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

MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE NANOFIBRAS DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) E QUITOSANA POR ELETROFIAÇÃO

Camila Cassia Cordeiro

TOLEDO – PR Junho de 2022

CAMILA CASSIA CORDEIRO

MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE NANOFIBRAS DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) E QUITOSANA POR ELETROFIAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

Coorientadora: Prof.^a Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari

TOLEDO – PR Junho de 2022

DEDICATÓRIA

À minha querida família!

Meus pais, Osmar e Ivone, por todo amor, respeito e apoio.

À minha irmã, pela amizade, atenção e compreensão pela distância que nos separa, mas pelo amor que nos une.

Aos meus avós, Emília e Antônio, que sempre se mantiveram interessados pelo meu estudo.

"Grandes palavras são necessárias para

expressar grandes ideias"

- Lucy Maud Montgomery

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria e força nos momentos difíceis.

Aos meus pais, pela minha criação, pelo apoio emocional e por sempre me oferecerem força para continuar em busca dos meus sonhos.

Ao professor Dr. Douglas Cardoso Dragunski, pela orientação com maestria. A professora Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari, pela coorientação, disponibilidade, ensinamentos, apoio, correções e muito mais.

Aos meus amigos (as) de laboratório pelo companheirismo, convivência e apoio durante todo esse período.

Aos meus colegas do mestrado, por todo apoio, convivência e ensinamentos.

Ao departamento de Engenharia Química da UNIOESTE que ofereceu toda estrutura para a realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa.

Meus sinceros, obrigada!

SUMÁRIO

LISTA	DE FI	IGURAS	7
LISTA	DE TA	ABELAS	
LISTAS	5 DE A	ABREVIAÇÕES	
RESUM	IO		
ABSTR	ACT.		
INTRO	DUÇÂ	ÃO	16
1.1.	OBJ	ETIVO GERAL	
1.2.	OBJ	ETIVOS ESPECÍFICOS	
2- FU	NDAI	MENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1. P	OLUE	ENTES AMBIENTAIS	
2.1.	.1 Coi	rantes	
2.2.	PRC	OCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM)	
2.2.	.1.	Morfologia das membranas	24
2.2.	.2.	Classificação das membranas	
2.3.	FAE	BRICAÇÃO DE MEMBRANAS POR ELETROFIAÇÃO	
2.3.	.1.	O princípio da técnica	
2.3.	.2.	Parâmetros da Solução	
2.3.	.3.	Parâmetros de Operação	
2.4.	BLE	ENDAS POLIMÉRICAS	
2.4	.1.	Adsorção	
2.5.	ME	MBRANAS DE QUITOSANA E PVA	
2.5.	.1.	Membranas	
2.5.	.2.	Quitosana	
2.4	.1	Álcool Polivinílico (PVA)	
2.6.	CON	NCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
3. MA	ATER	IAIS E MÉTODOS	
3.1.	MA	TERIAIS	
3.2.	PRE	PARO DAS SOLUÇÕES	
3.2.	.1 Sol	ução de Quitosana (QTS)	
3.2.	.2	Solução de acetato de poli(álcool vinílico) (PVA)	
3.4.	RET	TCULAÇÃO DAS MEMBRANAS	
3.4	.1.	Reticulação da membrana de Quitosana com vapor d'água	45

	3.4.2.	Reticulação da membrana de PVA com ácido cítrico	46
3.:	5. ENS	SAIOS DE ADSORÇÃO	46
	3.5.1.	Curva Analítica do corante	46
	3.5.2.	Cinética do pH da solução	47
	3.5.3.	Cinética de adsorção	47
3.	6. CA	RACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	48
	3.6.1.	Ponto de carga zero (pH pcz) (limpa)	48
	3.6.2.	Ângulo de Contato	48
3.6.3.		Análise Mecânica da membrana QTS _{peo3%} (limpa)	49
	3.6.4. Transfo	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com rmada de Fourier (FTIR-ATR)	49
	3.6.5.	Análise de Difração de Raio-X (DRX)	49
	3.6.6.	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
	3.6.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.	7. ENS	SAIO DE FILTRAÇÃO DAS MEMBRANAS	50
3.'	7.1 N	Iódulo experimental de filtração	50
	3.7.2	Compactação das membranas	51
	3.7.3	Ensaio de aplicação da membrana com solução de corante	52
4.	RESUL	ΓADOS E DISCUSSÃO	53
4.	1. ES7	TUDO DE ADSORÇÃO	53
	4.1.1.	Curva analítica	53
4.2	2. CA	RACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	61
	4.2.1.	Ponto de Carga Zero (pH pcz)	61
	4.2.2.	Ângulo de Contato	62
	4.2.3.	Análise Mecânica	64
	4.2.4.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR	.) 65
	4.2.5.	Análise de Difração de Raios-X (DRX)	68
	4.2.6.	Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	69
	4.2.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
4.	8. ENSA	IOS DE FILTRAÇÃO	75
	4.8.1. Te	este de filtração com água destilada	75
	4.8.2. Ap	plicação da membrana a uma solução de corante	77
5.	CONCL	USÃO	82
6.	REFER	ÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular de um grupo cromóforo de um azocorante (Fonte: Kuns
et al., 2017)
Figura 2: Estrutura química do Corante Reativo Vermelho BF-4B (Fonte: Barbosa et al.,
2019)
Figura 3: Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de
membranas sintéticas, a) membranas simétricas e b) membranas assimétricas (Fonte:
adaptado de Habert et al., 2006)
Figura 4: Esquema do método de Eletrofiação (Fonte: Adaptado de Nano Fiberlabs,
2021)
Figura 5: Aspecto morfológico das fibras com beads formadas pelo processo de
eletrofiação (Fonte: Fong et al., 1999)
Figura 6: Representação das estruturas primárias de quitina e quitosana (Fonte: Battisti
& Filho, 2008)
Figura 7: Rota sintética para obtenção da solução de Quitosana (Fonte: adaptado de
Savaris, 2021)
Figura 8: Estrutura molecular do PVA (Fonte: Ramos et al., 2009)
Figura 9: Representação de um aparelho de eletrofiação, com coletor rotativo (Fonte: a
autora, 2022)
Figura 10: Sistema do tratamento com Vapor D'água das membranas (Fonte: a autora,
2021)
Figura 11: Membrana presa ao suporte para o teste de adsorção (Fonte: a autora, 2021).
Figura 12: Esquema do módulo de filtração dead-end (Fonte: a autora, 2022) 51
Figura 13: Membranas de a) QTSPEO3% e b) PVAret/CA obtida pela técnica de
eletrofiação (Fonte: a autora, 2022)
Figura 14: Curva analítica do corante (Fonte: a autora, 2022) 54
Figura 15: Comportamento da solução de corante (vermelho BF-4B) em diferentes pH's
sobre a membrana QTSpeo3% (Fonte: a autora, 2022)

Figura 16: Capacidade adsortiva do corante BF-4B em função de pH (Fonte: a autora, Figura 17: Cinética de adsorção do corante vermelho BF-4B em contato com a membrana QTS. Condições: concentração da solução de 5 mg/L e pH 6 (Fonte: a autora, Figura 18: Espectro da região UV-Visível da solução de corante vermelho BF-4B em função do temp em a) 10 mg/L e b) 15 mg/L (Fonte: a autora, 2022) 59 Figura 19: Espectro da região UV-Visível da solução de corante vermelho BF-4B em função do temp em c) 20 mg/L e d) 25 mg/L (Fonte: a autora, 2022) 59 Figura 20: Espectro da região UV-Visível da solução de corante vermelho BF-4B em função do temp em e) 30 mg/L e f) 35 mg/L (Fonte: a autora, 2022)...... 60 Figura 21: Taxa de remoção (%) em função da concentração inicial (mg/L) da solução de corante vermelho BF-4B nos comprimentos de onda em 516 nm e 541 nm (Fonte: a Figura 22: Análise de pH pcz da membrana de QTSPEO3% (Fonte: a autora, 2022) 62 Figura 23: Ângulo de contato da membrana de quitosana (QTSpeo3%) nos tempos a) 1 Figura 24: Gráfico de tensão-deformação da membrana de quitosana QTSpeo3% (Fonte: Figura 25: Espectro de Infravermelho da membrana de Quitosana reticulada com poli Figura 26: Espectro de Infravermelho do corante reativo Vermelho BF-4B (Fonte: a Figura 27: Espectro de infravermelho da membrana de quitosana com o corante Figura 28: Junção dos espectros de infravermelho da membrana de quitosana sem o corante (QTSPEO3%) e da membrana com o corante adsorvido (QTSCOR) (Fonte: a Figura 29: Análise de difração de raios-X das membranas de quitosana (QTSpeo3%), Figura 30: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de QTS pura

Figura 31: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de PVA puro
(Fonte: a autora, 2021)
Figura 32: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da membrana de
QTSPEO3% (Fonte: a autora, 2021)
Figura 33: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da membrana de PVA
(PVAret/ca) (Fonte: a autora, 2021)
Figura 34: Análise de DSC da membrana de quitosana limpa (linha preta) e suja (linha
vermelha) com o corante vermelho BF-4B (Fonte: a autora, 2022)
Figura 35: Análise de MEV da membrana de quitosana (QTS _{PEO3%}) (Fonte: a autora,
2021)
Figura 36: Análise de MEV da membrana de quitosana adsorvida com o corante
vermelho BF-4B (QTS _{COR}) (Fonte: a autora, 2021)
Figura 37: Compactação das membranas de QTS-PVA com água destilada (Fonte: a
autora, 2022)
Figura 38: Fluxo permeado do corante vermelho BF-4B nos três dias de filtração (Fonte:
a autora, 2022)
Figura 39: Espectro de absorção do corante vermelho BF-4B nos principais picos em
516 e 541 do primeiro dia de filtração (t1) (Fonte: a autora, 2022)
Figura 40: Espectro de absorção do corante vermelho BF-4B nos principais picos em
516 e 541 do segundo dia de filtração (t2) (Fonte: a autora, 2022)
Figura 41: Espectro de absorção do corante vermelho BF-4B nos principais picos em
516 e 541 do terceiro dia de filtração (t3) (Fonte: a autora, 2022)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de alguns corantes têxteis de acordo com o método de aplicação
na fibra (Fonte: Adaptado de ZANONI & YAMANAKA, 2016) 20
Tabela 2: Características básicas das membranas alguns processos de separação 26
Tabela 3: Percentual de remoção do corante com a membrana de $QTS_{PEO3\%}$ 56
Tabela 4: Resultados de remoção (em %) do corante vermelho BF-4B na membrana de
QTS-PVA (Fonte: a autora, 2022)

LISTAS DE ABREVIAÇÕES

- AC Ângulo de Contato
- CA Ácido Cítrico
- DSC Análise Exploratória Diferencial
- ETOH Álcool Etílico
- FTIR Espectroscopia de Infravermelho de transformação de Fourier
- HCL Ácido clorídrico
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- NaOH Hidróxido de sódio
- PEO Poli (óxido de etileno)
- PSM Processo de Separação por Membranas
- PVA Álcool poli(vinílico)
- PVA_{ret/CA} Membrana de alcool poli(vinílico) reticulado com ácido cítrico.
- QTS Quitosana
- QTS_{COR} Membrana de quitosana com o corante

QTS_{PEO3%} – Membrana de quitosana com 3% de PEO (m/v)

QTS-PVA = sanduiche das membranas de quitosana e de PVA (PVA_{ret/CA}/ QTS_{PEO3}/ PVA_{ret/CA})

MEMBRANAS FILTRANTES OBTIDAS DE NANOFIBRAS DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA) E QUITOSANA POR ELETROFIAÇÃO

AUTORA: CAMILA CASSIA CORDEIRO

ORIENTADOR: PROF. DR. DOUGLAS CARDOSO DRAGUNSKI COORIENTADORA: PROF. DRA. LEILA DENISE FIORENTIN FERRARI

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP:85903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 06 de junho de 2022. 102 p.

RESUMO

A preocupação ambiental frente aos contaminantes ambientais e muitas vezes emergentes é um problema que interfere principalmente na saúde humana. Dentre esses contaminantes, os corantes possuem uma atenção especial devido aos riscos que podem trazer aos microrganismos e ao ser-humano, podendo desencadear consequências graves e até mesmo crônicas. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo fabricar membranas de quitosana e álcool polivinílico pela técnica de eletrofiação e aplicá-las no tratamento de soluções de corante reativo vermelho BF-4B. As membranas de quitosana foram reticuladas com vapor d'água enquanto de PVA com ácido cítrico. Uma solução polimérica de quitosana (3% m/v) e PVA (8% m/v) com concentração determinada foi submetida a eletrofiação com coletor rotativo. Foram avaliados parâmetros como fluxo, distância da agulha ao coletor e potencial elétrico. As membranas foram caracterizadas quanto a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR), difrações de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato (AC), ponto de carga zero (pHpcz), cinética de adsorção, além de experimentos de compactação e permeação de solução de corante em célula de filtração frontal. Todos os ensaios de filtração foram realizados em célula do tipo dead-end com pressão gravitacional até obtenção do fluxo estabilizado. Em relação as caracterizações, os resultados obtidos até o momento mostraram a presença de bandas características dos polímeros constituintes e que após a utilização da membrana de

quitosana não ocorreu deslocamento das bandas (FTIR). Por meio da MEV foi possível obter nanofibras com diâmetros de x,x PVA e quitosana, respectivamente. Pelo estudo de pHpcz observou-se que em pH entre 4 e 6 foi favorecida a adsorção do corante na membrana de quitosana. O sanduiche das membranas de quitosana e PVA (QTS-PVA) mostrou que rejeita em torno de 80% do corante, sendo que essas membranas são biodegradáveis e pode ser feito em processo contínuo. Logo, membranas produzidas por biopolímeros podem ser uma excelente alternativa para filtrar corantes (como o vermelho BF-4B) contidos nas águas.

Palavras-chave: eletrofiação, biopolimerios, permeação continua, rejeição corante.

FILTERING MEMBRANES OBTAINED FROM POLYVINYLIC ALCOHOL (PVA) AND CHITOSAN NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING

AUTHOR: CAMILA CASSIA CORDEIRO

SUPERVISOR: PROF. DR. DOUGLAS CARDOSO DRAGUNSKI CO-SUPERVISOR: PROF. DRA. LEILA DENISE FIORENTIN FERRARI

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; College Street, 645; ZIP Code: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, qualified on December, 10th2021 102p.

ABSTRACT

The environmental concern in the face of environmental and often human contaminants is a problem that mainly interferes with health. Among these factors, dyes present special risks due to the problems they can bring to microorganisms and serious and even chronic risks. In this context, this work aims to manufacture chitosan and polyvinyl alcohol membranes by the electrospinning technique and apply them in the treatment of solutions of red reactive dye BF-4B. The chitosan membranes were crosslinked with water vapor while the PVA membranes were crosslinked with citric acid. A polymeric solution of chitosan (3% m/v) and PVA (8% m/v) with a determined concentration was subjected to electrospinning with a rotating collector. Parameters such as flow, distance from needle to collector and electrical potential were evaluated. The membranes were characterized by infrared absorption spectroscopy (FTIR-ATR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), contact angle (AC), zero charge point (pHpcz), adsorption kinetics, in addition to experiments on compaction and permeation of dye solution in a frontal filtration cell. All filtration tests were performed in a dead-end cell with gravitational pressure until a stabilized flow was obtained. Regarding the characterizations, the results obtained so far showed the presence of characteristic bands of the constituent polymers and that after using the chitosan membrane there was no displacement of the bands (FTIR). Through SEM it was possible to obtain nanofibers with diameters of x,x PVA and chitosan, respectively. By the pHpcz study, it was observed that at pH between 4 and 6, the adsorption of the dye on the

chitosan membrane was favored. The sandwich of chitosan and PVA membranes (QTS-PVA) showed that it rejects around 80% of the dye, and these membranes are biodegradable and can be made in a continuous process. Therefore, membranes produced by biopolymers can be an excellent alternative to filter dyes (such as red BF-4B) contained in water.

Keywords: electrospinning, biopolymers, continuous permeation, dye rejection.

INTRODUÇÃO

Os corantes provenientes de indústrias químicas são uma das principais causas de poluição ambiental em efluentes e águas residuais. Ainda que os corantes sejam essenciais para vários setores, principalmente para o têxtil, os mesmos são difíceis de serem tratados e removidos do ambiente. Desta forma, tem-se a necessidade de utilizar diferentes técnicas e tratamento físico-químicos dos resíduos líquidos a fim de remover os contaminantes presentes na água. Neste sentido, têm-se utilizado os Processos de Separação por Membranas (PSM) como técnica de separação de contaminantes.

As membranas poliméricas são estruturas que reduzem, totalmente ou parcialmente, o transporte de espécies químicas contidas em uma mistura, podendo assim ser aplicadas para rejeição de poluentes presentes em águas residuárias (SUSUKI *et al.*, 2016). A fabricação de membranas poliméricas pode ser feita a partir da aplicação da técnica de eletrofiação, em que, dependendo das condições operacionais, obtém-se fibras com diâmetro, porosidade e espessura variadas, bem como fibras na escala nano (ATTIA et al., 2017; CIMADORO & GOYANE, 2020; KI et al., 2007; WANG et al., 2016).

A eletrofiação é um método simples e de baixo custo que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras com diâmetro na faixa de 50 nm a 1 μ m, utilizando soluções poliméricas (LU *et al.*, 2009). Também conhecida como fiação eletrostática (*electrospinning*) é um processo bastante atraente para produzir fibras (ou membranas) com diâmetros menores (EICHHORM *et al.*, 2005). Devido ao rápido desenvolvimento da eletrofiação, sua metodologia de uso foi reconhecida como sendo uma eficiente tecnologia, devido ao baixo custo para a produção de nanomateriais unidimensionais para a biomedicina, materiais de filtro de adsorção, dispositivos eletrônicos, entre outros (LI *et al.*, 2017; NIELSEN *et al.*, 2013).

A eletrofiação tem como função gerar fibras, na escala de micro a nanômetros, de modo contínuo a partir de polímeros e de compostos inorgânicos e híbridos, que podem ser utilizados para aplicações ambientais (ESMAEILI & BENI, 2014; SAUD *et al.*, 2015). As nanofibras produzidas pelo método de eletrofiação indicam diversas características fundamentais para seu entendimento, como uma elevada razão área de superfície / volume e propriedades mecânicas superiores (MAHDAVI et al., 2017). Esses materiais nanoestruturados devem possuir algumas propriedades importantes como elevada área superficial e porosidade (EICHHORM *et al.*, 2005). Logo, essas membranas

podem ser produzidas por diversos polímeros, como a quitosana, um biopolímero biodegradável e insolúvel em grande parte dos solventes orgânicos e na água (KAUR *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2019).

Os biopolímeros, como a quitosana obtida da desacetilação da quitina, são de grande interesse para a aplicação e remoção de corantes graças à sua disponibilidade na natureza e propriedades interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e quelação de íons metálicos. A capacidade absortiva da quitosana é uma de suas principais propriedades, além de ser um biopolímero biodegradável capaz de reter corantes têxteis de águas, por exemplo (KARIMI *et al.*, 2016; ZURAVLIOSA et., 2020).

O álcool (polivinílico) (PVA) é outro exemplo de polímero biodegradável, sendo que o mesmo pode ser obtido por rota sintética, é hidrofílico, não tóxico, biocompatível e apresenta excelente capacidade de formação de filmes (FARIA *et al.*, 2012; FAN *et al.*, 2019). Apesar das boas características do PVA, ele puro possui baixo estabilidade e inchamento em água e isso limite seu uso como membrana em sistema aquoso, pois o inchamento da membrana tem grande influência no desempenho da membrana. Para reparar esse problema, a membrana de nanofibra de PVA eletrofiada pode ser modificada através da reticulação. Existem diversos métodos empregados para reticular o PVA e produzir membranas estáveis à água. Um método de preparação de nanofibras de PVA é a eletrofiação de uma solução aquosa de PVA contendo um agente reticulante, como o ácido cítrico, seguido de um tratamento térmico.

Com base na formação destes materiais citados, o grande desafio destas membranas fabricadas por eletrofiação e utilizando biopolímeros é na aplicação em sistemas contínuos. Diversos estudos (FERREIRA, E. S., 2022) fabricam as membranas e as caracterizam. Neste trabalho, foi as membranas foram fabricadas, caracterizadas e aplicadas em um processo contínuo, como a montagem de um fluxo contínuo que utiliza membrana sanduiche.

Assim, fabricar membranas por eletrofiação utilizando polímeros biodegradáveis e não tóxicos e poder aplicar as membranas em sistemas de tratamentos contínuos é de suma importância para o meio ambiente aquático, pois permite que grandes volumes de efluentes possam ser tratados.

CAPÍTULO 1

1.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa objetiva fabricar membranas de quitosana a partir da técnica de eletrofiação e aplicar no tratamento de adsorção do corante reativo vermelho BF-4B. O PVA também será fabricado para servir como modelo sanduiche juntamente com a membrana de quitosana no módulo de filtração.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- produzir membranas eletrofiadas compostas por quitosana;
- produzir membranas eletrofiadas compostas por PVA reticulada com ácido cítrico para utilizar no processo de filtração juntamente com a membrana de quitosana;
- caracterizar morfologicamente os materiais obtidos;
- realizar testes de adsorção do Corante Reativo Vermelho BF-4B utilizando a membrana de quitosana;
- realizar teste de remoção do Corante Reativo Vermelho BF-4B com a membrana de quitosana;

CAPÍTULO 2

2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUENTES AMBIENTAIS

Os poluentes ambientais estão cada dia mais presentes na natureza, principalmente nos descartes de águas residuais originárias de indústrias com a presença de elevadas concentrações de corantes, causando ameaças aos seres humanos e a vida aquática, o que impossibilita os ecossistemas de desempenharem suas funções (GARRIDO *et al.*, 2021).

Efluentes de inúmeras indústrias, como as de tintas, chapas metálicas, alimentícias, farmacêuticas, entre outras, contém corantes e materiais orgânicos, que são tratados e descartados nos recursos hídricos. Os corantes e íons de metais pesados, mesmo estando em concentrações pequenas, podem acarretar efeitos problemáticos à saúde humana. Ambos entram na cadeia alimentar por meio das águas contaminadas e se acumulam nos organismos vivos (PAKDEL & PEIGHAMBARDOUST, 2018; FU & WANG, 2011).

Na indústria têxtil, por exemplo, aproximadamente 8000 Kg de tecidos são produzidos por dia, fornecendo um consumo de cerca de 1,6 milhões de litros de água (GARRIDO *et al.*, 2021; BILIAL *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019). Portanto, o uso do corante na indústria têxtil desencadeia a contaminação de seus efluentes e quando são descartados sem tratamento prévio geram diversos problemas ambientais (LIMA *et al.*, 2020; AHSAINE *et al.*, 2018).

2.1.1 Corantes

Dentre os poluentes descartados na natureza, os corantes podem ser considerados como um dos mais perigosos, isso porque são extremamente estáveis, apresentam alta toxicidade e sua liberação causa efeitos prejudiciais ao meio ambiente (JAYALAKSHMI & JEYANTHI, 2019; LI *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2020). De uma maneira geral, os corantes são classificados em três principais tipos: os catiônicos (que são corantes

básicos), aniônicos (são os ácidos, diretos e reativos) e os não iônicos (corantes dispersos) (KIMURA, 2001).

Guaratini e Zanomi (2000) descrevem em seus estudos que os corantes podem ser classificados de acordo com cada estrutura química ou pelo modo como eles se fixam às fibras dos tecidos. São eles:

- os corantes azóicos são insolúveis em água, logo, a fibra deve ser impregnada com um agente acoplador para que o corante possa se fixar nela. Esse tipo de corante possui pelo menos um grupo azo (-N=N-) em sua estrutura.
- já os corantes diretos apresentam alta solubilidade em água e são constituídos por mais de um grupo químico azo (-N=N-), que faz com que ocorra uma interação com a fibra causada pelas forças van der Waals.
- os corantes dispersivos, que também são solúveis em água, são aplicados por meio de suspensão. Este corante não possui em sua estrutura química grupos azos.
- por fim, tem-se os corantes reativos, que apresentam grupos químicos eletrolíticos reativos e possui a capacidade de formar ligações covalentes com os principais sítios de ligação da fibra. Neste corante o grupo azo está presente como grupos cromóforos, assim como a função antraquinona.

A Tabela 1 apresenta como cada um destes corantes atuam na indústria têxtil.

 Tabela 1: Classificação de alguns corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra

 (Fonte: Adaptado de ZANONI & YAMANAKA, 2016).

Principais Classes Substratos		Métodos de Aplicação	Aspecto relevante do tingimento	
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do pH	Alta solubilidade; resistência à lavagem; processo simples e cores brilhantes	
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais	Alta solubilidade; alto rendimento, melhorado pelo uso de eletrólitos	

Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel	Alto padrão de fixação; alta resistência à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com altas temperaturas/pressão usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação	Custo baixo; praticamente insolúvel em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; Resistencia à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas
Ácidos ou Aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios ativos aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio	Podem ser de três tipos; extensa gama de coloração e boa fixação

Em indústrias de tingimento de fibras, utilizam os corantes para seu tingimento, sendo que os mesmos podem ser divididos em duas partes principais: em um grupo cromóforo (que é o grupo responsável por dar a cor à fibra) e uma estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNS *et al.*, 2017). A Figura 1 apresenta a estrutura de um grupo cromóforo de um azocorante.



Figura 1: Estrutura molecular de um grupo cromóforo de um azocorante (Fonte: Kuns et al., 2017).

Para Kuns *et al.* (2017) a família dos azocorantes (Figura 1) é o grupo que melhor representa e mais utilizado na síntese de corantes, pois eles possuem como características principais um ou mais grupamentos azo ligados em anéis aromáticos juntamente com outras partes ligadas ao grupo cromóforo. Existem atualmente diversas classes de corantes que variam de acordo com sua fixação, sendo que o tipo reativo é o mais utilizado em nível mundial (ZANONI & YAMANAKA, 2016; CUNHA *et al.*; 2014).

Guarantini & Zanoni (1999) relatam que os corantes reativos, apesar de possuírem diversas variedades, eles apresentam algumas características em comum, como, elevada solubilidade e a alta estabilidade da cor. Os corantes possuem a capacidade em formar ligação covalente juntamente com o grupo -OH das fibras e com grupos amino, hidroxila e tióis de fibras proteicas, assim como o grupo amina das poliamidas (GUARANTINI & ZANONI, 1999). A Figura 2 apresenta a estrutura química do Corante Reativo Vermelho BF-4B, com um grupo cromóforo azo (–N=N–) e dois grupos reativos, que são a vinilsulfona e o monoclorotriazina (BARBOSA *et at.*, 2019).



Figura 2: Estrutura química do Corante Reativo Vermelho BF-4B (Fonte: Barbosa *et al.*, 2019).

A poluição de rios e/ou lagos com esses compostos provocam tanto a poluição visual, como também a poluição ambiental, causando riscos biológicos que afetam diretamente nos processos de fotossíntese (JAYALAKSHMI & JEYANTHI, 2019), levando a morte de peixes e outros animais aquáticos e, além disso, podem causar danos a saúde humana. O trabalho de Kunz *et al.* (2017) também destaca o fato de que os azocorantes (e seus subprodutos) são uma das principais classes que podem ser carcinogênicos e mutagênicos.

É necessário realizar a remoção destes corantes para o tratamento das águas, sendo que algumas técnicas podem ser utilizadas, como: precipitação química, membranas, adsorção, troca iônica e processo eletroquímico (CUNHA *et al.*, 2014).

Diante deste problema ambiental, diversas técnicas para o tratamento de águas contaminadas têm sido utilizadas (PAKDEL & PEIGHAMBARDOUST, 2018), como a precipitação química (CHARERNTANYARAK, 1999), tratamento biológico (VASHI *et al.*, 2018), troca iônica (WANG *et al.*, 2018), osmose inversa (VOLPIN *et al.*, 2018), coagulação-floculação (CHOUMANE et al., 2018) e adsorção (WANG et al., 2018).

Dentre esses métodos, a adsorção e o Processo de Separação por Membranas (PSM) são considerados eficazes para o tratamento de águas contaminadas, pois apresentam elevado rendimento, baixo consumo de matérias-primas e energia, possibilidade de acoplamento a outros processos de tratamentos e facilidade no desenvolvimento de processo contínuo podendo tratar grandes volumes (BATISTA *et al.*, 2020; MIYAMURA; LIMA, 2011; TADINI *et al.*, 2016; LIMA-MODEL *et al.*, 2015; HABERT *et al.*, 2006). Além disso, o PSM também inclui vantagens como: emprego de temperaturas moderadas; baixo efeito químico e mecânico prejudiciais; não envolvem mudança de fase; possui boa seletividade, na maioria dos casos; a purificação pode ser alcançada em uma etapa e; fácil ampliação de escala e flexibilidade (HABERT *et al.*, 2006; BATISTA *et al.*, 2020).

2.2. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA (PSM)

O processo de separação por membranas é um método para separação de elementos utilizando membranas sintéticas como barreira seletiva, de modo que as características dessas membranas naturais são principalmente a permeabilidade e seletividade (TADANI *et al.*, 2016). Vale ressaltar o fato de que não ocorre transformação química ao longo do tratamento por membranas, o material apenas fica retido no processo de filtração (SCHNEIDER & TSUTYA, 2001). Para Habert et al. (2006) as membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de imitar as membranas naturais, sendo elas uma barreira que separa duas fases com a função de restringir totalmente (ou parte) o transporte de uma ou várias partículas químicas que estão presentes nas fases.

Existem diversos tipos de membranas que podem ser utilizadas nos processos de separação por membranas, sejam elas produzidas por polímeros sintéticos ou por

materiais inorgânicos. Entretanto, os materiais inorgânicos, apesar de apresentarem melhores características, como maior vida útil e maior facilidade de limpeza, possuem um custo maior em relação aos polímeros sintéticos (HABERT *et al.*, 2006; GALVÃO; GOMES, 2015).

No decorrer do processo de separação por membranas, ocorrem fenômenos que são muito importantes para seu desempenho, como a polarização da concentração, que causa o aumento da resistência à transferência de massa na membrana e consequentemente o declínio do fluxo de permeado. Essa polarização acontece devido o acúmulo de material na interface alimentação/membrana, ocasionando uma difusão dos solutos retidos em sentidos contrários ao permeado, o que dificulta a permeação (HUANG *et al.*, 2018; BAKER, R. W., 2012; HABERT *et al.*, 2006; MULDER, M., 1996).

2.2.1. Morfologia das membranas

As membranas sintéticas são comercialmente preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas e, com isso, as membranas apresentam diferentes morfologias. Basicamente, as membranas podem ser classificadas de duas maneiras: densas e porosas (HABERT *et al.*, 2006). O que irá definir sua classificação é a superfície da membrana juntamente com a ligação que ela faz com a solução. A Figura 3 apresenta as morfologias mais comuns de membranas comerciais nas secções transversais.



Figura 3: Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas, a) membranas simétricas e b) membranas assimétricas (**Fonte: adaptado de** Habert et al., 2006).

As membranas podem ou não apresentar as mesmas características ao longo de sua espessura, podendo ser isotrópicas ou anisotrópicas. Essa última se caracteriza por possuir uma região superior muito fina (aproximadamente 1 μ m), ser mais fechada, suportada em uma estrutura porosa. As membranas anisotrópicas integral são aquelas quando ambas as regiões são constituídas por um único material. Em contrapartida, as anisotrópicas composta são aquelas em que se utilizam materiais diferentes na preparação de cada região (HABERT *et al.*, 2006; WEE *et al.*, 2008).

As membranas porosas possuem propriedades importantes para determinar seus parâmetros relacionados à sua morfologia, como o tamanho de poros, a porosidade superficial e a espessura. No caso de membranas densas, as características relevantes são as físico-químicas, nas quais envolve o polímero e as substâncias a serem separadas, e a espessura do filme polimérico (ZINADINI *et al.*, 2017). Já as membranas compostas necessitam de um suporte poroso. Assim, qualquer tipo de membrana utiliza parâmetros característicos dos processos, como permeabilidade a gases e líquidos e capacidade seletiva (HABERT *et al.*, 2006; WEE *et al.*, 2008).

Dentre os processos de separação por membrana, destacam-se a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e nanofiltração, eletrodiálise, separação de gás e pervaporação.

2.2.2. Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas de acordo com seu tamanho de poro, logo, as principais técnicas que utilizam membranas porosas e usam como força motriz a diferença de pressão hidráulica são a Microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF), ao passo que as membranas que possuem camada seletiva densa são a Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), ambas também utilizam pressão hidráulica para promover a separação (CUNHA et al., 2016). A Tabela 2 apresenta de maneira geral as principais características das membranas para os diversos processos de separação.

Processo	Tamanho de Poro	Característica	Mecanismo Separação	Pressão (kPa)
Microfiltração	$5-0,05\ \mu m$	isotrópica	por tamanho	< 200
Ultrafiltração	50 – 3 nm	anisotrópica	por tamanho	100 a 1000
Nanofiltração	4–0,7 nm	anisotrópica	por tamanho	500 a 3500
Osmose reversa	1 - 0,1 nm	anisotrópica	sorção/difusão	1500 a 15000

Tabela 2: Características básicas das membranas alguns processos de separação

(Fonte: Adaptado de Habert et. al, 2006).

Sendo assim, cada técnica possui suas características, sendo elas:

Microfiltração (MF): as membranas de MF possuem tamanho de poros entre 0,1 a 10 µm (HERNÁNDEZ *et al.*, 1996), e podem ser preparadas a partir de diversos materiais, sejam eles orgânicos (polímeros) ou inorgânicos (cerâmicas, metais, zeólitas, etc) (MULDER, 1996). Devido a sua relevância no comércio, deve-se levar em conta a integridade da membrana, avaliando se ela possui defeitos na camada seletiva ou poros superdimensionados. A aplicação das membranas de MF são as mais variadas, sendo presentes nas indústrias de laticínios, bebidas e produtos de ovos. A MF também é bastante utilizada na purificação de águas superficiais para o tratamento da água (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012). Além disso, tem uma vasta utilização no pré-tratamento para a água da chuva (GUEDES, 2012) e também pode ser usada para separação de óleo vegetal e água (DELCOLLE, 2010). Portanto, a MF auxilia na separação de moléculas e microrganismos, diminui os danos térmicos e consome menos energia (CUPERUS; NIJHUIS, 1993).

- Ultrafiltração (UF): sua principal aplicação está na remoção de vírus, de macromoléculas e de coloides. As membranas que são utilizadas neste processo possuem algumas classificações importantes a serem consideradas, sendo elas: a massa molar de corte, que é a massa das moléculas retidas em 90% pela membrana; o tamanho de poro, que deve estar entre 1 a 100 nm; e a diferença de pressão que é aplicada neste processo de 1 a 10 bar (MULDER, 1996).
- Nanofiltração (NF): as membranas de NF retêm moléculas menores, com massa molar menor que 2 kDa, pois possuem tamanho de poro na faixa entre 4 – 0,7 nm, necessitando portanto de elevada pressão de permeação em membranas porosas. Portanto, neste processo, as membranas utilizadas possuem a função de reterem os íons monovalentes a serem estudados (MULDER, 1996).
- Osmose Reversa (OR): essa técnica é muito utilizada para dessalinizar águas marinhas, salobras e águas de superfície. A pressão utilizada deve superar a pressão osmótica da solução para separar os sais da água. É utilizada membranas extremamente pequenas que filtram os sais dissolvidos na água (CASSANO *et al.*, 2001; BEAL & MONTEGGIA, 2003).

Sendo assim, esses processos de separação por membrana utilizam a pressão hidráulica como força motriz para separar a água dos contaminantes (HOFMAN et al., 1998; BENTANA et al., 2004; NICOLAISEN, 2002). Baseado nesses processos, existem alguns processos que influenciam no desempenham das membranas, como a polarização por concentração e o *fouling* (BASSETI, 2002 & FERRARI, 2009).

A polarização por concentração é caracterizada pelo aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana, de modo que excede o limite de solubilidade, o que ocasiona a formação de uma torta viscosa e delgada, a camada de gel. Já o *fouling* se refere como à deposição de alguns elementos, presentes na alimentação, na superfície da membrana (fenômeno de camada gel) ou dentro de seus poros (fenômeno de colmatagem) ((PATOCKA & JELEN, 1987; GONÇALVES, 2019).

Baseado nos processos de separação com membranas, os mesmos podem serem feitos com configurações transversal (dead-end) ou tangencial (crossflow). Na configuração transversal, a solução a ser filtrada é escoada de maneira perpendicular à membrana, ou seja, de cima para baixo (BALANNEC *et al.*, 2005; GONÇALVES, 2019).

A partir disso, as membranas possuem versatilidade por serem trabalhadas com polímeros (ANGEL *et al.*, 2020) e, principalmente, a utilização de polímeros biodegradáveis, que são produtos como eco-friendly, ou seja, pode ser facilmente utilizado no meio ambiente sem causar danos para ele (AZIZULLLAH *et al.*, 2011).

2.3. FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS POR ELETROFIAÇÃO

Existem diversas técnicas de obtenção de fibras poliméricas (ou membranas), sendo que a eletrofiação é considerada uma das opções mais vantajosas (RENEKER; YARIN, 2008), isso porque é uma técnica que possui a produção de fios longos e contínuos, possui controle do diâmetro, é aplicada para diferentes sistemas e existe a possibilidade de o operador manipular diversos parâmetros operacionais, o que garante autonomia ao processo (COSTA *et al.*, 2012).

A eletrofiação surgiu quando o matemático e físico inglês Lord Rayleigh estudou em 1882 a estabilidade de uma gota de líquido carregada colocada em um campo elétrico e previu que o líquido pode ser espalhado em jatos finos quando sua força elétrica é suficientemente grande para superar a tensão superficial. A partir destes estudos, diversos outros pesquisadores (como Zeleny e Taylor) aperfeiçoaram esta técnica, chamada de eletrofiação (HE *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017).

A eletrofiação é um método simples e de baixo custo que utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras com diâmetro na faixa de 50 nm a 1 μ m, utilizando soluções poliméricas (LU *et al.*, 2009; FENG *et al.*, 2018). Também conhecida como fiação eletrostática (electrospinning) é um processo bastante atraente para produzir fibras (ou membranas) com diâmetros menores, como de 10 nm a 10 μ m (EICHHORM *et al.*, 2005; MAHDAVI *et al.*, 2017).

Devido ao rápido desenvolvimento da eletrofiação, sua metodologia de uso foi reconhecida como sendo uma eficiente tecnologia, devido ao baixo custo para a produção de nanomateriais unidimensionais para a biomedicina, materiais de filtro de adsorção, dispositivos eletrônicos e entre outros (LI *et al.*, 2017; MALADOSO *et al.*, 2021; FENG *et al.*, 2018).

2.3.1. O princípio da técnica

Basicamente, as fibras são produzidas forçando uma fusão ou solução de polímero por meio de um aglomerado de fios na presença de um alto campo elétrico (NIELSEN *et al.*, 2013). As nanofibras produzidas pelo método de eletrofiação indicam diversas características fundamentais para seu entendimento, como uma elevada razão área de superfície / volume e propriedades mecânicas superiores (MAHDAVI *et al.*, 2017).

As fibras possuem algumas propriedades importantes como grande área superficial, sua alta porosidade e efeito de tamanho pequeno, entre outras. Suas áreas de aplicação são, principalmente, na administração de medicamentos, compósitos poliméricos e em muitos outros campos (ARAÚJO *et al.*, 2013). Logo, a eletrofiação é uma técnica de fácil abordagem e preparo de fibras contínuas com diâmetros na faixa de dezenas de nanômetros a micrômetros, que são as nanofibras eletrofiadas (FENG *et al.*, 2018), como mostra a Figura 4.



Figura 4: Esquema do método de Eletrofiação (Fonte: Adaptado de Nano Fiberlabs, 2021).

A Figura 4 apresenta o esquema de eletrofiação de nanofibras. A solução de polímero é gerada por uma força elétrica gerando um padrão de fios que simula um cone, chamado cone de Taylor, sendo o momento em que a força eletrostática gerada excede a tensão superficial do polímero (GUERRINE *et al.*, 2006). Ocorre uma tensão elevada entre o coletor de alumínio e a ponta da agulha, fazendo com que libere o jato e se alinhe

em um filamento mais fino ocasionando a evaporação do solvente, enquanto o polímero se solidifica (BASBOUZ; STYLIOS, 2008). Assim, após formação dos fios, estes são depositados no coletor (seja ele rotativo ou em placa) de alumínio, produzindo as nanofibras (orientadas ou não).

Existem dois tipos de coletores dos fios, o coletor rotativo (Figura 4) e o coletor aterrado. No coletor rotativo, os fios são depositados de modo orientado (ESFAHANI *et al.*, 2017; VIMAL *et al.*, 2016). Ao contrário da placa coletora (ou coletor aterrado), nos quais os fios formados são depositados na placa de maneira contínua, formando um padrão desorientado (ESFAHANI *et al.*, 2017; VIMAL *et al.*, 2016).

Como dito anteriormente, o processo de eletrofiação se dá pela formação de fibras contínuas, onde ocorre um jato da solução no qual evapora-se o solvente e a fibra se forma no coletor. Neste processo deve-se levar em conta alguns parâmetros que são fundamentais, pois eles influenciam a dimensão e morfologia da fibra (DOSHI; RENEKER, 1995; WU *et al.*; 2012).

De uma maneira geral, para que a formação de fibras ocorra de forma desejada, deve-se ter controle sobre três parâmetros: de solução, de operação e ambiental.

2.3.2. Parâmetros da Solução

A solução polimérica que se utiliza na técnica de eletrofiação possui parâmetros essenciais para analisar o desempenho dos fios formados. As características físicoquímicas, a composição e a interação entre o polímero e o solvente são as principais relações entre a viscosidade, concentração e a tensão superficial, sendo ambas descritas nos tópicos a seguir.

 Viscosidade: a viscosidade da solução é um parâmetro de suma importância durante o processo da eletrofiação, pois ela influencia principalmente na concentração do polímero (MOHEMAN *et al.*, 2016). Isso se explica pelo fato da ocorrência de interações do polímero com o solvente, o que determinam a resistência na qual o jato irá formar os fios. Logo, a viscosidade mede a resistência que um fluído possui ao escoar (REIS, 2019). Vale ressaltar que quando se tem uma solução com viscosidade muito alta, pode dificultar o alongamento da fibra, assim como a redução de seu diâmetro, fazendo com que ocorra a deposição de filmes poliméricos no coletor (RAMAKRISHNA, 2005). *Concentração:* a solução polimérica possui determinada concentração que pode variar de massa/massa, massa/volume ou massa molar/massa (DROSOU *et al.*, 2018; REIS *et al.*, 2001). A viscosidade e a concentração da solução estão relacionadas devido a viscosidade ser influenciada pelo tipo de material dissolvido em determinado solvente, seja ele orgânico ou inorgânico (FOROUHARSHAD, 2010; SILVA, 2020).

A variação da concentração da solução polimérica pode ser feita, assim como outros parâmetros, a fim de se obter uma fibra de melhor qualidade. Entretanto, cada solução possui diferente concentração, o que pode implicar em morfologias diferentes, dependendo também do tamanho da cadeia polimérica e de sua natureza química (SILVA, 2020; GROTHE *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2010). Logo, deve-se analisar se a concentração da solução está de acordo com o método escolhido.

Um exemplo é se a concentração estiver abaixo do ideal para determinado método, pode ocorrer o espalhamento eletrostático da solução, conhecido como *electrospray*. Já se ela estiver acima do ideal, pode ocorrer o entupimento da agulha, necessitando de tensões elétricas mais altas para ocorrer o jato da solução e formar as fibras (SILVA, 2020; MOKHTARI *et al.*, 2015; ANGEL, 2020).

Tensão superficial: é um fenômeno que ocorre na interface entre duas fases químicas, fazendo com que a camada superficial de um determinado líquido se comporte como uma membrana elástica, gerada pelas forças de coesão que existe entre as moléculas, ou seja, nada mais é que as forças de atração intermoleculares e o desequilíbrio que existe na superfície (SHAW, 1975).

Na técnica de eletrofiação, a tensão superficial necessita ser superada pela ação das forças existentes, ou seja, as forças eletrostáticas geradas pela aplicação de uma diferença de potencial (RAMAKRISHNA, 2005; REIS, 2019). Assim, existem situações em que a tensão superficial é elevada e o processo é dificultado, pois afeta a estabilidade e pode ocorrer a formação de beads (ou glóbulos) nos fios formados. Esses beads são "defeitos" formados nas fibras (SILL; VON RECUM, 2008), como mostra a Figura 5.



Figura 5: Aspecto morfológico das fibras com beads formadas pelo processo de eletrofiação (Fonte: Fong et al., 1999).

É importante que não ocorra a formação de beads, pois a junção de solventes e resíduos contidos nas fibras podem ser muito tóxico quando entram em contato com o organismo (REIS, 2019; FELTZ *et al.*, 2017; XUE *et al.*, 2017). Portanto, quanto menor a tensão superficial, menor é a diferença de potencial e maior é a facilidade do processo de eletrofiação, ou seja, melhor é o processo de obtenção das fibras com superfície de maior homogeneidade (PORTELA, 2010; REIS, 2019).

2.3.3. Parâmetros de Operação

Os parâmetros operacionais também são de suma importância para ministrar a técnica de eletrofiação, pois estes são condições que proporcionam uma certa influência sobre as características da fibra. Neste caso, o operador possui maior facilidade em controlar, pois está mais relacionado ao equipamento. Estes parâmetros são: o fluxo da solução, a tensão aplicada, a distância da agulha até o coletor e o diâmetro da mesma.

- Fluxo da solução (mL h⁻¹): determina o quanto de solução é disponível para que ocorra a formação da fibra, isto é, com o aumento do fluxo, maior será o diâmetro das fibras. Logo, se o fluxo dor diminuído, a formação do cone de Taylor será dificultada, porém, se ocorrer um excesso de fluxo, a solução pode ser depositada sobre o coletor de modo que não ocorra a evaporação do solvente e nem o alongamento do jato para produzir os fios (REIS, 2019; RAMAKRISHNA, 2005).
- Tensão (V): é uma das variáveis mais analisadas durante a eletrofiação (SIL; VON RECUM, 2008; SHIN *et al.*, 2001), pois ela implica diretamente no processo e pode afetar os demais parâmetros, sendo a responsável pelas cargas

elétricas que a solução polimérica transporta. Além disso, é ela a responsável pela força e aceleração que o campo elétrico forma as fibras, ou seja, é a intensidade da tensão em que o jato forma as fibras, controlando o tamanho do diâmetro das fibras formadas (BRITO, 2013).

A tensão aplicada ocorre da seguinte forma: se a mesma for baixa, a gota é suspensa da ponta da agulha e forma-se o cone de Taylor através do jato, produzindo as fibras de maneira que não ocorra beads; caso aumentar a tensão, a gota que se forma na ponta da agulha possui um volume menor, o que causa a diminuição do cone de Taylor (SILL; VON RECUM, 2008).

Portanto, quando aplica-se uma tensão elevada, ocorre a condução de uma força de repulsão eletrostática maior, pois maior é o número de cargas transportadas, o que causam maiores alongamentos nas fibras e assim, elas ficam mais finas (BRITO, 2013). De outro modo, quando aumenta-se o potencial, o tempo de voo da fibra são melhor, ou seja ocasiona fibras mais curtas e com maiores diâmetros (BRITO, 2013; HENRIQUES *et al.*, 2008).

Condutividade: segundo Pelipenko et al. (2013), soluções de polímeros que possuem condutividade muito baixa não podem ser sujeitas a eletrofiação, pois não há carga na superfície da gota suficiente para formação do cone de Taylor. Seguindo esse contexto, condutividade muito alta ocasiona um campo elétrico tangencial decaído ao longo da superfície do fluido, fazendo com que não ocorra a formação de Taylor (BHARDWAK; KUNDU, 2010).

Vale ressaltar que, geralmente, quando a condutividade da solução polimérica é mais alta, então as nanofibras formadas são mais finas e com menos geração de beads (BHARDWAK; KUNDU, 2010). Na literatura, pesquisadores (PELIPENKO *et al.*, 2013) relatam o impacto que os parâmetros operacionais e os da solução ocasionam durante a eletrofiação na morfologia e nas propriedades mecânicas das nanofibras.

 Agulha e coletor: a distância da agulha ao coletor é um parâmetro fundamental na técnica de eletrofiação, pois ela afeta diretamente na estrutura das fibras, já que a intensidade do campo é definida por essa distância. Quando maior a distância, menor é a intensidade do campo elétrico, logo, o alongamento das fibras diminui (HENRIQUES et al., 2008). Porém, para distâncias ainda maiores o tempo de voo também é maior, permitindo um alongamento das fibras devido a repulsão eletrostática durar mais tempo (BRITO, 2013; HENRIQUES *et al.*, 2008).

O diâmetro da fibra também é afetado pela distância entre a agulha e o coletor. Alguns pesquisadores (JAEGER *et al.*, 1998) relataram em seus estudos que produziram fibras utilizando uma solução de poli (óxido de etileno) (PEO) e observaram, pelo cone de Taylor, o diâmetro da fibra em função da distância.

Além de JAEGER et al. (1998), outros pesquisadores (MEGELSKI *et al.*, 2002) relataram que houve a formação de uma morfologia de beads para fibras de poliestireno devido a menor distância da agulha ao coletor, o que levou a perceberem que pode ser devido a curta secagem da fibra antes de chegar ao coletor.

Portanto, concentrações maiores levam a nanofibras com menos irregularidades (KI *et al.*, 2005). Logo, quanto maior a concentração de polímero, maior é o diâmetro da nanofibra, pois maior é o número de entrelaço entre as cadeias poliméricas (PELIPENKO *et al.*, 2013; SON *et al.*, 2004; VALEIRINHO *et al.*, 2008).

2.3.4. Parâmetros Ambientais

Os parâmetros ambientais são um dos mais importantes para a técnica de eletrofiação, são eles: umidade relativa e temperatura.

Umidade Relativa: é um dos parâmetros relacionados ao ambiente onde é executado a técnica de eletrofiação e afeta diretamente a obtenção e morfologia das fibras, alterações no diâmetro e na porosidade, pois são provocadas interferências na evaporação do solvente (MEIRA, 2019; HAIDER *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2015).

Pelipenko *et al.* (2009) estudaram polímeros hidrofóbicos eletrofiados com valores altos de umidade relativa e observaram a formação de nanofibras porosas. A formação dos poros pode ser explicada pelo fato de que, quando um polímero hidrofóbico passa pelo processo de eletrofiação, a água atua como um não solvente. Logo, a evaporação do solvente faz com que um filme polimérico seco seja formado ao redor do jato de líquido e, consequentemente, os poros são

formados para garantir a solidificação completa das nanofibras (PELIPENKO *et al.*, 2009; MEDEIROS *et al.*, 2008).

Temperatura: é o parâmetro ambiental mais monitorado devido sua influência na taxa de evaporação do solvente e em seu impacto na viscosidade da solução (PELIPENKO *et al.*, 2013; VRIEZE *et al.*, 2009). Temperaturas baixas (ou umidade elevada) acarretam uma não evaporação uniforme do solvente, fazendo com que ocorra a formação de beads ou ocasiona a coalescência das fibras. Em contrapartida, em altas temperaturas (ou baixa umidade), o solvente tem uma facilidade maior em evaporar, mas o operador deve ficar atento, pois as fibras podem ser aglomeradas antes de chegar ao coletor metálico (MEIRA, 2019; KIM *et al.*, 2005; DING *et al.*, 2019).

2.4. BLENDAS POLIMÉRICAS

O Polímero biodegradável é definido, segundo a norma estabelecida pela American Society for Testing and Materials, como sendo um plástico degradável, na qual a degradação é o resultado da ação de microorganismos de ocorrência natural, como algas, fungos e bactérias (Anual Book ASTM, 2020). Os polímeros biodegradáveis são muito utilizados no meio cirúrgico e da medicina em geral, devido as propriedades de compatibilidade orgânica, dissolução no interior do organismo, elevada capacidade de absorção e propriedades mecânicas, favorecendo assim o acondicionamento de fármacos (ZHANG *et al.*, 1995; SWAMINATHAN *et al.*, 2013; CRINI *et al.*, 2014).

Pesquisadores (BUZGO *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2014) desenvolveram a técnica de eletrofiação preparadas a partir de polímeros biodegradáveis, sendo que a superfície da nanofibra pode ser modificada utilizando moléculas bioativas ou ligantes (BUZGO *et al.*, 2015).

No ramo medicinal, a eletrofiação foi identificado como um método viável para aplicação de engenharias de tecido, isso porque se comparado com outras técnicas, a eletrofiação pode produzir membranas que consistem em fibras poliméricas com diâmetros de nano ordem (GAO *et al.*, 2006).

Esses polímeros biodegradáveis são utilizados atualmente na área médica como filmes de superfície para curativos. Araújo *et al.* (2021) relatou a aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável, ressaltando o fato de que após o

descarte eles são biodegradados por microrganismos presentes no meio ambiente, em um curto espaço de tempo se comparados com os materiais poliméricos tradicionais. Porém, os polímeros biodegradáveis também podem ser inseridos na confecção de membranas poliméricas aplicadas nos processos de separação por membranas (HABERT et al., 2006; SIVAKUMAR *et al.*, 2006).

Neste sentido, as blendas poliméricas constituídas de uma mistura física de dois (ou mais) homopolímeros ou copolímeros (PAUL *et al.*, 1999), tem apresentado grande interesse no ramo da pesquisa quando se visa a aplicação industrial (PASSADOR *et al.*, 2006; CORREA *et al.*, 2019). Os homopolímeros são formados por apenas um único tipo de mero em toda cadeia, isto é, no seu processo de obtenção, o mesmo monômero é usado sempre. Enquanto isso, os copolímeros são aqueles em que sua cadeia é formada simultaneamente por mais de um tipo diferente de mero, ou seja, no seu processo de obtenção, dois ou mais monômeros diferentes foram usados ao mesmo tempo na montagem de sua macromolécula (BACCA *et al.*, 2022).

Para um biopolímero ser considerado como blenda, os compostos devem possuir uma concentração acima de 2% em massa do segundo componente (CORREA *et al.*, 2019; BACCA *et al.*, 2022). Além disso, as blendas poliméricas podem ser classificadas por meio de alguns métodos de obtenção, havendo três tipos de blendas: por solução, por polímeros reticulados e por mistura mecânica no estado fundido (PASSADOR *et al.*, 2006).

Dando destaque as blendas produzidas por polímeros reticulados, as mesmas são feitas de modo que um composto reticulante é adicionado em uma solução de polímero. O trabalho de Messias (2021) mostra a produção de blendas de ecovio® e quitosana utilizando o poli |(óxido de etileno) (PEO) como agente reticulador. Muthuraj *et al.*, (2018) também utiliza outro polímero como agente reticulante para produzir blendas poliméricas biodegradáveis, neste caso, para aplicações em embalagem.

Logo, nas blendas de polímeros biodegradáveis, pode-se colocar um polímero que tenha característica catalítica, adsortiva, inativação de microrganismos, dentre outros. Além disso, na blenda polimérica pode-se funcionalizar algum material que proporcione estas características.

Deste modo, dependendo do tipo de blenda polimérica e/ou funcionalização é possível a fabricação de membranas hibridas, que além de rejeitar solutos por tamanho
de poro, ainda possuem propriedades adsortivas, favorecendo assim a rejeição de solutos como os corantes têxteis.

2.4.1. Adsorção

A adsorção pode ser definida como um processo no qual as moléculas contidas em um fluído se acumulam espontaneamente sobre uma superfície sólida (GONÇALVES, 2019). Isso resulta através de forças em desiquilíbrio entre a superfície de um sólido e as moléculas presentes em um fluído (SOUZA, 1999). Logo, a adsorção está relacionada com a área disponível do adsorvente, com a massa do adsorvido e massa do adsorvente, pH, temperatura, força iônica e a natureza química do adsorvente e do adsorvato, sendo que este pode ser um processo reversível e irreversível (GONÇALVES, 2019; LINS, 2008).

O processo de adsorção pode ser utilizado em trabalhos com membranas. Sendo assim, o método de adsorção de membranas biodegradáveis é um dos mais importantes na questão econômica e por ser uma técnica simples de fácil operação. Ao longo dos anos (FENG *et al.*, 2018; SHARIFUL *et al.*, 2017), as membranas de nanofibras eletrofiadas foram utilizadas como meio inovador de adsorção e filtragem, devido sua grande área superficial, alta porosidade e permeabilidade (WANG; HSIAO, 2016). Outro fator interessante das nanofibras eletrofiadas é possuir grupos de coordenação ou quelação (FENG *et al.*, 2018). Além disso, a adsorção possui facilidade de regeneração (SHARIFUL *et al.*, 2017).

2.5. MEMBRANAS DE QUITOSANA E PVA

2.5.1. Membranas

Uma membrana é uma barreira seletiva que tem a função separar duas fases e que restringe totalmente ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas faces (HABERT *et al.*, 2006). Essas fases são denominadas de alimentação e permeado (GOMES, 2006).

De maneira geral, as membranas podem ser classificadas em naturais e sintéticas. As sintéticas podem ser orgânicas ou inorgânicas, sendo que sua classificação vai depender do material utilizado na sua produção (CARVALHO, 2011; SOUZA, 2006).

Com base em sua definição, as membranas sintéticas surgem como uma alternativa de imitar as membranas naturais, principalmente em relação as suas características únicas de seletividade e permeabilidade (SUZUKI *et al.*, 2016; HABERT *et al.*, 2006).

2.5.2. Quitosana

A quitosana é um amino-polissacarídeo, biodegradável e insolúvel em grande parte dos solventes orgânicos e na água (MENDES *et al.*, 2008). Na literatura (PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018; JUNIOR; MANSUR, 2008; MENDES *et al.*, 2016), essas características a tornam propícia para atuar como um material adequado para a catálise heterogênea.

A quitosana possui diversas aplicações, sendo que suas características são extremamente importantes para a administração de medicamentos nas mucosas, principalmente por medicamentos via oral e nasal na forma de lipossomas, micelas, nanopartículas e entre outros (KAUR *et al.*, 2018).

A partir da quitosana pode-se criar nanopartículas que desempenham um importante papel na captação celular, tornando-se essencial para aplicações biomédicas. Nanopartículas menores apresentam área de superfície maior, o que resulta em maiores interações com a membrana celular biológica (WU *et al.*, 2020). Portanto, polímeros naturais, como a quitosana, são de grande interesse para a aplicação e remoção de íons de metais pesados, graças à sua disponibilidade na natureza e propriedades interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e quelação de íons metálicos (SHARIFUL *et al.*, 2017).

Porém, a fabricação de nanofibras de quitosana pura por eletrofiação não é uma tarefa fácil, devido suas interações intermoleculares e intramoleculares, estrutura química complexa e natureza policatiônica em solução (SHARIFUL *et al.*, 2017). Outro fator é que a quitosana possui força repulsiva dos grupos iônicos, o que dificulta a formação contínua de fibras. Então, para melhorar a aplicação do método de eletrofiação na

quitosana misturam-se a ela outros polímeros (sintéticos ou naturais), como o poli (álcool vinílico) (SHARIFUL *et al.*, 2017).

Devido à biodegradabilidade enzimática, sensibilidade ao pH, excelente biocompatibilidade e propriedades antibacterianas da quitosana, membranas e hidrogéis feitos à base de quitosana, conhecidos como materiais inteligentes, são usados em aplicações biomédicas como na liberação controlada de fármacos, na engenharia de tecidos, curativos e biossensores (AYCAN & ALEMDAR, 2018).

2.4.1.1 Estrutura química da quitosana e sua capacidade adsortiva

A quitosana, um polissacarídeo catiônico, ocorre em crustáceos marinhos, incluindo camarão e caranguejo. Sua obtenção pode ser feita a partir da N-desacetilação alcalina da quitina, sendo composta por N-acetil-D-glucosamina e D-glusosamina (WU *et al.*, 2020), como mostra a Figura 6.



Figura 6: Representação das estruturas primárias de quitina e quitosana (Fonte: Battisti & Filho, 2008).

Devido a presença de grupos amino e hidroxila livres na quitosana, a coordenação com diferentes átomos ou íons metálicos é favorecida, tornando um suporte polimérico importante para a imobilização de catalisadores metálicos. Nessa linha de pesquisa, a quitosana como catalisadora exibe uma elevada estabilidade térmica e pode ser usada em diversas transformações orgânicas (KAUR *et al.*, 2018).

A quitosana possui um ótimo potencial estrutural para modificações químicas e mecânicas, o que resulta em novas propriedades e aplicações. Além disso, ela também é biocompatível, não tóxica, bacteriostática e de baixo custo, além de possuir capacidade de adsorver poluentes. Assim, estudos sobre a quitosana são realizados para empregá-la como adsorvente no tratamento de água e efluentes (KLUCZKA *et al.*, 2018; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018; JUNIOR, 2020). Portanto, o grupo amino da estrutura química da quitosana é o sítio ativo responsável pelas características adsortivas pelos íons metálicos e compostos orgânicos (CRINI & BADOT, 2008; GUIBAL, 2004).

Vale ressaltar que a solução polimérica de quitosana pode ser feita utilizando o ácido acético como precursor para realizar a técnica de eletrofiação para a preparação da membrana de quitosana. Esse preparo consiste em realizar a solubilização do polímero, produzindo a solução polimérica de quitosana, representada esquematicamente na Figura 7.



Figura 7: Rota sintética para obtenção da solução de Quitosana (Fonte: adaptado de Savaris, 2021).

Diversos trabalhos encontrados na literatura (VRIEZE *et al.*, 2006; HOMAUONI *et al.*, 2009; GENG *et al.*, 2007; OHKAWA *et al.*, 2004) obtiveram sucesso ao eletrofiar a quitosana pura. Entretanto, existem dificuldades em reproduzir estes resultados, pois a massa molar da quitosana está relacionada com sua capacidade de ser eletrofiada e seu grau de desacetilação é o único fator que pode ser controlado quando se adquire este polímero de companhias especializadas. Logo, uma alternativa para obter nanofibras de quitosana, é buscar uma metodologia que não se necessitasse de uma massa molar específica e para isto, Duan et al., (2004) utilizaram o poli (óxido de etileno) (PEO) como auxiliador na eletrofiação da quitosana.

Na literatura, os solventes mais empregados para a dissolução da quitosana são o ácido acético e o ácido trifluoracético. Optou-se por utilizar o ácido acético como solvente, pois o ácido trifluoracético apresenta efeitos nocivos (GENG *et al.*, 2005). Scheidt (2018) avaliou em seu trabalho que concentrações inferiores a 3% (m/v) são poucos viscosas e consideradas inviáveis para serem eletrofiadas, enquanto concentrações superiores a 5 % (m/v) apresentam viscosidade elevada, o que perde a eficiência do processo. Sendo assim, este trabalhou visou o estudo da quitosana a 3% (m/v) de poli (óxido de etileno) (PEO).

2.4.1 Álcool Polivinílico (PVA)

O álcool polivinílico (PVA) é considerado como a resina sintética, solúvel em água, produzida em maior volume no mundo. Ele foi obtido pela hidrólise do acetato de polivinila, cuja obtenção comercial é a mesma até os dias atuais. No ano de 1961, Staudinger observou em seus estudos a transformação reversível entre o álcool polivinílico e o acetato de polivinila por meio das reações de esterificações e saponificação (ZHANG & SINGH, 2004). A Figura 8 mostra a estrutura molecular do PVA.



Figura 8: Estrutura molecular do PVA (Fonte: Ramos et al., 2009).

Em relação a suas propriedades e uso, o PVA é um material macio e apresenta temperatura de transição vítrea de 28 °C (acima das temperaturas ambientais usuais), o que o possibilita para ser utilizado em plásticos moldados (BRIDSON et al., 1999). Sua densidade é de 1,19 g/cm³ e possui 1,47 de índice de refração (PIGOZZI et al., 2020).

O PVA é utilizado como adesivo para a indústria têxtil, papel e madeira, material de colagem e como amido permanente (BRIDSON et al., 1999). Portanto, os polímeros são diferenciados pelo tamanho das partículas, no sinal da carga, no pH da fase aquosa, entre outros.

Uma característica que também é importante ressaltar é o peso molecular dos polímeros (como o PVA), sendo que o mesmo afeta a eficiência na melhoria da ligação das fibras. De maneira geral, os polímeros grandes (com massa molar próxima a 10 milhoes) podem se ramificar na superfície da fibra muito mais do que os polímeros pequenos (com massa molar próxima de 10 mil). Entretanto, os polímeros pequenos absorvem mais do que os grandes na superfície da fibra. Em relação a carga dos polímeros, os que possuem baixa carga absorvem mais do que os de alta carga, devido ao nível de saturação da adsorção. Portanto, quando maior a adsorção de polímeros, maiores são as cargas introduzidas nas fibras (FATEHI et al., 2010).

A síntese de nanofibras de PVA incorporado com outros componentes, como óxidos, permite uma melhoria nas propriedades físico-químicas do material sintetizado, analisado como sendo um ótimo protótipo para a aplicação na biomedicina e na liberação controlada de fármacos (NIRVALA et al., 2011). Porém, o PVA possui uma estabilidade térmica e química inadequada, por isso são utilizados com menos frequência devido ao alto inchamento. Contudo, por ser um polímero hidrofílico, se mostra superior para processos de separação e em relação a permeabilidade dos solutos (WANG et al., 2013).

Para se obter uma membrana polimérica, como composta por PVA e quitosana, a técnica de fabricação influencia muito, sendo que a eletrofiação é considerada uma das mais vantajosas, devido sua alta eficiência e baixo custo (TOMASZEWSKI & SZADKOWSKI, 2005).

2.6. CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tratamento de efluentes é de suma importância para o meio ambiente, isso porque a água contaminada deixa de ser encaminhada direta para os rios e seja tratada e destinada adequadamente, fazendo com que a poluição nos cursos d'água diminua, melhorando as condições das águas nas cidades e aos redores. Os corantes são um dos principais agentes tóxicos descartados na natureza, o que ocasiona riscos graves para a saúde humana e aquática.

Para resolver este problema, tem-se técnicas, como a eletrofiação, capazes de fabricar membranas que filtram esses contaminantes contidos nas águas. A eletrofiação permite a utilização de polímeros biodegradáveis, como a quitosana (originária da quitina, que é encontrada em abundância na terra) e também o álcool (polivinílico) (biopolímero sintético).

Diversas técnicas já utilizadas que se mostraram eficientes na remoção de corante de efluentes têxteis, destacando-se a adsorção e o processo de separação por membranas. O estudo sobre a adsorção do corante vermelho reativo BF-4B utilizando membranas de quitosana é de suma importância, pois o fato da quitosana ser biodegradável, não tóxica e possui abundância, chama a atenção de pesquisadores ambientais. Existem poucos estudos que utilizam a membrana de quitosana preparada com 3% de PEO para o tratamento de água com a função de adsorver corantes reativos.

Desta maneira, torna-se interessante o estudo de remoção de corantes, como o vermelho BF-4B, utilizando técnicas de separação por membrana e a adsorção. Destacando-se o fato de que os polímeros biodegradáveis são de fácil acesso e possuem estruturas moleculares favoráveis para criar nanofibras, formando membranas.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

A amostra de quitosana com grau de desacetilação de 85% e MM = 48000 g/mol foi utilizada para a preparação da solução polimérica. O poli(óxido de etileno) (PEO) empregado na elaboração do filme foi doado pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, enquanto a amostra de poli (álcool vinílico) – PVA foi cedido pela indústria POLYMAR.

3.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES

3.2.1 Solução de Quitosana (QTS)

Preparou-se a solução polimérica de quitosana em uma concentração de 3 % (m/v) em poli(óxido de etileno). Utilizou-se uma relação ácido:água de 9:1 e manteve-se a solução em temperatura ambiente a 25±2 °C sob agitação constante durante 24 horas até dissolução do biopolímero.

3.2.2 Solução de acetato de poli(álcool vinílico) (PVA)

Preparou-se a solução polimérica de PVA a 8% m/v em água destilada aquecida a 80°C e com agitação magnética por aproximadamente 50 minutos. Após esse período, ao atingir 80 °C, desligou-se o aquecimento e continuou a agitação por mais 2 horas até que a solução atingiu a temperatura de 25 °C. Depois que a solução atingiu a temperatura de 25 °C. Depois que a solução atingiu a temperatura de 25 °C ao final das 2 horas de agitação, adicionou-se gota a gota, lentamente, cerca de 5% (1,0 mL) de etanol 98 %, com a finalidade de diminuir a tensão superficial da solução polimérica.

3.3. PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas poliméricas foram obtidas em um modelo de eletrofiação simples (BUZGO et al., 2015; HE et al., 2020), como mostra na Figura 9, com coletor rotativo e seringa de plástico de 10,0 mL, utilizando agulhas do tipo Hamilton de diâmetro de 1,5 mm. Na bomba infusora (modelo SP100ISyringue Pump), aplicou-se um fluxo constante de 0,5 mL h⁻¹. A distância da agulha ao coletor metálico foi de aproximadamente 15 cm, enquanto que o potencial aplicado na fonte de alta tensão (Bertan, modelo 30-R) foi de 9 a 15 kV. Realizou-se a eletrofiação em uma sala com temperatura aproximada de 20 \pm 5 °C e umidade ambiente 50 \pm 5%.



Figura 9: Representação de um aparelho de eletrofiação, com coletor rotativo (Fonte: a autora, 2022).

3.4. RETICULAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.4.1. Reticulação da membrana de Quitosana com vapor d'água

A membrana de quitosana, denominada por $QTS_{PEO3\%}$, passou por um tratamento térmico com vapor d'água, no qual consistiu em colocá-la em um frasco hermeticamente fechado contendo 30,0 mL de água destilada, como mostra a Figura 10. O frasco contendo a membrana foi mantido em estufa a 60 °C durante 1 hora.



Figura 10: Sistema do tratamento com Vapor D'água das membranas (Fonte: a autora, 2021).

Após esse período de 1 hora, retirou a membrana do sistema e guardou-a para ser utilizada nas análises.

3.4.2. Reticulação da membrana de PVA com ácido cítrico

Após a eletrofiação do PVA 8% (m/m) contendo 10 % (m/v) de etanol (ETOH) e 3 % (m/m) de ácido cítrico (CA), denominada como PVA_{ret/ca} a membrana foi levada a estufa a 190 °C e mantida por um período de 10 minutos.

3.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.5.1. Curva Analítica do corante

Foram preparadas soluções com corante BF-4B nas concentrações de 5 7,5; 12,5; 17,5; 20, 27,5 e 35 mgL⁻¹ a fim de determinar a curva analítica. Em seguida, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm. A partir da equação da reta, determinou-se a curva de cinética de adsorção.

3.5.2. Cinética do pH da solução

Uma cinética de pH foi realizada utilizando a membrana de $QTS_{PEO3\%}$ com solução do corante BF-4B (35 mgL⁻¹). Erlenmeyers contendo 50 mL de solução de corante foram ajustados em pH 2, 4, 6, 8 e 10 com NaOH e HCl. Nas soluções de corante foram inseridas massas de membrana, sendo elas: 2,0, 2,2, 4,5, 3,8, 2,1 mg nos respectivos pH's, ou seja, para cada pH foi inserida essas massas de membrana, respectivamente. Os frascos foram levados para uma incubadora Shaker mantidos a uma temperatura de 30 °C por um período de 24 horas. Amostras de líquido foram retiradas com 1, 2, 3, 22, 23 e 24 horas e realizada leitura em espectro de UV-Vis (Shimadzu) na faixa entre 200 a 800 nm.

3.5.3. Cinética de adsorção

Uma solução de 40 mL de corante BF-4B com 35 mg L^{-1} e pH do corante em 6 foi colocada em um bequer em contato com uma membrana recortada de 0,0012 g e colocada em um suporte de polipropileno, como mostra a Figura 11.



Figura 11: Membrana presa ao suporte para o teste de adsorção (Fonte: a autora, 2021).

O béquer contendo a solução e a membrana foi colocado em um agitador mecânico a 80 rpm com temperatura mantida a 30 °C durante xxx horas. Amostras foram sendo coletadas a cada 30 min durante 4,5 horas e realizada a leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do corante BF-4B.

calculou-se a quantidade de material adsorvido em função do pH, analisando o pico mais acentuado (próximo a 541 nm) a partir da seguinte equação:

$$q = \frac{(Ci-Cf)}{m}V \tag{Eq. 1}$$

em que: q é a quantidade de material adsorvido (adimensional); Ci e Cf são as concentrações inicial e final, respectivamente; m é a massa (mg) pesada da membrana antes do processo; e V é o volume (mL) da solução de corante adicionado.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As análises de ponto de carga zero (pHpcz) e ângulo de contato e foram realizadas para a membrana limpa ($QTS_{peo3\%}$), enquanto as análises de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Difração de Raios-X, Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram feitas para as membranas de quitosana ($QTS_{peo3\%}$) limpa, para ela suja (QTS_{cor}) e para a membrana de PVA ($PVA_{ret/ca}$).

3.6.1. Ponto de carga zero (pH pcz) (limpa)

Preparou-se uma solução de cloreto de potássio (KCl) em uma concentração de 0,5 mol L⁻¹. Utilizou-se 12 frascos, onde adicionou-se 15,0 mL desta solução em cada um deles.

As membranas de QTS_{PEO3%} antes da adsorção foram recortadas em comprimentos de 1 cm² e colocadas dentro de erlemayers contendo a solução de KCl. Ajustou-se os valores de pH em cada frasco, sendo eles: 2, 4, 6, 8 e 10. Esses valores foram ajustados com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹. Operouse em um pHmetro da BEL Engineering (modelo W3B). Deixou-se as amostras em agitação em uma Incubadora Shaker modelo New Lab a 100 rpm a temperatura de 25 °C durante 24 horas. Após este período, determinou-se o pH de cada solução contida nos frascos (DEOLIN *et al.*, 2013).

3.6.2. Ângulo de Contato

A determinação do ângulo de contato da membrana de $QTS_{PEO3\%}$ produzida antes da adsorção foi feita através do método da gota séssil, técnica na qual uma gota de 5 μ L

de água destilada foi gotejada por meio de uma seringa sobre a superfície da membrana, sendo esta recortada em 1 cm² (ARASHIRO; DEMARQUETTE, 1999).

Realizaram-se as imagens por meio de uma câmera digital (CAM–MICRO–Tantec 630) durante 1 minuto com intervalo de tempo de 1 segundo. Ao final deste tempo de 1 minuto, determinou-se o ângulo de contato utilizando o software Image J. Realizou-se este experimento em 5 regiões aleatórias da membrana polimérica. O resultado do ângulo foi expresso pela média das 5 observações.

3.6.3. Análise Mecânica da membrana QTS_{peo3%} (limpa)

Neste ensaio, a membrana de quitosana QTSpeo3% foi inserida no equipamento universal de ensaios mecânicos.... empregando-se dois pratos de compressão (um fixo e um móvel), com uma média de carga de 10 KN, velocidade transversal de 1,3 mm/min e uma deformação de prova de 90%.

3.6.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Utilizou-se um espectrofotômetro para analisar os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da solução de corante vermelho BF-4B, da membrana de quitosana com 3% de PEO ($QTS_{PEO3\%}$) antes e depois da adsorção em batelada. Utilizou-se módulo de Refletância Atenuada Total (ATR) da marca Perkin Elmer, modelo Frontier. Realizou-se este processo utilizando as faixas de 4.000 a 400 cm ⁻¹, resolução de 4 cm ⁻¹ e 40 varreduras no ATR.

3.6.5. Análise de Difração de Raio-X (DRX)

Realizou-se a identificação da estrutura cristalina das membranas de quitosana (QTSPEO_{3%}), de quitosana com o corante (QTS_{COR}) e de PVA (PVA_{ret/ca}) por difração de raios-X (DRX) em aparelho DRX da marca Brucker®, modelo D2 Phaser operando com tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA com monocromador de grafite. Utilizou-se fonte de radiação CuK α de λ =1,5418 Å e ângulo de varredura em intervalo de 2 θ entre 10° e 80° e incremento de 0,02°.

3.6.6. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Realizou-se a análise de DSC para as membranas QTS pura, QTS_{PEO3%}, PVA puro e PVA_{ret/CA}. Para esta análise, utilizou-se o equipamento Shimadzu DSC-60, com massa aproximada de 3,5 mg das amostras, com aquecimento de 50 a 300 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio a 20 mL/m.

3.6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo QUANTA 250 com diferentes ampliações. A membrana foi recoberta com uma fina camada de ouro, em um equipamento da BALTEC – SCD 050. Este teste foi realizado com a membrana antes e após a adsorção em batelada. Com as imagens, foi determinado o diâmetro médio das fibras obtidas utilizando o software de processamento de imagem Corel Draw.

3.7. ENSAIO DE FILTRAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.7.1 Módulo experimental de filtração

Os testes de filtração foram realizados em módulo com fluxo perpendicular à superfície da membrana (dead-end) (BALANNEC, 2005). O módulo composto de uma célula de polipropileno com capacidade máxima de 100 mL, operado sobre pressão gravitacional. No seu interior possui um suporte onde a membrana é inserida, com área útil de filtração de 2,83 cm². O esquema do módulo de filtração utilizado para o processo está apresentado na Figura 12.



Figura 12: Esquema do módulo de filtração *dead-end* (Fonte: a autora, 2022)

A alimentação da coluna foi realizada por uma bureta acoplada ao módulo de filtração. A altura do líquido na coluna foi mantida para todos os experimentos em 20 cm. A pressão hidrostática foi determinada conforme Equação 2

$$P_h = \rho.g.h \tag{Eq. 2}$$

em que: P_h é a pressão hidrostática (101325 Pa); ρ é a densidade da água (999,1 kg m⁻³); g é a aceleração gravitacional (9,8 m s⁻²) h é a altura da coluna (0,2 m).

3.7.2 Compactação das membranas

Realizou-se os testes de compactação das membranas poliméricas com água destilada a pressão atmosférica (1,096x10^10 bar) durante 2 dias consecutivos, perfazendo um total de 6 horas de permeação. Após 3 horas de permeação (1° dia) as membranas foram removidas do módulo e deixadas no dessecador. Mesmo procedimento foi realizado após a compactação do 2° dia.

Durante a permeação foram coletadas amostras de permeado e realizada pesagem em balança analítica (±0,001 g). O fluxo permeado foi determinado conforme Equação 3 (PERSSON *et al.*, 1995)

$$J = \frac{m}{A_1 \Delta t}$$
(Eq. 3)

em que: J é o fluxo total (kg/m²h), m é a massa do permeado (kg), A é a área da membrana (m^2) e Δt é a variação do tempo (h) de cada coleta.

O fluxo estabilizado, obtido ao final das 6 horas de permeação, foi denominado de fluxo limpo, J_{w0} , parâmetro que será utilizado como referência para o restabelecimento do fluxo após a limpeza das membranas.

3.7.3 Ensaio de aplicação da membrana com solução de corante

Após os testes de compactação com água destilada, a membrana de $QTS_{PEO3\%}$ foi submetida a filtração com a solução de corante vermelho BF-4B a 35 mg/L. A solução de corante foi permeada na membrana durante 3 dias, por 3 horas seguida a cada dia, até obter fluxo constante.

Amostras de permeado foram coletadas em intervalos de tempo e realizada a sua pesagem e leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda entre 200 a 800 nm. A permeação da solução de corante também foi realizada a pressão atmosférica (1,096x10^10 bar). O fluxo também foi calculado conforme Eq. 3 e denominado por J_P, fluxo com solução de corante. Por meio da leitura das amostras de corantes no espectrofotômetro, calculou-se a quantidade de retenção do corante nos picos em 516 nm e 541 nm, através do cálculo de absorção:

 $Retenção~(\%) = \frac{Absorção~final.100}{Absorção~inicial}$

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESTUDO DE ADSORÇÃO

O estudo de adsorção foi realizado com a membrana de quitosana $QTS_{peo3\%}$ para todas as caracterizações descritas, enquanto a membrana de PVA (PVAr_{et/ca}) foi analisada para algumas caracterizações, como DSC e DRX.

A partir da Figura 13 pode-se observar alguns aspectos visuais das membranas de quitosana reticulada com poli (óxido de etileno) (QTS_{PEO3%}) e de PVA reticulado com ácido cítrico (PVA_{ret}/CA).



Figura 13: Membranas de a) QTSPEO3% e b) PVAret/CA obtida pela técnica de eletrofiação (Fonte: a autora, 2022)

A partir da Figura 13, observou-se a eficiência do método de eletrofiação nas condições experimentais utilizadas, pois obteve-se duas membranas de forma uniforme e com textura e forma adequadas para os experimentos de adsorção e filtração. Aliabad *et al.* (2013) também utiliza o método de eletrofiação para preparar membranas de QTS_{PEO3%} e PVA_{ret}/CA.

4.1.1. Curva analítica

Realizou-se uma curva analítica do corante cuja função foi determinar as concentrações das espécies, sendo que este resultado pode ser observado na Figura 14.



Figura 14: Curva analítica do corante (Fonte: a autora, 2022)

Observa-se pela Figura 14, que a curva analítica do corante vermelho BF-4B representa uma reta crescente tanto em 541 nm quanto 516 nm, apresentando um valor de R^2 de 0,99 em ambos os comprimentos de onda. Após a aplicação da curva analítica, aplicou-se o modelo linear de regressão e a partir da equação da reta e calculou-se a quantidade de corante adsorvida.

Este estudo consistiu em observar a membrana perante a solução de corante BF-4B com diferentes pH's, para analisar qual pH é mais efetivo para a membrana. A Figura 15 descreve este processo.



Figura 15: Comportamento da solução de corante (vermelho BF-4B) em diferentes pH's sobre a membrana QTSpeo3% (Fonte: a autora, 2022)

A partir da Figura 15, observou-se que nos pH's 4 e 6 a membrana de quitosana é mais efetiva, verificado pela atenuação da banda em 541 e 518 nm em função do tempo, observando um valor da remoção no pico de 79,4% e 80,2%, respectivamente. Isso ocorre porque como o corante é aniônico, ele terá uma maior interação eletrostática com superfícies de caráter catiônico. Em pH ácidos, há a protonação dos grupos NH2 e OH da estrutura da quitosana tornando-a um adsorvente efetivo para corantes aniônicos, sendo a maior efetividade próximo do pH pcz, que é de 4,5.

Entretanto, para pH fortemente ácido, como em pH 2 ou menores, se favorece a reação de hidrólise da ligação -O- entre as unidades monoméricas, favorecendo a quebra do polímero, diminuindo sua estabilidade.

Já em pH muito básico ocorre a desprotonação dos hidrogênios ácidos dos grupos amina (-NH2) e hidroxila (-OH), tornando a membrana com caráter aniônico, o que aumenta as forças repulsivas com o corante que também é aniônico, diminuindo a efetividade.

A Tabela 4 representa os valores da taxa de remoção do corante na membrana de QTS nos dois picos principais obtidos para o corante, 518 nm e 541 nm.

pН	Remoção (%) em 518 nm	Remoção (%) em 541 nm
2	27,2	31,4
4	79,2	79,4
6	79,9	80,2
8	65,3	65,5
10	Não ocorreu	Não ocorreu

Tabela 3: Percentual de remoção do corante com a membrana de QTS_{PEO3%}

(Fonte: a autora, 2021)

Como observa-se na Tabela 4, nos pH´s 4 e 6 a porcentagem de corante removido foram maiores, indicando que nesses valores de pH a membrana é mais efetiva. CUNHA *et al.*, (2014) realizaram em seu trabalho a análise espectrofotométrica do corante vermelho BF-4B em diferentes intervalos de tempo utilizando as mesmas condições de comprimento de onda, variando de 200 a 800 nm.

As bandas são decorrentes da presença do grupo cromóforo nas moléculas do corante, cujo máximos de adsorção correm no comprimento de onda 541 nm para o vermelho BF-4B (HONGU *et al.*, 2007; CUNHA *et al.*, 2014).

As concentrações utilizadas para o corante reativo vermelho BF-4B foi entre 5 e 35 mg/L. Aplicou-se o modelo linear de regressão para calcular através dos mínimos quadrados as estimativas do intercepto da curva de regressão resultante. Assim, a partir da equação da reta, pôde-se calcular o valor da quantidade de matéria adsorvida, apresentado na Figura 16.



Figura 16: Capacidade adsortiva do corante BF-4B em função de pH (Fonte: a autora, 2021)

A Figura 16 apresenta o gráfico de Q, isto é, a quantidade de corante que ficou adsorvido na membrana em função do pH. Isso significa que em pH entre 4 e 4,5 houve uma maior adsorção do corante com a membrana. Neste valor de pH, faz com que o corante possua uma maior interação com a membrana, fazendo ele ficar mais retido na mesma. Isso não ocorre em pH 10, como é observado, pois em pH básicos a membrana de QTS_{PEO3%} não é efetiva.

4.1.2. Cinética de Adsorção

Realizou-se o estudo cinético para analisar o comportamento da solução de corante na membrana de $QTS_{PEO3\%}$ em relação a suas bandas de absorção. A Figura 17 mostra o comportamento da solução de corante BF-4B de concentração de 5 mg/L com as membranas $QTS_{PEO3\%}$ nos tempos definidos no gráfico.



Figura 17: Cinética de adsorção do corante vermelho BF-4B em contato com a membrana QTS. Condições: concentração da solução de 5 mg/L e pH 6 (Fonte: a autora, 2022)

Observa-se, pela Figura 17, a redução das absorbâncias máximas das bandas características do corante em 541 nm e 516 nm. Este comportamento pode ser entendido como ausência de produtos de degração com absorção significativa nessa faixa de comprimentos de onda das bandas características do corante estudado, o que indica que a membrana de quitosana (QTS_{PEO3%}) conseguiu reter o máximo de corante em 24 horas de análise.

Essa análise também foi realizada com as concentrações de 10, 15, 20, 25, 30 e 35 mg/L da solução de corante vermelho BF-4B, apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20.



Figura 18: Espectro da região UV-Visível da solução de corante vermelho BF-4B em função do temp em a) 10 mg/L e b) 15 mg/L (Fonte: a autora, 2022)



Figura 19: Espectro da região UV-Visível da solução de corante vermelho BF-4B em função do temp em c) 20 mg/L e d) 25 mg/L (Fonte: a autora, 2022)



Figura 20: Espectro da região UV-Visível da solução de corante vermelho BF-4B em função do temp em e) 30 mg/L e f) 35 mg/L (Fonte: a autora, 2022)

Ao compararmos as Figuras 18, 19 e 20 observa-se que houve uma maior redução nas bandas de absorção do gráfico da solução de corante com 5 mg/L que em relação as demais. Esse fator é importante ao levar-se em conta que, mesmo com pouca concentração de corante (5 mg/L) existe uma excelente remoção dele na membrana de quitosana (QTS_{PEO3%}). Enquanto isso, as demais concentrações obtiveram uma quantidade de remoção um pouco menos eficácia, se comparado com a de menor concentração. Porém, todas foram satisfatórias para este teste.

Por meio da redução das bandas, foi possível calcular a quantidade de remoção do corante na membrana de cada solução, isto é, para cada concentração de solução de corante.

A Figura 21 mostra a taxa de remoção (%) em função da concentração inicial (mg/L) da solução de corante, nas quais foram calculadas a partir das absorbâncias obtidas pelos espectros de UV-Vis em 516 nm e 541 nm das soluções de corante variando a concentração inicial e o tempo (h).



Figura 21: Taxa de remoção (%) em função da concentração inicial (mg/L) da solução de corante vermelho BF-4B nos comprimentos de onda em 516 nm e 541 nm (**Fonte:** a autora, 2022)

Diversos fatores podem contribuir para a capacidade de adsorção de um adsorvente, como por exemplo suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, modo de preparo da solução, as interações intermoleculares que acontecem, entre outros. Devido a complexidade das moléculas de corantes, pode acarretar uma grande influência no mecanismo de adsorção.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As análises de pHpcz, ângulo de contato e análise mecânica foram realizadas para a membrana de quitosana limpa ($QTS_{peo3\%}$). Já as análises de FTIR, DRX, DSC e MEV foram feitas para tanto a membrana limpa quanto para ela suja com o corante (QTS_{cor}) e para a membrana de PVA ($PVA_{ret/ca}$).

4.2.1. Ponto de Carga Zero (pH pcz)

O ponto de arga zero (PCZ) tem por definição como sendo o valor de pH no qual a carga superficial de um sistema reversível de dupla camada é zero, que é determinado por um determinado valor (PARKS & BRUYN, 1962). Assim, realizou-se a análise de pH pcz da membrana de QTS_{PEO3%}. O gráfico abaixo representa os resultados obtidos de pH ao adicionar o adsorvente, de modo a observar o comportamento das cargas presentes na superfície do material em estudo em função do pH inicial. A Figura 22 apresentam os resultados.



Figura 22: Análise de pH pcz da membrana de QTSPEO3% (Fonte: a autora, 2022)

O pH pcz representa o ponto no qual as cargas negativas e positivas estão em equilíbrio. Ao analisar a Figura 22, observa-se que o valor é de 4,0, indicando que pHs abaixo dos valores entre 4,0 e 5,0 ocorre uma maior protonação, avaliando o fato que a quitosana é um bom adsorvente para corantes aniônicos, como é o caso do vermelho BF-4B.

4.2.2. Ângulo de Contato

O ângulo de contato é uma caracterização utilizada para definir a molhabilidade de uma membrana polimérica. Assim, realizou-se medidas deste ângulo para classificar a superfície da membrana conforme o ângulo formado entre a gota, analisando o fato que para $\theta \approx 0$ a superfície se classifica como hidrofílica, enquanto $\theta \approx 90^\circ$ considera-se uma superfície hidrofóbica. A Figura 23 mostra este estudo.



Figura 23: Ângulo de contato da membrana de quitosana (QTSpeo3%) nos tempos a) 1 s, b) 20 s, c) 40 s e d) 60 s. (Fonte: a autora, 2021)

A partir da Figura 23, observa-se a formação das gotas nos tempos de 1s, 20s, 40s e 60s. Obteve-se os ângulos das gotas no tempo inicial (Figura 23 a) e final (Figura 23 d), sendo eles de $95,55^{\circ} \pm 2,33 e 63,75^{\circ} \pm 1,20$, respectivamente, indicando que a fibra apresenta característica hidrofílica. O ângulo de contato que uma goto fica na superfície pode caracterizá-la quanto a sua capacidade de molhamento, ou seja, quando for menor que 90°, é considerado que a superfície é molhada pelo líquido (hidrofílica), uma vez que, se os ângulos forem maiores que 90°, então são consideradas como superfícies hidrofóbicas (DAMIAN et al., 2005). Souza *et al.* (2019) também utiliza em seu trabalho o método da gota séssil, que consiste em depositar uma gota de 10 µL sobre a superfície da amostra.

Logo, para a análise da Figura 23, observou-se- que a membrana de quitosana mostrou ter uma interação constante durante todo o tempo de caracterização, o que indica que ela teve afinidade com a água.

4.2.3. Análise Mecânica

Realizou-se o ensaio de tensão-deformação da membrana de quitosana (QTSpeo3%) limpa, sendo que esta análise tem como objetivo determinar as propriedades mecânicas dos materiais, como: módulo de elasticidade, deformação específica, tensão de máxima, entre outros. Desta forma, é aplicado uma tensão sobre o material com uma velocidade constante, até a ruptura do mesmo, podendo ser observado visualmente (CANEVAROLO, 2004). A Figura 24 mostra o gráfico que representa a tensão e deformação.



Figura 24: Gráfico de tensão-deformação da membrana de quitosana QTSpeo3% (Fonte: a autora, 2022)

A partir da Figura 24 pode-se observar que a tensão máxima é alcançada em aproximadamente 9 MPa, indicando o limite de resistência à tração, ou seja, é a relação entre a carga máxima suportada pela área da seção reta inicial (SUZIN, 2019; VAN VLACK, 2008). Já a deformação máxima foi atingida em 17 %, que é a região plástica do material. Essa deformação depende do estado de tensão que existe desde o início do chamado carregamento, que é repetido até que o material se torne frágil e rompa (UGURAL, 2009).

4.2.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR permite observar e classificar algumas bandas características dos grupos funcionais presentes na estrutura da membrana de quitosana com 3% de PEO ($QTS_{PEO3\%}$) e da quitosana adsorvida com corante (QTS_{COR}). A Figura 25 apresenta o espectro de infravermelho da membrana de quitosana reticulada com óxido de polietileno ($QTS_{PEO3\%}$).



Figura 25: Espectro de Infravermelho da membrana de Quitosana reticulada com poli (óxido de etileno) (QTSPEO3%) (Fonte: a autora, 2022)

Ao avaliar o espectro da Figura 25, observa-se a banda entre 3550 e 3280 cm⁻¹, que são bandas características da quitosana devido aos estiramentos dos grupos -OH e -NH, pois ela possui em sua estrutura uma amina primária (KALANTARI *et al.*, 2020). Entre 2920 e 2800 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento axial assimétrico e simétrico da ligação C-H dos grupos -CH₂ e -CH₃, respectivamente. Em 1650 cm⁻¹ indica a deformação axial da ligação C=O da amida secundária e em 1570 cm⁻¹ é referente às vibrações angulares do grupo amina protonado (BRAGA, 2012 & MARCHESSAULT *et al.*, 2006). A absorção em 1160 é associada as vibrações do grupo C-O das pontes de oxigênio resultantes da desacetilação da quitosana, enquanto em 100 cm⁻¹ são atribuídas as vibrações do grupo C-O no anel COH, COC e CH2OH (XU et al., 2005). Em 900 cm⁻¹ apresenta as vibrações da estrutura sacarídea da quitosana (BRAGA, 2012).

Também foi realizado a caracterização do corante BF-4B para avaliar seus principais grupos funcionais, apresentados na Figura 26.



Figura 26: Espectro de Infravermelho do corante reativo Vermelho BF-4B (Fonte: a autora, 2022)

Observa-se na Figura 26 as bandas características do corante reativo vermelho BF-4B. Ao comparar com a literatura (PAVIA *et al.*, 2001) observa-se que a banda próxima a 3500 cm⁻¹ representa o grupo -OH característico, além disso, também indica a presença do grupo funcional amina (-NH). Já a banda em torno de 2900 cm⁻¹ indica os estiramentos C-H. Entre 1600 cm⁻¹ a 1300 cm⁻¹ correspondem as bandas C=C de C sp2, ou seja, as vibrações dos anéis aromáticos.

Após a passagem do corante na membrana, avaliou-se o espectro de infravermelho da membrana de quitosana com o corante (QTS_{COR}) para identificar se houve alteração em sua estrutura com a presença do corante. A Figura 27 mostra essa caracterização.



Figura 27: Espectro de infravermelho da membrana de quitosana com o corante (QTScor) após o teste de adsorção (Fonte: a autora, 2022)

Observa-se na Figura 27 que não houve alteração na estrutura da membrana, sendo assim, a membrana de quitosana adsorvida com o corante (QTS_{cor}) apresenta basicamente as mesmas funções orgânicas que a membrana sem o corante ($QTSpeo_{3\%}$). A Figura 28 apresenta os espectros da membrana sem o corante e dela com o corante adsorvido.



Figura 28: Junção dos espectros de infravermelho da membrana de quitosana sem o corante (QTSPEO3%) e da membrana com o corante adsorvido (QTSCOR) (Fonte: a autora, 2022)

Logo, ao comparar a os espectros da Figura 28 observa-se que as bandas características da quitosana permaneceram mesmo após a adsorção com o corante, ou seja, sua estrutura não foi modificada. Isso indica que a adsorção do corante na membrana foi eficiente.

Fávore *et al.*, 2004 e Coelho 2006 apontam que um biopolímero, como a quitosana, que apresenta grupos amino primário, tem a função de proporcionar a remoção de componentes, contidos em alguns corantes, com eficiência, capaz de neutralizar a acidez dos efluentes e precipitar os metais na forma de hidróxidos.

4.2.5. Análise de Difração de Raios-X (DRX)

Realizou-se a análise de Difração de raios-X (DRX) da membrana de quitosana limpa ($QTS_{peo3\%}$), da mesma com a adsorção do corante (QTS_{COR}) e da membrana de PVA ($PVA_{ret/CA}$), apresentada na Figura 29.



Figura 29: Análise de difração de raios-X das membranas de quitosana (QTSpeo3%), (QTSCOR) e da membrana de PVA (PVAret/ca) (Fonte: a autora, 2022)

No difratograma das membranas de quitosana (sem e com o corante) e de PVA observaram-se um pico de alta intensidade em 20°, o que evidencia a parte cristalina.

Nascimento et al. (2020), relatou em seu trabalho que a quitosana apresenta domínios amorfos e cristalinos com picos em 2θ (20°).

O grau de cristalinidade da quitosana depende da ocorrência de grupos acetil hidrofóbicos e suas interações intermoleculares de ligação de hidrogênio (GBNEBOR *et al.*, 2014). Esse fator explica a importância do grau de desacetilação para essa propriedade e a diminuição do grau de cristalinidade da quitosana. Portanto, observou-se que a formulação da membrana de quitosana, seja ela sem e com a presença do corante vermelho BF-4B, apresentaram comportamento amorfo e não houve nenhum pico de refletância.

Hussein et al., (2021) relatou em seu trabalho o pico cristalino característico da do pó de PVA puro em 2θ, logo, se comparar com a membrana de PVA reticulada com ácido cítrico (PVAret/ca), apresentada na Figura 29, pode-se comprovar que a adição do ácido cítrico no PVA não altera suas características, pois a membrana PVAret/ca formada também apresenta um pico em 2θ, indicando sua característica amorfa.

4.2.6. Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma análise que ocorre a desnaturação térmica quando as amostras são submetidas a elevadas temperaturas, nas quais avaliam-se diversos possíveis eventos exotérmicos e endotérmicos associados com a perda de massa e transição de fase das amostras. As curvas endotérmicas representam uma fusão, perda de massa da amostra, dessorção e reações de redução, enquanto as curvas exotérmicas indicam a cristalinidade da amostra em estudo. Assim, este método tem como função avaliar a pureza do composto por meio de uma análise do pico de fusão obtido, que se aplica a lei da depreciação do ponto de fusão de Van't Hoff, o que prevê a depreciação do ponto de fusão do composto puro graças à presença de impurezas (VAN DOOREN *et al.*, 1984).

As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos das amostras puras de QTS e PVA, respectivamente.



Figura 30: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de QTS pura (Fonte: a autora, 2021).



Figura 31: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de PVA puro (Fonte: a autora, 2021)

Através da Figura 30, pode-se observar a evaporação da água no material a partir dos 100 °C, na qual é observada uma curva endotérmica. Nesse momento ocorre uma degradação oxidativa devido a quitosana apresentar algumas impurezas contidas em sua estrutura, já que é um material comercial. Já o PVA (Figura 31) possui uma Tg a cerca de 77 °C, o que não é tão bem evidenciado, já que ele tem perda de massa logo no início do processo. Aproximadamente 200 °C se inicia a fusão do material, o qual começa a se degradar logo após esse evento (HU *et al.*, 2013).

Também foram realizadas análises de DSC das membranas obtidas para comparar com os materiais puros e analisar se ocorreu alguma mudança. A Figura 32 apresenta o gráfico de DSC da quitosana.



Figura 32: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da membrana de QTSPEO3% (Fonte: a autora, 2021).

Por meio da Figura 32, observa-se um primeiro pico endotérmico na temperatura entre 70 à 90 °C. Este pico endotérmico é chamado de temperatura de desidratação, atribuída à perda de água associada aos grupos hidrofílicos da quitosana (CHEUNG e*t al.*, 2002; KITTUR *et al.*, 2002). Já próximo a 300 °C observa-se um pico exotérmico.

A quitosana possui em seu estado sólido, uma estrutura desordenada e possui uma forte afinidade por água, sendo assim, facilmente hidratada (CARDENAS & MIRANDA, 2004). Este pico indica que havia alguma água ligada à quitosana que não foi removida durante a secagem. Já o pico exotérmico atribui-se à degradação térmica da quitosana, ocasionada pela desidratação do monômero, da clivagem da ligação glicosídica e da decomposição do acetil (SREENIVASAN, 1996; DENG *et al.*, 2007).

Também realizou a análise de DSC da membrana de PVA reticulada com ácido cítrico, apresentada na Figura 33.



Figura 33: Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da membrana de PVA (PVAret/ca) (**Fonte:** a autora, 2021).

Pela Figura 33 observa-se claramente a formação de dois picos, sendo que o primeiro pico mais largo, por volta de 70 °C, se refere à evaporação da água no filme de acordo com que a temperatura passa de seu ponto de ebulição, confirmando a hidrofobicidade do PVA (ANDRADE, 2015). Já o segundo pico está associado à temperatura de fusão do PVA.

Uma nova caracterização foi realizada para membrana de quitosana sem o corante e com o corante adsorvido, após o estudo de adsorção com o corante vermelho BF-4B, apresentada na Figura 34.


Figura 34: Análise de DSC da membrana de quitosana limpa (linha preta) e suja (linha vermelha) com o corante vermelho BF-4B (Fonte: a autora, 2022)

Observa-se pela Figura 34 a caracterização da membrana de quitosana sem o corante (limpa) e com a adsorção do corante (suja), analisando a perda de peso próximo de 80 °C para a quitosana com o corante e próximo de 120 °C para a membrana sem o corante. Liu *et al.*, (2015) também realizou o estudo da análise de DCS para membrana de quitosana, onde ele evidenciou a perca de peso entre 60 e 150 °C, atribuída à evaporação da água adsorvida.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem como função analisar o material por meio da irradiação por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra e origina uma sequência de radiações, de modo a fornecer informação morfológica e topográfica sobre superfícies de sólidos (FOOK, 2005), como as membranas.

O diâmetro médio das fibras de QTS_{PEO3%} foi determinado e obteve-se um valor de 340 nm, podendo observar a micrografia eletrônica de varredura pela Figura 35.



Figura 35: Análise de MEV da membrana de quitosana (QTS_{PEO3%}) (**Fonte:** a autora, 2021).

De acordo com a Figura 35, as fibras formadas apresentam distribuição regular de tamanho com superfícies homogênea, o que comprova que o processo de eletrofiação foi eficiente. A literatura (CRINI & BADOT, 2008; ESQUERDO *et al.*, 2014; RÊGO *et al.*, 2013) indica que características como cavidades, poros e relevos são características adequadas aos adsorventes para acomodar grandes moléculas.

Além disso, o diâmetro da fibra formada foi de 340 nm (ou $0,3\mu$), o que indica que a membrana de nanofibras produzida se classifica como uma estrutura assimétrica porosa, sendo uma membrana de microfiltração. Membranas assimétricas são consideradas de segunda geração, geralmente são constituídas por um único tipo de polímero. Apresentam excelentes propriedades mecânicas e proporcionam um melhor fluxo de permeado, além de serem resistentes a ataques químicos e bacterianos, porém, não suportam elevadas temperaturas e valores extremos de pH (TRINDADE, 2010 & HABERT *et al.*, 2006).

Realizou-se, também, a análise de MEV da membrana com o corante adsorvido (QTS_{cor}) , realizada no teste de adsorção. A Figura 36 apresenta a caracterização.



Figura 36: Análise de MEV da membrana de quitosana adsorvida com o corante vermelho BF-4B (QTS_{COR}) (Fonte: a autora, 2021).

Observa-se pela Figura 36 que a estrutura morfológica da membrana de quitosana se manteve ao adsorver o corante vermelho BF-4B, o que indica que o corante não afeta a estrutura da membrana, comprovando sua eficiência e resistência a elementos químicos adicionados.

Estudos relatam que os parâmetros utilizados no processo de eletrofiação (formação das fibras) influencia muito a na estrutura formada, por isso é importante que durante a fabricação das fibras, os parâmetros permaneçam iguais do início até o fim do processo, evitando que ocorra variações (ASSIS & SILVA, 2003).

4.8. ENSAIOS DE FILTRAÇÃO

4.8.1. Teste de filtração com água destilada

Inicialmente, a membrana de QTS/PVA foi submetida à compactação com água destilada até o fluxo do permeado se estabilizar. A Figura 37 apresenta o fluxo limpo, com água destilada obtido para a membrana de QTS-PVA, determinado na pressão de 1,03 bar (pressão hidrostática).



Figura 37: Compactação das membranas de QTS-PVA com água destilada (Fonte: a autora, 2022)

A partir da Figura 37, observa-se que nas primeiras 1,5 horas houve declínio do fluxo, isso acontece devido a acomodação das cadeias poliméricas. Após o segundo dia, a membrana foi compactada, podendo ser observado no gráfico acima, logo que atinge 1,5 horas o fluxo cai para o mesmo valor.

Portanto, observa-se pela Figura 37, que houve estabilização do fluxo permeado com 12 horas de filtração realizadas em quatro dias diferentes. O fluxo é definido como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo, logo, o mesmo é utilizado para verificar que a eficiência da limpeza da membrana. Portanto, observa-se que no primeiro dia, o fluxo mais alto foi de aproximadamente 5500 kg/m²h, indicando que a água passou pela membrana de QTS-PVA facilmente através de seus poros. Do segundo dia a diante, houve uma queda do fluxo inicial e, como observado na Figura 37, a estabilização do fluxo foi em torno de 100 kg/m²h.

Logo, através da Figura 37, observa-se um comportamento característico do fluxo permeado de membranas, isto é, inicialmente apresenta um valor elevado seguido por uma diminuição, que pode ser explicado pela compactação da membrana.

4.8.2. Aplicação da membrana a uma solução de corante

Após o teste de compactação da membrana com água destilada, iniciou-se a passagem da solução de corante reativo vermelho BF-4B 5 mg/L também em pressão de 1,03 bar, sendo coletadas amostras de permeado em intervalos de tempo prédeterminados e foi analisada a absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda em 516 e 541 nm. A Figura 38 mostra o comportamento do fluxo permeado em relação ao tempo dos três dias de filtração com o corante.



Figura 38: Fluxo permeado do corante vermelho BF-4B nos três dias de filtração (Fonte: a autora, 2022)

Observa-se, na Figura 38, que inicialmente (1º dia) obteve-se um fluxo de aproximadamente 2000 kg/m²h, seguido de um decaimento. Pode-se analisar que a estabilização do fluxo está em torno de 80 kg/m²h.

Já no segundo dia, mostra que de início obteve-se um fluxo de aproximadamente 1200 kg/m²h no segundo dia da filtração com o corante vermelho e a estabilização se deu por volta de 100 kg/m²h. Enquanto no terceiro dia, apresentou um fluxo inicial próximo de 800 kg/m²h e estabilização também em torno de 65 kg/m²h.

Portanto, observando a Figura 38, pode-se analisar que com os 3 dias de filtração com o corante pode-se confirmar que a estabilização do fluxo ficou em torno de 80 kg/m²h, o que indica um processo característico de PSM, ou seja, inicialmente valores elevados e diminuindo com o tempo (HABERT *et al.*, 2006). Portanto, conforme aumentava-se o tempo, o fluxo diminuía. Este declínio inicial ocorre devido a polarização de concentração, em que as moléculas de corante começam a se depositar sobre a superfície da membrana.

Habert et al. 2006, ressalta que nos PSM o fluxo permeado independe do tempo, ele depende apenas do potencial de pressão que é aplicado no processo ou da difusão pelo material da membrana. Essa independência do tempo, relaciona a estabilidade mecânica da membrana, do quão puro é o solvente utilizado e da baixa interação com o material estudado para o preparo da membrana. Logo, quando não se observa alguma destas condições, então o fluxo permeado irá interagir com o tempo, apontando que existe alguma alteração com a membrana.

Vale ressaltar que houve entupimento da membrana, que se iniciou no terceiro dia. Segundo Tadini *et al.* (2016), quando ocorre um declínio no fluxo de permeado ao longo do tempo, existe uma série de fenômenos que criam condições favoráveis ao entupimento (conhecido como *fouling*) da membrana. Uma vez que a membrana é seletiva, ou seja, tem a capacidade de permitir a passagem apenas de alguns solutos, pode ocorrer um acúmulo dos solutos que são rejeitados pela membrana. Neste caso, comprova a ocorrência da formação de uma camada concentrada na interface da membrana.

A seguir, é apresentado os gráficos que mostram os espectros de absorbância do corante na membrana QTS-PVA com 3 horas de filtração, sendo que a Figura 39 apresenta o espectro no primeiro dia, a Figura 40 apresenta do segundo dia e a Figura 41 exibe a do terceiro dia.



Figura 39: Espectro de absorção do corante vermelho BF-4B nos principais picos em 516 e 541 do primeiro dia de filtração (t1) (Fonte: a autora, 2022)



Figura 40: Espectro de absorção do corante vermelho BF-4B nos principais picos em 516 e 541 do segundo dia de filtração (t2) (Fonte: a autora, 2022)



Figura 41: Espectro de absorção do corante vermelho BF-4B nos principais picos em 516 e 541 do terceiro dia de filtração (t3) (Fonte: a autora, 2022)

As Figuras 39, 40 e 41 mostram os espectros de absorção do corante vermelho BF-4B nos comprimentos de onda de 450 nm a 630 nm, indicando os dois principais picos em aproximadamente 516 e 541 nm. O primeiro gráfico representa o primeiro dia de filtração e assim, sucessivamente, até o terceiro dia. Nota-se que já no primeiro dia de filtração, ocorre um decaimento notável no espectro com apenas 3 horas de filtração, o que indica que houve a remoção do corante na membrana. Brandão & Figueiredo (2019) relata em seus estudos mecanismos de queda do fluxo em membranas de microfiltração aplicada à clarificação de água produzida sintética, o que evidencia que esse assunto de queda de fluxo é bastante importante para trabalhos com membranas.

Já no segundo e terceiro dia, esse decaimento nos picos de absorção foi menor, indicando que a membrana já não conseguia remover com tanta facilidade como no primeiro. Todavia, pode-se notar que houve uma pequena remoção do corante na membrana, pois também houve um decaimento na absorbância com três horas de filtração. Após o quarto dia, observou-se que a membrana se desmanchou, perdendo sua efetividade, sendo assim, não foi possível calcular o fouling da mesma.

Por meio da leitura das soluções de corante no espectrofotômetro, obteve-se uma retenção do corante nos picos em 516 nm e 541 nm, apresentados a seguir. A Tabela 4 apresenta os resultados nos dois picos analisados:

Comprimento de onda (nm)	Retenção no 1º dia (%)	Retenção no 2º dia (%)	Retenção no 3º dia (%)
516	36	11	8
541	39	11	9

Tabela 4: Resultados de remoção (em %) do corante vermelho BF-4B na membrana de QTS-PVA(Fonte: a autora, 2022)

Desta maneira, a tabela 4 indica que conforme a passagem do corante sob a membrana, a mesma diminuía sua função de removê-lo, pois pode ter ocorrido o fouling, isto é, à deposição de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana ou dentro dos poros. Logo, a membrana encontrou-se entupida e coberta por componentes da solução de alimentação, o corante vermelho BF-4B (FERRARI, 2009; PATOCKA & JELEN, 1987).

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

A fabricação de membranas com materiais biodegradáveis como a quitosana e o PVA utilizando a eletrofiação é uma ótima alternativa para evitar a poluição em efluentes industriais e/ou residuais. O teste de adsorção com 4,5 horas indicou 40% de adsorção do corante na membrana de QTS_{PEO3%}, enquanto, em outro teste de cinética de adsorção, houve a adsorção de cerca de 80% em um período de 24 horas, indicando que nos pH's 4 e 6 são mais efetivos para este processo.

As análises de caracterizações das membranas se mostraram eficientes, pois observou-se os grupos funcionais presentes na estrutura de ambas pela técnica de FTIR. Pela análise de DRX foi possível observar as informações estrutural, como a composição química das membranas. A técnica de DSC apresentou as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e o tempo. Por mim, a caracterização pelo MEV se mostrou importante para avaliar a estrutura morfológica da membrana de quitosana limpa e dela suja com o corante.

O teste de filtração foi de suma importância para analisar a retenção do corante na membrana de quitosana, obtendo-se um resultado de cerca de 40 % de retenção. Apesar da excelente remoção, houve a presença de *fouling*, indicando que houve entupimento dos poros da membrana.

Assim, a eletrofiação é uma técnica viável para a preparação de membranas a partir de soluções poliméricas, pois amesma apresenta condições que podem ser controladas. Utilizar a quitosana como biopolímero para fabricação das membranas é um fator importante para a economia, pois a mesma é de baixo custo e de fácil acesso, podendo ser produzida em longa escala, principalmente pelo fato de ser obtida pela quitina, um polissacarídeo encontrado facilmente na natureza em caranguejos e crustáceos. Além disso, a quitosana é biodegradável e não tóxica, o que é de suma importância para a utilização da mesma em ambientes aquáticos.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGEL, N., et al. Effect of Processing Parameters on the Electrospinning of Cellulose Acetate Studied by Response Surface Methodology. *Journal of Agriculture and Food Research*, v. 2, p. 1-5, 2020.

AYCAN, D.; ALEMDAR, N. Development of pH-responsive chitosan-based hydrogel modified with bone ash for controlled release of amoxicillin. *Carbohydrate Polymers*, v. 184, p. 401-407, 2018.

ARNOT, T.; FIELD, R.; KOLTUNIEWICZ, A. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions Part II Mechanisms and Modelling of Flux Decline. *J Membr Sci.*, v. 169, p. 1-15, 2000.

ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAEILI, J. PIRI, H.; PARNIAN, M. G.; Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 220, p. 237-243, 2013.

ARASHIRO, E.; DEMARQUETTE, N. R.; Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers. *Materials Research*, v. 2, n. 1, p. 23-32, 1999.

ASSIS, O. B.; SILVA, V. L. Filmes de quitosana processados em diversas concentrações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 4, p. 223-228, 2003.

AHSAINE, H.A.; ZBAIR, M.; ANFAR, Z.; NACIRI, Y.; EL ALEM, N.; EZAHRI, M.J. Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell'activated carbon: kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Materials Today Chemistry*, v. 8, p.121-132, 2018.

AZIZULLAH, A., KHATTAK, M. N. K., RICHTER, P., HÄDER, D. R. Water pollution in Pakistan and its impact on public health – A review. *Environment International*, v. 37, p. 479-497, 2011.

BAZBOUZ, M. B.; STYLIOS, G. K. Alignment and optimization of nylon 6 nanofibers by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 3023–3032, 2008.

BAKER, R. W. Tecnologia de membrana e aplicações. 2 Ed., *John Wiley & Son*, Inglaterra, 2004.

BALANNEC, B., VOURCH, M., RABILLER-BAUDRY, M., CHAUFER, B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 195-200, 2005.

BATISTA, J.A.; COSTA, L.R.; OLIVEIRA, M.L. **Biorreator à membrana-nova:** tecnologia para tratamento de efluentes. *S&G Jourval*, v. 15, n. 1, p. 11-17, 2020.

BACCA, L.A.M.; TELEKEN, J.G.; CREMONEZ, P.A.; OLIVEIRA, E.C.L. Evaluation of Commercial Bioplastic Degradation Poli (β-hydroxybutyrate) (PHB) Through Anaerobic Biodigestion in Different Ratios Inoculum/Substrate. *Rev. Virtual Quim.*, v. 14, n. 1, p. 8-13, 2022.

BEAL, Lademir Luiz; MONTEGGIA, Luiz Olinto. **Tratamento Anaeróbico de Efluente de Curtume de Acabamento Auxiliado com Membranas**. Congresso – Engenharia sanitária e ambiental, v. 8, n. 1, jan/mar 2003 e n. 2, p. 95-100, 2003.

BENTAMA, J. et al. **Technological innovation for the production of drinking water by membrane processes.** *Desalination*, v. 168, p. 283-286, 2004.

BILIAL, M.; IQBAL, M.; HU, H.; ZHANG, X. Mutagenicity and cytotoxicity assessment of biodegraded textile effluent by Ca-alginate encapsulated manganese peroxidase. *Biochemical Engineering Journal*, v. 109, p. 153-161, 2016.

BRAGA, Carla Ramalho. **Desenvolvimento e caracterização de membranas quitosana/silicatos em camadas para uso como suporte enzimático na construção de um biosensor de uréia**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 140 p., 2012.

BRANDÃO, E.C.V.; FIGUEIREDO, K.C.S. Flux decline mechanisms in polyetherimide microfiltration membranes for clarification of synthetic produced water. *Matéria*, v.24, n.4, 2019.

BRITO, Talita Almeida. Preparação e Caracterização de Nanofibras da Blenda PLLA/PCL obtidas pelo Processo de Eletrofiação e Rotofiação. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 108 p., 2013.

BHARDWAJ, N., KUNDU, S.C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 325–347, 2010.

CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. **Treatment of aqueous** effluents of the leather industry by membrane processes A review. *Journal of Membrane Science*, v. 181, p. 111-126, 2001.

CARDENAS, G. and MIRANDA, S. P. **FTIR and TGA studies of chitosan composite films.** *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 49, p. 291-295, 2004.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 448, 2004.

CRINI, G., BADOT, P-M., **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature**. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 399–447, 2008. CHEN, W.; PENG, J.; SU, Y.; ZHENG, L.; WANG, L.; JIANG, Z. Separation of oil/water emulsion using Pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration. *Sep Purif Technol*, v. 66, p. 591-597, 2009.

CHEUNG, M. K.; WAN, K.P.; YU, O. H. Miscibility and morphology of chiral semicrystallinepoly-(R)-(3-hydroxybutyrate)/chitosan and poly-(R)-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/chitosan blends studied with DSC, 1H T1 and T1ρ CRAMPS. Journal of applied polymer science, v. 86, p. 1253-1258, 2002

CHOUMANE, F. Z.; BENGUELLA, B.; MAACHOU, B.; SAADI, N. Valorisation of a bioflocculant and hydroxyapatites as coagulation-flocculation adjuvants in wastewater treatment of the steppe in the wilaya of Saida (Algeria). *Ecological Engineering*, v. 107, p. 152-159, 2017.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P. H.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. *Polímeros*, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

CORREA, K.L; RODRIGUES, A.P.F; STECANELLA, L.A; PEREIRA, R.R; COSTA R.M.R, SILVA J.O.C. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de quitosana e lecitina para aplicação em formulações farmacêuticas**. Enemp: XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2019: 1-7.

CUI, Z.F.; MURALIDHARA, H. S. (EDS.). Membrane Technology - A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing. [s.l.] *Else*, 2010.

CUPERUS, P.P.; NIJHUIS, **H.H. Applications of membrane technology to food processing.** *Trends in Food Science & Technology*. v. 4, n.7, p. 277–282, 1993.

CUNHA, R.S.; SILVA, G.P.; LEITE, R.H.L. Eletrooxidação dos corantes reativos azul **BF-5G e vermelho BF-4B utilizando eletrodos de titânio platinado**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, W. **Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais.** *Alim. Nutr.*, Araraquara, v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005.

DELCOLLE, R. Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial. 2010.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A.; **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR, Maringá- PR, 2013.

De-VRIEZE, S., WESTBROEK, P., VAN-CAMP, T., VAN-LANGENHOVE, L. **Electrospinning of chitosan nanofibers structures: feasibilitystudy.** *Polymer fibers.* v. 42, p. 8029-8034, 2006.

DENG, L.; QUI, H.; YAO, C.; FENG, M.; DONG, A. **Investigation on the properties of methoxy poly (ethylene glycol)/chitosan graft co-polymers.** *Journal of Biomaterials Science*, Polymer Edition, v. 18, p. 1575-1589, 2007.

DROSOU, C.; KROKIDA, M.; BILIADERIS, C. G. Composite pullulan-whey protein nanofibers made by electrospinning: Impact of process parameters on fiber morphology and physical properties. *Food Hydrocolloids*, 77, 726–735, 2018.

DING, J.; ZHANG, J.; LI, J.; LI, D.; XIAO, C.; XIAO, H. et al. Electrospun polymer biomaterials. *Progress in Polymer Science*, v. 90, p. 1-34, 2019.

DOCKAL, E. R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. v. 13, p. 242–249, 2003.

DOSHI, J.; RENEKER, D. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, v. 35, p. 151-160, 1995.

Duan, B., Dong, C., Yuan, X., Yao, K. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly (ethylene oxide). *Journal of Biomaterials Science*, Polymer Edtion, v. 15, p. 797-811, 2004.

ESFAHANI, H.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications. *Materials*, v. 10, p. 1238, 2017. FELTZ, K. P. et al. A review of electrospinning manipulation techniques to direct fiber deposition and maximize pore size. *Electrospinning*, v. 1, 2017.

ESQUERDO, V. M.; CADAVAL JÚNIOR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 424, p. 7–15, 2014.

FARIA, F.O.; VERCELHEZE, A.E.S.; MALI, S. Physical properties of biodegradable films based on cassava starch, polyvinyl alcohol and montmorillonite. Química Nova, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FAN, L.; LU, Y.; YANG, L.; HUANG, F.; OUYANG, X. Fabrication of polyethylenimine-functionalized sodium alginate/cellulose nanocrystal/polyvinyl alcohol core-shell microspheres ((PVA/SA/CNC)@PEI) for diclofenac sodium adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, v. 554, p. 48–58, 2019.

FERRARI, Leila Denise Fiorentin. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 166 p., 2009. FOROUHARSHAD, M.; SALIGHEH, O.; ARASTEH, R.; FARSANI, R. E. Manufacture and Characterization of Poly (butylene terephthalate) Nanofibers by Electrospinning. *Journal of Macromolecular Science*, v. 49, p. 833–842, 2010.

FOOK, M.V.L., **Desenvolvimento da técnica de deposição de hidroxiapatita na superfície de polietileno de ultra-peso molecular para aplicação como biomaterial**. Tese de D.Sc., IQ/UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 2005.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal* of Environmental Management, v. 92, p. 407-418, 2011.

GARRIDO, A.; LEITE, R.; AROUCHA, E. M. M.; SANTOS, F. K. G. Adsorção de corante vermelho reativo BF-4B em efluentes utilizando semente de manga (Mangifera Indica L.). Agropecuária Científica no Semiárido (ACSA), v. 17, n. 1, p. 7-12, 2021.

GALVÃO, D. F.; GOMES, E. R. S. The separation processes by membrane sand their use in the treatment of industrial effluents of the dairy industry: literature review. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes*, v. 70, n. 6, p. 349-360, 2015.

GENG, X., KWON, O., JANG, J.. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrad acetic acid solution. *Biomaterials*. v. 26, p. 5427-5432, 2007.

GIORNO, L.; MAZZEI, R.; ORIOLO, M.; DE LUCA, G.; DAVOLI, M.; DRIOLI, E.
Effects of organic solvents on ultrafiltration polyamide membranes for the preparation of oil-in-water emulsions. *J Colloid Interface Sci.*, 287, p. 612-623, 2005.
GONÇALVES, Bruna Cristina. Tratamento de efluente de galvanoplastia empregando membranas poliméricas de troca iônica. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 99 p., 2019.

GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, p. 74, 1999.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. **Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 4, p. 286-293, 2006.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 43-74, 2004.

GROTHE, T.; BRIKMANN, J.; MEISSNER, H.; EHRMANN, A. Influence of Solution and Spinning Parameters on Nanofiber Mat Creation of Poly(ethylene oxide) by Needleless Electrospinning. *Materials Science*, v, 23, p. 342 – 349, 2017.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2006.

HAIDER, A; HAIDER, S; KANG, K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, p. 1165-88, 2018.

HENRIQUES, C., et al. A Systematic Study of Solution and Processing Parameters on Nanofiber Morphology Using a New Electrospinning Apparatus. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, p. 1-11, 2008.

HERNÁNDEZ, A. et al. **Pore size distributions in microporous membranes. A critical analysis of the bubble point extended method. Journal of Membrane.** *Science*, v. 112, n. 1, p. 1–12, 1996.

HOMAUONI, H., RAVANDI, S.A.H., VALIZADEH, M. Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate Polymers*. v. 77, p. 656-661, 2009.

HONGZU, M.; BO, W.; XIAOYAN, L. Studies on degradation of methyl orange wastewater by combined electrochemical process. *J Hazard Mater*, v.149, p. 492-498, 2007.

HOFMAN, J.A.M.H. et al. Enhanced surface water treatment by ultrafiltration. *Desalination*, v. 119, p. 113-125, 1998.

HUSSEIN, Y.; LOUTFY, S.A.; KAMOUN, E.A.; MOSLAMY, S.H.; RADWAN, E.M; ELBEHAIRI, S.E. **Enhanced anti-cancer activity by localized delivery of curcumin form PVA/CNCs hydrogel membranes: Preparation and in vitro bioevaluation**. *Internacional Journal of Biological Macromolecules*, v. 170, p. 107-122, 2021.

HU, H. et al. **Glutaraldehyde-chitosan and poly** (vinyl alcohol) blends, and fluorescence of their nano-silica composite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 91, n. 1, p. 305–313, 2013.

HUANG, S.; RAS, R. H. A.; TIAN, X.; Antifouling membranes for oily wastewater treatment: interplay between wetting and membrane fouling. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2018.

JUNIOR, E. S. C.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, v. 31, p. 1460- 1466, 2008.

JUNIOR, Adalberto Enumo. **Desenvolvimento de fibras eletrofiadas de acetato de celulose recobertas com quitosana contendo curcumina aplicadas em tratamentos cutâneos**. 2020. 169 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KALANTARI, K. et al. Chitosan / PVA hydrogels incorporated with green synthesized cerium oxide nanoparticles for wound healing applications. *European Polymer Journal*, v. 134, n. June, p. 109853, 2020.

KARIMI, E.; RAISI, A.; AROUJALIAN, A. **TiO2-induced photo-cross-linked** electrospun polyvinyl alcohol nanofibers microfiltration membranes. Polymer, v. 99, p. 642-653, 2016.

Ki, C.S., Baek, D.H., Gang, K.D., Lee, K.H., Um, I.C., Park, Y.H. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution. *Polymer*, v. 46, p. 5094–5102, 2005.

KIMURA, Irene Yukiko. Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona
e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana. 200 p. Tese
(Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

KITTUR, F.; PRASHANTH, K.H.; SANKAR, K. U. THARANATHAN, R. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate polymers*, v. 49, p. 185-193, 2002.

KIM, G. T.; LEE, J. S.; SHIN, J. H.; AHN, Y. C.; HWANG, Y. J.; SHIN, H. S et al. **Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber: Effect of relative humidity**. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 783-8, 2005.

KUNZ, Airton et al (Comp.). *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. 2017. Disponível em: https://tratamentodeagua.com.br/artigo/tendencias-efluentes-texteis/ Acesso em: 12 out. 2021.

LI, Y; LIM, C.; KOTAKI, M. Study on structural and mechanical properties of porous PLA nanofibers electrospun by channel-based electrospinning system. *Polymer*, v. 56, 80-572, 2015.

LIU, G.; ZHANG, L.; MAO, S.; ROHANI, S.; CHING, C.; LU, J. **Zwitterionic chitosan–silica–PVA hybrid ultrafiltration membranes for protein separation**. *Separation and Purification Technology*, v. 152, p. 55–63, 2015.

LIMA, A.F., FAGNANI, H.M.C., SANTOS, W.L.F., et al. Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. *Matéria* (Rio J.), e-12885, v. 25, n. 4, 2020.

LIMA-MODEL, A. N., FLECK, L., VASCONCELOS, H. L., GOMES, B. M. Cinética da adsorção de chumbo em casca de castanha-do-brasil (bertholletia excelsa) em solução aquosa. IV Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais, Rio de Janeiro, 2015.

LUO, C. J., NANGREJO, M., & EDIRISINGHE, M. A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning. *Polymer*, v.51, p.1654-1662, 2010. MALADOSO, H.B.; MACHADO, R.; HOTZA, D.; MARANGONI, C. Membrane surface modification by electrospinning, coating, and plasma for membrane distillation Applications: a State-of-the-Art Review. *Adv. Eng. Mater.*, v. 23, p. 2001456, 2021.

MIYAMURA, I.H.M.; LIMA, L.K. **Perspectiva técnica e econômica do processo de ultrafiltração por membranas e adsorção aplicado ao refino de óleos lubrificantes usados e contaminados**. Tese (graduação em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 115 p., 2011.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J. **Effect of relative humidity on the morphology of electrospun polymer fibers**. *Can. J. Chem.*, v. 86, p. 590–599, 2008.

MEIRA, Ana Carolina Reis. Estudo da adição de sais e variação da umidade na obtenção de fibras de ECOVIO® por eletrofiação. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2019.

MESSIAS, Diego Batista. Produção de filmes de ecovio[®]/Quitosana/Poli (óxido de etileno) por eletrofiação para liberação de ibuprofeno. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 62p., 2021. MOHEMAN, A.; ALAM, M. S.; MOHAMMAD, A. Recent trends in electrospinning of polymer nanofibers and their applications in ultra thin layer chromatography. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 229, p. 1-24, 2016.

MOKHTARI, F.; LATIFI, M.; SHAMSHIRSAZ, M. Electrospinning/electrospray of polyvinylidene fluoride (PVDF): piezoelectric nanofibers. *The Journal of The Textile Institute*, p. 1–19, 2015.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, k. **Biodegradable compatibilized polymer blends for packagingapplications: A literature review**. *Applied Polymer Science*, 2018.

NICOLAISEN, B. Developments in membrane technology for water treatment. *Desalination*, v. 153 p. 355-360, 2002.

OHKAWA, K., CHA, D; KIM, H., MISHIA, A., AMAMOTO, H. Electrospinning of chitosan. *Rapid Communications Macrocolecular*. v. 25, p. 1600-1605, 2004.

PATOCKA, J., JELEN, P. Calcium Chelation and other Pretreatments for Flux Improvement in Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey. *Journal of Food Science*, v. 52, n. 5, p. 241-1244, 1987.

PEREIRA, F. V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. *Química Nova*, v. 37, n.7, p. 1209-1219, 2014.

PELIPENKO, J.; KRISTL, J.; JANKOVIC, B.; BAUMGARTNER, S.; KOCBE, P. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and

mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 456, p. 125-134, 2013.

PORTELA, P. M. D. Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning.
2010. 148. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrónica Industrial e Computadores)
Departamento de Electrónica Industrial, Universidade do Minho, Braga, Portugal.

RAMAKRISHNA, S. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific, 2005.

REIS, Tamara. Síntese de hidrogéis de alginato reticulados com nanofibras de lactato de cálcio/poli(óxido de etileno) obtidas por eletrofiação. Relatório de Estágio, 56 p., 2019.

RÊGO, V. CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 411, p. 27–33, 2013.

REIS, R. A.; OLIVEIRA, J. V.; NOBREGA, R. Diffusion coefficients in polymersolvent systems for highly concentrated polymer solutions. *Braz. J. Chem.* Eng. 18, 4, 2001.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, v. 49, p. 2387-2425, 2008.

RODRIGUES, K.; VIDAL, C.B.; BARBOSA, B.C. A.; WANDERLEY, C. R. P.; DUARTE, I.C. S.; MARINHO, G. Viability of the synthetic textile wastewater treatment in a fixed-bed aerobic reactor. *Eng. Sanit Ambient*, v. 15, n. 1, p. 99-106, 2010.

RUTHVEN, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley & Sons.* 1 ed., 1984.

SREENIVASAN, K. Thermal stability studies of some chitosanmetal ion complexes using differential scanning calorimetry. *Polymer degradation and stability*, v. 52, p. 85-87, 1996.

SILVA, A. Desenvolvimento de nanofibras de PVDF/PPy obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores de gases. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Presidente Prudente, p. 81, 2020.

SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. *Ed. Edgar Blucher*, Universidade de São Paulo, 1975.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTYIA, M. T. Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso. São Paulo: ABES, 2001. 233 p.

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* v. 29, p. 1989-2006, 2008.

SHIN, Y. M.; HOHMAN, M.; BRENNER, M.; RUTLEDGE, G. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 78, 2001.

SIVAKUMAR, M., MOHAN, D., RANGARAJAN, R. Studies on cellulose acetatepolysulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration. Jounal Membrane Science, v. 268, p. 208–219, 2006.

SOUZA, M.V.S; LIMA, F.R.; MACEDO, H.R.A.; MACEDO, M.O.; SOUZA, J.M.C. Study of LCC incorporation in Chitosan Membrane. *Braizilian Journal of health Review*, v. 2, n. 4, p. 2762-2777, 2019.

SON, W. K.; YOUK, J. H.; LEE, T. S.; PARK, W. H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*, v. 45, p. 2959–2966, 2004. SUSUKI, F. F. M.; PARAÍSO, P. R.; ALMEIDA, P. H. S.; ITO, A.; BERGAMASCO, R. **Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas**. *Engevista,* v. 18, n. 1, p. 142-157, 2016.

SWAMINATHAN, E., NAGAPPAN, S., RAJANGAM, P., DHARMALINGAM, S. Separation of Ni2+, Cu2+ and Cr6+ Metal Ions from Water by Complexation MicroFiltration Technique Using Synthetic Polymer Membranes. *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*, v. 2, p. 47-54, 2013.

SUZIN, Carolina Maciel. **Análise de tração biaxial em membranas**. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 85 p., 2019.

TADANI, Carmen, C. et al. Operações Unitárias na Indústria de Alimentos - Vol. 2.Disponível em: Minha Biblioteca, Grupo GEN, 2016.

TOMASZEWSKI, W. and SZADKOWSKI, M. Investigation of Electrospinning with the Use of a Multi-jet Electrospinning Head. *Fibres & Textiles*, v. 13, n. 04, 2005.

TRINDADE, Rafael Scheer. **Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração**. Tese (graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 74 p., 2010.

UGURAL, A. C. Mecânica dos Materiais. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2009. 1 v

VAN VLACK, L. H. **Princípios e Ciências dos Materiais.** 17. ed. São Paulo: Editora Blucher. 2008. 1 v.

VASHI, H.; LORHEMEN, O. T.; TAY, J. H. Aerobic granulation: A recent development on the biological treatment of pulp and paper wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, v. 9, p. 265-274, 2018.

VAN DOOREN, A et al. **Purity determinations of drugs with differential scanning calorimetry (DSC) – a critical review**. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 20, p. 217–233, 1984.

VELEIRINNHO, B.; REI, M. F.; LOPES, S. J. A. Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mats. *J. Polymer. Sci. B Polymer. Phys.*, v. 46, p. 460–471, 2008.

VIMAL, S. K.; AHAMAD, N.; KATTI, D. S. A simple method for fabrication of electrospun fibers with controlled degree of alignment having potential for nerve regeneration applications. *Materials Science and Engineering: C*, 63, 616–627, 2016.

VOLPIN, F.; FONS, E.; CHEKLI, L.; KIM, J.; JANG, A.; SHON, H. K. Hybrid forward osmosis-reverse osmosis for wastewater reuse and seawater desalination: Understanding the optimal feed solution to fouling minimise. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 523-532, 2018.

VRIEZE, S. D.; CAMP, T. V.; NELVIG, A.; HAGSTROM, B.; WESTBROEJ, P.; CLERCK, K. D. **The effect of temperature and humidity on electrospinning.** *J. Mater. Sci.* v. 44, p. 1357–1362, 2009.

XUE, J. et al. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. *Acc. Chem. Res.*, v. 50, p. 1976–1987, 2017.

XU, Y. X., KIM, K. M., HANNA, M. A. NAG, D. Chitosan-starch composite film: preparation and chacarcterization. *Industrial Crops and Products*, v. 21, p. 185–192, 2005.

ZANONI, O. M.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicologia, métodos de detecção e tratamento. 1 Ed., São Paulo. Cultura Acadêmica, 2016. 347 p.

WANG, M.; PAYNE, K.A.; TONG, S.; ERGAS, S. J. **Hybrid algal photosynthesis and ion exchange (HAPIX) process for high ammonium strength wastewater treatment**. *Water Research*, v. 142, p. 65-74, 2018.

ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A.A.; RAHIMI, M.; VATANPOUR, V.; BAHRAMI, K. Energy recovery and hygienic water production from wastewater using an innovative integrated microbial fuel cellemembrane separation process. *Energy*, v. 141, p. 1350-1362, 2017.

WANG, X.; HSIAO, **B. Electrospun nanofiber membranes.** *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 12, p. 62-81, 2016.

WEE, S.L.; TYE, C. T.; BHATIA, S. **Membrane separation process - Pervaporation through zeolite membrane**. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 500-516, 2008.

WU, H.; PAN, W.; LIN, D.; LI, H. Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications. *Journal of Advanced Ceramics*, p. 2-23, 2012

ZHANG, M. and SINGH, R. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by AL2O3 Nanoparticles. *Materials Letters*, v. 58: p. 408-412, 2004.

ZURAVLIOSA, S.V.; SAVEST, N.; GUZAITIENE, J.B.; ABRAITIENE, A.; KRUMME, A. Electrospinning of Chitosan Biopolymer and Polyethylene Oxide Blends. Autex Research Journal, v. 20, n. 4, 2020.

WU, C.L.; ZHANG, M.Q.; RONG, M.Z.; FRIEDRICH, K. Tensile Performance Improvement of Low Nanoparticles Filled-polypropylene Composites. *Composite Science and Technology*, v. 62: p. 1327-1340, 2002.