa da luz ultravioleta, devido fazer parte de apenas 4% do espectro solar teria sua atividade limitada sob irradiação de luz visível, necessitando a dopagem para reduzir a seu bandgap na faixa da

364 luz visível. A sua modificação com metais nobres (Ag, Au e Pt), pode modificar
365 as propriedades de transferência de carga, melhorando o desempenho dos
366 recursos baseados em nanomateriais de TiO_2 .

367 A dopagem do TiO_2 com metais nobres como a prata (Ag) e o ouro (Au)
368 tem melhorado ainda mais sua eficiência fotocatalítica estendendo a faixa de
369 comprimentos de ondas utilizado, ampliando da região de infravermelho para
370 região da luz visível (Khaoulani *et al.*, 2015; Veziroglu *et al.*, 2019).

372 1.5. Fotocatalisadores

374 Fotocatalisadores são semicondutores sensíveis a luz, os quais possuem
375 valores de energia de banda proibida (“bandgap”) que podem ser alcançados
376 pela absorção de um fóton de luz ultravioleta ou de luz visível em temperatura
377 ambiente. Fatores que auxiliam neste processo são o pH, o tamanho e a
378 estrutura do fotocatalisador, área de contato, temperatura de reação,
379 concentração de poluentes, natureza dos poluentes, dopantes utilizados no
380 fotocatalisador, intensidade da luz, fonte da luz, tempo de irradiação e a
381 quantidade do fotocatalisador utilizado (Ajiboye, Oyewo e Onwudiwe, 2021)

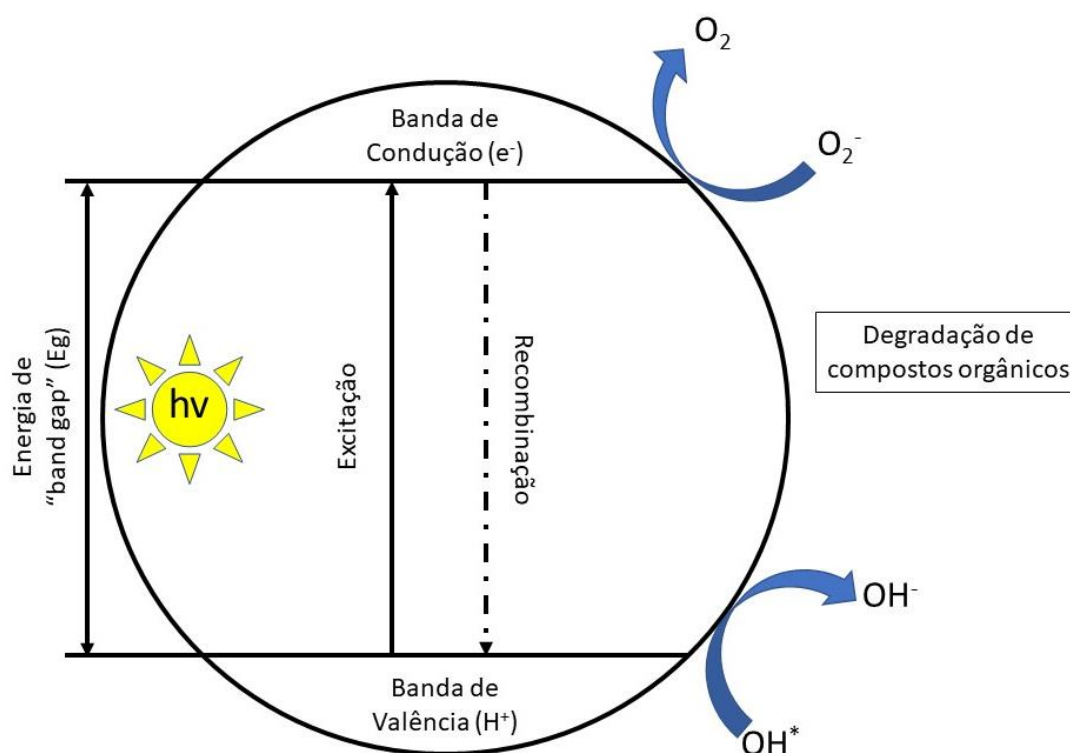
382 Khammar *et. al.* (2020) verificaram que diante dos fotocatalisadores
383 utilizados na atualidade o TiO_2 apresenta como vantagens uma alta capacidade
384 de degradação de compostos orgânicos devido ao forte poder de oxidação,
385 inércia química, estabilidade térmica, não toxicidade, baixo custo,
386 fotoestabilidade à corrosão e alta formação de radicais (Khammar, Bahramifar e
387 Younesi, 2020).

388 A Figura 3 ilustra o processo de fotocatalise, onde para iniciar, o
389 fotocatalisador deve receber uma quantidade de energia solar igual ou maior que
390 a energia de “bandgap”, assim, um elétron sofre excitação saindo de sua banda
391 de valência para sua banca de condução. Com a excitação deste elétron (e^-) é
392 gerado um buraco de carga positiva (h^+) conhecido também por vacância de
393 elétron na banda de valência. Em um período muito pequeno existe a
394 possibilidade de ocorrer alguns processos relacionados com o buraco e o elétron
395 excitado, no momento elétron-buraco ocorre as reações de oxidação e redução,
396 possibilitando a interações entre a água e o buraco gerando o radical hidroxila e

interações entre o oxigênio com o elétron gerando um superóxido, capazes de degradar os compostos orgânicos presentes e eliminando energia térmica ou luminosa (Ajiboye, Oyewo e Onwudiwe, 2021).

Segundo Zhang *et al.* (2020), a β -CD desempenha um papel importante durante o processo de transferência de carga fotogerada, podendo apresentar comportamentos que interfere na recombinação do elétron-buraco.

Figura 3 - Mecanismo de fotocatalise.



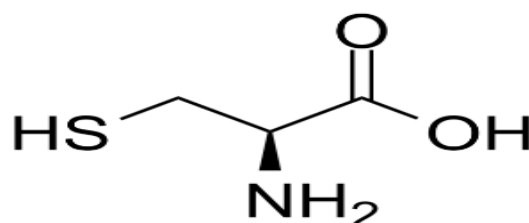
Fonte: Adaptação de Ajiboye, Oyewo e Onwudiwe (2021)

Os grupos funcionais presentes no polímero de CDs atuam como locais de adsorção eficazes devido a sua afinidade com os adsorvatos das ligações de hidrogênio, pela interação eletrostática e interações hidrofílicas dependendo do adsorvato (Zhao, Jiang e Jia, 2021).

1.6. L-Cisteína

A L-cisteína (Figura 4) é um aminoácido não essencial, sendo um dos blocos de construção de proteínas. Apresenta outros papéis biológicos como na síntese da glutathione, importante antioxidante que previne danos causados por estresse oxidativo (Clemente Plaza, Reig García-Galbis e Martínez-Espinosa, 2018). A L-cisteína é o único aminoácido de ocorrência natural contendo tiol (Seyedjamali e Pirisedigh, 2014).

Figura 4 – Fórmula estrutural da L-cisteína.



Fonte: Autoria própria

A L-cisteína adicionada a uma suspensão, proporcionou dopagem com C, N e S reduzindo a energia de *bandgap* e, consequentemente, melhorando a atividade fotocatalítica do TiO₂ na região da luz visível (Sushma e Kumar, 2017). O presente projeto, no entanto, difere desse trabalho, tendo em vista que a metodologia não inclui a calcinação, de maneira que a cisteína pode atuar como agente de superfície ao invés de fornecer átomos dopantes.

A L-cisteína apresenta facilidade de se ligar com uma variedade de metais e óxidos. A natureza da ligação é pela ligação S-metal, ligação de hidrogênio ou interações do tipo dipolo-dipolo (Seyedjamali e Pirisedigh, 2014). Nesse contexto, nanopartículas de prata estabilizadas com L-cisteína vêm sendo preparadas com vantagens de uma distribuição estreita de diâmetros e diâmetros de poucos nanômetros. Zhang, Zhang e Sun (2015), em seu trabalho, realiza uma comparação das nanopartículas de prata assistidas com L-cisteína e na ausência de L-cisteína, podendo observar que a presença da L-cisteína apresentou nanopartículas de diâmetros menores do que na sua ausência.

Em seus estudos Ma *et al.*, (2021), nanopartículas de prata foram estabilizadas com L-cisteína para atividades antibacteriana, onde a prata foi reduzida à partir da incidência de irradiação UV, obtendo-se nanopartículas de diâmetro médio de 10 nm, com baixa polidispersidade, e sua atividade antibacteriana foi testada mostrando-se eficiente contra a *E. coli* e *S. Aureus*.

1.7. Ciclodextrinas e TiO₂

As preparações envolvendo β -CD e nanopartículas de TiO₂ tem se mostrado bastante promissoras em catálise. No trabalho de Chalasani e Vasudevan (2013), uma camada amorfa de TiO₂ foi depositada sobre magnetita (Fe₃O₄), sendo ligadas a β -CD. As nanopartículas foram usadas na fotodegradação de bisfenol A e dibutilftalato, conhecidos desreguladores endócrinos. Cabe mencionar que os autores trataram o material termicamente a 350 °C para melhor caracterização da camada de TiO₂, identificada como anatásio, porém houve decomposição da β -CD. A fotodegradação a partir da amostra não tratada termicamente foi bem superior, o que evidencia a ação co-catalítica da β -CD, a qual forma complexo de inclusão com as moléculas estudadas.

Khaoulani *et al.* (2015) propuseram o uso de adsorção de água de despejo em polímero de β -CD e a fotodegradação dos poluentes usando TiO₂ dopados com prata ou ouro (3% em massa), sendo que na fotodegradação foram testados os óxidos com e sem dopagem. A atividade fotocatalítica foi superior empregando dopagem. Ambos os métodos, adsorção e fotocatalise, diminuíram consideravelmente o carbono total orgânico (TOC) na água, sendo que no segundo caso há a mineralização dos poluentes além da remoção.

Polímero de β -CD reticulado com tetrafluortereftalonitrila foi empregado para recobrir microesferas de TiO₂, sendo que a maior eficiência na fotocatalise foi com quantidades menores de polímero para maior exposição do poluente (BPA) no catalisador (García-Díaz *et al.*, 2020).

Polímeros de carboximetil- β -CD foram empregados para estabilização de nanopartículas de TiO₂ com diâmetros de aproximadamente 14 nm, tendo em vista que as nanopartículas precipitaram na presença de sal contido em água de

torneira. Foram empregados ensaios de fotodegradação de azul de metileno e de ibuprofeno como modelos. Além de conferir estabilidade às nanopartículas de TiO_2 , o polímero apresentou efeito sinérgico na fotodegradação do azul de metileno, porém protegeu o ibuprofeno da degradação em interação hópede-hospedeiro (Agócs *et al.*, 2016).

Outra aplicação que tem tido destaque é o uso de nanocompósitos de ciclodextrina TiO_2 como agentes antibacterianos. No trabalho de Goñi-Ciaurriz *et al.*, (2021), filmes contendo β -CD ancoradas em nanopartículas de TiO_2 foram empregados em embalagens para armazenamento de alimentos. Além do retardamento da deterioração do alimento, as embalagens descartadas irradiadas com luz UV tem sua degradação acelerada devido ao efeito fotocatalítico do TiO_2 .

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um fotocatalisador para descontaminação ambiental utilizando polímero de β -ciclodextrina funcionalizado com L-cisteína e reticulado com ácido cítrico na obtenção de um nanocompósito com TiO_2 e TiO_2/Ag .

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse Projeto são:

- Desenvolver a síntese do nanomaterial.
- Caracterizar o nanomaterial em relação a sua estrutura através das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de UV-VIS com reflectância difusa (UV-DRS).
- Caracterizar o nanomaterial em relação a sua morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas pela técnica microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados durante as sínteses.

A Tabela 1 apresenta os principais reagentes empregados nesse Trabalho, os quais foram empregados sem purificação adicional.

Tabela 1 - Lista de reagentes empregados

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Massa Molar (g mol⁻¹)</i>	<i>Grau de Pureza (%)</i>	<i>Fornecedor</i>
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	99	SIGMA
Fosfato de sódio Monobásico Anidrido P.A.	Na ₂ HPO ₄	141,96	98	NEON
β-Ciclodextrina	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	1134,98	97	SIGMA
Isopropóxido de titânio (IV)	Ti [OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	97	SIGMA
L-Cisteína	C ₃ H ₇ NO ₂ S	121,16	97	SIGMA
Nitrato de Prata	AgNO ₃	169,87	99	SIGMA
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	97	DINAMICA
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	99,8	NEON

Fonte: Autoria própria

3.2. Funcionalização da β-ciclodextrinas com L-cisteína.

O método utilizado para a funcionalização da β-CD com L-cisteína foi adaptado do procedimento de esterificação de ácidos carboxílicos de Bourgeat-Lami e Guyot (1997), empregando razões molares de L-cisteína para β-CD 1:1, 3:1 e 5:1.

Em um balão de fundo redondo equipado com uma barra de agitação magnética foi adicionado 1,0 g de β-CD (0,88 mmol), L-cisteína e 30 mL de tolueno. A suspensão foi colocada em um sistema de refluxo a 115 °C por 24 horas. A seguir, o solvente foi rotaevaporado, o produto bruto foi lavado com etanol e centrifugado à 3900 rpm durante 5 min, repetindo esse procedimento

por 5 vezes até seu sobrenadante ficar com coloração incolor, o qual foi seco em estufa por 2 horas para a remoção do etanol, obtendo com pó de coloração branca. As quantidades de L-cisteína adicionadas foram 0,1066 g (0,88 mmol), 0,3198 g (2,64 mmol) e 0,533 g (4,4 mmol), sendo os produtos obtidos denominados com 1cis.βCD, 3cis.βCD e 5cis.βCD, respectivamente.

3.3. Obtenção de nanopartículas de TiO₂.

As nanopartículas de TiO₂ foram obtidas por adaptação do método proposto por Singh *et al.*(2021). Em um balão de fundo redondo foi adicionado 10 mL água deionizada aquecido a temperatura de 40 °C, sendo gotejado sob agitação 5 mL de isopropóxido de titânio (IV), permanecendo sob agitação por 35 min. A seguir, o material foi centrifugado à 3900 rpm durante 5 min e lavado com água destilada e etanol por 3 vezes cada. O precipitado foi seco em estufa à 80 °C durante 12 horas.

3.4. Síntese do polímero de β-CD funcionalizado com L-cisteína, reticulado com ácido cítrico.

Em uma solução de 0,2795 g de ácido cítrico (1,45 mmol) e 0,0688 g de Na₂HPO₄ · 7H₂O (0,48 mmol) em 5 mL de água destilada, foi adicionado 0,3000 g de β-CD funcionalizada com cisteína (1cis.βCD, 3cis.β.CD e 5cis.β.CD). A solução obtida foi seca durante 1 hora a 100 °C. A mistura em pó foi transferida para uma placa de Petri e aquecida em estufa de secagem a uma temperatura de 170 °C por 15 min. O produto bruto foi purificado por lavagem em água destilada e centrifugado à 3900 rpm durante 5 min até que o sobrenadante estivesse livre de material não reagido e do catalisador. O material insolúvel foi seco a 60 °C durante a noite. As amostras foram denominadas de 1Cis.βCD.AC., 3Cis.βCD.AC e 5Cis. βCD.AC.

3.5. Síntese do polímero de β-CD funcionalizado com L-cisteína, reticulado com ácido cítrico em suspensão de NPTiO₂.

Em uma solução de 0,2795 g de ácido cítrico (1,45 mmol) e 0,0688 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,48 mmol) em 5 mL de água destilada, foi adicionado 0,30 g de β -CD funcionalizada com cisteína (1-cis- β -CD, 3-cis- β -CD e 5-cis- β -CD) e 0,0324 g de NPTiO_2 . A suspensão obtida foi seca durante 1 hora a 100 °C. A mistura em pó foi transferida para uma placa de Petri e aquecida em estufa de secagem a uma temperatura de 170 °C por 15 min. O produto bruto foi purificado por lavagem em água destilada e centrifugado à 3900 rpm durante 5 min até que o sobrenadante estivesse livre de material não reagido e do catalisador. O material insolúvel foi seco a 60 °C durante a noite. As amostras foram denominadas de 1Cis. β CD.AC.NPTiO₂, 3Cis. β CD.AC.NPTiO₂ e 5Cis. β CD.AC.NPTiO₂.

3.6. Obtenção in situ das nanopartículas de prata nos nanocompósitos de polímeros de β -CD e NPTiO₂

Em um balão volumétrico foi preparado uma solução de nitrato de prata a 0,25 mmol L⁻¹. Em um béquer foi adicionado 0,030 g do nanocompósito de polímero de ciclodextrina funcionalizada com cisteína e TiO₂ (1Cis. β CD.AC.NPTiO₂ e 3Cis. β CD.AC.NPTiO₂) em 2 mL da solução, agitado em temperatura ambiente por 30 min e submetido a 2 horas de incidência de raios UV A (6W, 350 a 450 nm). A suspensão final adquiriu uma coloração mais escura em relação à inicial. As amostras foram denominadas de 1Cis. β CD.AC.NPTiO₂.NPAg e 3Cis. β CD.AC.NPTiO₂.NPAg para as amostras funcionalizadas com razões molares de cisteína: β -CD iguais a 1:1, 3:1, respectivamente.

3.7. Métodos de Caracterização

3.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por um equipamento Shimadzu IRPrestige-21, localizado no Nerees/SergipeTec, na faixa espectral de 4000-400

cm⁻¹. Para a análise, foram preparadas pastilhas de KBr a partir de uma mistura física de KBr com as amostras.

3.7.2. Difração de raios X (XRD)

As análises por XRD foram realizadas em um equipamento Panalytical® EMPYREAN com fonte de Cu α , sendo operado com 1,6 kW de potência, com passo de 0,01° e intervalo angular 2 θ de 5 a 60°. Localizado no Departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe (UFS) – Campus Itabaiana.

3.7.3. Análise Termogravimétrico (TG)

Os polímeros foram analisados por análise termogravimétrica (TG) em um equipamento de modelo TGA-50 da marca Shimadzu, localizado no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), sob atmosfera de nitrogênio em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C.

3.7.4. Espectroscopia de UV-VIS com Reflectância Difusa (UV-DRS)

A técnica de reflectância difusa foi realizada em temperatura ambiente, foi montado um arranjo experimental no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da UFS, utilizando uma esfera integradora modelo ISP-REF da Ocean Optics com uma lâmpada halógena e uma lâmpada de deutério modelo Micropac DH-2000, com faixa espectral entre 200 e 1100 nm. A luz refletida na esfera integradora foi coletada por uma fibra óptica modelo QP115-1-XSR, conectada a um espectrômetro Ocean Optics, modelo HR 2000.

3.7.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade

630 Federal de Sergipe (CME-UFS), com a finalidade de observar a distribuição de
631 tamanho das partículas e sua morfologia. Os nanocompósitos foram
632 ressuspensos em isopropanol em banho de ultrassom por 15 min. A seguir,
633 uma gota foi depositada sobre uma grade de cobre (400 mesh), recoberto por
634 um filme de formvar/carbono. As análises foram realizadas em equipamento
635 JEOL 1400 PLUS, operando a 120 kV.

636

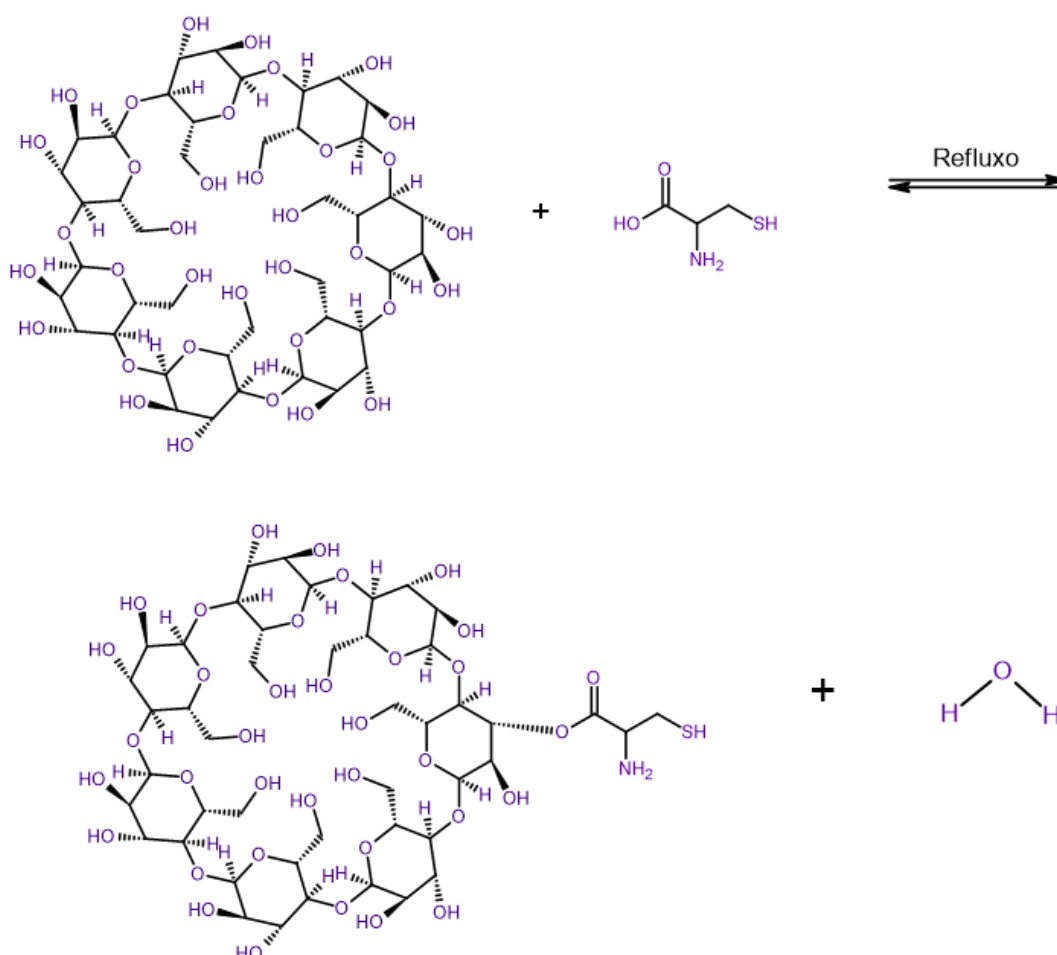
637

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Funcionalização da β -CD com L – Cisteína.

A obtenção da β -CD modificada com L-cisteína foi realizada por esterificação em tolueno em adaptação da metodologia proposta por Bourgeat-Lami e Guyot (1997). Primeiramente a β -CD quando colocada em refluxo juntamente com a L-cisteína, ocorre uma reação de esterificação, onde o grupo funcional álcool reage com ácido carboxílico, formando um éster e liberando água. A reação é descrita na Figura 5.

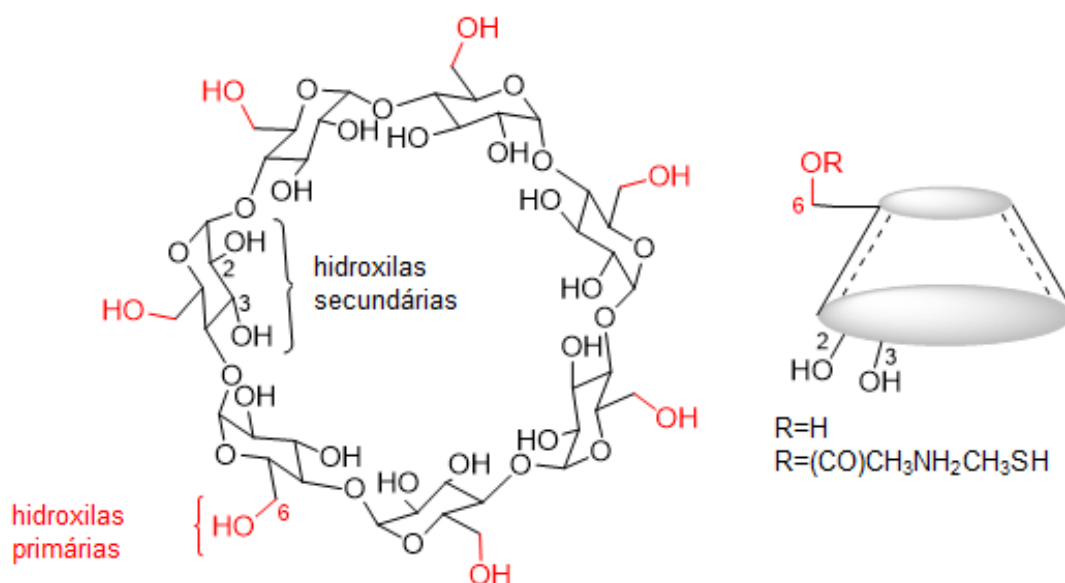
Figura 5 – Reação de esterificação na funcionalização da β -CD com a L-Cis.



Fonte: Autoria própria

Na β -CD, as hidroxilas secundárias (C2 e C3) são localizadas na face interna da estrutura toroidal, enquanto as hidroxilas primárias são localizadas na face externa (C6) conforme descrito na Figura 6, de maneira que as reações ocorrem preferencialmente com as hidroxilas primárias, resultando em modificações em somente uma das faces. Tais modificações possibilitam a modificação de uma série de propriedades da β -CD como volume da cavidade hidrofóbica, mudanças em sua solubilidade, estabilidade, controle de coordenação com metais e interações na formação de complexos hóspede/hospedeiro. No referido trabalho a L-cisteína foi funcionalizada com o objetivo de estabilizar as nanopartículas de Prata (NPAg) no polímero com finalidade de melhorar a sua propriedade fotocatalítica.

Figura 6 – Representação da estrutura toroidal da β -CD e identificação das hidroxilas primárias.

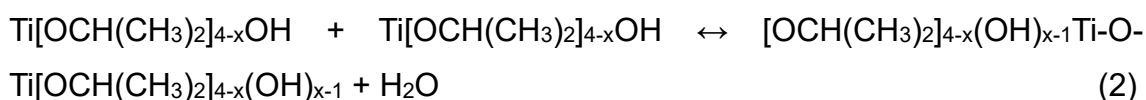
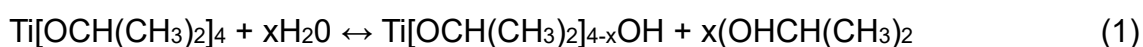


Fonte: Autoria própria

O rendimento obtido para as reações de funcionalização com a L-cisteína, a partir da massa do produto final, foi de aproximadamente 85% para as três funcionalizações. Cabe destacar, que mesmo empregando tolueno como solvente, o mesmo pode ser reutilizado.

4.2. Obtenção das nanopartículas de TiO₂.

As nanopartículas de TiO₂ foram obtidas utilizando o método descrito por Singh et al. (2021), o qual é um método de precipitação simples em baixa temperatura da água, formando um precipitado branco, que passa por processo de lavagem e secagem para retirada de impurezas. O processo é descrito como sol-gel e passa pelas etapas de hidrólise (1) e condensação (2) descritas a seguir:



Os processos de hidrólise e condensação ocorrem ambos em etapas múltiplas, sequencialmente e em paralelo. Cada etapa sequencial é reversível. Na condensação há a formação de clusters de óxidos ou hidróxidos metálicos. Pode haver grupos orgânicos ligados a esses clusters devido a hidrólise incompleta (Cao, 2004).

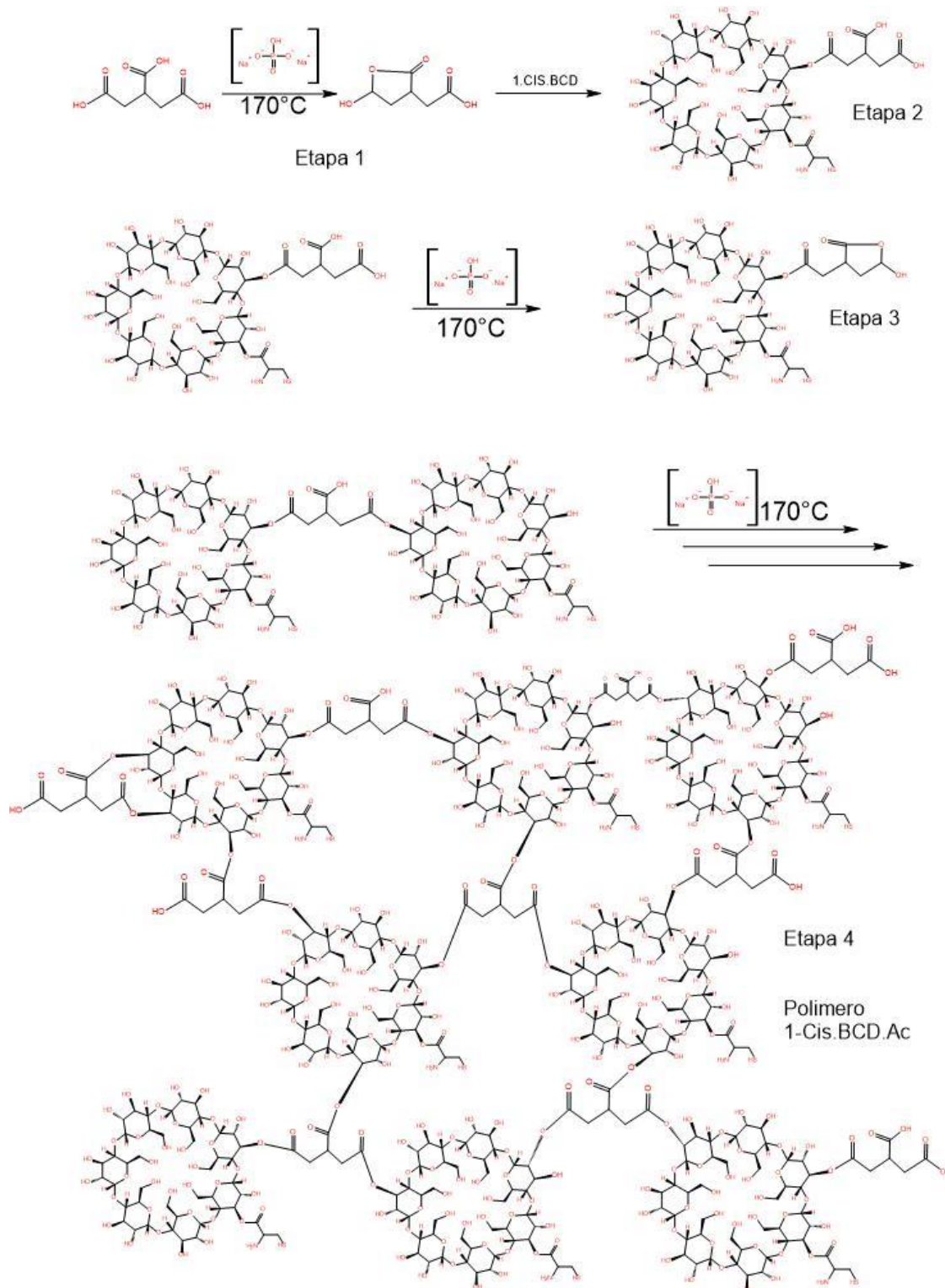
4.3. Síntese do polímero de β-CD funcionalizado com L – Cisteína, reticulado com Ácido Cítrico

A obtenção do polímero juntamente com as nanopartículas de TiO₂ foi uma adaptação do método proposto por Bednarz et al. (2011) e Salama e Abdel Aziz (2020). A reticulação tem início no meio contendo as nanopartículas de NPTiO₂. A síntese do polímero resume-se na formação de poliésteres insolúveis derivados da β-CD funcionalizada e do ácido cítrico como reticulador em meio aquoso (Bednarz et al. 2011).

O mecanismo proposto para formação do polímero é sugerido conforme as seguintes etapas e demonstrado na Figura 7: inicialmente há reação do ácido cítrico com o catalisador Na₂HPO₄, (etapa 1). O ácido cítrico possui três grupos carboxílicos, quando reage com o Na₂HPO₄ forma um composto intermediário,

708 um anidrido cíclico que possui cinco membros na extremidade da molécula, que
709 reage com a β -CD já funcionalizada formando um grupo funcional éster (etapa
710 2). A molécula de ácido cítrico reage novamente com o Na_2HPO_4 , formando
711 outro anidrido cíclico que reage com outra β -CD funcionalizada (etapa 3). A β -
712 CD já esterificada, devido ser um poliol, reage com outra molécula de anidrido,
713 (etapa 4), motivo pelo qual o ácido cítrico é utilizado como agente reticulante
714 (Bednarz *et al.*2011).

715 **Figura 7** – Esquema da reação proposta para a formação do polímero de β -CD
 716 Funcionalizada com razão molar de 1:1 de L-cisteína e reticulado com ácido
 717 cítrico.



718

719

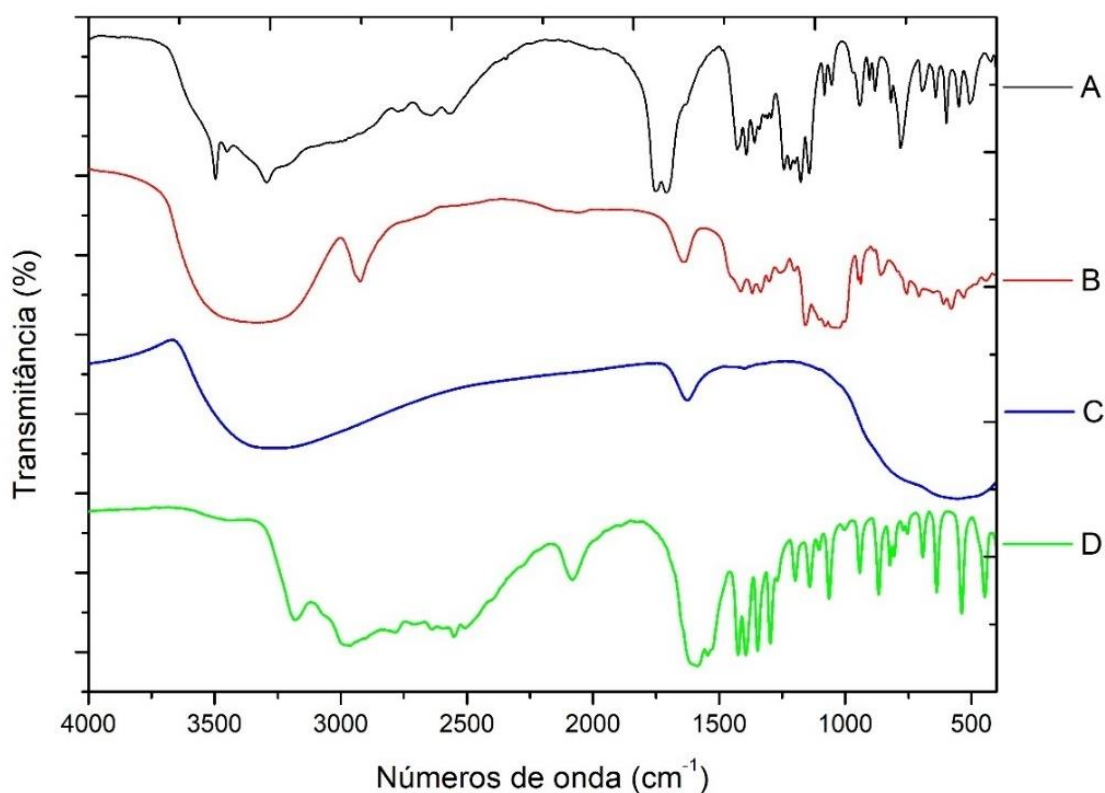
Fonte: Autoria própria

Cabe destacar que somente os polímeros com razões molares de L-cisteína iguais 1:1 e 3:1 foram obtidos, cujos rendimentos calculados foram de 60 a 70%. Referente ao polímero com razão molar de L-cisteína igual a 5, todo o material foi solubilizado na etapa de purificação, possivelmente a reticulação deve ter ocorrido, porém, como o material encontra-se bem diluído na L-cisteína, as partículas de polímeros devem ter se formado tão pequena ocasionando a perda durante o processo de purificação.

4.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Inicialmente, obteve-se os espectros de FTIR dos materiais de partida e do TiO_2 (Figura 8).

Figura 8 - Espectro de FTIR dos materiais de partida: (A) Ácido Cítrico, (B) β -CD, (C) NPTiO_2 e (D) L-Cisteína.



Fonte: Autoria própria

Tabela 2 - Atribuição provável do espectro de FTIR dos materiais de partida apresentado anteriormente na Figura 8.

Nº de onda (cm⁻¹)	Atribuições	Referências
3400-2400	Estiramento das hidroxilas	Pavia <i>et al.</i> (2010)
1730-1700	Estiramento de C=O	
1300-1000	Estiramentos C-O	
3379	Estiramento das hidroxilas (–OH)	(Martel <i>et al.</i> , 2005; Chen <i>et al.</i> , 2012)
2924	Estiramento dos grupos C-H	
1635	Deformações axiais das hidroxilas	
1157	Deformações axiais assimétricas das ligações C-O-C	
1026	Acoplamentos simétricos das ligações C-C	
3415	Vibrações de grupos hidroxilas	(Salama e Abdel Aziz, 2020)
1615		
930–360	Estiramento das ligações entre Ti–O	
3215	Modos vibracionais do grupo amino (N-H)	(Radzimska e Jesionowski, 2020)
2550	Modos vibracionais do tiol (S-H)	
1685	Modos vibracionais das carboxilas (C-O)	

Fonte: Autoria própria

Em relação ao ácido cítrico (Figura 8A), observam-se bandas que segundo Pavia *et al.* (2010) são: uma banda larga na faixa de 3400-2400 cm⁻¹ do estiramento das hidroxilas; uma banda na faixa entre 1730-1700 cm⁻¹, corresponde ao estiramento de C=O; duas bandas com intensidades distintas referentes aos estiramentos C-O, na faixa de 1300-1000 cm⁻¹.

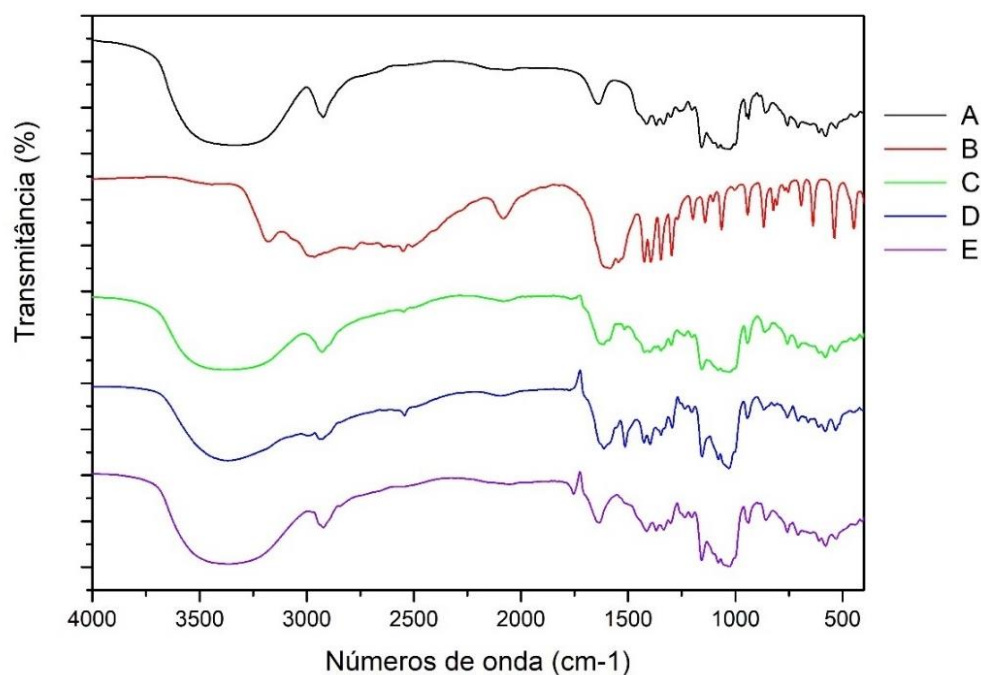
Na Figura 8B, são observadas bandas características do sacarídeo β-CD. Segundo Chen *et al.* (2012), a banda larga e intensa em 3379 cm⁻¹ é referente ao estiramento das hidroxilas (–OH), a banda em 2924 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento dos grupos C-H. Em 1635 cm⁻¹, nota-se a banda de deformações

axiais das hidroxilas. Há uma banda em 1157 cm^{-1} de deformações axiais assimétricas das ligações C-O-C, característica da vibração do anel da glicose que forma as ligações glicosídicas e em 1026 cm^{-1} referente aos acoplamentos simétricos das ligações C-C. Essas bandas são essenciais para determinar o sucesso da polimerização e identificar a presença da molécula de β -CD no polímero, bem como sua integridade molecular após a síntese (Martel et al., 2005; Chen et al., 2012).

No espectro do NPTiO_2 apresentado na Figura 8C, podem ser observadas as bandas em 3415 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} relacionadas a vibrações de grupos hidroxilas, referentes a umidade presente na amostra. Foi exibida também uma banda intensa entre $930\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração de estiramento das ligações entre Ti-O (Salama e Abdel Aziz, 2020).

No espectro da L-cisteína apresentado na Figura 8D, observam-se bandas referentes aos modos vibracionais do grupo amino (N-H) em 3215 cm^{-1} , do tiol (S-H) em 2550 cm^{-1} e as carboxilas (C-O) em 1685 cm^{-1} (Radzimska e Jesionowski, 2020).

Figura 9 - Espectro de FTIR da funcionalização da β - Ciclodextrina (β -CD) com razões molares de L-Cisteína 1:1, 3:1 e 5:1: (A) β -CD, (B) L-Cisteína, (C) 1Cis. β CD (D) 3Cis. β CD e (E) 5Cis- β CD.



Fonte: Autoria própria

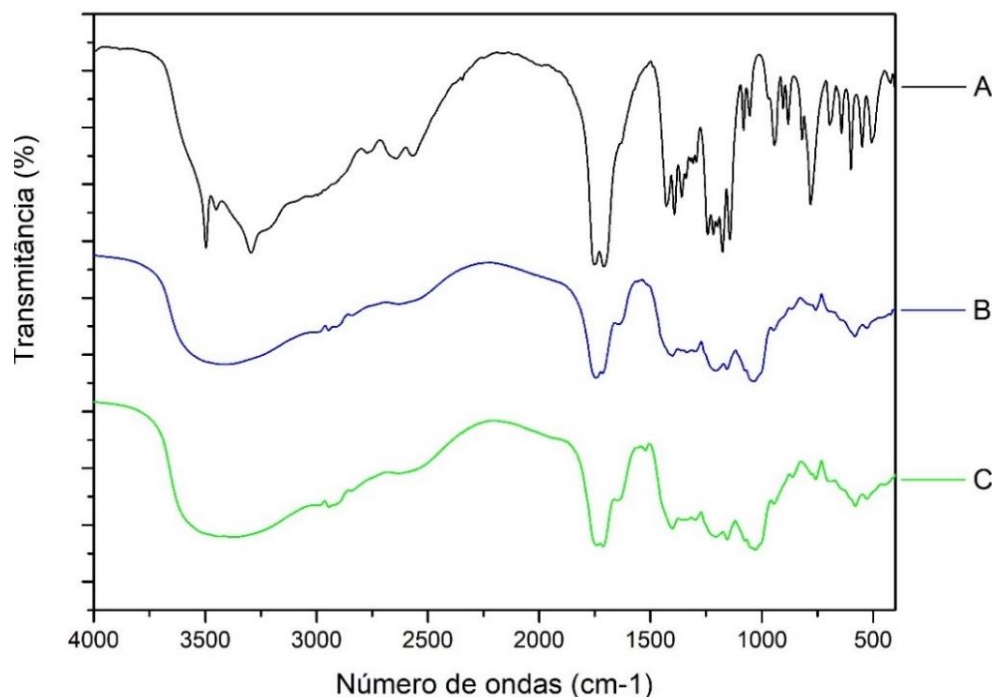
Tabela 3 - Atribuição provável do espectro de FTIR da funcionalização da β - Ciclodextrina (β -CD) com razões molares de L-Cisteína 1:1, 3:1 e 5:1, apresentado anteriormente na Figura 9.

Nº de onda (cm⁻¹)	Atribuições	Referências
3379	Estiramento das hidroxilas (–OH).	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
1635	Deformações axiais das hidroxilas.	
2550	Modo vibracional de -S-H apresenta uma banda fraca.	
1750 – 1735	Estiramentos dos C=O dos ésteres alifáticos.	
1516	Deformação angular simétrica N-H de aminas primarias.	

Fonte: Autoria própria

De acordo com a Figura 9A, o espectro de FTIR da β -CD, algumas bandas são características como: uma banda larga e intensa localizada em 3379 cm⁻¹ referente estiramento das hidroxilas (–OH) e uma banda em 1635 cm⁻¹ deformações axiais das hidroxilas. O modo vibracional de -S-H apresenta uma banda fraca em 2550 cm⁻¹, conforme mencionado em relação à L-cisteína (Figura 8D). As bandas referentes aos estiramentos dos C=O dos ésteres alifáticos são observadas entre 1750 – 1735 cm⁻¹. A banda em 1516 cm⁻¹ é atribuída a deformação angular simétrica N-H de aminas primarias (PAVIA *et al.*, 2010). Comparando os espectros da Figura 9C e Figura 9D, com razões molares de cisteína iguais 1:1, 3:1, respectivamente, observa-se um aumento da banda em ~1616 cm⁻¹ e em 1516 cm⁻¹, referentes a modos vibracionais de deformação de aminas. Cabe destacar que a banda em ~1616 cm⁻¹ ocorre em ~1600 cm⁻¹ na L-cisteína, tendo, portanto, um deslocamento na amostra com β -CD. Observa-se uma banca em 1754 cm⁻¹ que começa extremamente discreta e tem sua intensidade um pouco aumentada conforme o número de equivalentes de L-cisteína aumenta, a qual é atribuída aos estiramentos C=O de éster.

794 **Figura 10** - Espectro de FTIR dos polímeros de Cis.βCD reticulado com Ácido
 795 Cítrico com razões molares de L-Cisteína 1:1 e 3:1: (A) Ácido Cítrico, (B)
 796 1Cis.βCD.AC e (C) 3Cis.βCD.AC.



797
 798 **Fonte:** Autoria própria
 799

800 **Tabela 4** - Atribuição provável do espectro de FTIR dos polímeros de Cis.βCD
 801 reticulado com Ácido Cítrico, apresentado na Figura 10.

<i>N^s de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>	<i>Referências</i>
3400-2400	Estiramentos das hidroxilas (OH) de β-CD.	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
1640	Deformação OH da βCD.	
2550	Modo vibracional do grupo tiol.	
1730-1700	Estiramentos dos C=O dos ésteres alifáticos.	(PAVIA <i>et al.</i> , 2010)
1516	Deformação angular simétrica N-H de aminas primarias.	
1300-1210	Estiramentos do C-O.	
2924	Estiramento dos grupos C-H.	(Martel <i>et al.</i> , 2005; Chen <i>et al.</i> , 2012)

1026	ACoplamentos simétricos das ligações C-C.	(Martel et al., 2005; Chen et al., 2012)
------	---	--

Fonte: Autoria própria

O espectro mostrado na Figura 10A referente ao ácido cítrico foi reapresentado (introduzido na Figura 8A), para comparação dos polímeros funcionalizados com diferentes razões molares os quais apresentarão bandas de intensidades diferentes. Dentre as bandas nos espectros apresentados destacam-se algumas características dos materiais de partida utilizados durante a síntese. Ambos os espectros da Figura 10B e Figura 8C apresentam bandas largas na faixa 3400-2400 cm⁻¹ referente aos estiramentos das hidroxilas (OH) de β-CD, a banda em 2924 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento dos grupos C-H, a qual apresenta baixa intensidade, devido à proximidade com a banda larga e intensa referente aos estiramentos das hidroxilas. A banda em ~1640 cm⁻¹ é atribuída a deformação OH da βCD. A partir dessa atribuição, ressalta-se a integridade da βCD durante o processo de esterificação. A banda em 2550 cm⁻¹, relacionada ao modo vibracional do grupo tiol, se apresentava em destaque nos espectros cisteína e na β-CD funcionalizada, porém, na polimerização esta banda não é evidente. Os estiramentos relacionados a C=O de ésteres estão bem evidentes na faixa 1730-1700 cm⁻¹. A banda referente às amins encontra-se em 1516 cm⁻¹, que sua intensidade aumenta do polímero de razão molar 1:1 em relação ao de razão molar 3:1 de cisteína. Na faixa de 1300-1210 cm⁻¹ são observadas bandas refere-se aos estiramentos do C-O. As bandas em 1026 cm⁻¹ são referentes aos estiramentos C-C.

4.5. Difração de raios X (XRD)

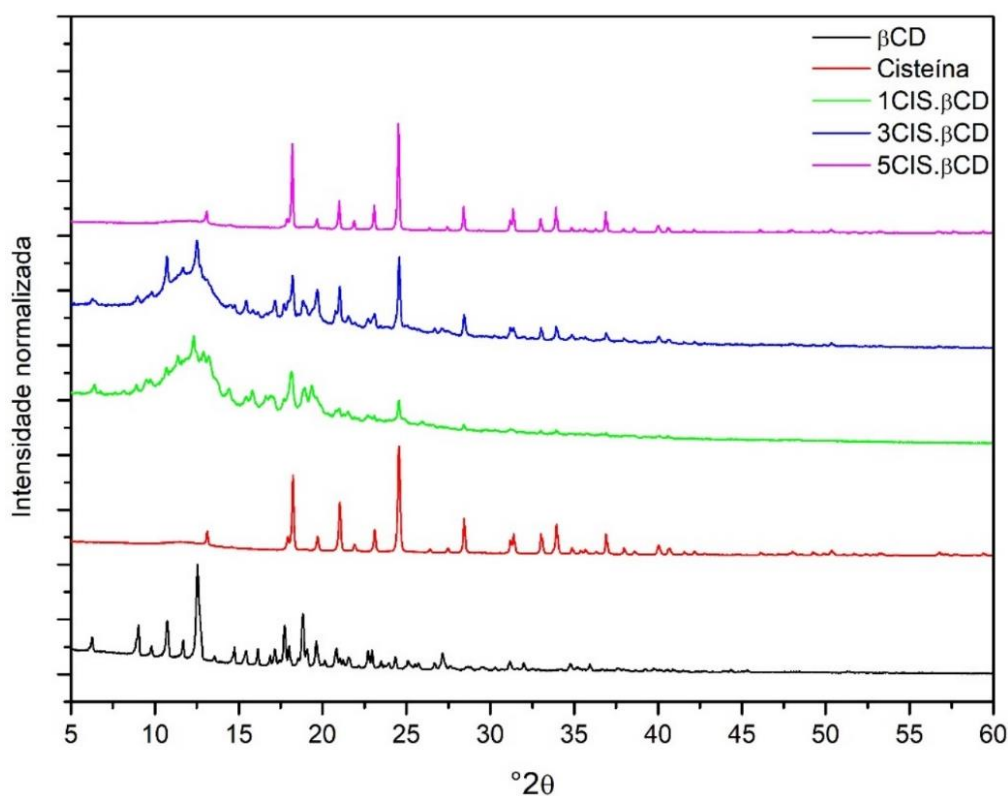
Os difratogramas de XRD foram obtidos para complementar as análises por FTIR. Primeiramente serão apresentados os referentes ao processo de funcionalização da cisteína com a βCD, em seguida dos polímeros funcionalizados e, finalmente dos nanocompósitos.

Na

Figura 11, é apresentado o difratograma dos materiais de partida (β CD e cisteína), além das funcionalizações de β -CD com 1:1, 3:1 e 5:1 razões molares de cisteína. Na região de 2θ de picos de maiores intensidades da β -CD se observa o surgimento de um pico largo para as amostras com razões molares de cisteína iguais 1:1, 3:1 e 5:1, evidenciando diminuição da cristalinidade das amostras funcionalizadas. Em relação ao espectro 5CIS. β CD razão molar 5:1, no entanto, os picos em evidência são os de difração da L-cisteína (cristalina, portanto, com picos mais intensos), indicando que nesse caso há um excesso de L-cisteína. Isso explica por que não houve recuperação de polímero durante a lavagem da amostra, após sua retirada da estufa e durante o processo de lavagem a amostra se apresentou totalmente solúvel, característica adversa das outras amostras.

Na tentativa de purificação da β -CD funcionalizada Cisteína em etanol, tendo em vista que a L-cisteína é solúvel em etanol e a β -CD é parcialmente solúvel.

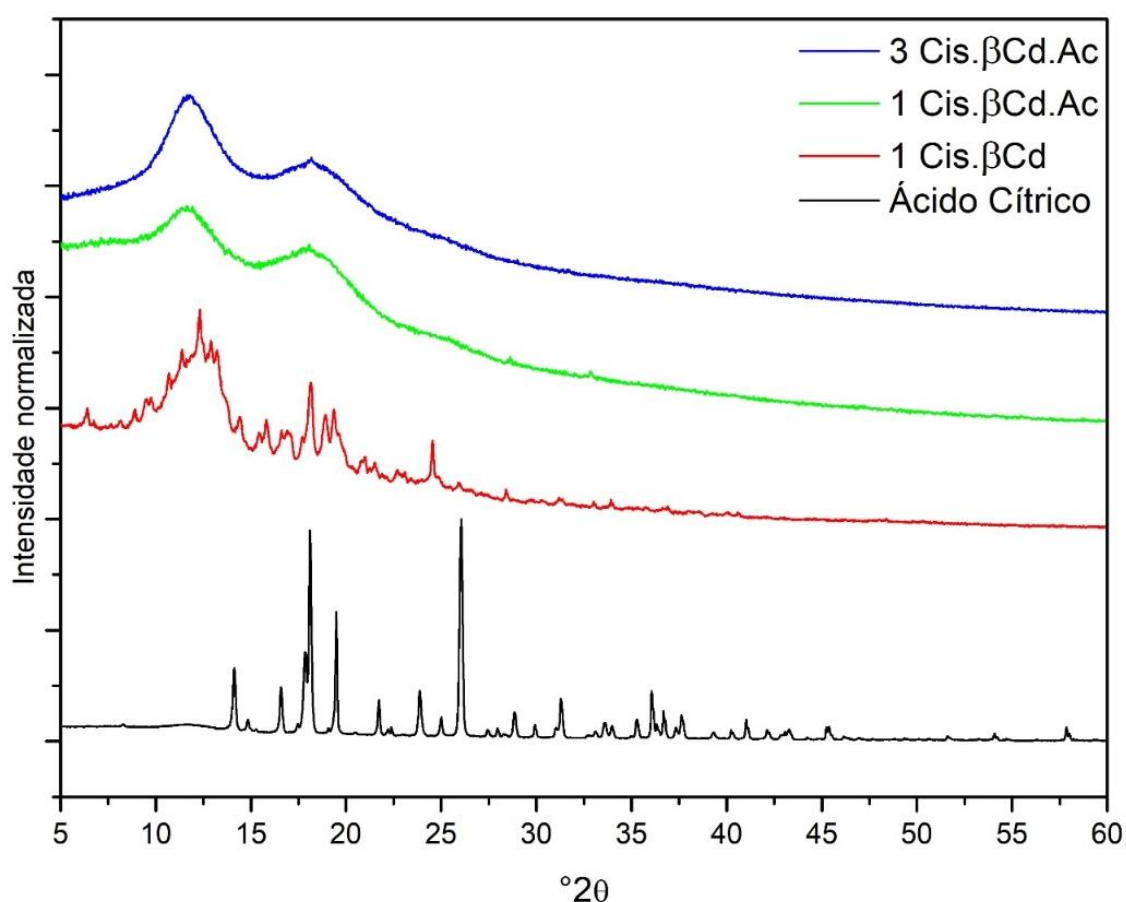
Figura 11 – Difratogramas dos materiais de partida e das β -CDs modificadas com L-Cisteína.



Fonte: Autoria própria

A Figura 12 mostra os difratogramas das amostras da polimerização da β -CD modificadas com cisteína, nos quais se observa um material não-cristalino, tendo em vista a presença de apenas de dois picos largos e de baixa intensidade, criando indícios que a polimerização ocorreu.

Figura 12 – Difratogramas dos polímeros de β -CD funcionalizados com 1:1 e 3:1 razão molar de L-cisteína.

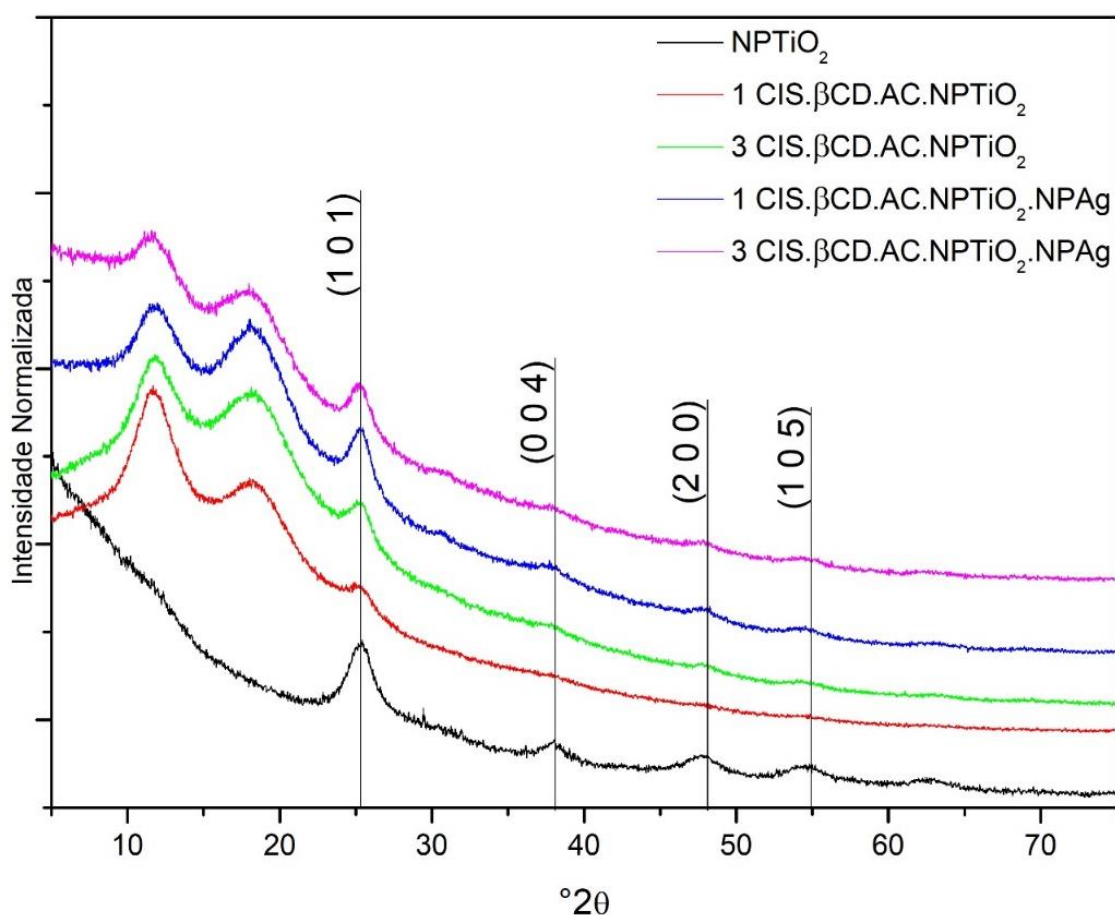


Fonte: Autoria própria

Na Figura 13, encontra-se os difratogramas dos polímeros de β -CD funcionalizadas com 1 e 3 equivalentes de L-cisteína obtidos na presença de nanopartículas de TiO_2 , os nanocompósito na qual a prata foi inserida, bem como das nanopartículas de TiO_2 . O TiO_2 , apresentou os picos da fase tetragonal anatásio em $25,39^\circ$, $37,88^\circ$, $48,09^\circ$ e $53,99^\circ$, os quais estão relacionadas aos

planos de difração (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) e (1 0 5), respectivamente (Mahmoud et al., 2018). Os polímeros obtidos na suspensão de nanopartículas de TiO_2 apresentaram os dois picos largos referentes aos polímeros na região de 2θ menor que 20° , acrescidos dos picos das nanopartículas de TiO_2 anatásio. Segundo Govindan *et al.* (2012), os picos padrão da prata são em $37,9^\circ$, $44,0^\circ$ e $63,9^\circ$ dos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente (JCPDS card no. 89-3722). Desses, o pico de maior intensidade que é a $37,9^\circ$ é encontrado no difratograma da Figura 13, porém coincide com o pico do plano de difração (2 0 0) do TiO_2 . De fato, a prata está em uma concentração muito baixa, o que dificulta sua detecção.

Figura 13 – Difratogramas dos polímeros de Ciclodextrina Funcionalizada com Cisteína, com NPTiO_2 e $\text{NPTiO}_2/\text{NPAg}$.



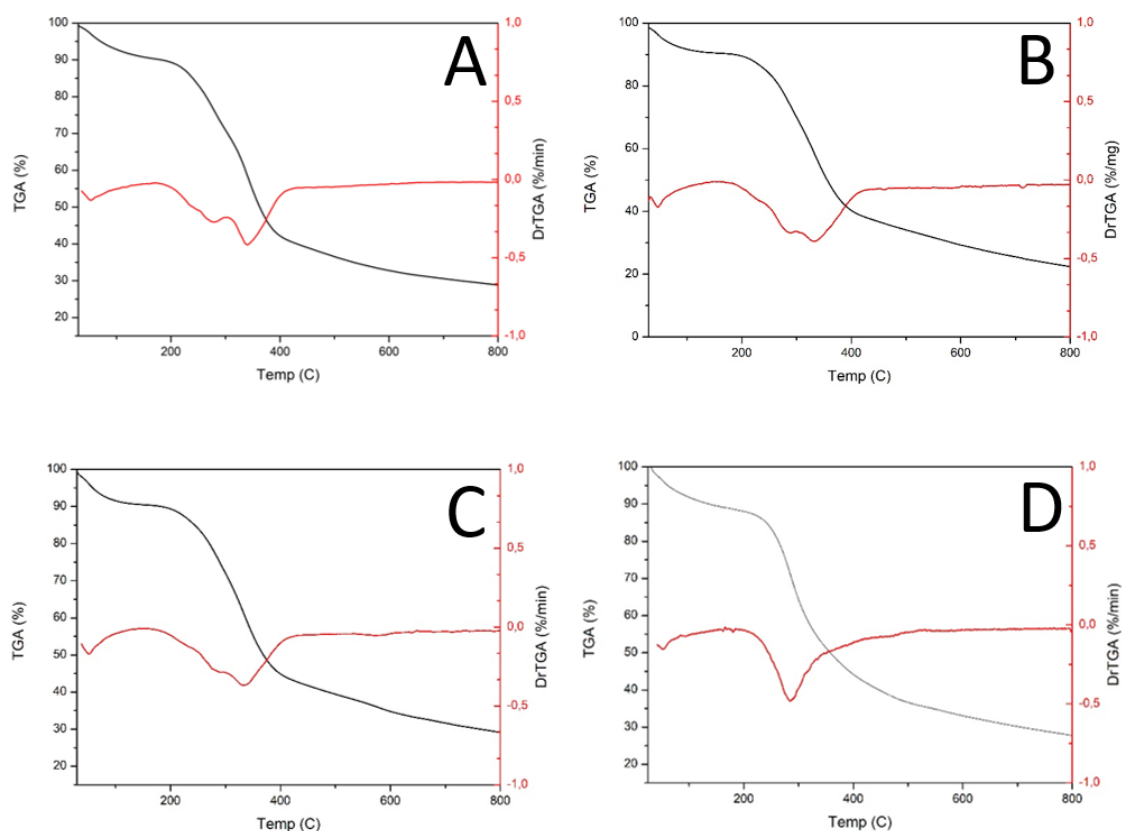
Fonte: Autoria própria

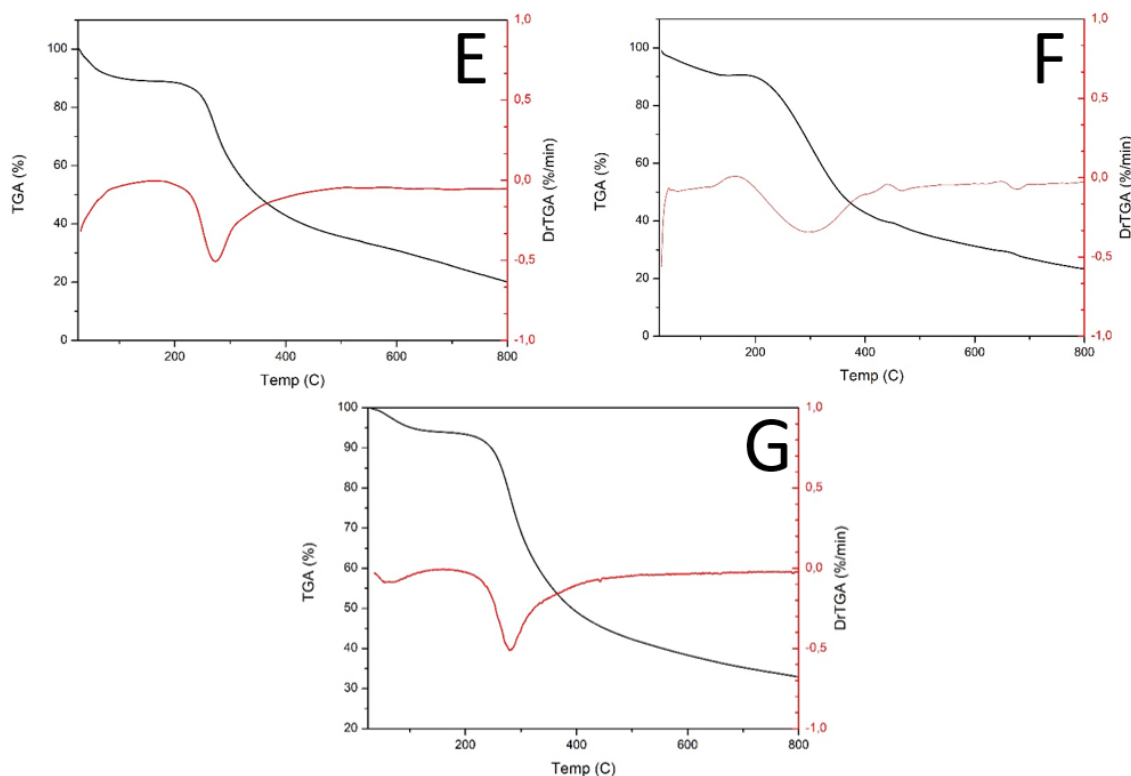
Correlacionando as duas técnicas de caracterização empregadas, FTIR e XRD, há indícios de que a funcionalização ocorreu, pois pequenas mudanças ocorrem nos espectros de FTIR e há alargamento dos picos no difratograma.

4.6. Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 14, apresenta as curvas de TG e DTG das amostras poliméricas e dos nanocompósitos.

Figura 14 - Curvas de TG e DTG dos polímeros de β -Ciclodextrina: (A) β CD.AC.NPTiO₂, (B) 1Cis. β CD.AC, (C) 1Cis. β CD.AC.NPTiO₂, (D) 1Cis. β CD.AC.NPTiO₂.NPAg, (E) 3Cis. β CD.AC, (F) 3Cis. β CD.AC.NPTiO₂ e (G) 3Cis. β CD.AC.NPTiO₂.NPAg





Fonte: Autoria própria

Foi realizada análise térmica (DSC e TG) dos polímeros sintetizados. Em todos os termogramas as curvas apresentam grandes semelhanças, podemos observar a remoção da água que restava em todas as amostras durante o primeiro estágio da temperatura ambiente até 100 °C com uma pequena perda de massa, que foi igual a 6,8%, 7,7%, 7,9%, 7,6%, 8,4%, 4,3% e 4,7%, respectivamente, estágio foi observado também por Girek *et al.* (2020) durante a síntese de um polímero de ciclodextrina reticulado com dianidrido piromelítico.

Somente as amostras β CD.AC.NPTiO₂, 1Cis. β CD.AC e 1Cis. β CD.AC.NPTiO₂, apresentadas na Figura 14. A, B e C respectivamente sofrem decomposição em duas etapas após sua perda inicial citada anteriormente, afirma Lee e Kwak (2020) quando sintetizaram um polímero de β -Ciclodextrina reticulado com polietileno e polietilenoglicol para remoção de bisfenol-A e cobre de águas residuais, que a degradação do polímero de β -Ciclodextrina pode ser um processo complexo pois envolve degradação sobreposta de seus componentes, o mesmo ocorreu no trabalho escrito por Liu et al. (2014) quando obteve um complexo de inclusão hidrossolúvel de pendunculoside e polímero de β -Ciclodextrina, descrevendo que a primeira

etapa se dava pela dissociação do complexo devido temperatura semelhante ao ponto de fusão do componente CD. A segunda etapa está relacionada a degradação do polímero com perdas que podem ser observadas nas curvas DTG, porém o percentual de perda no total é aproximadamente igual para todas as amostras variando de 46% até 50%, de acordo com as curvas de DTG demonstrada acima, todos os polímeros apresentam estabilidade térmica até ~280 °C.

4.7. Espectroscopia de UV-Vis com Reflectância Difusa (UV-Vis - DRS)

O estudo óptico dos polímeros de β -Ciclodextrina (**Figura 15**) foram realizados através da espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis, observando o espectro das nanopartículas de TiO_2 se observa que seu pico mais intenso se encontra na faixa do ultravioleta (185-400 nm), comparando os espectros dos nanocompósitos apresentados na Figura 15, verifica-se que o pico mais intenso de absorbância foi registrado entre 400 e 500 nm, dentro da região da luz visível, justificando o uso da prata para mudança da faixa de absorção do polímero trazendo assim melhorias para o fotocatalisador.

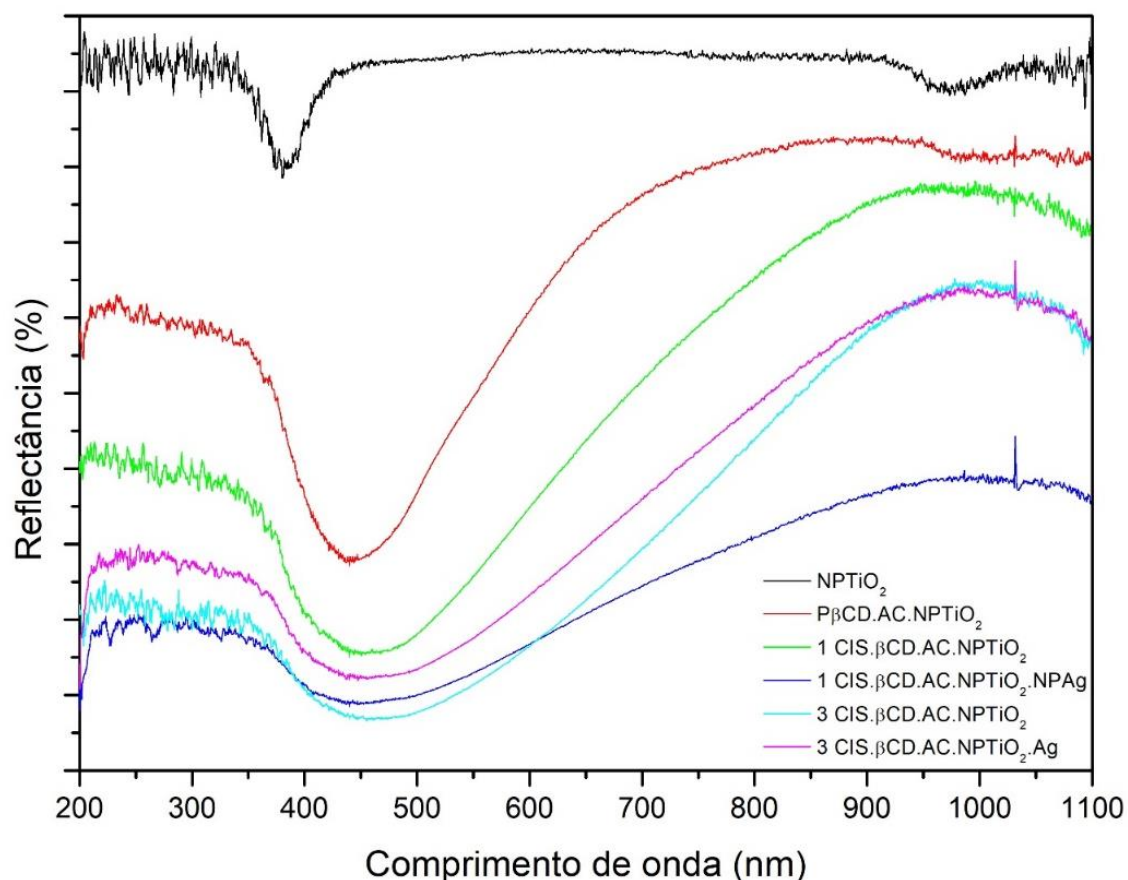
Utilizando as pesquisa realizadas por Singh *et al.* (2017), onde se obteve um fotocatalisador em fios finos de Ag e TiO_2 , e Yang *et al.* (2016) que desenvolveu um compósito Ag-AgCl- TiO_2 / paligorskita preparado pelo método de deposição-fotorredução com propriedades fotocatalíticas, ambos explicam que o aumento aparente da banda larga de absorção na região do visível entre 400 e 800 nm é característico do pico de ressonância plasmônica de superfície (SPR) característicos em nanopartículas de Ag junto com pico de nanopartículas de TiO_2 em nanocompósitos, no qual foi observado discretamente na Figura 15.

Figura 15 – Espectro de Reflectância Difusa (DRS) dos polímeros de β -Ciclodextrina: NPTiO₂, β CD.AC.NPTiO₂, 1Cis. β CD.AC.NPTiO₂,

947 1Cis.βCD.AC.NPTiO₂.NPAg,
 948 3Cis.βCD.AC.NPTiO₂.NPAg.

3Cis.βCD.AC.NPTiO₂

e



Fonte: Autoria própria

949 Interessantemente, o polímero sem nanopartículas de prata (β-
 950 CD.AC.NPTiO₂) apresenta um 'red shift' quanto a banda de absorção do TiO₂,
 951 sendo que aqueles com as NPAg apresentam a banda alargada e discretamente
 952 deslocada ('red shift').

953 Para complementar o estudo óptico dos polímeros de β-Ciclodextrina é
 954 necessário realizar a determinação do band gap (energia necessária para
 955 excitação do elétron de sua camada de valência para camada de condução) de
 956 cada amostra sintetizada.

957 Segundo Lingaraju *et al.* (2021) e Makula *et al.* (2018), utilizando o método
 958 proposto por Tauc em 1966, é capaz de estimar a energia do band gap de um
 959 semiconductor utilizando um espectro de absorção óptica, supondo que o
 960 coeficiente de absorção depende da energia α e que pode ser descrita pela
 961 equação 3:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia de band gap e B é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica. Utilizando a teoria de P. Kubelka e F. Munk apresentada em 1931, foi transformado os espectros de reflectância em espectros de absorção correspondente aplicando a equação 4:

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R_{\infty}} \quad (4)$$

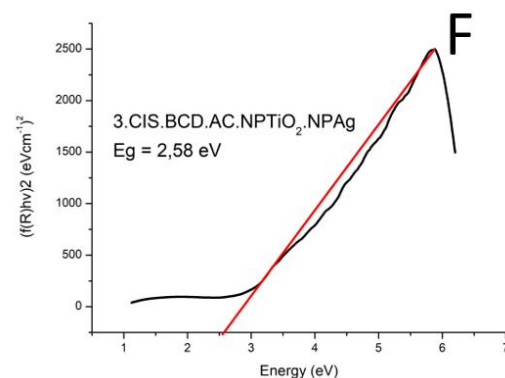
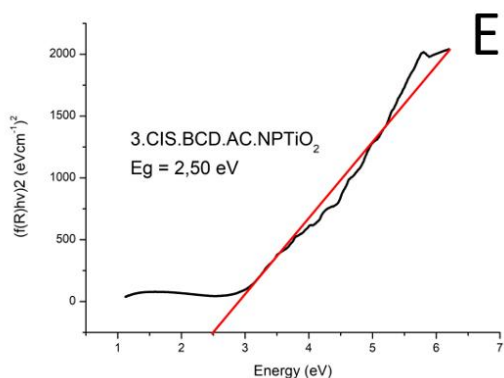
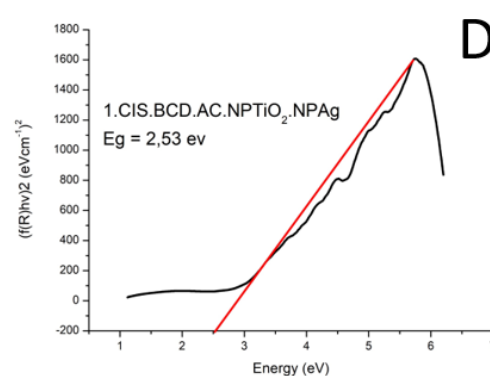
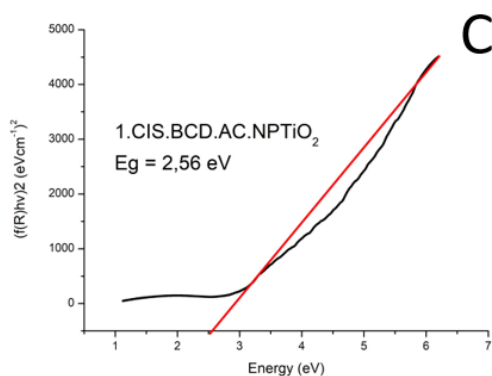
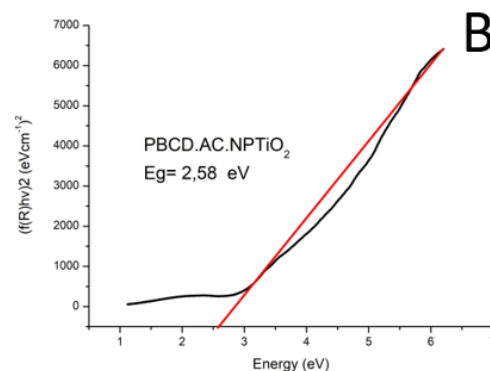
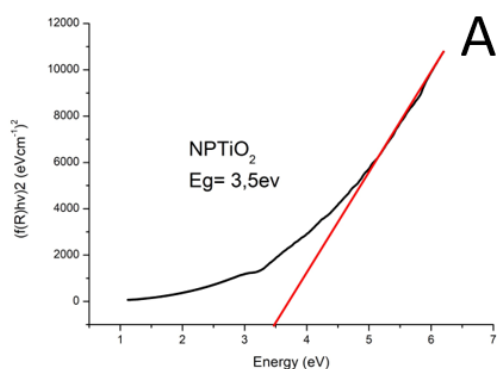
Onde $R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}}$ é a reflectância de uma espécie infinita espessa, k e S é o coeficiente de absorção e espalhamento respectivamente, substituindo α por $F(R_{\infty})$ na equação 3:

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad (5)$$

Partindo então desta função, foi plotado o gráfico diante do método de Tauc, para determinação do band gap.

Figura 16 - Gráfico Tauc das nanopartículas de Dióxido de titânio, das amostras poliméricas e dos nanocompósitos: (A) NPTiO₂, (B) β CD.AC.NPTiO₂, (C)

986 1CIS.βCD.AC.NPTiO₂, (D) 1CIS.βCD.AC.NPTiO₂.NPAg, (E)
 987 3CIS.βCD.AC.NPTiO₂ e (F) 3CIS.βCD.AC.NPTiO₂.NPAg.



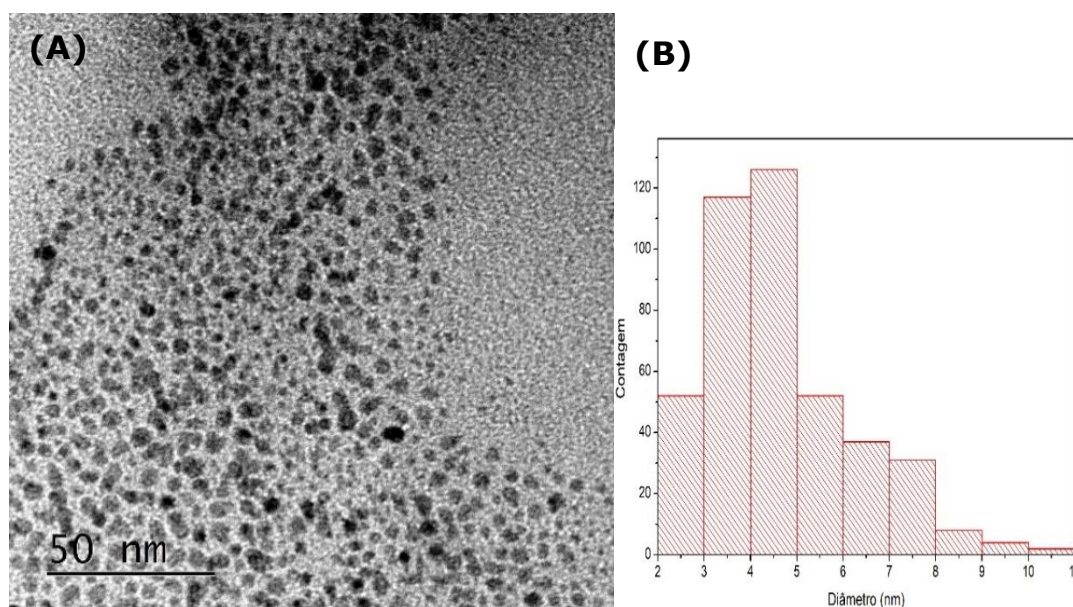
988
 989
 990
 991 **Fonte:** Autoria própria

992
 993 Segundo os gráficos de Tauc, podemos validar o band gap da nanopartícula
 994 de TiO₂ onde apresentou 3,5 eV. Analisando os gráficos dos nanocompósitos,
 995 identificamos que após a síntese dos polímeros com os nanocompósitos todos
 996 apresentaram um band gap parecido, próximo de 2,5 eV, promissor para a
 997 fotocatalise pois será necessária uma quantidade de energia menor.

4.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Primeiramente, são apresentadas as imagens das amostras de nanocompósitos dos polímeros sem funcionalização (β CD.AC.NPTiO₂) na Figura 17, na qual observa-se partículas com tamanhos de ~2 nm a 11 nm.

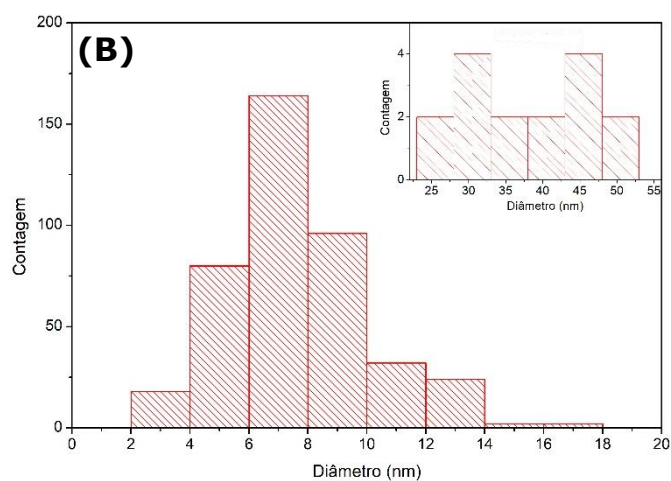
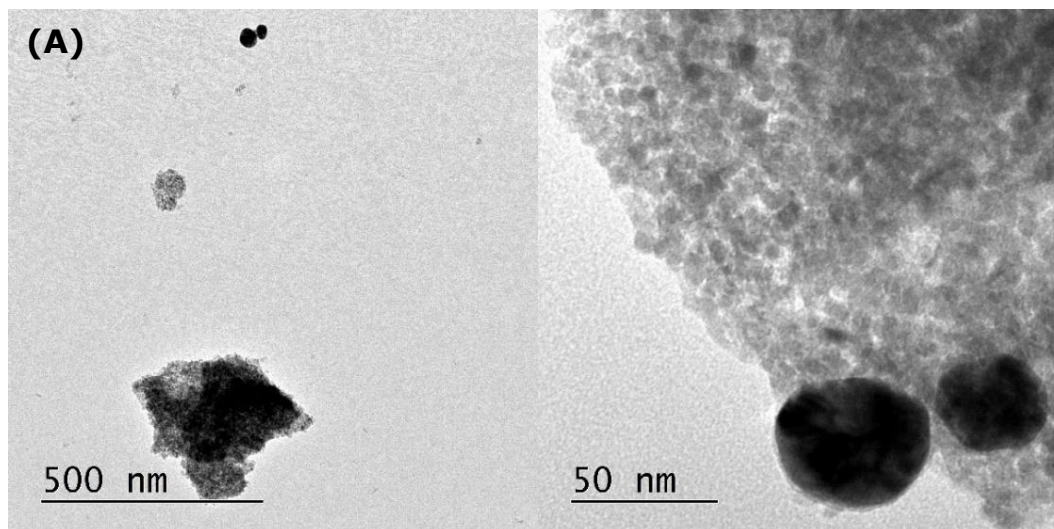
Figura 17 - (A) Imagem de TEM para a amostra β CD.AC.NPTiO₂, (B) histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.



Fonte: Autoria própria

A Figura 18 apresenta uma imagem relacionada ao nanocompósito sem a presença de L-cisteína contendo as nanopartículas de TiO₂ e nanopartículas de Ag (β CD.AC.NPTiO₂.NPAg). Observa-se morfologia com várias partículas conectadas similar a uma esponja que, de acordo com o histograma, apresenta maior quantidade de partículas com diâmetro entre 4 a 10 nm, sendo contabilizadas algumas partículas densas com diâmetros entre 24 e 55 nm, as quais possivelmente são NPAg.

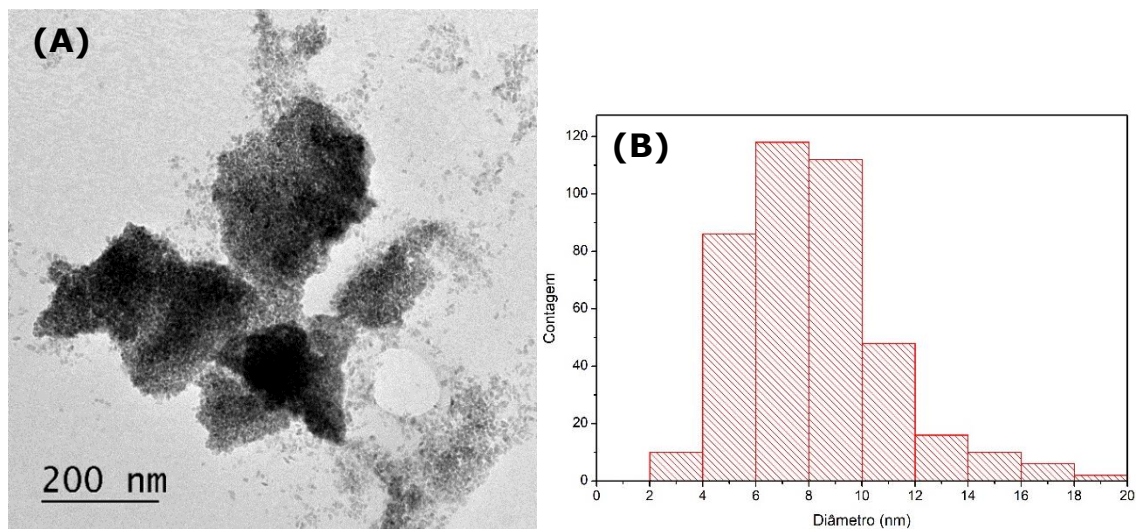
1021 **Figura 18** –(A) Imagens de TEM para a amostra β CD.AC.NPTiO₂.NPAg, (B)
 1022 histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.



Fonte: Autoria própria

1024 As imagens mostradas nas Figuras 19 a 22 apresentam uma estrutura com
 1025 várias partículas conectadas, similar a uma esponja. As morfologias são
 1026 parecidas para todas as amostras, exceto no nanocompósito de 3:1 razão molar
 1027 de L-cisteína contendo NPAg e NPTiO₂ identificado por
 1028
 1029
 1030
 1031 3.Cis.BCD.Ac.NPTiO₂.NPAg (Figura 20).

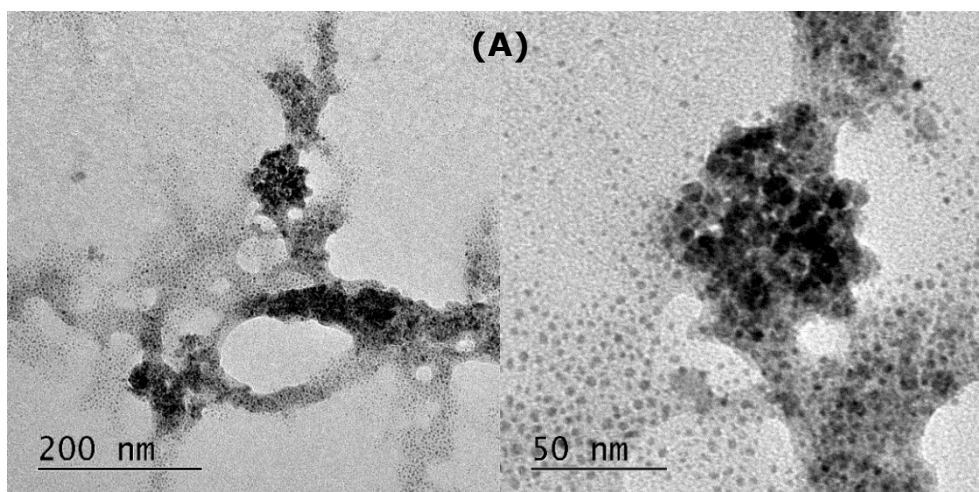
1032 **Figura 19** – (A) Imagem de TEM para a amostra 1CIS.βCD.AC.NPTiO₂, (B)
1033 histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.



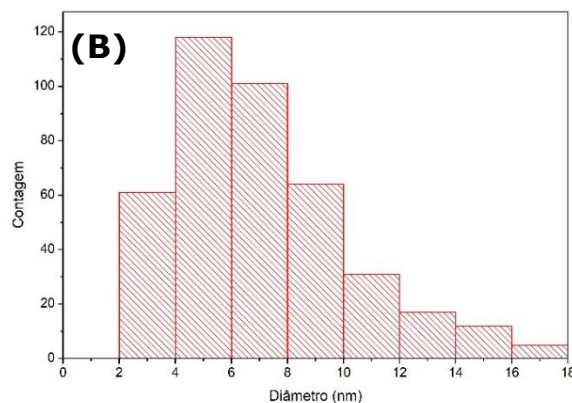
1034
1035 **Fonte:** Autoria própria
1036

1037 De acordo com o histograma das amostras 1CIS.βCD.AC.NPTiO₂ (Figura
1038 19), as partículas 'nas esponjas' apresentam diâmetros entre 2 a 20 nm.
1039

1040 **Figura 20** – (A) Imagem de TEM para a amostra 1CIS.βCD.AC.NPTiO₂.NPAg,
1041 (B) histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.



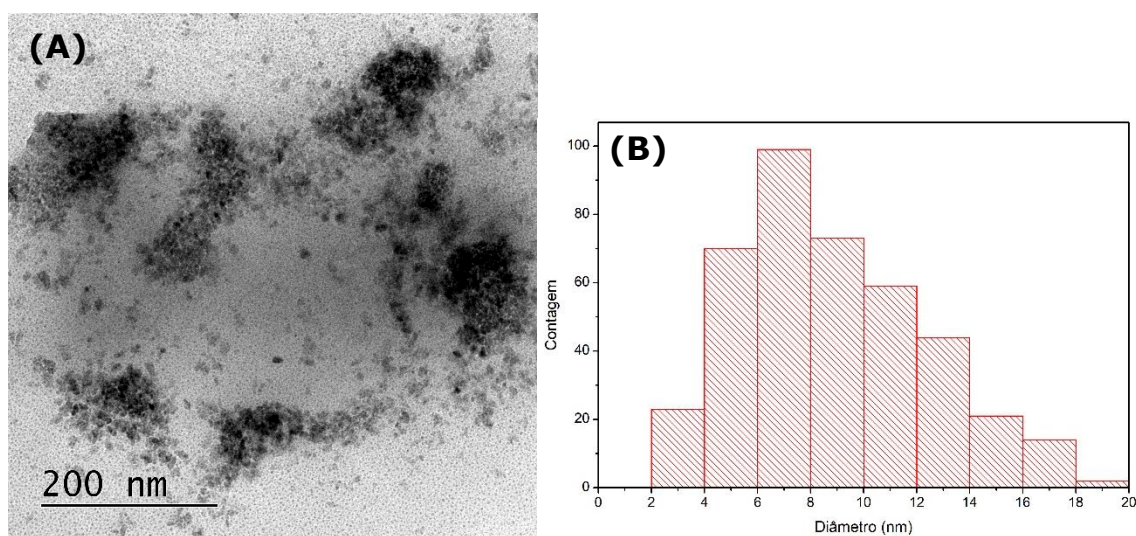
1042



Fonte: Autoria própria

Na Figura 20, a qual se refere ao nanocompósito com razão molar de 1:1 de L-cisteína contendo as nanopartículas de TiO_2 e nanopartículas de Ag, as partículas conectadas (similar a uma esponja) apresentam diâmetros entre 2 e 18 nm (Figura 20 B).

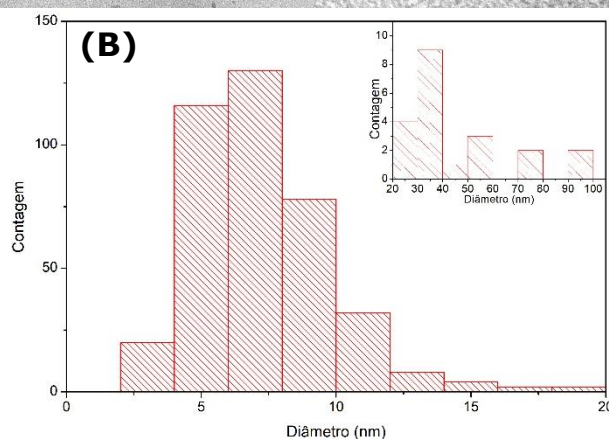
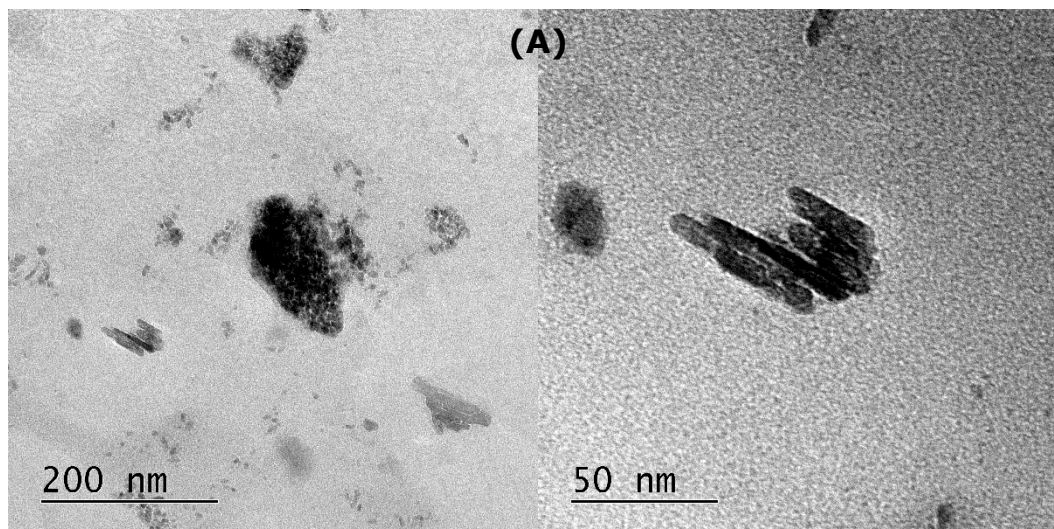
Figura 21– (A) Imagem de TEM para a amostra: 3CIS.βCD.AC.NPTiO, (B) histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.



Fonte: Autoria própria

A Figura 201, apresenta a imagem relaciona ao nanocompósito com razão molar de 3:1 de L-cisteína contendo as nanopartículas de TiO_2 , como relatado anteriormente, apresenta uma estrutura com várias partículas conectadas similar a uma esponja, com partículas com diâmetro entre 2 a 20 nm.

Figura 22–(A) Imagens de TEM para a amostra 3CIS.βCD.AC.NPTiO₂.NPAg;
(B) histograma com a distribuição de tamanhos das NP's.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 22 (imagens dos nanocompósito com razão molar de 3:1 de L-cisteína contendo as nanopartículas de TiO₂ e nanopartículas de Ag), observa-se a morfologia do tipo esponja com partículas conectadas de 2 a 20 nm, sendo que a maior parte as NPs apresentam diâmetros 4 a 12 nm. Além disso, observam-se nanobastões com maiores comprimentos

5. CONCLUSÃO

Foi realizado com sucesso a síntese de um material promissor para fotocatalise através do polímero de β -ciclodextrina funcionalizado com L-cisteína e reticulado com ácido cítrico na obtenção de um nanocompósito com TiO_2 e TiO_2/Ag , utilizando uma rota simples. A comprovação das reações foi realizada pelas técnicas de FTIR, XRD, DRS e TGA. Sua morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a qual evidenciou morfologia do tipo esponja.

Os nanocompósitos obtidos neste trabalho apresentam-se como na literatura inéditos e trazem como vantagem a funcionalização da L-cisteína, sendo um dos estabilizadores mais eficientes para NPAg. Dentre diversas possibilidades de aplicação de polímeros de β -CD, o composto nanoestruturado que está sendo desenvolvido apresenta-se promissor para fotocatalise ambiental para limpeza de efluentes, onde a sua faixa de absorção de energia estende-se até a faixa da luz visível, o que pode aumentar a sua eficiência pela necessidade de menor quantidade de energia na degradação de material orgânico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÓCS, T. Z.; PUSKÁS, I.; VARGA, E.; MOLNÁR, M.; FENYVESI, É. Stabilization of nanosized titanium dioxide by cyclodextrin polymers and its photocatalytic effect on the degradation of wastewater pollutants. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 12, p. 2873–2882, 28 Dez. 2016.

AJIBOYE, T. O.; OYEWO, O. A.; ONWUDIWE, D. C. **Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review** *Chemosphere* Elsevier Ltd, , 1 Jan. 2021.

BARBOSA, P. F. P.; CUMBA, L. R.; ANDRADE, R. D. A.; CARMO, D. R. DO. Chemical Modifications of Cyclodextrin and Chitosan for Biological and Environmental Applications: Metals and Organic Pollutants Adsorption and Removal. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 6, p. 1352–1366, 5 Jun. 2019.

BEDNARZ, S.; LUKASIEWICZ, M.; MAZELA, W.; PAJDA, M.; KASPRZYK, W. Chemical structure of poly(β -cyclodextrin-co-citric acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3511–3520, 15 Mar. 2011.

BOURGEAT-LAMI, E.; GUYOT, A. Thiol-ended polyethylene oxide as reactive stabilizer for dispersion polymerization of styrene. **Colloid & Polymer Science**, v. 275, n. 8, p. 716–729, Ago. 1997.

CAO, G. **Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, Properties And Applications**. [s.l.] World Scientific Publishing Company., 2004.

CHAKRABORTY, S.; KARMAKAR, A.; GOSWAMI, T.; GHOSH, P.; MANDAL, A. A combined spectroscopic and molecular dynamic analysis of the inclusion behaviour of l-serine and β -cyclodextrin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114447, Jan. 2021.

CHALASANI, R.; VASUDEVAN, S. Cyclodextrin-Functionalized Fe₃O₄@TiO₂: Reusable, Magnetic Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Endocrine-Disrupting Chemicals in Water Supplies. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 4093–4104, 28 Mai. 2013.

CHEN, L.-F.; SHEN, Q.; SHEN, J.-P.; SHI, D.-T.; CHEN, T.; YU, H.-R. Studies and comparison of the liquid adsorption and surface properties of α -, β - and γ -cyclodextrins by FTIR and capillary rise method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 411, p. 69–73, Out. 2012.

CLEMENTE PLAZA, N.; REIG GARCÍA-GALBIS, M.; MARTÍNEZ-ESPINOSA, R. Effects of the Usage of l-Cysteine (l-Cys) on Human Health. **Molecules**, v. 23, n. 3, p. 575, 3 Mar. 2018.

GARCÍA-DÍAZ, E.; ZHANG, D.; LI, Y.; VERDUZCO, R.; ALVAREZ, P. J. J. TiO₂

microspheres with cross-linked cyclodextrin coating exhibit improved stability and sustained photocatalytic degradation of bisphenol A in secondary effluent. **Water Research**, v. 183, p. 116095, Set. 2020.

GARRIDO, P. F.; CALVELO, M.; BLANCO-GONZÁLEZ, A.; VELEIRO, U.; SUÁREZ, F.; CONDE, D.; CABEZÓN, A.; PIÑEIRO, Á.; GARCIA-FANDINO, R. The Lord of the NanoRings: Cyclodextrins and the battle against SARS-CoV-2. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 588, p. 119689, Out. 2020.

GIREK, T.; KOZIEL, K.; GIREK, B.; CIESIELSKI, W. CD Oxyanions as a Tool for Synthesis of Highly Anionic Cyclodextrin Polymers. **Polymers**, v. 12, n. 12, p. 2845, 29 Nov. 2020.

GOÑI-CIAURRIZ, L.; SENOSIAIN-NICOLAY, M.; VÉLAZ, I. Aging Studies on Food Packaging Films Containing β -Cyclodextrin-Grafted TiO₂ Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 5, p. 2257, 24 Feb. 2021.

GOVINDAN, S.; NIVETHAA, E. A. K.; SARAVANAN, R.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Synthesis and characterization of chitosan–silver nanocomposite. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 3, p. 299–303, 5 Set. 2012.

KAKROUDI, M. A.; KAZEMI, F.; KABOUDIN, B. β -Cyclodextrin–TiO₂: Green Nest for reduction of nitroaromatic compounds. **RSC Adv.**, v. 4, n. 95, p. 52762–52769, 2014.

KHAMMAR, S.; BAHRAMIFAR, N.; YOUNESI, H. Preparation and surface engineering of CM- β -CD functionalized Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) from transformer oil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, p. 122422, Jul. 2020a.

_____. Preparation and surface engineering of CM- β -CD functionalized Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) from transformer oil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, 15 Jul. 2020b.

KHAOULANI, S.; CHAKER, H.; CADET, C.; BYCHKOV, E.; CHERIF, L.; BENGUEDDACH, A.; FOURMENTIN, S. Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 23–31, Jan. 2015.

LEE, J. H.; KWAK, S. Branched polyethylenimine-polyethylene glycol- β -cyclodextrin polymers for efficient removal of bisphenol A and copper from wastewater. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 12, p. 48475, 20 Mar. 2020.

LEUDJO TAKA, A.; DOYLE, B. P.; CARLESCHI, E.; YOUNBI FONKUI, T.; ERASMUS, R.; FOSSO-KANKEU, E.; PILLAY, K.; MBIANDA, X. Y. Spectroscopic characterization and antimicrobial activity of nanoparticle doped cyclodextrin

polyurethane bionanosponge. **Materials Science and Engineering C**, v. 115, 1 Out. 2020.

LINGARAJU, K.; BASAVARAJ, R. B.; JAYANNA, K.; S.BHAVANA; DEVARAJA, S.; KUMAR SWAMY, H. M.; NAGARAJU, G.; NAGABHUSHANA, H.; RAJA NAIKA, H. Biocompatible fabrication of TiO₂ nanoparticles: Antimicrobial, anticoagulant, antiplatelet, direct hemolytic and cytotoxicity properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 127, p. 108505, Mai. 2021.

LIU, C.; ZHANG, W.; YANG, H.; SUN, W.; GONG, X.; ZHAO, J.; SUN, Y.; DIAO, G. A Water-Soluble Inclusion Complex of Pedunculloside with the Polymer β -Cyclodextrin: A Novel Anti-Inflammation Agent with Low Toxicity. **PLoS ONE**, v. 9, n. 7, p. e101761, 11 Jul. 2014.

LIU, Z.; YE, L.; XI, J.; WANG, J.; FENG, Z. Cyclodextrin polymers: Structure, synthesis, and use as drug carriers. **Progress in Polymer Science**, v. 118, p. 101408, Jul. 2021.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, H.; MORENO-CRUZ, E.; ROJAS-HERNÁNDEZ, A.; BECERRIL, J. J. Synthesis and characterization of praseodymium-2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 319, n. 3, p. 837–845, 13 Mar. 2019.

LÓPEZ ORTIZ, A.; MELÉNDEZ ZARAGOZA, M.; SALINAS GUTIÉRREZ, J.; MARQUES DA SILVA PAULA, M.; COLLINS-MARTÍNEZ, V. Silver oxidation state effect on the photocatalytic properties of Ag doped TiO₂ for hydrogen production under visible light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 48, p. 17308–17315, Dez. 2015.

MA, Y.; XU, H.; SHEN, X.; PANG, Y. Facile photoreductive synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial studies. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 6, p. 2116–2121, Jun. 2021.

MAHMOUD, M. E.; SAAD, E. A.; EL-KHATIB, A. M.; SOLIMAN, M. A.; ALLAM, E. A. Adsorptive removal of radioactive isotopes of cobalt and zinc from water and radioactive wastewater using TiO₂/Ag₂O nanoadsorbents. **Progress in Nuclear Energy**, v. 106, p. 51–63, Jul. 2018.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 Dez. 2018.

MARTEL, B.; RUFFIN, D.; WELTROWSKI, M.; LEKCHIRI, Y.; MORCELLET, M. Water-soluble polymers and gels from the polycondensation between cyclodextrins and poly(carboxylic acid)s: A study of the preparation parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 2, p. 433–442, 15 Jul. 2005.

MOHAMMADI, A.; MOUSAVI, S. H. Enhanced Photocatalytic Performance of TiO₂ by β -Cyclodextrin for the Degradation of Organic Dyes. **Journal of Water**

and Environmental Nanotechnology, v. 3, n. 3, p. 254–264, 1 Jul. 2018.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4^o Edição ed. São Paulo-SP: CENGAGE Learning, 2010.

RADZIMSKA, A. K.; JESIONOWSKI, T. A Novel Cysteine-Functionalized MxOy Material as Support for Laccase Immobilization and a Potential Application in Decolorization of Alizarin Red S. **Processes**, v. 8, n. 8, p. 885, 2020.

SAIF, S.; TAHIR, A.; CHEN, Y. Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications. **Nanomaterials**, v. 6, p. 209, 2016.

SALAMA, H. E.; ABDEL AZIZ, M. S. Optimized carboxymethyl cellulose and guanidinyllated chitosan enriched with titanium oxide nanoparticles of improved UV-barrier properties for the active packaging of green bell pepper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 1187–1197, Dez. 2020.

SEYEDJAMALI, H.; PIRISEDIGH, A. L-cysteine-induced fabrication of spherical titania nanoparticles within poly(ether-imide) matrix. **Amino Acids**, v. 46, n. 5, p. 1321–1331, 1 Mai. 2014.

SHERJE, A. P.; DRAVYAKAR, B. R.; KADAM, D.; JADHAV, M. Cyclodextrin-based nanosponges: A critical review. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 37–49, Out. 2017.

SHRINGIRISHI, M.; PRAJAPATI, S. K.; MAHOR, A.; ALOK, S.; YADAV, P.; VERMA, A. Nanosponges: a potential nanocarrier for novel drug delivery-a review. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 4, p. S519–S526, Set. 2014.

SINGH, J.; SAHU, K.; PANDEY, A.; KUMAR, M.; GHOSH, T.; SATPATI, B.; SOM, T.; VARMA, S.; AVASTHI, D. K.; MOHAPATRA, S. Atom beam sputtered Ag-TiO₂ plasmonic nanocomposite thin films for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 347–354, Jul. 2017.

SINGH, P.; ULLAH MIRZA, A.; AHMAD BHAT, S.; KAREEM, A.; NISHAT, N. Synthesis, Characterization and Evaluation of Thermal, Adsorption and Antioxidant Studies of Amino Functionalized Poly(methyl methacrylate)/Titanium dioxide Nanocomposites. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 132, p. 108817, Out. 2021.

SUSHMA, C.; KUMAR, S. G. C–N–S tridoping into TiO₂ matrix for photocatalytic applications: observations, speculations and contradictions in the codoping process. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 8, p. 1250–1267, 2017.

VALLE, E. M. M. DEL. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 9, p. 1033–1046, Mai. 2004.

VEZIROGLU, S. *et al.* Cauliflower-like CeO₂–TiO₂ hybrid nanostructures with extreme photocatalytic and self-cleaning properties. **Nanoscale**, v. 11, n. 20, p.

9840–9844, 2019.

YANG, Y.; LIU, R.; ZHANG, G.; GAO, L.; ZHANG, W. Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag–AgCl–TiO₂/palygorskite composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 801–808, Feb. 2016.

ZHANG, M.; ZHU, L.; HE, C.; XU, X.; DUAN, Z.; LIU, S.; SONG, M.; SONG, S.; SHI, J.; LI, Y.; CAO, G. Adsorption performance and mechanisms of Pb(II), Cd(II), and Mn(II) removal by a β -cyclodextrin derivative. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 5094–5110, 20 Feb. 2019.

ZHANG, W.; ZHANG, L.; SUN, Y. Size-controlled green synthesis of silver nanoparticles assisted by L-cysteine. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 4, p. 494–500, 8 Dez. 2015.

ZHANG, Y.; LI, Q.; GAO, Q.; WAN, S.; YAO, P.; ZHU, X. Preparation of Ag/ β -cyclodextrin co-doped TiO₂ floating photocatalytic membrane for dynamic adsorption and photoactivity under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 267, p. 118715, Jun. 2020.

ZHAO, B.; JIANG, L.; JIA, Q. Advances in cyclodextrin polymers adsorbents for separation and enrichment: Classification, mechanism and applications. **Chinese Chemical Letters**, Jun. 2021.

ZHAO, D.; ZHAO, L.; ZHU, C.; TIAN, Z.; SHEN, X. Synthesis and properties of water-insoluble β -cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid with PEG-400 as modifier. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 1, p. 125–130, Ago. 2009.

ZHAO, F.; REPO, E.; YIN, D.; MENG, Y.; JAFARI, S.; SILLANPÄÄ, M. EDTA-Cross-Linked β -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes. **Environmental science e technology**, v. 49, p. 10570–10580, 2015.