



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Uso de membranas eletrofiadas contendo carvão ativado para
remoção de poluentes**

Rosana Soares Santos Adamczuk



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Uso de membranas eletrofiadas contendo carvão ativado para
remoção de poluentes**

Rosana Soares Santos Adamczuk

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Toledo – PR, 2023

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste

Soares Santos Adamczuk, Rosana
Uso de membranas eletrofiadas contendo carvão ativado
para remoção de poluentes / Rosana Soares Santos Adamczuk;
orientador Aparecido Nivaldo Módenes. -- Toledo, 2023.
47 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de
Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Química, 2023.

1. Eletrofiação. 2. Quitosana. 3. Adsorção. 4.
Tetraciclina. I. Nivaldo Módenes, Aparecido, orient. II.
Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer à Deus por me guiar em meus caminhos e me fortalecer nos momentos mais difíceis da minha caminhada até aqui.

Ao meu marido Fabio Adriano Adamczuk pelo apoio em todas as minhas escolhas e pela paciência em me ouvir.

Aos meus pais Irene Soares Santos e Ismael Fonseca Santos, em especial à minha mãe que sempre me entregou palavras de incentivo em meio às dificuldades, além de sempre cuidar dos meus filhos Yasmin e Miguel quando eu precisava me ausentar, sem isso não seria possível concluir mais essa etapa da minha vida.

Aos professores Dr. Nivaldo Aparecido Módens e Dr. Douglas Cardoso Dragunski, pela orientação e conhecimentos compartilhados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Eletrofiação de membranas poliméricas	15
3.2 Reticulação	17
3.3 Cloridrato de Tetraciclina	18
3.4 Adsorção.....	19
3.4.1 Cinética de adsorção	19
3.4.2 Isotermas de Adsorção	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4.1 Preparo da solução polimérica e eletrofiação	24
4.2 Carvão ativado.....	24
4.3 Reticulação das membranas.....	24
4.4 Caracterização das membranas	24
4.5 Caracterização do carvão ativado.....	25
4.6 Quantificação do cloridrato de tetraciclina	26
4.7 Adsorção.....	26
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	27
5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	30
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
5.4 Análise de difração de raio X (DRX)	33
5.5 Teste preliminar de pH.....	36
5.6 Cinética de adsorção	37
5.7 Isotermas de Adsorção	39
6. CONCLUSÃO	41

LISTA DE ABREVIATURAS

DSC Análise Exploratória Diferencial

DRX Análise de Difração de Raio-X

FTIR Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

PEO Poli (óxido de etileno)

TC Tetraciclina

TGA Análise Termogravimétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudo segunda ordem (pH 7, 30 °C, 150 rpm).....	38
Tabela 5.2: Parâmetros de isotermas de adsorção estimados pelo ajuste aos dados de equilíbrio de adsorção de TC (pH 7,00, 30°C, 150 rpm, 6 h).....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema de eletrofição com coletor rotativo.....	15
Figura 3.2: Fórmula estrutural da quitina e da quitosana.....	16
Figura 3.3: Fórmula estrutural do poli (óxido de etileno) PEO.....	17
Figura 3.4: Fórmula estrutural do glutaraldeído.....	17
Figura 3.5: Representação esquemática da reticulação da quitosana com glutaraldeído.....	18
Figura 3.6: Fórmula estrutural da tetraciclina.....	18
Figura 3.7: Etapas da transferência de massa em adsorventes porosos.....	20
Figura 3.8: Tipos de isoterma de adsorção.....	22
Figura 5.1: Membrana de quitosana/PEO/carvão ativado, antes do contato com a água (imagem a) e após 1 hora em contato com a água (imagem b).....	27
Figura 5.2: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do carvão ativado na região de 4000 à 450 cm^{-1}	28
Figura 5.3: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da quitosana pura (a) e do PEO puro (b), na região de 4000 à 600 cm^{-1}	28
Figura 5.4: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das membranas eletrofiadas e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25% quitosana/PEO/ carvão ativado (c) e quitosana/PEO (d), na região de 4000 a 600 cm^{-1}	29
Figura 5.5: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dTGA) das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.....	30
Figura 5.6: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dTGA) das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO/carvão ativado e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.....	31
Figura 5.7: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dTGA) da quitosana pura.....	31
Figura 5.8: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e diâmetro médio das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.....	32
Figura 5.9: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e diâmetro médio das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.....	33
Figura 5.10: Difratoograma de Raio X da quitosana pura.....	34
Figura 5.11: Difratoograma de Raio X do carvão ativado.....	34

Figura 5.12: Difratoograma de Raio X da fibras eletrofiada de quitosana/PEO e reticulada com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.....	35
Figura 5.13: Difratoograma de Raio X da fibra eletrofiada de quitosana/PEO/carvão ativado e reticulada com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.....	35
Figura 5.14: Dados experimentais de pH _{pcz} para a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado.....	36
Figura 5.15: Teste preliminar de pH utilizando a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado na adsorção de TC.....	36
Figura 5.16: Cinética de adsorção para TC com membrana de quitosana/PEO/carvão ativado (pH 7,00, 30 °C, 150 rpm), pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (a); modelo de Elovich (b); Difusão intrapartícula (c).....	38
Figura 5.17: Isoterma de adsorção da TC pela membrana de quitosana/PEO/carvão ativado e ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, (pH 7,00, 30 °C, 150 rpm e tempo de equilíbrio de 6 h).....	40

USO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS CONTENDO CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES

Rosana Soares Santos Adamczuk

RESUMO

A preocupação com a qualidade da água está aumentando a cada ano devido as contaminações, que podem ocorrer por resíduos farmacêuticos, agrotóxicos, corantes e metais pesados. Entre os resíduos farmacêuticos, os antibióticos, usados no controle de doenças infecciosas, são difíceis de serem tratados e muitas vezes necessitam de uma combinação de técnicas para a completa remoção dos efluentes, antes que sejam despejados nos corpos d'água. Nesse contexto, as membranas poliméricas obtidas por meio da eletrofiliação tem sido utilizada como adsorventes para remoção de poluentes. Assim, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de membranas poliméricas a partir da técnica de eletrofiliação. Desta forma, foi produzida uma membrana de quitosana combinada com o poli (óxido de etileno) PEO, e outra de quitosana, PEO e carvão ativado, sendo utilizada no teste de adsorção do fármaco cloridrato de tetraciclina. Todas as membranas foram reticuladas com glutaraldeído. As membranas foram caracterizadas a partir das análises de FTIR, TGA, MEV e DRX, por meio dessas análises foi possível verificar que a adição de carvão ativado não modificou as características da membrana. O teste de ponto de carga zero foi realizado na membrana contendo carvão ativado a fim de verificar as cargas na superfície. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada, sob pH 7,00, temperatura de 30 °C e agitação de 150 rpm. O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados da cinética de adsorção e a isoterma que melhor representou o teste de equilíbrio foi a de Langmuir. Por fim, a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado apresentou capacidade máxima de adsorção de $2,491 \pm 0,669 \text{ mg g}^{-1}$ para o fármaco em estudo.

Palavras chave: Eletrofiliação; Carvão Ativado; Tetraciclina; Quitosana.

USE OF ELECTROPHIED MEMBRANES CONTAINING ACTIVATED CARBON FOR POLLUTANTS REMOVAL

Rosana Soares Santos Adamczuk

ABSTRACT

Concern about water quality is increasing every year due to contamination, which can occur from pharmaceutical residues, pesticides, dyes and heavy metals. Among pharmaceutical waste, antibiotics, used to control infectious diseases, are difficult to treat and often require a combination of techniques to completely remove the effluents before they are dumped into water bodies. In this context, polymeric membranes obtained through electrospinning have been used as adsorbents to remove pollutants. Thus, the present work aimed to obtain and characterize polymeric membranes using the electrospinning technique. In this way, a chitosan membrane was produced combined with poly (ethylene oxide) PEO, and another made of chitosan, PEO and activated carbon, being used in the adsorption test of the drug tetracycline hydrochloride. All membranes were cross-linked with glutaraldehyde. The membranes were characterized based on FTIR, TGA, SEM and XRD analyses, through these analyzes it was possible to verify that the addition of activated carbon did not change the characteristics of the membrane. The zero charge point test was performed on the membrane containing activated carbon in order to verify the charges on the surface. The adsorption experiments were conducted in batch, under pH 7.00, temperature 30 °C and agitation at 150 rpm. The pseudo-second order model was the one that best fitted the adsorption kinetics data and the isotherm that best represented the equilibrium test was the Langmuir one. Finally, the chitosan/PEO/activated carbon membrane showed a maximum adsorption capacity of 2.491 ± 0.669 mg g⁻¹ for the drug under study.

Keywords: Electrospinning; Activated Charcoal; Tetracycline; Chitosan

1. INTRODUÇÃO

A água é uma substância indispensável à vida, e a sua poluição tem se tornado cada vez mais preocupante a nível mundial [1,2]. Dentre as fontes de poluição estão resíduos farmacêuticos, corantes, fenóis, metais pesados, agrotóxicos, entre outros [3,4].

A utilização dos antibióticos melhoraram o controle de doenças infecciosas em humanos e animais, porém uma grande parte da dose consumida é excretada via urina e fezes de forma inalterada ou como metabólitos, que podem causar a contaminação do meio ambiente, em especial o meio aquático [5,6]. Outra fonte de poluição nesse caso, são os descartes incorretos de medicamentos.

Os tratamentos convencionas não são suficientes para remover totalmente os antibióticos dos efluentes [7]. Sendo assim outras técnicas precisam ser aplicadas para obtenção de um tratamento adequado [8]. Existem vários métodos satisfatórios para esse caso, como separação por membrana, adsorção, degradação eletroquímica e degradação catalítica [9–11].

Apesar de todos esses métodos apresentarem vantagens específicas, a adsorção é uma das técnicas mais utilizadas para esse fim, pois apresenta alta eficiência e facilidade de manuseio, porém é preciso observar o composto que se deseja remover para selecionar adequadamente o adsorvente com o qual irá trabalhar [12].

Vários tipos de materiais podem ser utilizados para adsorção, nesse sentido os nanomateriais destacam-se por suas propriedades físico-químicas únicas, como a grande área superficial que promove alta densidade de sítios ativos, essenciais para a remoção de compostos de interesse, como os antibióticos [13]. Nesse contexto, as membranas poliméricas obtidas por meio da eletrofiação são um bom exemplo de nanomaterial que pode ser aplicado no processo de adsorção [14].

A eletrofiação é uma técnica com ótimo custo benefício, e possibilita a produção de membranas de alta qualidade com diversos tipos de polímeros [15], inclusive polímeros biodegradáveis, dentre os quais pode-se destacar a quitosana e o poli (óxido de etileno) (PEO) [16]. Outro benefício é a possibilidade de funcionalização das membranas através da adição de compostos que podem melhorar o desempenho da mesma, como por exemplo: o carvão ativado que por possuir alta porosidade e área de contato, auxilia na remoção de micro poluentes [17].

Diante do que foi exposto, o presente trabalho trata da obtenção e caracterização de membranas de quitosana/PEO incorporadas com carvão ativado de casca de soja, obtidas através de eletrofiação e sua utilização como adsorvente para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir membranas poliméricas por meio do método de eletrofiliação utilizando quitosana e PEO com carvão ativado de casca de soja e utilizá-las para adsorção de cloridrato de tetraciclina.

2.2 Objetivos específicos

- Eletrofiar membrana de quitosana e PEO com carvão ativado e comparar o efeito do carvão ativado na membrana;
- Caracterizar as membranas através das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Ponto de Carga Zero (pH pcz);
- Avaliar a capacidade de adsorção da membrana de quitosana/PEO/carvão ativado para remoção do fármaco cloridrato de tetraciclina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Eletrofiação de membranas poliméricas

A eletrofiação é uma técnica amplamente utilizada na produção de fibras poliméricas em escala nanométrica [18]. As nanofibras são uma classe de materiais com características únicas devido ao seu diâmetro em nanoescala, dentre essas características estão alta área superficial, flexibilidade, resistência mecânica, entre outras[19].

O processo de eletrofiação consiste na aplicação de um campo elétrico de alta tensão à uma solução polimérica, a fim de formar jatos de solução eletricamente carregados levando à evaporação do solvente produzindo assim as nanofibras. Para que isso ocorra a solução polimérica é carregada em uma seringa com agulha metálica em uma bomba infusora, então as nanofibras eletricamente carregadas são direcionadas para um coletor de carga oposta, que pode ser estático ou rotativo, onde serão recolhidas [20]. A FIG. 3.1 demonstra um esquema de eletrofiação com coletor rotativo, o mesmo modelo utilizado para produzir as nanofibras desse trabalho.

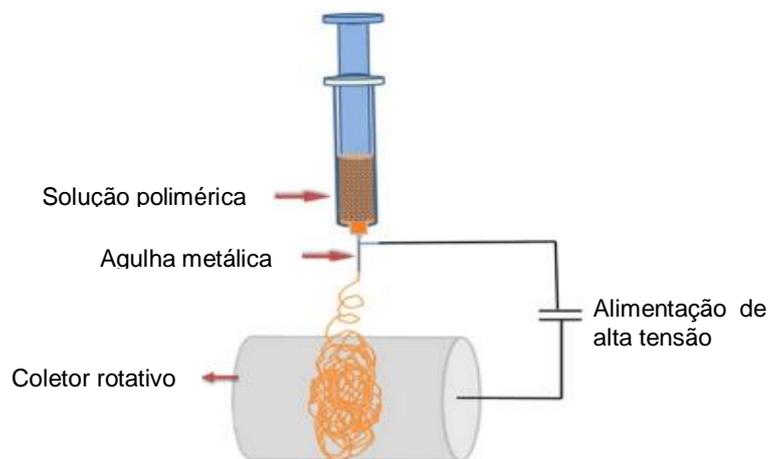


Figura 3.1: Esquema de eletrofiação com coletor rotativo. Fonte: [20].

A morfologia e o diâmetro das fibras obtidas pelo processo de eletrofiação depende de vários fatores, tanto relacionados a solução polimérica quanto aos parâmetros utilizados no equipamento [21]. A concentração da solução é um dos principais fatores que influenciam no processo de eletrofiação, sendo que uma concentração muito alta pode aumentar o diâmetro das fibras e até mesmo impedir o fluxo incapacitando a formação de membrana, enquanto que uma concentração baixa pode impedir a formação de fios resultando apenas em spray de pequenas gotículas [22].

Quanto aos parâmetros do equipamento, o aumento do campo elétrico gera maior repulsão ocasionando diminuição no diâmetro da fibra, além de evaporar o solvente mais rapidamente [23]. Se tratando do fluxo, é desejável que se utilize taxas mais baixas, pois uma taxa de fluxo muito alta pode acarretar no aumento do diâmetro das fibras além da formação de fibras irregulares devido à evaporação insuficiente do solvente [19,24].

As fibras podem ser produzidas a partir de polímeros sintéticos ou naturais, porém o aumento da utilização de material sintético, pelos mais diversos ramos da indústria e tecnologia, tem gerado preocupações ambientais e aumentado as pesquisas relacionadas aos polímeros naturais, também chamados de biopolímeros [24].

Nesse contexto a quitosana, apresenta-se como uma ótima opção de biopolímero para produção de fibras eletrofiadas, pois é um polissacarídeo abundante, biodegradável, biocompatível e atóxico [25,26], obtida através da desacetilação da quitina que é encontrada no resíduo de conchas de crustáceos [27].

No processo de desacetilação alcalina da quitina, as ligações β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina são quebradas, formando a D-glucosamina, que é o monômero predominante na quitosana [28].

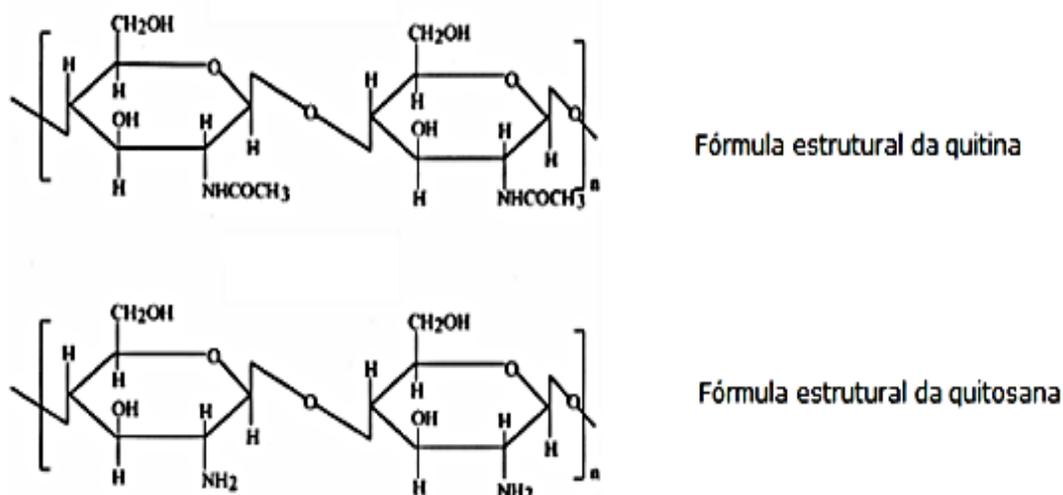


Figura 3.2: Fórmula estrutural da quitina e da quitosana.

Porém devido a presença do grupo amino a quitosana é difícil de ser eletrofiada, sendo a mistura com outros polímeros uma opção para melhorar o emaranhamento e a resistência das fibras. Para tanto, o PEO representado na FIG 3.3, pode ser utilizado para esse objetivo, pois tem a capacidade de formar fibras ultrafinas, possui estrutura linear com cadeias flexíveis, e pode formar pontes de hidrogênio com outras macromoléculas. Quando

utilizado em misturas com quitosana o PEO atua como agente plastificante facilitando a orientação e o fluxo, desenrolando e envolvendo as cadeias de quitosana [29].

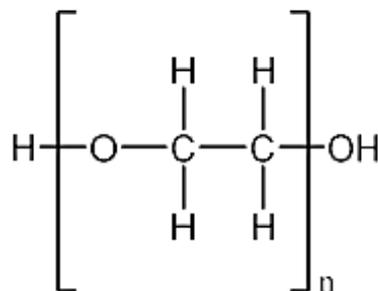


Figura 3.3: Fórmula estrutural do poli (óxido de etileno) PEO.

3.2 Reticulação

A reticulação é uma modificação química com objetivo de unir as cadeias poliméricas por meio da ação de um agente reticulante, ou ainda formar ligações entre as cadeia polimérica de diferentes polímeros, formando as blends poliméricas [30]. No caso das membranas de quitosana é uma opção para melhorar a resistência e a estabilidade química do material, o agente reticulante modifica os grupos funcionais da quitosana, em especial o grupo amino [31].

O glutaraldeído, FIG 3.4, é amplamente utilizado para reticulação pois reage com grupos funcionais de proteínas e carboidratos resultando em materiais com melhores propriedades de tração e solubilidade [32].

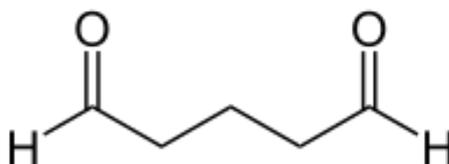


Figura 3.4: Fórmula estrutural do glutaraldeído.

A reticulação com glutaraldeído ocorre através da adição nucleofílica da amina da quitosana à carbonila do agente reticulante [33], essa reação é irreversível e suporta temperatura e pH extremo. A representação dessa reação pode ser observada na (FIG 3.5).

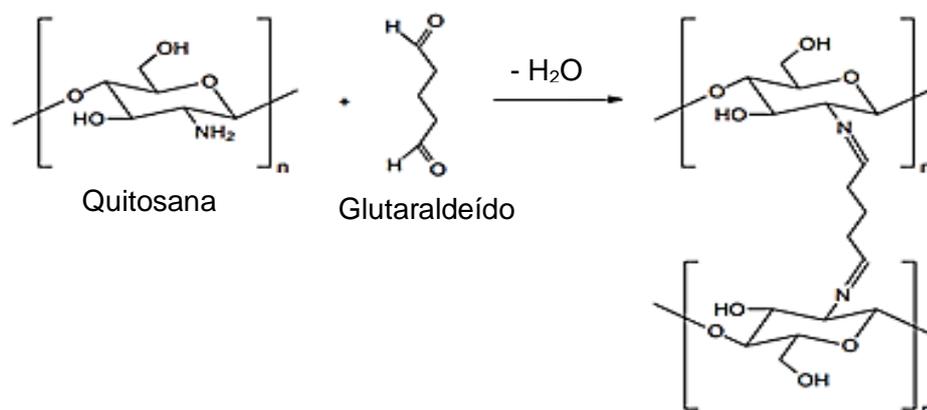


Figura 3.5: Representação esquemática da reticulação da quitosana com glutaraldeído. Fonte: [34].

3.3 Cloridrato de Tetraciclina

A tetraciclina, (TC), FIG. 3.6, é um dos antibióticos mais utilizados atualmente, essa classe de antibiótico é eficiente contra bactérias como a *chlamydia*, *mycoplasma*, *brucella*, *rickettsia* e *spirochaetaeae*, e pode ser utilizada para tratamento de doenças em humanos e animais para o tratamento de doenças, nutrição e aditivo alimentar [35,36].

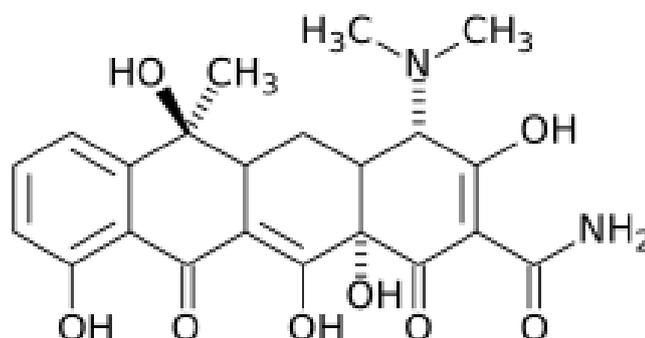


Figura 3.6: Formula estrutural da tetraciclina.

Geralmente os antibióticos não são completamente absorvidos pelo organismo, sendo então excretados pelas fezes e urina [37]. Desta forma, pode ocorrer a contaminação do meio ambiente, em especial os corpos d'água [38], além disso, há comprovação por estudos que os atibióticos podem contaminar alimentos como, ovos, peixes e leite [39,40].

3.4 Adsorção

A adsorção é um método físico-químico de separação onde compostos de uma fase líquida ou gasosa são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Pode ser classificada de acordo com a natureza da interação entre as moléculas e a superfície, sendo dividida em adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção) [41].

A fisissorção ocorre por meio de ligações fracas entre as moléculas da fase fluída e o adsorvente devido à baixa interação, esse tipo de adsorção é rápida e reversível e pode ocorrer em multicamadas sendo que as forças envolvidas nesse processo podem ser forças de Van der Waals e interações eletrostáticas. Já a quimissorção ocorre através de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, esse tipo de adsorção dificilmente é reversível e acontece mais lentamente quando comparada com a fisissorção. Porém os processos de adsorção geralmente ocorrem através da combinação de adsorção química e física [42].

O processo de adsorção depende das condições em que o experimento é realizado, por isso é necessário investigar parâmetros como pH, concentração da solução em estudo, temperatura, dentre outras, a fim de otimizar os resultados do adsorvente [43]. É uma técnica bastante vantajosa para o tratamento de águas residuais, pois é de fácil operação, baixo custo e funcional para diversos tipos de materiais [44].

Considerando as vantagens da adsorção e o bom desempenho de membranas eletrofiadas, a aplicação de nanofibras incorporadas com materiais adsorventes, como o carvão ativado, tem se mostrado promissora e satisfatória para a remoção de poluentes em água [45,46].

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de transferência de massa do adsorvato presente em uma fase fluída, para um adsorvente sólido, levando em consideração o tempo. Esse processo pode envolver um ou mais componentes presentes no fluído e através do estudo cinético é possível determinar o tempo necessário para que ocorra a adsorção desejada [47].

A cinética de adsorção ocorre em diferentes etapas:

- (a) Transferência de massa externa: determinada pela transferência de moléculas do adsorvato para a superfície externa do adsorvente, por meio de uma camada de fluído que circunda a partícula;
- (b) Difusão nos poros: as moléculas de adsorvato são transportadas por difusão para o interior dos poros do adsorvente;

(c) Difusão na superfície: ocorre a difusão de moléculas na superfície do poro do adsorvente [48].

Essas etapas podem ser observadas na (FIG 3.7).

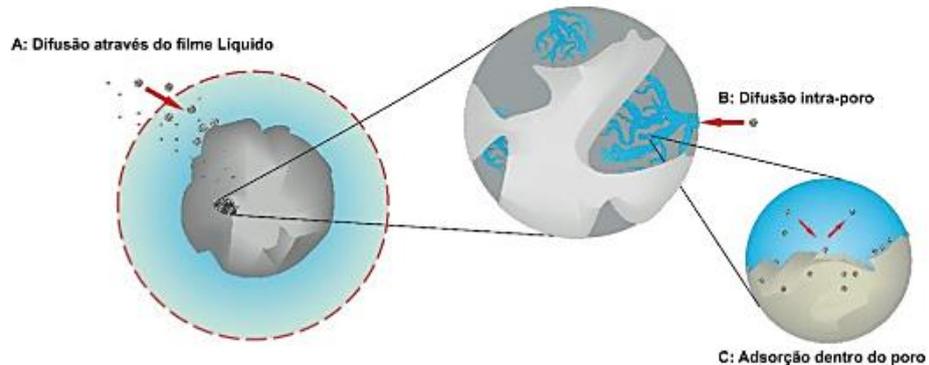


Figura 3.7: Etapas da transferência de massa em adsorventes porosos. Fonte: [49].

Os modelos cinéticos são divididos em modelos de reação em superfície e modelos difusivos de adsorção, sendo que os mais utilizados são os de reação em superfície de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e o modelo de Elovich. Estes modelos partem do princípio que a cinética global é limitada pela reação química na superfície do material adsorvente [50]. Enquanto os modelos difusionais assumem a etapa difusiva, ou seja a resistência do filme e/ou resistência intrapartícula, como controladores da cinética global [51].

A equação de pseudoprimeira ordem pode ser descrita pela Equação 3.1.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q) - k_{p1}t \quad (\text{Eq. 3.1})$$

O gráfico de $\log(q_e - q_t)$ contra t forma uma linha reta e sugere a possível aplicação deste modelo cinético, e o q e k_{p1} podem ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular do gráfico.

Para utilização do modelo de pseudosegunda ordem não é necessário conhecer a capacidade de equilíbrio, já que pode ser calculada. Uma das vantagens de utilizar este modelo para estimar os valores de q_e é sua baixa sensibilidade à influência de erros experimentais aleatórios [52]. A equação linearizada de pseudosegunda ordem está descrita abaixo na Equação 3.2:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Se o processo de adsorção for correspondente a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de $(t/q)^{-1}$ em função de t , há uma relação linear, onde q e k_{p2} podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico.

A equação de Elovich foi desenvolvida para aplicação na cinética de adsorção química de um gás sobre a superfície de um sólido, porém essa equação tem sido aplicada de forma bem sucedida na adsorção de diferentes espécies em meio líquido [49].

A Equação 3.3 demonstra a forma linearizada da equação de Elovich.

$$Qt = A + B \ln t \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que, qt é a quantidade de metal removido em um determinado tempo (mg g^{-1}), A e B são constantes de Elovich e t é o tempo de contato em minutos.

Quanto ao modelo cinético de difusão intrapartícula, a adsorção pode ser descrita pela sucessão de etapas de difusão do soluto sobre o sólido, essas etapas controlam a taxa de adsorção e podem limitar o processo [53].

A expressão matemática que descreve o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) está representada na Equação 3.4 [54].

$$q(t) = K_{\text{dif}}(t)^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Em que, q é a quantidade de soluto adsorvido em determinado tempo (mg g^{-1}); k_{dif} é a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C é a constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}); t é o tempo de contato (min).

3.4.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever os dados de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente e a concentração de adsorvato na solução no sistema em equilíbrio e em temperatura constante [55].

A isoterma indica o mecanismo de adsorção, a capacidade do adsorvente, assim como a quantidade necessária para a remoção de determinada massa de poluente, a partir dessas informações é possível verificar se o adsorvente é economicamente viável para a remoção do poluente em estudo [56].

Os tipos de isoterma são apresentados na FIG 3.8. Nas isotermas favoráveis a capacidade de adsorção é alta para uma baixa concentração de equilíbrio de adsorvato na solução. Na linear a massa adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do

adsorvato na fase fluída. Já na isoterma não-favorável a quantidade adsorvida é baixa mesmo que as concentrações de equilíbrio do adsorvato sejam altas. E por fim, na irreversível, a capacidade de adsorção é a mesma independente da concentração de equilíbrio do adsorvato [57].

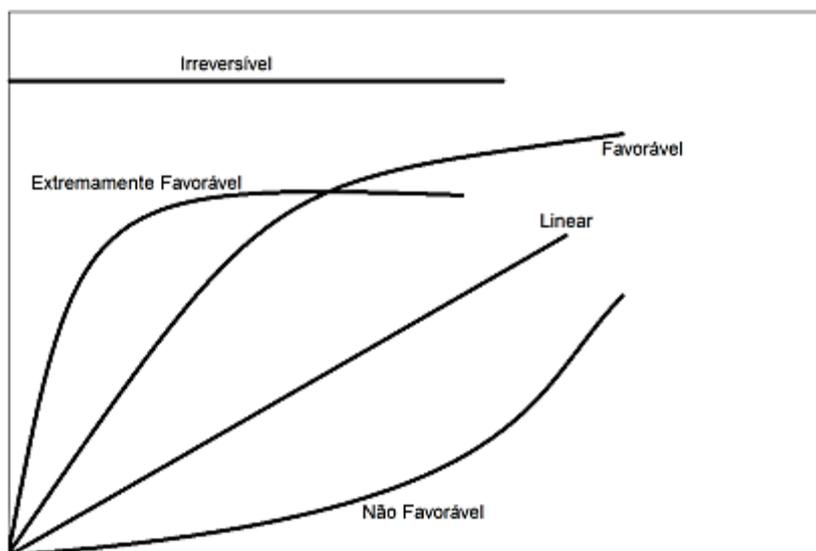


Figura 3.8: Tipos de isoterma de adsorção. Fonte: [57].

A representação das isotermas é realizada através de equações que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da pressão e/ou concentração do adsorvato.

Nesse contexto a isoterma de Langmuir considera que há um número fixo de sítios disponíveis na superfície do adsorvente assim a adsorção ocorre em monocamada sendo que cada sítio adsorve apenas uma molécula [58].

A expressão de Langmuir está representada na Equação 3.5.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Em que, q_e é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}); b é a constante de afinidade de Langmuir referente a entalpia de adsorção; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

A isoterma de Freundlich é empregada para descrever a adsorção em multicamadas em sólidos com superfície heterogêneas, é representada por uma equação exponencial

assumindo então que a taxa de adsorção é independente da concentração de adsorvato na superfície, em teoria a capacidade de adsorção é infinita. A equação de Freundlich é:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Em que, q_e é a quantidade adsorvida por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); K é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção (L g^{-1}); C_e é a concentração de soluto em equilíbrio; $1/n$ é a constante de heterogeneidade da superfície (adimensional).

A isoterma de Redlich e Peterson é uma junção das características das isotermas de Langmuir e Freundlich, se assemelhando à Langmuir em baixas concentrações, e à Freundlich em concentrações altas. A equação proposta por eles foi denominada de equação de três parâmetros, sendo capaz de representar o equilíbrio em uma ampla faixa de concentração [58]. A expressão matemática está representada na Equação 3.7.

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Em que, K_{RP} é a constante de Redlich-Peterson (L g^{-1}); a_{RP} é a constante de Redlich-Peterson (L mg^{-1}); C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); β é o expoente do modelo de Redlich-Peterson.

A isoterma de Temkin descreve a adsorção química em monocamada levando em consideração as interações entre o adsorvente e adsorvato. Esta isoterma admite que o calor de adsorção das moléculas que recobrem o adsorvente diminui de forma linear em função do recobrimento, em virtude das interações adsorvente/adsorvato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação [59]. A isoterma de Temkin é descrita pela Equação 3.8.

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(KT) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Em que, b_t é a constante isotérmica de Temkin (kJ mol^{-1}); e K é a constante de ligação de equilíbrio isotérmico de Temkin (L g^{-1}); R é a constante universal dos gases; T é a temperatura.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo da solução polimérica e eletrofição

Para o preparo da solução polimérica de quitosana/PEO e carvão ativado foi adicionado 3% de quitosana (m/v) e 0,3% de PEO (m/m) em uma solução com 90% de ácido acético e 10% de água destilada e agitou-se por 24 h, após esse tempo de agitação foi adicionado 30% m/m de carvão ativado em relação à massa de quitosana e submeteu-se a solução à agitação por mais 30 minutos, em seguida a solução foi eletrofiada utilizando um sistema de coleta rotativo a 250 rpm, tensão de 24 Kv, distância de 17,0 cm entre a agulha e o coletor, e fluxo de $1,2 \text{ mL h}^{-1}$ [60].

4.2 Carvão ativado

Para produção do carvão ativado, 100 g de cascas de soja foram adicionadas a 1 L de solução de H_3PO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e permaneceram sob agitação (100 rpm) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Em seguida, a biomassa foi seca a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h, após isso então submetida a lavagem com H_2O até pH constante. Em sequência as cascas foram expostas a solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação por 30 min e então secas em estufa por 24h, lavagem com H_2O e por fim, secas em estufa até massa constante.

Após esse pré tratamento a biomassa foi submetida a pirólise sob atmosfera inerte de N_2 com vazão de 3 L min^{-1} em temperatura de 925°C , por 145 min, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em forno de FIVE PQ 10P – EDG.

Esse procedimento foi realizado pela aluna de doutorado em Engenharia Química da Unioeste – Campus Toledo, Dra. Lara Talita Schneider [61].

Antes de utilizar o carvão na produção da membrana esse foi macerado e passado por peneira com abertura de $106 \mu\text{m}$, sendo utilizada a fração que passou pela peneira.

4.3 Reticulação das membranas

Para a reticulação as membranas foram imersas durante 30 minutos em solução de glutaraldeído 0,25% (v/v) em acetona, em seguida as mesmas foram lavadas abundantemente com água destilada e secas em estufa à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e armazenadas em recipiente fechado até o momento do uso [30].

4.4 Caracterização das membranas

Para avaliar a estabilidade térmica do material foi realizada a análise de TGA, utilizado um analisador térmico Perkin Elmer, modelo STA 6000, com massa variando de 5

a 10 mg de amostra na faixa de temperatura de 20 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos através de um equipamento da marca Perkin-Elmer com modo de Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de 4500 a 600 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e um total de 8 acumulações.

A morfologia das membranas foi investigada através da análise de microscopia eletrônica de varredura, para tanto foi utilizado um equipamento da marca FEI da linha QUANTA série 250. Para tornar as amostras eletricamente condutoras as mesmas foram depositadas em fita adesiva de dupla face de carbono e metalizadas com ouro até a espessura de 30 nm. As imagens foram obtidas aplicando uma tensão de aceleração de elétrons variando de 12 a 20 Kv em diferentes ampliações.

A análise de difratometria de raio X foi realizada no difratômetro Bruker®, modelo D2 Phaser com uma fonte de radiação CuK α de $\lambda=1,5418$ Å, tensão 40 Kv e corrente 30mA com monocromador de grafite. As membranas foram examinadas com um ângulo de varredura em um intervalo de 2θ entre 5° e 80° com incremento de 0,02°, a fim de analisar a estrutura e o grau de cristalinidade das fibras.

Para determinar o ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi utilizado 50,0 mL de solução de cloreto de potássio 0,1 mol L⁻¹ e 0,1 g de membrana, o pH foi ajustado com hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ e ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, na faixa de 2,00 à 8,00, conforme necessário. A membrana foi mantida em contato com a solução durante 24 h sob agitação constante, após isso foi medido o pH final das soluções. Essa análise indica o pH no qual o material apresenta carga nula em sua superfície [62].

4.5 Caracterização do carvão ativado

A identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura orgânica dos carvões foi realizada por meio da técnica de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro da marca Perkin-Elmer no modo de transmitância. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas (método KBr) e os espectros obtidos por varredura na faixa de 4000 a 450 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

Foi realizado também a difratometria de raio X em difratômetro Bruker®, modelo D2 Phaser com uma fonte de radiação CuK α de $\lambda=1,5418$ Å, tensão 40 kV e corrente 30mA com monocromador de grafite. O carvão foi analisado com ângulo de varredura 2θ entre 5° e 80° com incremento de 0,02°, a fim de analisar a estrutura e o grau de cristalinidade do mesmo.

4.6 Quantificação do cloridrato de tetraciclina

A concentração de TC foi determinada através da técnica de espectrofotometria UV-vis (Perkim Elmer, Lambda 35), no comprimento de máxima absorção do fármaco (276 nm). Uma curva de calibração foi construída com concentrações de 5 a 70 mg L⁻¹, todas as soluções foram diluídas em água. A leitura foi realizada em cubetas de quartzo, com caminho óptico de 10 mm e volume de 4 mL.

4.7 Adsorção

Inicialmente realizou-se o teste preliminar de pH para verificar a influência desse parâmetro na adsorção, foram testados os pHs 2,00, 5,00, 7,00 e 9,00. Para tanto, utilizou-se 50 mL de solução de TC com concentração de 50 mg L⁻¹ e 0,07 g do adsorvente (membrana quitosana/PEO/carvão ativado) e mantido sob agitação em shaker por 12 h, 150 rpm e 30 °C.

Para o ensaio cinético utilizou-se erlenmeyer de 1000 mL com 400 mL de solução de TC 50 mg L⁻¹, pH 7,00, temperatura de 30 °C e agitação de 150 rpm, sendo realizadas coletas em intervalos de tempo pré determinados até um tempo total de 420 min. A massa de adsorvente adicionada foi de 1 g. A concentração foi determinada por espectrofotômetro UV-vis.

O experimento de equilíbrio foi realizado nas mesmas condições do teste cinético (pH 7, 30 °C e 150 rpm), variando as concentrações iniciais de tetraciclina de 5 a 35 mg L⁻¹. O teste foi conduzido utilizando erlenmeyer de 125 mL onde foram adicionados 50 mL de solução de TC com as respectivas concentrações e 0,1 g de adsorvente. As amostras foram mantidas sob agitação por 6 h em seguida as concentrações foram determinadas por espectrofotômetro UV-vis.

Todos os testes citados acima foram realizados no sistema de batelada e em duplicata e a capacidade de adsorção (q) foi determinada pela Equação 4.1.

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Sendo, q a quantidade de TC adsorvida (mg g⁻¹), V o volume da solução (L), C₀ a concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹), C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹) e m a massa de adsorvente (g).

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações das membranas foram realizadas apenas nas membranas reticuladas com glutaraldeído pois quando não reticuladas dissolvem rapidamente em água inviabilizando o uso. Na FIG 5.1 é possível observar a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado antes e após 1 hora em contato com a água. A membrana à esquerda das imagens a e b, a qual apresenta coloração mais amarelada passou pela reticulação enquanto que a membrana à direita das imagens é a membrana não reticulada.

É possível ver que após 1 hora em contato com a água a membrana não reticulada absorveu água e foi danificada, já a membrana reticulada se manteve intacta.

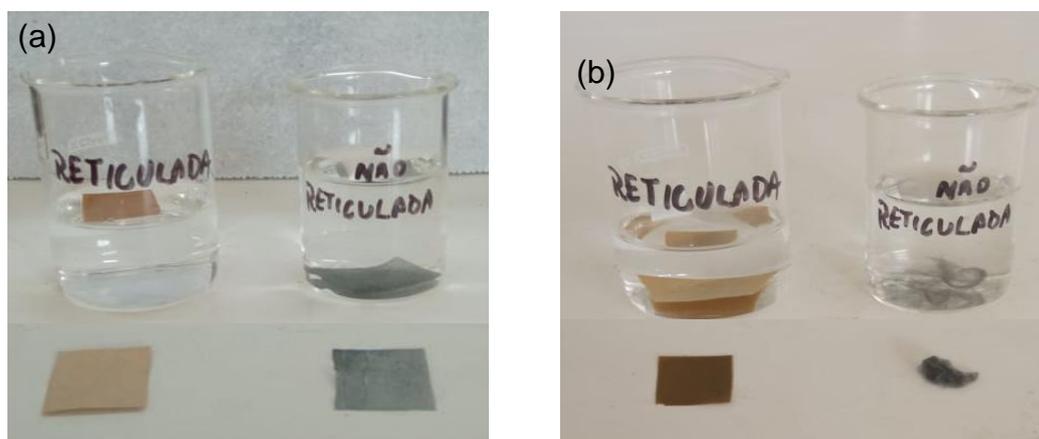


Figura 5.1: Membrana de quitosana/PEO/carvão ativado, antes do contato com a água (imagem a) e após 1 hora em contato com a água (imagem b).

5.1 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR, foram realizadas a fim de verificar a estrutura das membranas de quitosana/PEO e também possíveis modificações provenientes da adição do carvão ativado. A FIG. 5.2 mostra o espectro do carvão ativado, e a FIG 5.3 os espectros referentes à quitosana pura e o PEO puro, através dessas análises é possível observar as bandas características de cada composto e assim correlacionar com os resultados obtidos para as membranas de quitosana/PEO e quitosana/PEO/carvão ativado (FIG 5.4).

A FIG. 5.2 apresenta o espectro referente ao carvão ativado, a banda em 3420 cm^{-1} é referente as vibrações de estiramento OH, os picos em 2974 e 2922 cm^{-1} são característicos de ligações C-H de alcanos, presentes em compostos de carbono [63]. A banda em 2323 cm^{-1} pode indicar a presença de carbonato de sódio, formado provavelmente da reação do hidróxido de sódio com dióxido de carbono, essa reação é resultante do tratamento alcalino aplicado ao carvão ativado. Isso pode ocorrer porque em

temperaturas superiores à 730 °C e sob atmosfera de N₂ pode ocorrer um mecanismo de ativação do NaOH que pode produzir carbonato de sódio [64].

A banda em 1466 cm⁻¹ se refere a COO⁻, e por fim a banda presente em 954 cm⁻¹ está relacionada à vibração de alongamento de fosfatos (PO₄³⁻) [65], provenientes possivelmente do tratamento do carvão com H₃PO₄ [66,67].

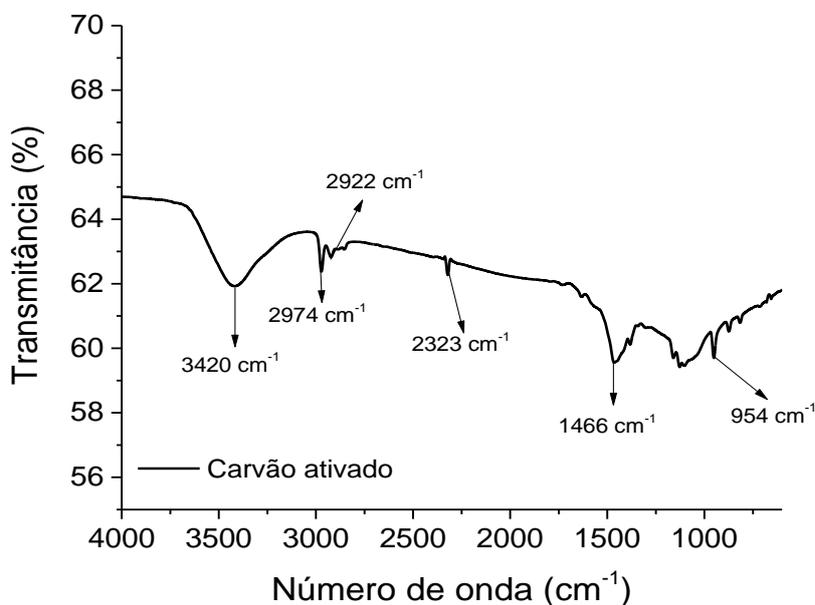


Figura 5.2: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do carvão ativado na região de 4000 à 450 cm⁻¹.

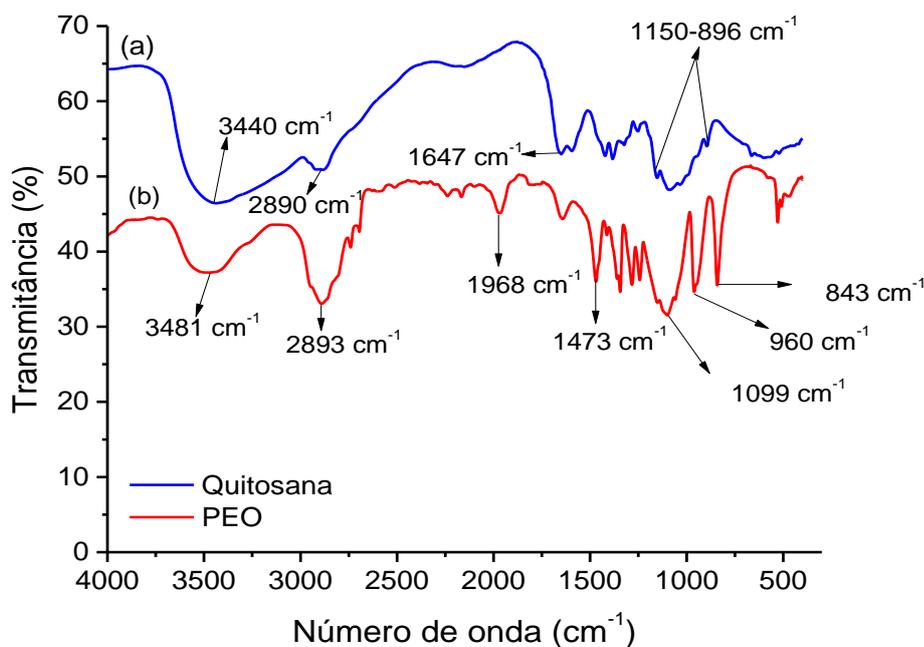


Figura 5.3: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da quitosana pura (a) e do PEO puro (b), na região de 4000 à 600 cm⁻¹.

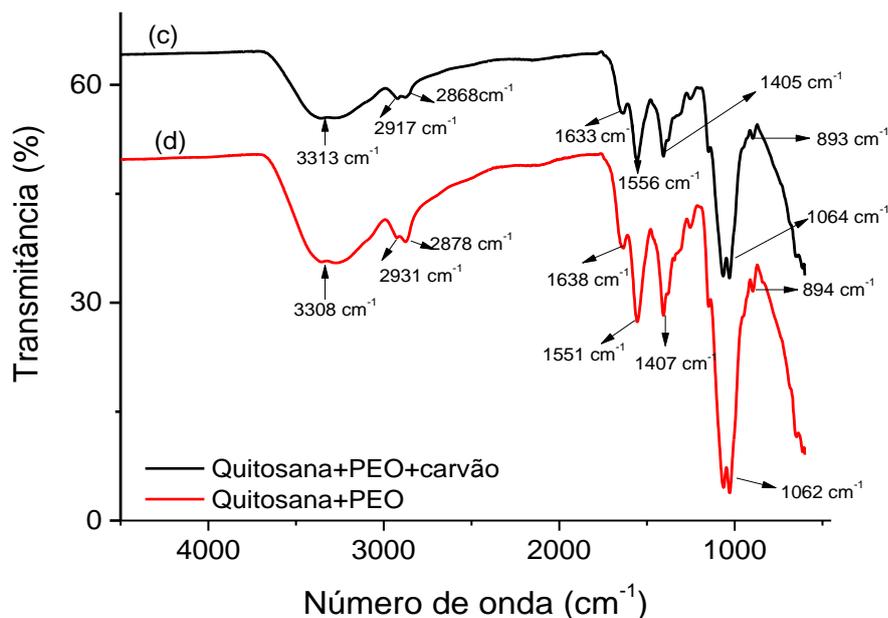


Figura 5.4: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das membranas eletrofiadas e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25% quitosana/PEO/ carvão ativado (c) e quitosana/PEO (d), na região de 4000 a 600 cm^{-1} .

Na FIG 5.4 imagens (c) e (d) e FIG 5.3 imagem (a), é possível observar os grupamentos característicos da quitosana, como a banda larga entre 3570-3200 cm^{-1} característicos do estiramento de ligações O-H [68,69], as bandas entre 2955-2845 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento de ligações C-H assimétricas enquanto que as bandas próximas a 2878 cm^{-1} são resultado do estiramento das ligações C-H simétricas [70], já as ligações entre 1658 e 1515 cm^{-1} são provenientes do desdobramento das aminas [47], as ligações próximas a 1406 cm^{-1} são em razão da ligação C-H₂ [48] e para finalizar as bandas entre 1154 e 896 cm^{-1} que representam as estruturas sacarídeas da quitosana [47,49].

Nos espectros das membranas há o surgimento de uma banda em aproximadamente 1555 cm^{-1} , a qual não é observada no espectro da quitosana pura, esse pico é atribuído à reação de reticulação com glutaraldeído [71], e representa vibrações de alongamento de C=N na base de Schiff formada pela reação de glutaraldeído e quitosana [72].

Já o PEO FIG 5.3 imagem (d), apresenta bandas semelhantes as da quitosana, sendo que em 3421 cm^{-1} é devido a ligação O-H, em aproximadamente 2889 cm^{-1} são as bandas relacionadas ao estiramento C-H, em 1968 cm^{-1} estiramento assimétrico e 1473 cm^{-1} modo tesoura de CH₂ [73], e entre 1400 a 800 cm^{-1} são as bandas das ligações C-C e C-O [47].

As bandas características da quitosana e do PEO puros estão presentes também nos espectros das membranas, porém as bandas observadas no carvão ativado não foram identificadas nos mesmos, isso pode ser devido à menor proporção deste em relação aos polímeros utilizados.

5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas de quitosana/PEO FIG 5.5, e quitosana/PEO/carvão ativado FIG 5.6 foram analisadas por TGA, nas figuras é possível observar o perfil térmico e a primeira derivada. Essa análise foi realizada também na quitosana pura (FIG 5.7). O primeiro evento observado ocorre em torno de 51,0 °C para as membranas e próximo à 78,0 °C para a quitosana pura, representando uma perda de massa de 11,7% para a membrana de quitosana/PEO, 12,3% para a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado e 10,2% para a quitosana pura. Essa etapa é atribuída à perda de água [74].

Na membrana de quitosana/PEO FIG 5.5, o próximo evento se inicia em 228,0 °C e termina em aproximadamente 358,0 °C com perda de massa de 39,0%, e na membrana de quitosana/PEO/carvão ativado FIG 5.6 inicia em 185,0 °C e vai até 276,1 °C representando uma redução de 41,0% da massa, essa etapa corresponde à despolimerização e degradação da quitosana [50].

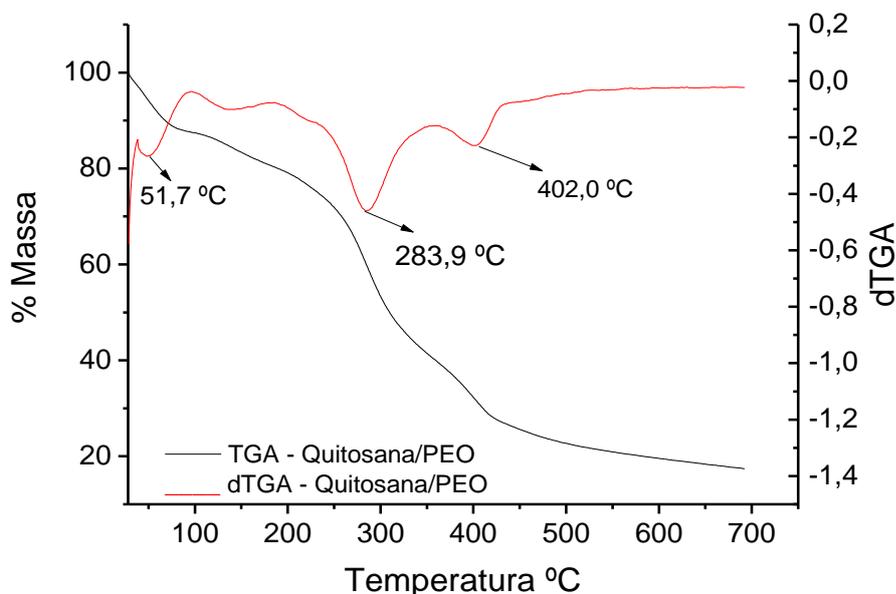


Figura 5.5: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dTGA) das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.

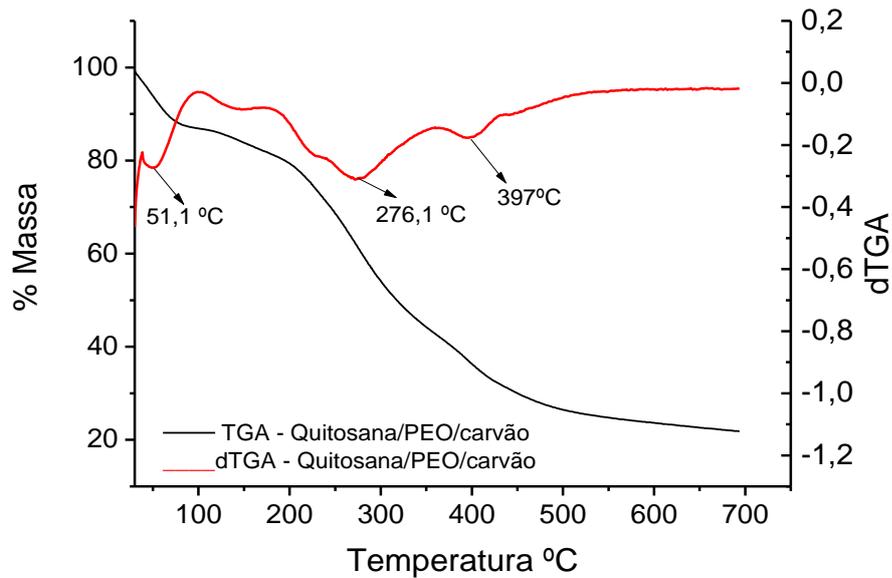


Figura 5.6: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dTGA) das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO/carvão ativado e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.

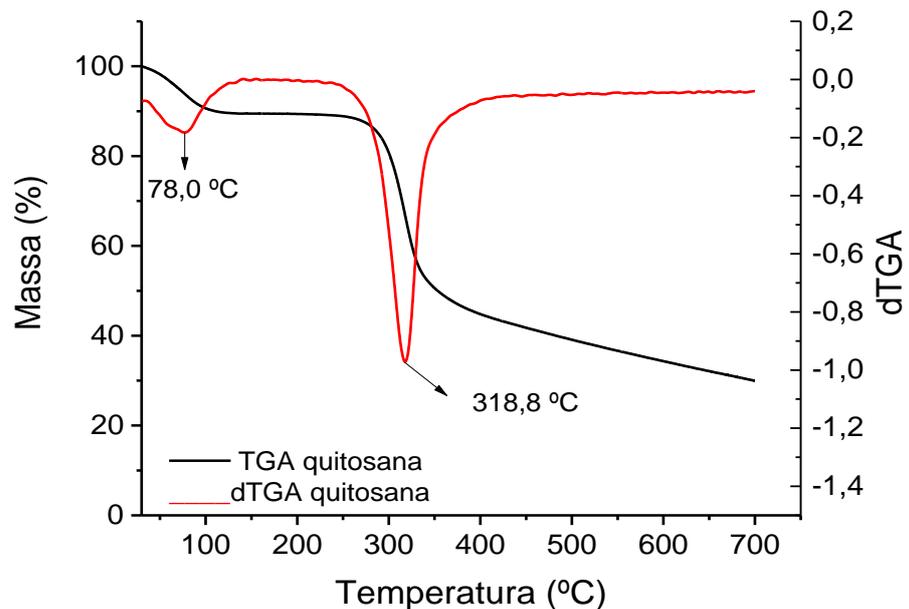


Figura 5.7: Análise termogravimétrica (TGA) e primeira derivada (dTGA) da quitosana pura.

Para a quitosana pura o segundo estágio inicia em 237,0 °C e termina em 412,0 °C, sendo essa a última etapa de degradação, representando 45,6% da perda de massa, e corresponde à decomposição térmica da quitosana [75].

Já para as membranas observa-se mais um estágio com início em 358,0 °C e término em 430,0 °C para a membrana de quitosana/PEO, e início e fim em 363,0 °C e 436 °C

respectivamente, para a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado. Essa última etapa pode ser explicada pela mistura da quitosana com o PEO para a produção das membranas, pois nesse caso a degradação ocorre em dois estágios, sendo que esses valores são característicos da degradação do PEO [75,76].

Considerando todas as etapas de degradação ocorridas durante a análise, principalmente no segundo estágio, é possível afirmar que a adição de carvão ativado reduziu a estabilidade térmica da membrana, pois a degradação da membrana de quitosana/PEO/carvão ativado iniciou um pouco antes, em 185 °C, enquanto que a membrana de quitosana/PEO teve início em 228,0 °C, já em relação às perdas de massa diferença foi pequena.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das membranas foi determinada através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as fibras apresentaram diâmetro médio de $656,32 \pm 145,82$ nm para a membrana de quitosana/PEO FIG. 5.8, e $646,30 \pm 130,99$ nm para a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado FIG. 5.9. Em relação ao diâmetro não houve diferença significativa entre as membranas.

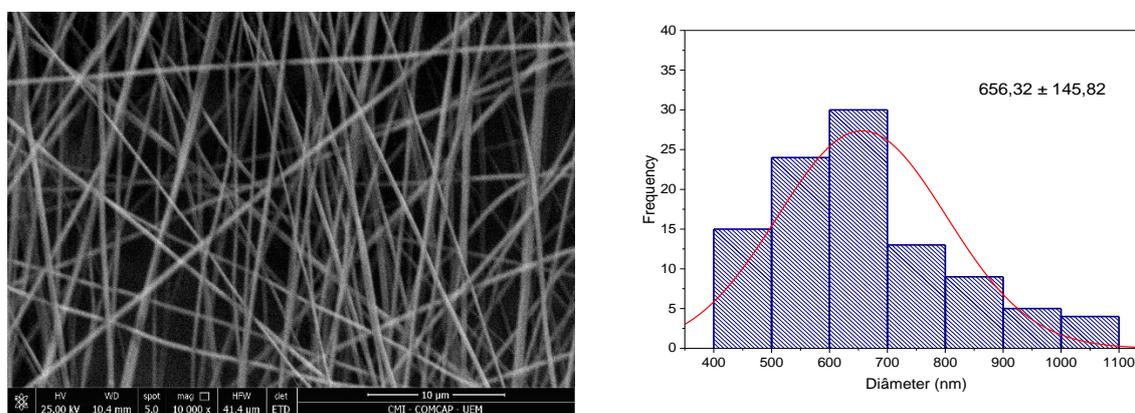


Figura 5.8: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e diâmetro médio das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%

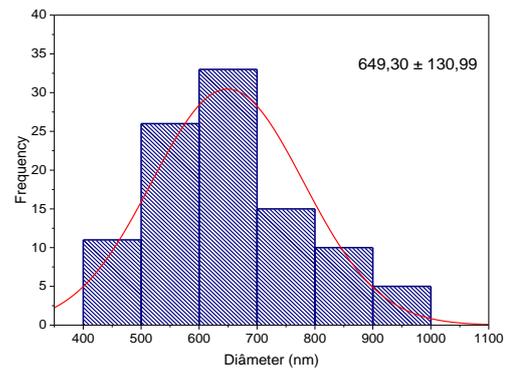
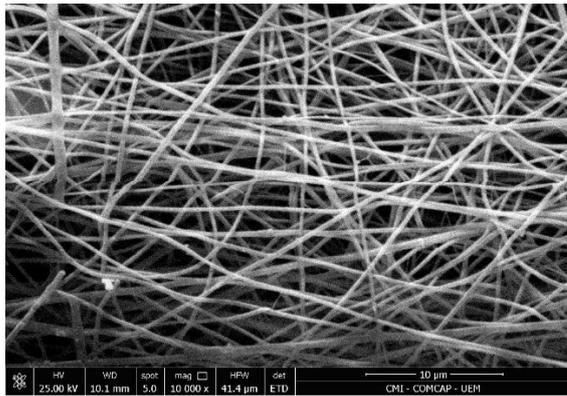


Figura 5.9: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e diâmetro médio das membranas eletrofiadas de quitosana/PEO/carvão ativado e reticuladas com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.

Nos dois casos as membranas produzidas apresentaram uniformidade e ausência de imperfeições e/ou beads. A formação de beads tem relação direta com a concentração de polímero na solução, assim como os parâmetros de eletrofição. A utilização do PEO com a quitosana melhora o aspecto das fibras e a capacidade de eletrofição da mesma [29,43]. Desta forma a adição de carvão ativado não afetou as características da membrana.

5.4 Análise de difração de raio X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para avaliar a cristalinidade das membranas, da quitosana e do carvão ativado. A quitosana é um polímero amorfo, isso significa que o arranjo das cadeias são desordenados [44]. O difratograma da quitosana pura pode ser observado na (FIG 5.10).

A quitosana apresenta halos característicos em $10,4^\circ$, $19,6^\circ$ e $21,4^\circ$, no difratograma da quitosana pura, foi possível observar um pico em $10,3^\circ$ e um em $19,7^\circ$. O pico em $10,3^\circ$ é atribuído às ligações de hidrogênio entre os grupos amino e moléculas de água, já o pico em $19,7^\circ$ é referente à rede cristalina regular da quitosana [77].

A FIG 5.11 mostra o difratograma do carvão ativado, é possível observar picos bem definido em $26,5^\circ$, $49,7^\circ$ e $67,7^\circ$, indicando características simicristalinas porém com predominância amorfa.

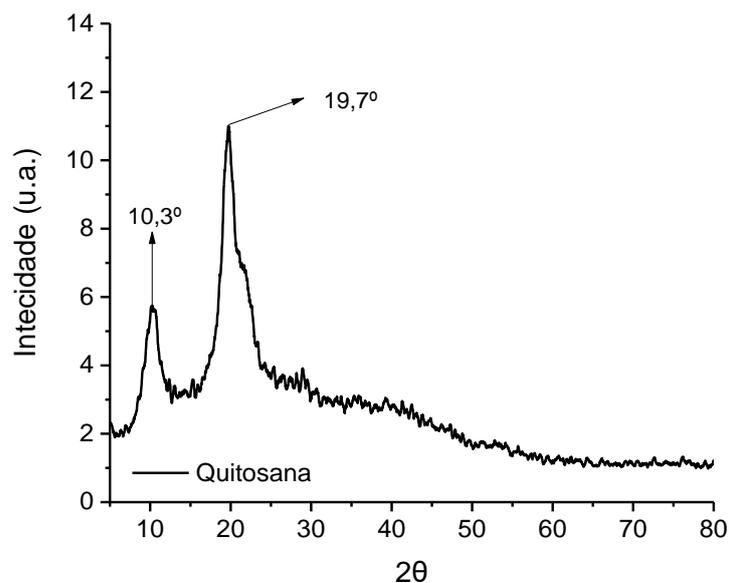


Figura 5.10: Difratoograma de Raio X da quitosana pura.

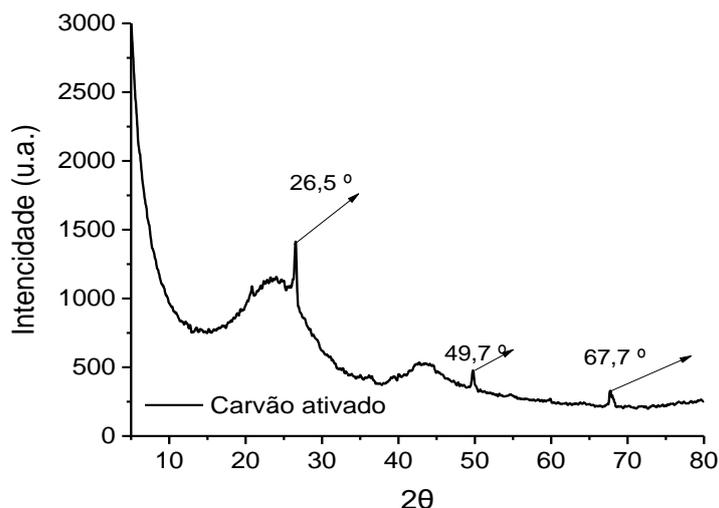


Figura 5.11: Difratoograma de Raio X do carvão ativado.

Na FIG 5.12 e FIG 5.13, estão respectivamente os difratogramas da membrana de quitosana/PEO e quitosana/PEO/carvão ativado. Para a primeira membrana foi observado um pico em 28,5° e para a segunda em 20,8°. É possível observar que houve um deslocamento quando comparado aos picos da quitosana pura, isso pode ser explicado pela reticulação, pois a interação com o glutaraldeído reduz a mobilidade da cadeia polimérica, o que limita o processo de cristalização, fato reforçado pela ausência dos picos cristalinos observados no difratograma do carvão ativado.

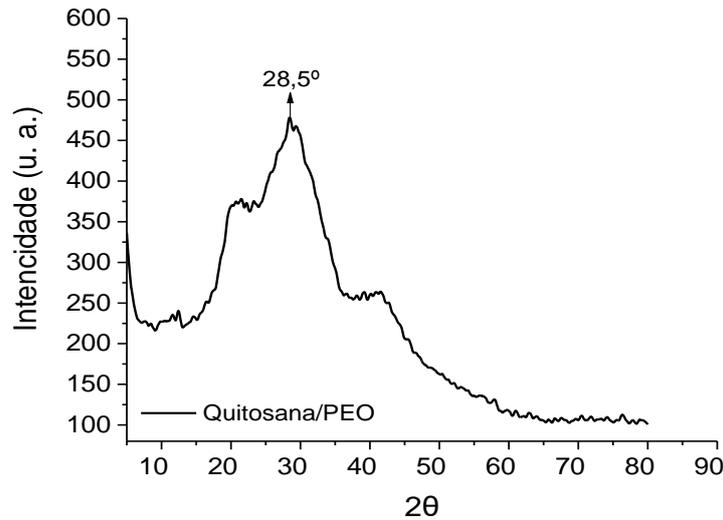


Figura 5.12: Difratograma de Raio X da fibras eletrofiada de quitosana/PEO e reticulada com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.

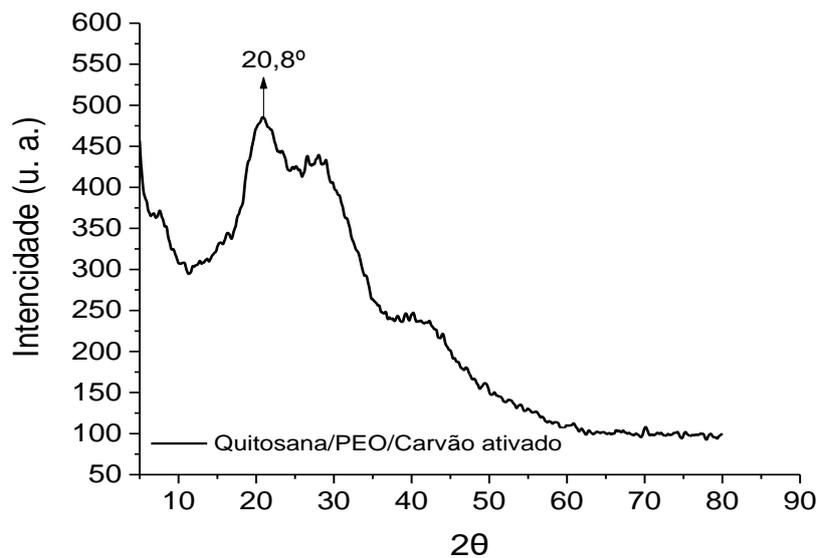


Figura 5.13: Difratograma de Raio X da fibra eletrofiada de quitosana/PEO/carvão ativado e reticulada com solução de glutaraldeído em acetona 0,25%.

5.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH_{pcz} é útil para entender as interações eletrostáticas ocorridas na superfície de um adsorvente. É possível observar na FIG 5.14 que o ponto de pH_{pcz} da membrana de quitosana/PEO/carvão ativado é $\approx 7,10$. Em sistemas com o pH maior que o pH_{pcz} a superfície do adsorvente adquire predominantemente carga negativa favorecendo a adsorção de compostos aniônicos, já quando o pH é menor que o pH_{pcz} a predominância é de carga positiva sendo favorável a adsorção de compostos catiônicos.

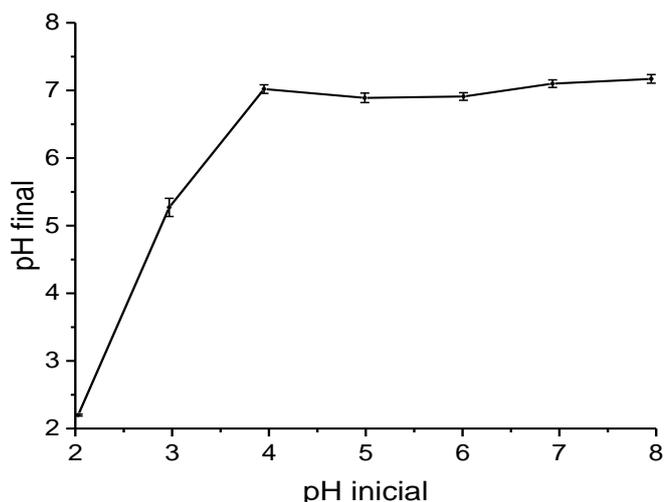


Figura 5.14: Dados experimentais de pH_{pcz} para a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado.

5.5 Teste preliminar de pH

A FIG 5.15 mostra o resultado do teste de pH. O experimento foi realizado em quatro pHs diferentes (2, 5, 7, 9) a fim de verificar o melhor pH para realização dos demais testes de adsorção. A capacidade de adsorção (q) foi de $3,57 \pm 0,01$, $3,91 \pm 0,03$, $4,89 \pm 0,04$ e $3,85 \pm 0,08$ mg g^{-1} respectivamente, indicando uma variação pequena entre os valores, sendo que o pH 7 foi o que apresentou melhor remoção, desta forma adotou-se este pH para os demais testes.

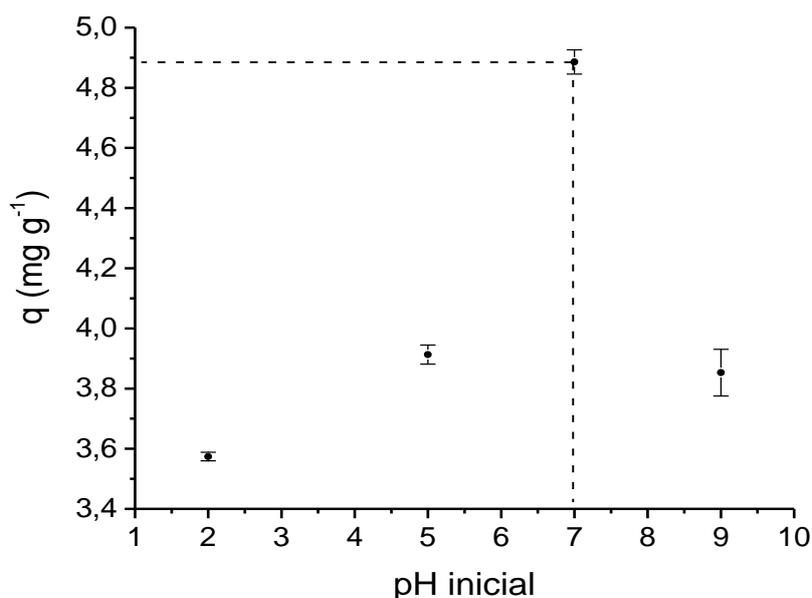
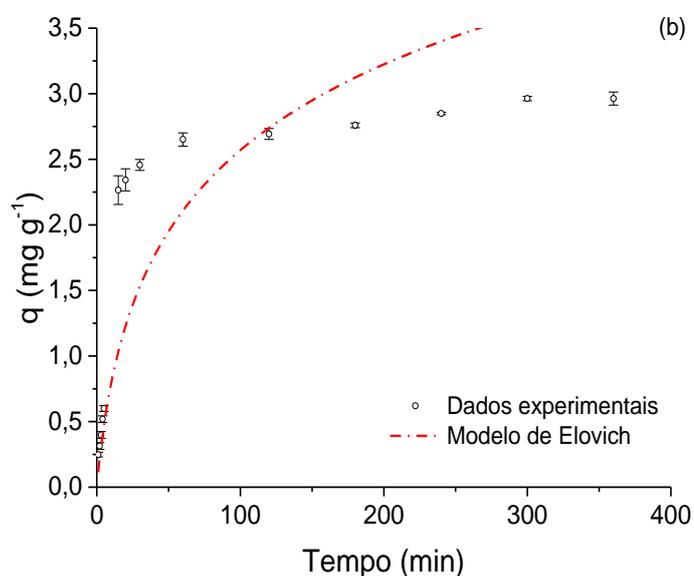
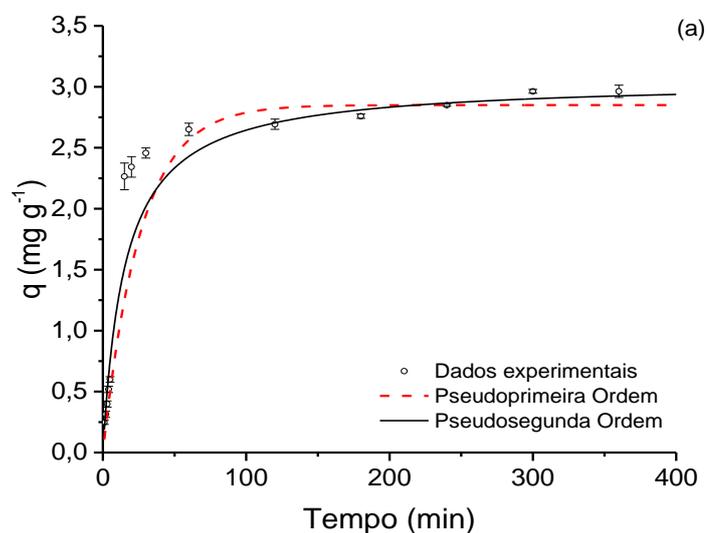


Figura 5.15: Teste preliminar de pH utilizando a membrana de quitosana/PEO/carvão ativado na adsorção de TC.

Considerando o valor do pH_{pzc} do adsorvente ($\approx 7,10$) e a característica anfotérica das moléculas da TC, a maior capacidade de remoção em pH 7 pode ser explicada pela maior estabilidade da molécula de TC em pH neutro e pela maior facilidade de interação do adsorvente com a TC devido as baixas cargas superficiais.

5.6 Cinética de adsorção

A FIG 5.16 mostra o resultado do teste cinético e o ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula aos dados de adsorção da TC. Os parâmetros estimados para os modelos aplicados estão na (TAB. 5.1). O experimento foi conduzido em pH 7,00, temperatura de 30°C e agitação de 150 rpm até o tempo de 420 minutos, quando o equilíbrio foi atingido.



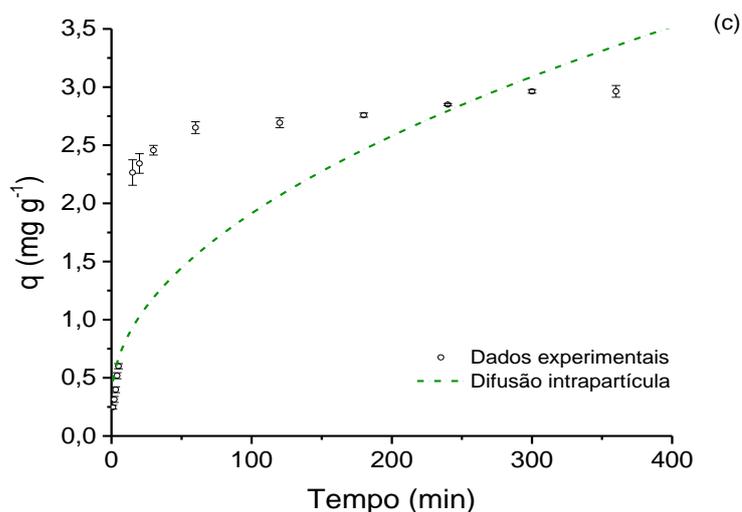


Figura 5.16: Cinética de adsorção para TC com membrana de quitosana/PEO/carvão ativado (pH 7, 30 °C, 150 rpm), pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (a); modelo de Elovich (b); Difusão intrapartícula (c).

Tabela 5.1: Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (pH 7,00, 30 °C, 150 rpm).

Modelo cinético	Parâmetros
Pseudoprimeira ordem	$q_{eq} \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 2,850 \pm 0,003$ $kp1 \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0,038 \pm 3,6403E^{-4}$ $R^2 = 0,946$ $X^2 = 0,010$
Pseudosegunda ordem	$q_{eq} \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 3,050 \pm 0,005$ $kp2 \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0,021 \pm 3,453E^{-4}$ $R^2 = 0,953$ $X^2 = 0,009$
Elovich	$A \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 0,121 \pm 0,101$ $B \text{ (g mg}^{-1}\text{)} = 1,000 \pm 0,337$ $R^2 = 0,798$ $X^2 = 657,209$
Difusão intrapartícula	$Kdif \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 0,160 \pm 0,013$ $C \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,310 \pm 0,173$ $R^2 = 0,918$ $X^2 = 266,118$

Com base nos observados na tabela acima verifica-se que o modelo de pseudosegunda ordem é o que melhor se enquadra aos dados experimentais, pois apresenta melhor coeficiente de determinação (R^2) e qui-quadrado reduzido (χ^2). Isso significa que a cinética global de adsorção é limitada pelas reações químicas, que ocorrem na superfície do adsorvente, por meio de ligações químicas entre a TC e a superfície da membrana [78].

Valores de X^2 próximos de 1 indicam que o método de ajuste aplicado aos dados experimentais está adequado. Nesse contexto os modelos de Elovich e difusão intrapartícula não se adequam aos dados obtidos, além disso é possível observar pelo gráfico que esses modelos não apresentaram ajuste satisfatório.

5.7 Isotermas de Adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio foram descritos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich. Na FIG 5.17 estão apresentados os resultados dos ajustes. A TAB 5.2 traz os valores estimados para os dados de equilíbrio de adsorção da TC.

Dentre esses modelos aplicados, a isoterma de Langmuir foi a que obteve maior coeficiente de determinação (R^2). Esse modelo sugere que a adsorção ocorre em monocamada, considerando assim que cada sítio ativo adsorve uma molécula de TC.

A capacidade máxima de adsorção segundo os dados experimentais foi de $2,491 \pm 0,669 \text{ mg g}^{-1}$. Um estudo utilizando membrana eletrofiada de poli (vinil álcool) (PVA) com adição de 60 % em peso de carvão ativado de casca de coco apresentou capacidade de adsorção máxima de $166,7 \text{ mg g}^{-1}$ para o azul de metileno [79], porém não há estudos referentes ao cloridrato de tetraciclina para membranas eletrofiadas com carvão ativado. Entretanto um estudo utilizando membrana de quitosana e PVA, reticulada com glutaraldeído relatou uma capacidade máxima de adsorção de 102 mg g^{-1} para a TC [80].

Desta forma, é necessário que o material passe por algumas modificações, para aumentar o potencial de adsorção. Um exemplo a ser considerado é a funcionalização da superfície da membrana com imidazolato zeolítico, tendo estudo que relata capacidade de adsorção evidentemente maior de TC em membranas de polidopamina (PDA) com poliácridonitrila (PNA) funcionalizadas por esse método, quando comparadas à membranas não funcionalizadas [81].

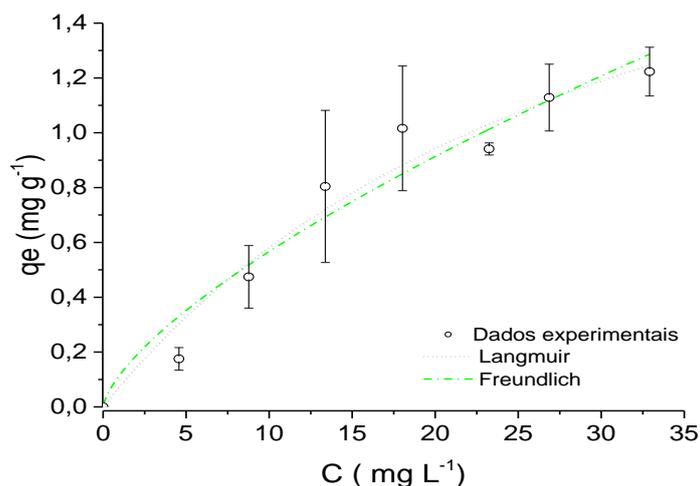


Figura 5.17: Isoterma de adsorção da TC pela membrana de quitosana/PEO/carvão ativado e ajuste dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, (pH 7,00, 30 °C, 150 rpm e tempo de equilíbrio de 6 h).

Tabela 5.2: Parâmetros de isotermas de adsorção estimados pelo ajuste aos dados de equilíbrio de adsorção de TC (pH 7,00, 30°C, 150 rpm, 6 h).

Isoterma	Parâmetros
Langmuir	$q_{\max} \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 2,491 \pm 0,669$ $b \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,030 \pm 0,013$ $R^2 = 0,963$ $X^2 = 0,008$
Freundlich	$k \text{ (g L}^{-1}\text{)} = 0,116 \pm 0,046$ $n = 0,688 \pm 0,125$ $R^2 = 0,911$ $X^2 = 0,015$

Para tanto é necessário realizar estudos complementares a fim de investigar formas de aumentar a capacidade de adsorção do material em estudo. Como citado anteriormente, a funcionalização do material pode ser uma linha a ser considerada para trabalhos futuros.

6. CONCLUSÃO

A técnica de eletrofição se mostrou eficaz para a produção das fibras de quitosana/PEO e quitosana/PEO/carvão ativado. As caracterizações mostraram que o carvão ativado não modificou as características das membranas obtidas. A reticulação com o glutaraldeído mostrou-se eficiente melhorando a estabilidade da membrana em água.

Através das caracterizações foi possível também observar que o material obtido, apresentou ótima qualidade, com potencial para aplicação em processos de adsorção devido à sua porosidade e alta área superficial característica das membranas eletrofiadas.

Para os testes de adsorção foi verificado que o pH 7,00 é o que apresentou melhor capacidade de remoção. O teste cinético que melhor representou os dados experimentais foi o de pseudosegunda ordem. Quanto ao teste de equilíbrio o melhor ajuste foi dado pela isoterma de Langmuir, indicando que os sítios do adsorvente são homogêneos e que a adsorção ocorre em monocamada.

A capacidade máxima de adsorção da membrana de quitosana/PEO/carvão ativado foi de $2,491 \pm 0,669 \text{ mg g}^{-1}$, indicando que o material precisa de modificações para melhorar esse aspecto.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Kshirsagar AS, Gautam A, Khanna PK. Efficient photo-catalytic oxidative degradation of organic dyes using CuInSe₂/TiO₂ hybrid hetero-nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017;349:73–90.
- [2] Awofiranye OS, Modise SJ, Naidoo EB. Overview of polymer–TiO₂ catalyst for aqueous degradation of pharmaceuticals in heterogeneous photocatalytic process. *Journal of Nanoparticle Research*. 2020;22:168.
- [3] Soon, Ai Ni ; Hameed BH. Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-assisted Fenton Process. *Desalination*. 2011;269:1–16.
- [4] H. Boukhatem a b d, H. Khalaf b, L. Djouadi b, F.V. Gonzalez c, R.M. Navarro c, J.A. Santaballa d MC. Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst for phenol degradation under near UV visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;211:114–125.
- [5] Hanna N, Sun P, Sun Q, Li X, Yang X, Ji X, et al. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: Its potential for resistance development and ecological and human risk. *Environment International*. 2018;114:131–142.
- [6] Liu Y, Feng M, Wang B, Zhao X, Guo R, Bu Y, et al. Distribution and potential risk assessment of antibiotic pollution in the main drinking water sources of Nanjing, China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:21429–21441.
- [7] Freitas LAA, Radis-Baptista G. Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. *Journal of Xenobiotics*. 2021;11(2):61–76.
- [8] Yahia M Ben, Sellaoui L. New Interpretations of the Adsorption Process of Tetracycline on Biochar via Experimental and Theoretical Studies. *Water (Switzerland)*. 2022;14(23):1–8.
- [9] Chen B, Li Y, Li M, Cui M, Xu W, Li L, et al. Rapid adsorption of tetracycline in aqueous solution by using MOF-525/graphene oxide composite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;328:111457.
- [10] Yang S, Feng Y, Gao D, Wang X, Suo N, Yu Y, et al. Electrocatalysis degradation of tetracycline in a three-dimensional aeration electrocatalysis reactor (3D-AER) with a flotation-tailings particle electrode (FPE): Physicochemical properties, influencing factors and the degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;407:124361.
- [11] Lu T, Xu X, Liu X, Sun T. Super hydrophilic PVDF based composite membrane for efficient separation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*. 2017;308:151–159.
- [12] Pandi K, Choi J. Selective removal of anionic ions from aqueous environment using iron-based metal-organic frameworks and their mechanistic investigations. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;329:115367.
- [13] Kebede TG, Seroto MB, Chokwe RC, Dube S, Nindi MM. Adsorption of antiretroviral (ARVs) and related drugs from environmental wastewaters using nanofibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(5):104049.
- [14] Kebede, Temesgen Girma;Dube, Simiso; Nindi MM. Biopolymer electrospun nanofibres for the adsorption of pharmaceuticals from water systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7:103330.
- [15] Mingjun C, Youchen Z, Haoyi L, Xiangnan L, Yumei D, Bubakir MM, et al. An example of industrialization of melt electrospinning: Polymer melt differential electrospinning. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2019;2(3):110–115.
- [16] Yang D, Li L, Chen B, Shi S, Nie J, Ma G. Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer*. 2019;163:74–85.
- [17] Apul OG, Hoogesteijn von Reitzenstein N, Schoepf J, Ladner D, Hristovski KD,

- Westerhoff P. Superfine powdered activated carbon incorporated into electrospun polystyrene fibers preserve adsorption capacity. *Science of the Total Environment*. 2017;592:458–64.
- [18] Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*. 2010;28(3):325–347.
- [19] Ahmed FE, Lalia BS, Hashaikh R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*. 2015;356:15–30.
- [20] Subbiah T, Bhat GS, Tock RW, Parameswaran S, Ramkumar SS. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005;96(2):557–69.
- [21] Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*. 2008;49(10):2387–23425.
- [22] Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Beck Tan NC. The effect of processing variables on the morphology of electrospun. *Polymer*. 2001;42:261–272.
- [23] O'Connor RA, Cahill PA, McGuinness GB. Effect of electrospinning parameters on the mechanical and morphological characteristics of small diameter PCL tissue engineered blood vessel scaffolds having distinct micro and nano fibre populations – A DOE approach. *Polymer Testing*. 2021; 96:107119.
- [24] Thirukumaran P, Shakila Parveen A, Atchudan R, Kim SC. Sustainability and antimicrobial assessments of bio based polybenzoxazine film. *European Polymer Journal*. 2018;109:248–256.
- [25] Yang S, Lei P, Shan Y, Zhang D. Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite nanofibrous membrane. *Applied Surface Science*. 2018;435:832–840.
- [26] Ardeshirzadeh B, Anaraki NA, Irani M, Rad LR, Shamshiri S. Controlled release of doxorubicin from electrospun PEO/chitosan/graphene oxide nanocomposite nanofibrous scaffolds. *Materials Science and Engineering C*. 2015;48:384–390.
- [27] Lakhdhar I, Mangin P, Chabot B. Copper (II) ions adsorption from aqueous solutions using electrospun chitosan/peo nanofibres: Effects of process variables and process optimization. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;7:295–305.
- [28] Chakraborty M, Ghosh A, Ghosh UU, DasGupta S. Enhanced cooling by an oscillating droplet on DMF platform. *Engineering Sciences and Fundamentals 2015 - Core Programming Area at the 2015 AIChE Annual Meeting*. 2015;1:162–169.
- [29] Kriegel C, Kit KM, McClements DJ, Weiss J. Electrospinning of chitosan-poly(ethylene oxide) blend nanofibers in the presence of micellar surfactant solutions. *Polymer*. 2009;50(1):189–200.
- [30] De Assis Gonsalves A, Araujo CRM, Soares NA, Goulart MOF, De Abreu FC. Diferentes Estrategias Para A Reticulacao De Quitosana. *Quimica Nova*. 2011;34(7):1215–1223.
- [31] Zhang X, Li MP, Huang ZH, Zhang H, Liu WL, Xu XR, et al. Fast surface crosslinking ceramic hollow fiber pervaporation composite membrane with outstanding separation performance for isopropanol dehydration. *Separation and Purification Technology*. 2020;234:116116.
- [32] Reddy N, Reddy R, Jiang Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in Biotechnology*. 2015;33(6):362–369.
- [33] He P, Davis SS, Illum L. Chitosan microspheres prepared by spray drying. *International Journal of Pharmaceutics*. 1999;187:53–65.
- [34] Santos RS de S, Junior GAM. Microesferas de alginato e quitosana reticuladas com epicloridrina para liberaçao controlada de fármaco antimalárico. *Encontro de Extensão, Docência e Iniciação Científica (EEDIC)*. 2019;5(1):4.
- [35] Li G, Feng Y, Zhu W, Zhang X. Enhanced adsorptive performance of tetracycline antibiotics on lanthanum modified diatomite. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32(10):2109–2115.

- [36] Parsa P, Paydayesh A, Davachi SM. Investigating the effect of tetracycline addition on nanocomposite hydrogels based on polyvinyl alcohol and chitosan nanoparticles for specific medical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;121:1061–9.
- [37] Parra KN, Gul S, Aquino JM, Miwa DW, Motheo AJ. Electrochemical degradation of tetracycline in artificial urine medium. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2016;20(4):1001–1009.
- [38] Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:944–964.
- [39] Gao J, Wang H, Qu J, Wang H, Wang X. Development and optimization of a naphthoic acid-based ionic liquid as a “non-organic solvent microextraction” for the determination of tetracycline antibiotics in milk and chicken eggs. *Food Chemistry*. 2017;215:138–148.
- [40] Wei Y, Zhang Y, Xu J, Guo C, Li L, Fan W. Simultaneous quantification of several classes of antibiotics in water, sediments, and fish muscles by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. 2014;8(3):357–371.
- [41] Dąbrowski A. Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2001;93(1–3):135–224.
- [42] Büyüktiryaki S, Keçili R, Hussain CM. Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2020;127:115893.
- [43] Liao P, Zhan Z, Dai J, Wu X, Zhang W, Wang K, et al. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal*. 2013;228:496–505.
- [44] Pereira MFR, Soares SF, Órfão JJM, Figueiredo JL. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon*. 2003;41(4):811–821.
- [45] Taheran M, Naghdi M, Brar SK, Knystautas E, Verma M, Surampalli RY, et al. Development of adsorptive membranes by confinement of activated biochar into electrospun nanofibers. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2016;7(1):1556–1563.
- [46] Singh N, Wang J, Ulbricht M, Wickramasinghe SR, Husson SM. Surface-initiated atom transfer radical polymerization: A new method for preparation of polymeric membrane adsorbers. *Journal of Membrane Science*. 2008;309(1–2):64–72.
- [47] Vidal, C B; Raulino, G S C; Luz, A D; Luz, C; Nascimento, R F; Keukeleire D. Experimental and Theoretical Approach to Multicomponent Adsorption of Selected Aromatics on Hydrophobically Modified Zeolite. *Journal of Chemical and Engineering*. 2014;59:282–288.
- [48] Inglezakis, V.J., M.M. Fyrillas and JP. Diffusivity Homogeneous Surface Diffusion Model and Analysis of Merits and Fallacies of Simplified Adsorption Kinetics Equations. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;367:224–245.
- [49] Nascimento, R F; Lima, C A; Vidal, C B; Melo, D Q; Raulino GSC. *Adsorção : Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. 2º edição. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade. 2020.
- [50] Y S Ho GM. A Kinetic Study of Dye Sorption by Biosorbent Waste Product Pith." *Resources, Conservation and Recycling*. 1999;25:171–193.
- [51] Weber WJ, Smith EH. Activated carbon adsorption: The state of the art. *Studies in Environmental Science*. 1986;29:455–492.
- [52] Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011;162(1–2):39–58.

- [53] Low MJD. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Review*. 1960;60:267–312.
- [54] Weber WJCM. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. 1963;89:31–60.
- [55] Kinniburgh DG. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*. 1986;20:895–904.
- [56] Módenes AN, Scheufele FB, Glitz CJ, Colombo A, Espinoza-Quiñones FR, Kroumov AD. Kinetics and Equilibrium Study of Black Krom KJR Dye Sorption by Bone-based Activated Carbon. *Bioautomation*. 2014;18:251–264.
- [57] Nascimento RF do, Lima ACA de, Vidal CB, Melo D de Q, Raulino GSC. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1^o edição. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade. 2014.
- [58] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38:2221–2295.
- [59] TEMKIN, M J.; PYZHEV V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica URSS*. 1940;12:327–56.
- [60] Pakravan M, Heuzey MC, Aji A. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. *Polymer*. 2011;52(21):4813–4824.
- [61] Schneider LT. Efeito de tratamentos termoquímicos nas propriedades químicas e texturais de carvões de cascas de soja [tese]. Toledo: Universidade Estadual do Oeste de Paraná, curso de Engenharia Química; 2021.
- [62] Massocatto CL, Andrade M de, Honorato AC, Caetano J, Tarley CRT, Gonçalves Júnior A, et al. Biosorption of Pb²⁺, Cr³⁺, and Cu²⁺ by peach palm sheath modified colonized by *Agaricus Blazei*. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(42):19927–19938.
- [63] Gonçalves Junior AC, Coelho GF, Schwantes D, Rech AL, Campagnolo MÂ, Miola AJ. Biossorção de Cu (II) e Zn (II) utilizando o endocarpo de açaí *Euterpe oleracea* M. em solução aquosa contaminada. *Acta Scientiarum - Technology*. 2016;38(3):361–370.
- [64] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. 2003;41(2):267–275.
- [65] Sun JX, Sun XF, Sun RC, Su YQ. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*. 2004;56(2):195–204.
- [66] Módenes, Aparecido Nivaldo ; de Oliveira, Ana Paula ; Espinoza-Quiñones, Fernando R. ; Trigueros, Daniela Estelita Goes ; Kroumov, Alexander Dimitrov ; Borba, Carlos Eduardo ; Hinterholz, Camila Larissa ; Bergamasco R. Potential of *Salvinia auriculata* biomass as biosorbent of the Cr(III): directed chemical treatment, modeling and sorption mechanism study. *ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY*. 2017;38:1474–1488.
- [67] Movasaghi, Zanyar ; Rehman, Shazza ; ur Rehman DI. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2008;43:134–79.
- [68] Kohsari I, Shariatnia Z, Pourmortazavi SM. Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing bioactive silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 2016;140:287–298.
- [69] Khorram M, Mousavi A, Mehranbod N. Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyethylene terephthalate (PET) with chitosan. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(3):2366–77.
- [70] Bispo VM, Mansur AAP, Mansur HS. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho de Filmes de Quitosana com Diferentes Quantidades de Agente Reticulante. *Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2009;1–10.

- [71] Li B, Shan CL, Zhou Q, Fang Y, Wang YL, Xu F, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. *Marine Drugs*. 2013;11(5):1534–1552.
- [72] Ramachandran S, Nandhakumar S, Dhanaraju MD. Formulation and characterization of glutaraldehyde cross-linked chitosan biodegradable microspheres loaded with famotidine. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 2011;10(3):309–316.
- [73] Ramesh S, Yuen TF, Shen CJ. Conductivity and FTIR studies on PEO-LiX [X: CF₃SO₃⁻, SO₄²⁻] polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008;69(2):670–675.
- [74] Bizarria MTM, D'Ávila MA, Mei LHI. Non-woven nanofiber chitosan/PEO membranes obtained by electrospinning. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2014;31(1):57–68.
- [75] Neto CGT, Giacometti JA, Job AE, Ferreira FC, Fonseca JLC, Pereira MR. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*. 2005;62(2):97–103.
- [76] Bostan MS, Mutlu EC, Kazak H, Sinan Keskin S, Oner ET, Eroglu MS. Comprehensive characterization of chitosan/PEO/levan ternary blend films. *Carbohydrate Polymers*. 2014;102(1):993–1000.
- [77] Lemes BM, Novatski A, Ferrari PC, Minozzo BR, Justo A da S, Petry VEK, et al. Physicochemical, biological and release studies of chitosan membranes incorporated with *Euphorbia umbellata* fraction. *Revista Brasileira de Farmacognosia*. 2018;28(4):433–443.
- [78] Qin Y, Zhu X, Su Q, Anumah A, Gao B, Lyu W, et al. Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar. *Environmental Geochemistry and Health*. 2020;42(6):1579–1587.
- [79] Widiyastuti W, Fahrudin Rois M, Suari NMIP, Setyawan H. Activated carbon nanofibers derived from coconut shell charcoal for dye removal application. *Advanced Powder Technology*. 2020;31(8):3267–3273.
- [80] Zargoosh AYAHSNKK. Adsorption of tetracycline from water using glutaraldehyde-crosslinked electrospun nanofibers of chitosan/poly(vinyl alcohol). *Water Science and Technology*. 2018;77:1324–1335.
- [81] Chao S, Li X, Li Y, Wang Y, Wang C. Preparation of polydopamine-modified zeolitic imidazolate framework-8 functionalized electrospun fibers for efficient removal of tetracycline. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;552:506–516.