



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

HÉRICA DIAS DA ROCHA

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL:
Ação bactericida e remoção de corantes orgânicos e metais pesados**

Recife
2021

HÉRICA DIAS DA ROCHA

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL:
Ação bactericida e remoção de corantes orgânicos e metais pesados**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutora em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Dr. Celso Pinto de Melo

Coorientadores: Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Dr. Filipe Dione Souza Gorza

Dra. Graciela da Costa Pedro

Recife
2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB15-861

R672m Rocha, Hérica Dias da
Membranas poliméricas para remediação ambiental: ação bactericida e remoção de corantes orgânicos e metais pesados / Hérica Dias da Rocha. – 2021.
135 f.: il., fig., tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Membranas compósitas. 3. Remediação de meios aquosos. 4. Íons de metais pesados I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 146

HÉRICA DIAS DA ROCHA

MEMBRANAS POLÍMERICAS PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL: AÇÃO BACTERICIDA E REMOÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS E METAIS PESADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29/07/2021.

BANCA EXAMINADORA

Participação via Videoconferência

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof. Dr. Antônio Riul Junior (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Alicia Elizabeth Chávez-Guajardo (Examinadora Externa)
Autonomous University of Zacatecas - México

Dedico à minha Família e ao Grupo de Pesquisa de Polímeros Não-Convencionais (PNC).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde, paciência e força para superar as dificuldades ao longo desta jornada.

À minha família, à minha **mãe Ivone**, ao meu **pai Edson**, ao meu **irmão Eltevon** e ao meu **companheiro Flávio** pelo apoio fraternal e incondicional. Gratidão pela compreensão nas ausências ocasionadas pelo afastamento temporário. Amo vocês!

Ao Grupo de Polímeros não-convencionais (PNC). Ao **Dr. Celso P. Melo**, pela orientação, e aos **Dr. Eduardo Falcão, Dr. Filipe Dione e Dra. Graciela da Costa**, pela coorientação. Obrigada pelo empenho, dedicação, ensinamentos e correções durante toda a realização deste trabalho. Aos colegas, **Andressa, Bruna, Edson, Elton, Filipe, Lizeth, Gabriela, Gizele, Graciela, Jéssica, Joyce, Kamila, Maurício, Romário e Winnie**, pelas companhias constantes. De modo especial, ao **Edson, Romário, Lizeth, Winnie, Bruna, Maurício e Gabriela**, pelo auxílio na parte experimental e/ou discussões teóricas.

Ao **Dr. Roberto Leung**, meu ex-orientador, por ter me conduzido no caminho da pesquisa durante a graduação.

Ao **Dr. Josmary e Dra. Nara Cristina**, meus ex-orientadores, por todo ensinamento transferido ao longo do mestrado.

Aos membros da banca examinadora de qualificação, **Dra. Glória Vinhas, Dra. Yêda Medeiros e Dr. Petrus**; e aos membros da banca de defesa de tese, **Dra. Yêda Medeiros, Dr Antônio Riul, Dr. Luciano Costa, Dra. Alícia Elizabeth** por contribuírem com sugestões e discussão do trabalho.

Aos técnicos **Rubens A. Santos**, pelas caracterizações mecânicas, e **Sérgio Santos**, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Ao professor **Dr. Luciano C. Almeida**, pelas caracterizações morfológicas e texturais, e ao aluno de doutorado **Elias A. Neto**, pelas medidas de perfilometria.

Ao **CNPq** pela bolsa de doutorado, **CAPES e FUNASA** pelo apoio financeiro.

O tempo da vida humana: um ponto. Sua substância: um fluxo. Suas sensações: trevas. Todo o seu corpo: corrupção. Sua alma: um remoinho. Sua sorte: um enigma. Seu renome: uma cega opinião. Resumindo, tudo, em sua matéria: precariedade. Em seu espírito: sonho e fumaça. Sua existência: uma guerra, a etapa de uma viagem. Sua glória póstuma: esquecimento. Que nos pode então servir de guia? A filosofia, apenas isso. (AURÉLIO, 2008, p. 25).

RESUMO

Atualmente, existe uma demanda significativa por novos materiais capazes de remover contaminantes, como compostos orgânicos e íons de metais pesados, de meios aquosos, de modo a permitir o descarte adequado de águas residuais sem ocasionar danos à saúde pública e ao meio ambiente. Ao mesmo tempo, o aparecimento de variedades de agentes patogênicos resistentes a antibióticos é um problema emergente. Cepas multirresistentes de *Escherichia coli* merecem atenção especial na medicina humana e veterinária em todo o mundo, pela possibilidade de que a ingestão de água e alimentos contaminados por algumas delas causarem danos graves, diante da possibilidade que venham a acumular genes de resistência para sobrevivência extra intestinal. Nesta tese descrevemos a preparação de membranas compósitas de polimetilmetacrilato/(cinza de casca de arroz)/polipirrol (PMMA/CCA/PPi) e seu uso como agente ativo para a remoção de cromo hexavalente (Cr(VI)) e dos corantes orgânicos tartrazina (E102) e índigo carmim (IC) dissolvidos em soluções aquosas. Em pH 2, as membranas PMMA/CCA/PPi exibiram boa capacidade de remoção para todos os três contaminantes analisados, com valores (q_e ; t) iguais a (360,5 mg/g; 150 min), (165,7 mg/g; 60 min) e (142,9 mg/g; 70 min) para Cr(VI), E102 e IC, respectivamente, onde q_e é a capacidade de adsorção e t o tempo de saturação. Investigamos ainda a atividade antimicrobiana de membranas de polimetilmetacrilato/quitosana/(nanopartículas de prata) (PMMA/Qui/NPAg) frente à cepa de *E. coli* DH5- α patogênica, quando ficou demonstrado seu alto desempenho bactericida. Dessa forma, sugerimos que essas membranas se apresentam como materiais promissores para aplicação em protocolos eficientes de remediação de água, ao combinarem uma metodologia de preparação relativamente simples e, respectivamente, uma alta capacidade de adsorção para diferentes tipos de contaminantes e capacidade bactericida para uso como agente ativo em sistemas de filtração microbiológica.

Palavras-chave: membranas compósitas; remediação de meios aquosos; íons de metais pesados; corantes orgânicos; *E. coli* DH5- α patogênica.

ABSTRACT

Currently, there is a significant demand for new materials capable of removing contaminants, such as organic compounds and heavy metal ions, from aqueous media, to allow the proper disposal of wastewater without causing damage to public health and the environment. At the same time, the appearance of varieties of antibiotic-resistant pathogens is an emerging problem. Multidrug-resistant strains of *Escherichia coli* deserve special attention in human and veterinary medicine worldwide, due to the possibility that the ingestion of water and food contaminated by some of them will cause serious damage, given the possibility that they will accumulate resistance genes for extra-intestinal survival. In this thesis, we describe the preparation of polymethylmethacrylate/(rice husk ash)/polypyrrole (PMMA/RHA/PPy) composite membranes and they are used as an active agent for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) and the dyes tartrazine organic (E102) and indigo carmine (IC) dissolved in aqueous solutions. At pH 2, the PMMA/RHA/PPy membranes showed good removal capacity for all three contaminants analyzed, with values (q_e ; t) equal to (360.5 mg/g; 150 min), (165.7 mg/g; 60 min), and (142.9 mg/g; 70 min) for Cr (VI), E102 and IC, respectively, where q_e is the adsorption capacity and t the saturation time. We also investigated the antimicrobial activity of polymethylmethacrylate/chitosan/(silver nanoparticles) (PMMA/CHI/PNAg) membranes against the pathogenic *E. coli* DH5- α strain, when their high bactericidal performance was demonstrated. Thus, we suggest that these membranes present themselves as promising materials for application in efficient water remediation protocols, by combining a relatively simple preparation methodology and, respectively, a high adsorption capacity for different types of contaminants and bactericidal capacity for use as an active agent in microbiological filtration systems.

Keywords: composite membranes; remediation of aqueous media; heavy metal ions; organic dyes; *E. coli* pathogenic DH5- α .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama ilustrativo de adsorções em monocamada (a) e multicamada (b)	24
Figura 2 –	Diagrama de modelo de bandas de energia para metal, semicondutor e isolante	31
Figura 3 –	Monômero metacrilato de metila e polímero polimetilmetacrilato	32
Figura 4 –	Estrutura da celulose, onde n= 2000 a 10000	32
Figura 5 –	Mecanismo de obtenção do polipirrol por meio de polimerização química do monômero pirrol	34
Figura 6 –	Esquema de eletrofiação (a) horizontal e (b) vertical	35
Figura 7 –	Estrutura química do corante orgânico tartrazina	37
Figura 8 –	Estrutura química do corante orgânico índigo carmim	38
Figura 9 –	Esquema das etapas envolvidas na preparação das membranas de PMMA/CCA/PPI: (a) obtenção das cinzas da casca de arroz, (b) preparação da solução e processo de eletrofiação, (c) tratamento térmico e tratamento por plasma das membranas e (d) polimerização <i>in situ</i> do monômero pirrol.	42
Figura 10 –	Esquema das etapas envolvidas na preparação das membranas de PMMA/Qui/NPAg: (a) preparação da solução e processo de eletrofiação para obtenção de membrana de PMMA puro ou PMMA/CMC, (b) tratamento térmico das membranas e (c) funcionalização com quitosana e nanopartículas de prata	44
Figura 11 –	Representação do arranjo experimental utilizado para os testes de filtração por recirculação	49
Figura 12 –	Micrografias MEV e ângulo de contato: (a) da casca de arroz e (b) da cinza da casca de arroz	51
Figura 13 –	Micrografias MEV, ângulo de contato e histograma de distribuição de diâmetro das fibras das membranas de (a) PMMA puro, (b) PMMA/10% CCA, (c) PMMA/20% CCA, (d) PMMA/50% CCA e (e) PMMA/80% CCA	53
Figura 14 –	Ensaio de tração das membranas de PMMA, PMMA/10% CCA, PMMA/20% CCA e PMMA/50% CCA e PMMA/80% CCA	54
Figura 15 –	Micrografia MEV das membranas PMMA/10% CCA/PPi, ângulo de contato e histograma de distribuição de diâmetro das fibras	56

Figura 16 –	Espectros de UV-Vis: da cinza da casca de arroz (a) e das membranas (b) PMMA, (c) PMMA/CCA e (d) PMMA/CCA/PPi	57
Figura 17 –	Espectros de FTIR das membranas (a) cinza da casca de arroz e das membranas (b) PMMA, (c) PMMA/CCA e (d) PMMA/CCA/PPi	58
Figura 18 –	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77,3 K para membranas de PMMA puro, PMMA/10% CCA e PMMA/10% CCA/PPi	59
Figura 19 –	Ponto de carga zero da membrana de PMMA/CCA/PPi	61
Figura 20–	Efeito do pH sobre a remoção de Cr(VI), E102 e IC pela membrana PMMA/CCA/PPi	62
Figura 21 –	Efeito do tempo de interação sobre a remoção de Cr(VI), E102 e IC pela membrana PMMA/CCA/PPi	63
Figura 22 –	Efeito da concentração inicial de Cr(VI), E102 e IC sobre a porcentagem de remoção e a q _e da membrana PMMA/CCA/PPi	65
Figura 23 –	Capacidade de adsorção de membranas de PMMA puro, de PMMA/CCA, PMMA/PPi e PMMA/CCA/PPi para Cr(VI), E102 e IC	66
Figura 24 –	Proposta de mecanismo de adsorção de Cr(VI), E102 e IC pelas membranas de PMMA/CCA/PPi	67
Figura 25 –	Isotermas de adsorção dos dados experimentais de Cr(VI), E102 e IC para a membrana de PMMA/CCA/PPi e os respectivos ajustes lineares com o modelo de isoterma de Langmuir	70
Figura 26–	Variação da capacidade de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPi como função do tempo para Cr(VI), E102 e IC e os respectivos ajustes lineares segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem	73
Figura 27 –	Gráficos de Boyd para a adsorção de Cr(VI), E102 e IC em membranas PMMA/CCA/PPi	74
Figura 28 –	Efeito da temperatura no processo de adsorção de Cr(VI), E102 e IC na membrana PMMA/CCA/PPi	75
Figura 29 –	Variação da constante de equilíbrio de Langmuir (K _L) com a temperatura absoluta (T) para os processos de adsorção de Cr(VI), E102 e IC em membranas PMMA/CCA/PPi	76
Figura 30 –	Desempenho da membrana PMMA/CCA/PPi ao ser submetida a sucessivos ciclos de adsorção/dessorção de íons Cr(VI), E102 e IC	77

Figura 31 –	Capacidade das membranas PMMA/CCA/PPi para a remoção de Cr(VI), E102 e IC na configuração de filtração por recirculação e fotos ilustrativas da descoloração dos contaminantes em diferentes instantes do processo	79
Figura 32 –	Ângulo de contato para membranas de PMMA puro (a) e de PMMA após incorporação de quitosana (b)	80
Figura 33 –	Fotografias das membranas de PMMA/Qui (a) e de PMMA/Qui/NPAg (b)	81
Figura 34 –	Espectro UV-Vis da solução de quitosana (a), do coloide de NPAg (b) e das membranas de PMMA puro (c) e de PMMA/Qui/NPAg (d)	82
Figura 35 –	Fotografias dos testes de atividade antimicrobiana das membranas de (a) (■) PMMA/Qui e (■) PMMA/Qui/NPAg frente a <i>E. coli</i> DH5- α patogênica resistente a antibióticos e (b) destaque da efetiva ação bactericida da membrana de PMMA/Qui/NPAg	82
Figura 36 –	Microscopia de fluorescência de (a) solução fisiológica de <i>E. coli</i> DH5- α após interação com a membrana de PMMA/Qui/NPAg por 1h e (b) membrana PMMA/Qui/NPAg após interagir 1h com a solução fisiológica de <i>E. coli</i> DH5- α	84
Figura 37 –	Micrografias MEV das membranas de (a) PMMA puro, (b) PMMA/10% CMC, (c) PMMA/20% CMC, (d) PMMA/30 CMC e (e) PMMA/40% CMC	86
Figura 38 –	Ensaio de tração das membranas de PMMA, PMMA/10% CMC, PMMA/20% CMC e PMMA/30% CMC e PMMA/40% CMC	87
Figura 39 –	Micrografia MEV da membrana de PMMA/10% CMC/Qui/NPAg	89
Figura 40 –	Espectro UV-Vis das membranas de PMMA puro (a), de PMMA/10% CMC, (b), de PMMA/10% CMC/Qui (c) e de PMMA/10% CMC/Qui/NPAg (d)	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Condições ideais estabelecidas para adsorção/dessorção dos contaminantes pela membrana de PMMA/CCA/PPi	48
Tabela 2 –	Medidas de ângulo de contato com a água, diâmetro médio da fibra, resistência máxima e tensão de ruptura das membranas de PMMA, PMMA/10% CCA, PMMA/20% CCA, PMMA/50% CCA e PMMA/80% CCA	52
Tabela 3 –	Caracterização morfológica e textural das membranas de PMMA puro, PMMA/10% CCA e PMMA/10% CCA/PPi	60
Tabela 4 –	Comparação das capacidades de adsorção e tempo de equilíbrio de Cr(VI), E102 e IC pelas membranas PMMA/CCA/PPi com os de diferentes adsorventes reportados na literatura	68
Tabela 5 –	Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção Cr(VI), E102 e IC sobre as membranas PMMA/CCA/PPi	69
Tabela 6 –	Análise AIC e RMSE do ajuste dos dados experimentais para adsorção de Cr(VI), E102 e IC em membranas PMMA/CCA/PPi, de acordo com os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich e modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Morris-Weber e Boyd	71
Tabela 7 –	Parâmetros de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber para a adsorção Cr(VI), E102 e IC sobre as membranas PMMA/CCA/PPi	72
Tabela 8 –	Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cr (VI), E102 e IC nas membranas PMMA/ CCA/ PPi.	77
Tabela 9 –	Medidas de resistência máxima e tensão de ruptura das membranas de PMMA, PMMA/10% CMC, PMMA/20% CMC, PMMA/30% CMC e PMMA/40% CMC	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
B	Constante de adsorção no equilíbrio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C	Constante de difusão i
CA	Casca de arroz
CCA	Cinza da casca de arroz
C_e	Concentração no equilíbrio
C_f	Concentração final
C_o	Concentração inicial
C_t	Concentração em função do tempo
CMC	Carboximetilcelulose
CO	Casca de ovo
CO/PPI	Filme de casca de ovo
COMANA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DMF	Dimetilformamida
E102	Tartrazina
EF	Eletrofiação
E_g	<i>Band gap</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IC	Índigo carmim
K_1	Constante de velocidade de adsorção do modelo cinético de PPO
K_2	Constante de velocidade de adsorção do modelo cinético de PSO
K_f	Constante relacionada com capacidade de adsorção
K_i	Taxa de adsorção do modelo cinético MW
λ	Comprimento de onda
m	Massa do adsorvente

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMA	Metacrilato de metila
MW	Modelo cinético de Morris-Weber
n	Constante de intensidade de adsorção
nm	Nanômetro (subunidade do metro)
pH	Potencial hidrogeniônico
Pi	Pirrol
PICs	Polímeros intrinsecamente condutor
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMMA/CCA	Membrana de polimetilmetacrilato com cinza da casca de arroz
PMMA/CCA/PPi	Membrana de polimetilmetacrilato com cinza da casca de arroz e revestida com polipirrol
PMMA/QUIT/NPAg	Membrana de polimetilmetacrilato modificadas com quitosana e revestidas com nanopartículas de prata
PPi	Polipirrol
ppm	Parte por milhão
PPO	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem
PPS	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q_m	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t
Quit	Quitosana
R^2	Coefficiente de correlação
rpm	Rotações por minuto
SDS	Dodecil sulfato de sódio
t	Tempo
θ	Ângulo de contato
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível
V	Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	JUSTIFICATIVA.....	21
1.2	OBJETIVOS.....	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1	ADSORÇÃO.....	23
2.2	MODELOS DE ISOTERMAS.....	24
2.2.1	Isoterma de Langmuir.....	25
2.2.2	Isoterma de Freundlich.....	25
2.2.3	Isoterma de BET (Bunauer, Emmett e Teller).....	26
2.3	MODELOS DE CINÉTICA.....	27
2.3.1	Cinética de pseudo-primeira ordem.....	27
2.3.2	Cinética de pseudo-segunda ordem.....	28
2.3.3	Cinética de Weber-Morris.....	28
2.3.4	Cinética de difusão de Boyd.....	28
2.4	MEMBRANAS.....	29
2.5	POLÍMEROS.....	30
2.5.1	Polimetilmetacrilato.....	31
2.5.2	Carboximetilcelulose.....	32
2.5.3	Quitosana.....	33
2.5.4	Polipirrol.....	33
2.6	ELETROFIAÇÃO.....	34
2.7	CINZA DA CASCA DE ARROZ.....	36
2.8	CROMO.....	36
2.9	TARTRAZINA.....	37
2.10	ÍNDIGO CARMIM.....	38
2.11	NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	38
2.12	<i>ESCHERICHIA COLI</i>	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	40
3.2.1	Membranas de PMMA/CCA/PPi.....	40
3.2.2	Membranas de PMMA/Qui/NPAg.....	43

3.3	CARACTERIZAÇÕES.....	44
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.3.2	Ângulo de contato.....	45
3.3.3	Ensaio de tração	45
3.3.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Visível) e na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
3.3.5	Rugosidade e porosidade	46
3.3.6	Ponto de carga zero (pH_{Pzc})	46
3.4	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	46
3.5	EXPERIMENTO DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO	48
3.6	TESTE DE FILTRAÇÃO E RECIRCULAÇÃO.....	48
3.7	PREPARAÇÃO DE CULTURA BACTERIANA.....	49
3.8	ATIVIDADE ANTIMICROBIANA	50
3.9	ENSAIOS DE VIABILIDADE CELULAR LIVE/DEAD	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	MEMBRANAS DE PMMA/CCA/PPi	51
4.1.1	Caracterização do adsorvente	51
4.1.1.1	Microscopia eletrônica de varredura, ângulo de contato e ensaios de tração	51
4.1.1.2	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Visível) e na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.1.1.3	Caracterização morfológica e da textura.....	58
4.1.2	Experimentos de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPi....	61
4.1.2.1	pH	61
4.1.2.2	Efeito do tempo de interação	63
4.1.2.3	Efeito da concentração inicial do contaminante	64
4.1.2.4	Mecanismo de adsorção e comparativo com a literatura	66
4.1.3	Isotermas de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPi	69
4.1.4	Cinética de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPi	71
4.1.5	Efeito da temperatura na adsorção	74
4.1.6	Experimentos de dessorção e reutilização da membrana de PMMA/CCA/PPi.....	77

4.1.7	Teste de recirculação	78
4.2	MEMBRANAS DE PMMA/Qui/NPAg	80
4.2.1	Caracterização das membranas compósitas de PMMA/Qui/NPAg	80
4.2.2	Atividade antimicrobiana.....	82
4.2.3	Ensaio de viabilidade celular LIVE/DEAD	83
4.2.4	Estudo da melhoria das propriedades mecânicas.....	85
5	CONCLUSÃO	91
5.1	PERSPECTIVAS.....	92
5.1.1	Membranas de PMMA/CCA/PPi.....	92
5.1.2	Membranas de PMMA/Qui/NPAg	92
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A – ESTUDO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE E ELETROMOLHAMENTO DE FILMES DE CASCA DE OVO/POLIPÍRROL.....	109
	APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES E COMUNICAÇÕES.....	131

1 INTRODUÇÃO

O avanço industrial nos mais diversificados setores tem contribuído significativamente para a desordem ambiental e o aumento da poluição, com a contaminação dos mananciais de água se tornando um dos problemas mais importantes a serem enfrentados (GUPTA & SUHAS, 2009). A intensa demanda de água nos processos industriais gera uma grande quantidade de rejeitos aquosos que deveriam ser submetidos a um tratamento adequado antes de seu descarte no meio ambiente (ROBINSON et al., 2001; PEREIRA et al., 2012).

A contaminação excessiva da água por diferentes tipos de poluentes, como metais pesados e corantes orgânicos, tem demandado a atenção de muitos pesquisadores para a busca de novas tecnologias eficientes para a remediação desses meios aquosos (CRINI, 2005). Além de causar danos ao fígado, congestão pulmonar e reações alérgicas, essas substâncias tóxicas são ainda altamente cancerígenas (SRIVASTAVA et al., 2013, YAN et al., 2013). No entanto, esses tipos de contaminantes são bastante utilizados em indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, de tingimento têxtil, na preparação de ligas e no curtimento de couro (KATHERESAN et al., 2018).

São necessárias novas propostas de materiais para tratamento de águas residuais que tornem esses processos menos dependentes do uso de produtos químicos, além de mais econômicos e eficientes. Dentre os materiais a serem usados, destacam-se as membranas capazes de adsorver/dessorver contaminantes (SINGH et al., 2018; KRSTIĆ et al., 2018). De fato, a remoção por adsorção tem sido bastante explorada, por se tratar de um método eficiente de separação e purificação (DABROWSKI, 2001; QIU et al., 2009). Ela envolve uma operação de transferência de massa, em que o agente ativo é um material sólido (adsorvente/adsorbente) capaz de concentrar na sua superfície externa as substâncias de interesse (adsorvato/adsorbato) presentes em um meio fluido (MCKAY, 1981; TAREQ et al., 2019).

Como uma membrana adsorvente com elevada porosidade pode permitir uma excelente adesão das moléculas-alvo, um grande esforço tem sido voltado para a investigação de diferentes composições desses materiais visando sua aplicação na remediação de meios aquosos (WARSINGER et al., 2018; JACKSON & NELSON, 2019). Nesse sentido, o uso de polímeros (macromoléculas naturais ou sintéticas) na

composição estrutural básica de membranas tem se mostrado promissor, sendo, portanto, amplamente disseminado (PAUL & ROBESON, 2008). Em especial, o polimetilmetacrilato e o polipirrol são polímeros muito estudados, por apresentarem estabilidade ambiental e térmica, boa biocompatibilidade e envolverem métodos de síntese simples (ALI et al., 2015; ZHAN et al., 2018).

Resíduos agrícolas são materiais renováveis que podem ser obtidos a um baixo custo a partir de diferentes fontes. Eles apresentam porosidade e podem conter grupos funcionais de interesse para a interação com diferentes moléculas, possibilitando seu uso em aplicações diversas (DAI et al., 2018). Em particular, a casca de arroz é um resíduo agrícola abundante, do qual é possível obter sílica de uma maneira economicamente viável e ecologicamente correta. A dispersão dessas partículas de sílica em uma matriz polimérica possibilita a obtenção de nanocompósitos com interessantes propriedades mecânicas (LAI et al., 2007; ARORA et al., 2013).

Além disso, o controle de doenças infecciosas resultantes da falta de água potável e de saneamento básico é uma das maiores preocupações da saúde pública (BLOUNT et al., 2011, PALANSOORIYA et al., 2020). Em todo o mundo, as doenças transmitidas pela água continuam sendo a principal causa de morte, principalmente em países em desenvolvimento, devido ao saneamento deficiente e à prevalente presença de vários patógenos, que tornam a contaminação da água potável um desafio ambiental significativo (LI et al., 2008; YIN & DENG, 2014).

Embora a desinfecção da água tenha melhorado com a adoção de agentes desinfetantes, várias investigações encontraram um aumento significativo no risco de desenvolvimento de efeitos colaterais dessa metodologia (BLOUNT et al., 2011; DEMARINI, 2011). Os desinfetantes químicos comumente usados pela indústria de água, como cloro livre, cloraminas e ozônio, podem reagir com vários constituintes da água natural para formar subprodutos prejudiciais, muitos dos quais são cancerígenos (COMMITTEE, 1992; LI et al., 2008; BLOUNT et al., 2011). Portanto, existe uma necessidade de abordagens alternativas e inovadoras que sejam capazes de substituir esses métodos convencionais e maximizar a confiabilidade e robustez do processo (LI et al., 2008; YIN & DENG, 2014).

Os antibióticos são uma ferramenta importante para o combate de infecções bacterianas. No entanto, uma questão relevante a ser considerada é a adaptação bacteriana, que ocorre quando um medicamento perde sua capacidade de inibir o

crescimento bacteriano de forma eficaz (MATHUR & SINGH, 2005; ZAMAN et al., 2017). Desse modo, as bactérias desenvolvem resistência e são comumente conhecidas como superbactérias, com capacidade de se multiplicar mesmo na presença de níveis terapêuticos de antibióticos (ANDERSSON, 2003; ZAMAN et al., 2017). Isso não é apenas uma preocupação laboratorial, mas se tornou uma ameaça global responsável por altas taxas de infecções e mortalidade (STEWART, 2002; ZAMAN et al., 2017). Essas considerações enfatizam a necessidade de estratégias para minimizar os impactos desses microrganismos.

Diferentemente dos desinfetantes químicos convencionais, os nanomateriais antimicrobianos não são oxidantes fortes e, sendo relativamente inertes na água, aparecem como potenciais candidatos para substituição ou aprimoramento desses métodos de desinfecção em sistemas de tratamento e/ou reuso de água (LI et al., 2008). Além disso, são materiais com elevado desempenho bactericida frente às novas cepas de bactérias resistentes a antibióticos (MORONES et al., 2005; LINKLATER et al., 2018).

Os nanomateriais bactericidas são amplamente explorados em diversificadas aplicações, como dispositivos médicos, tratamento de água, embalagens de alimentos e nas indústrias têxteis (RASOOL et al., 2017). A atividade antibacteriana está relacionada a compostos que, ao matarem bactérias localmente ou retardarem seu crescimento, são classificados como agentes bactericidas (que matam bactérias) ou bacteriostáticos (que retardam o crescimento bacteriano), tendo papéis fundamentais no combate às doenças infecciosas (HAJIPOUR et al., 2012; YIN & DENG, 2014).

As nanopartículas de prata possuem excelentes propriedades bactericidas e têm encontrado uso como antisséptico e antimicrobiano contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, além de garantir potenciais aplicações biomédicas e industriais, tais como em filtros para tratamento de água e ar, curativos para feridas e queimaduras, plásticos e revestimentos antimicrobianos (YIN & DENG, 2014; FRANCI et al., 2015; MORENO-MARTIN et al., 2018; EROL et al., 2020). Esses materiais podem inibir o crescimento ou resultar em morte das células bacterianas através da interação com enzimas e DNA, da ruptura da membrana plasmática, da interrupção de processos metabólicos e replicação do DNA (MORONES et al., 2005; YIN & DENG, 2014).

De acordo com as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) direcionadas à qualidade da água potável, a contaminação fecal é reconhecida como

um risco para saúde humana, com alta probabilidade de ocorrência e gravidade de impactos, sendo a água considerada um veículo para a disseminação de patógenos (RAM et al., 2008; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012; LA ROSA et al., 2020). A *Escherichia coli* (*E. coli*) ou coliformes termotolerantes (TTC) são indicadores de qualidade microbiana na análise da qualidade da água, com nenhum deles devendo ser detectado em uma amostra de 100 mL de água potável (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2012; KELLY et al., 2020). Apesar da potencial ameaça à saúde pública relacionada com a contaminação da água com esse patógeno, ainda há necessidade de desenvolvimento de métodos aceitáveis para rápida e total remoção e/ou desinfecção ideal para garantia da qualidade e da segurança da água potável (OWENS et al., 2020).

1.1 JUSTIFICATIVA

Apesar de muitos materiais poliméricos serem utilizados na preparação e investigação de membranas focando em adsorção e efeito antibacteriano, não encontramos trabalhos abordando a combinação da preparação de uma matriz polimérica de polimetilmetracrilato pela técnica de eletrofiação com o uso de casca de arroz/polipirrol para estudos da adsorção de cromo hexavalente, tartrazina e índigo carmim, ou com quitosana/nanopartículas de prata com efeito bactericida. Diferentes aspectos de relevância desses materiais foram investigados, a fim de verificar a possibilidade de sua aplicação em protocolos de remediação ambiental.

Adicionalmente, apresentamos no Apêndice A uma breve contextualização de molhabilidade de superfície e eletromolhamento, bem como uma prova de conceito do efeito de eletromolhamento em filmes de casca de ovo/polipirrol (CO/PPi), uma perspectiva bem promissora para pesquisas futuras. Aqui, obtivemos um material composto por um filme de casca de ovo/polipirrol (CO/PPi), obtido através da deposição de uma solução de casca de ovo em lamínula de vidro, seguida de polimerização *in situ* do monômero pirrol.

1.2 OBJETIVOS

A presente pesquisa teve por objetivo o desenvolvimento de dois novos materiais a serem usados na remediação de meios aquosos, ambos consistindo em

membranas compósitas. A primeira dessas membranas, à base de polimetilmetacrilato/(cinza da casca de arroz)/polipirrol (PMMA/CCA/PPi) preparada pela técnica de eletrofiação, seguida de uma polimerização *in situ*. A segunda, composta de polimetilmetacrilato/quitosana/nanopartículas de prata (PMMA/Qui/NPAg) preparada pela técnica de eletrofiação, seguida de imersão em solução de quitosana e posterior imersão em uma solução de nanopartículas de prata coloidal.

São os seguintes os objetivos específicos:

I) Membrana de PMMA/CCA/PPi

- Avaliar o uso de CCA como material de reforço para as fibras de PMMA.
- Incorporar cadeias de polipirrol na superfície das membranas de PMMA/CCA para aplicação em processos de adsorção de contaminantes.
- Verificar o potencial da membrana PMMA/CCA/PPi para remoção de íons do metal pesado cromo hexavalente Cr(VI), e dos corantes orgânicos tartrazina (E102) e índigo carmim (IC) em meios aquosos.

II) Membrana de PMMA/Qui/NPAg

- Preparar matriz polimérica baseada em membrana de PMMA puro.
- Modificar o caráter de molhabilidade de superfície com quitosana e incorporar nanopartículas de prata como agente bactericida.
- Avaliar a eficiência bactericida das membranas de PMMA/Qui e PMMA/Qui/NPAg frente a variedade de *E. coli* DH5- α patogênica resistente a antibióticos.
- Avaliar o uso de CMC como material de reforço para as fibras de PMMA.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ADSORÇÃO

Muito embora o conceito de adsorção tenha sido introduzido por Kayser em 1881, para determinar o aumento do número de moléculas de gás sobre superfícies sólidas, esse fenômeno já havia sido anteriormente observado por Fontana e Scheele, em 1777. Kayser sugeriu ser a adsorção um fenômeno de superfície, no qual os átomos que constituem o sólido não possuem todas as ligações saturadas, do que resulta o aparecimento de áreas de adsorção sobre ele (ROQUE-MALHERBE, 2018).

A adsorção ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido, ocorrendo adesão de moléculas ou íons sobre esta superfície através de interações químicas ou físicas. O adsorvente é o material sólido no qual ocorre a adsorção, com a substância adsorvida sendo denominada adsorvato. Vários fatores podem influenciar o processo de adsorção, incluindo a área superficial do adsorvente, temperatura, pH e concentração de adsorvato (DEUTSCH & SIEGEL, 1997; JENNE, 1998).

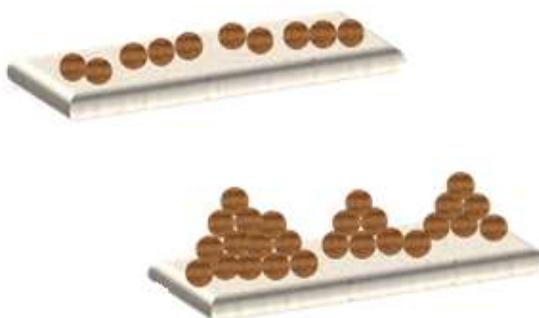
Por ser o efeito da adsorção dependente da extensão da área interfacial, todos os bons adsorventes devem possuir grandes áreas de superfície, sendo, conseqüentemente, altamente porosos (ROUQUEROL et al., 2013). Boas propriedades mecânicas e cinéticas (ou seja, a capacidade de transportar moléculas adsorventes rapidamente aos locais de adsorção) são também desejáveis. Além disso, na maioria das aplicações é necessário que o adsorvente possa ser recuperado após o uso, e, portanto, é importante que sua regeneração seja realizada de forma eficiente, sem danos a suas propriedades mecânicas, ou afetando as características de adsorção (CRITTENDEN & THOMAS, 1998).

A adsorção é promovida pelas interações entre a superfície sólida e as moléculas na fase fluida, com o tipo de força envolvida, que pode ser de natureza química (envolvendo ligação química, denominado quimissorção) ou física (sem ligação química, denominado fisissorção), determinando a natureza do processo. A quimissorção ocorre em monocamadas, envolvendo materiais de elevada especificidade, em processos lentos, sendo relativamente mais difícil a dessorção da molécula adsorvida. Já a fisissorção ocorre em multicamadas, entre materiais de baixa especificidade, em processos rápidos e com uma mais fácil dessorção. A adsorção é

de grande importância tecnológica, sendo usada em processos de separação de gases, purificação de líquidos, entrega controlada de fármacos, e no controle da poluição, entre outros (TOVBIN, 2017).

A adsorção na forma de multicamada é basicamente um processo de condensação, onde estão envolvidas interações atrativas entre moléculas do adsorvato, fazendo com que as moléculas se organizem em um filme líquido no topo das moléculas da primeira monocamada. Por outro lado, a adsorção monocamada é geralmente dominada pelas interações diretas entre o adsorvato e a superfície (Figura 1) (WILEY, 1996; BUTT et al., 2003).

Figura 1 – Diagrama ilustrativo de adsorções em monocamada (a) e multicamada (b).



Fonte: A autora (2021).

O modelo teórico mais simples para a adsorção de monocamadas é o de Langmuir, originalmente desenvolvido para representar o processo que ocorre em um conjunto de sítios de adsorção distintos. Para o processo em multicamadas, o modelo mais aplicado é o de Freundlich (DILL & SARINA, 2003).

A cinética de adsorção permite estabelecer a relação entre a taxa de remoção do adsorvato versus o tempo de interação. Os modelos cinéticos podem fornecer informações sobre o mais provável mecanismo envolvido na adsorção, sendo também possível determinar a taxa de adsorção e estimar o tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio do processo de adsorção (SARMA et al, 2019).

2.2 MODELOS DE ISOTERMAS

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) e a concentração de adsorvato restante em solução após o equilíbrio ser atingido (C_e), a uma temperatura constante. Os parâmetros dos modelos

de equilíbrio de adsorção fornecem informações sobre as propriedades da superfície, o mecanismo de adsorção prevalente e a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato. Existem numerosos modelos para descrever o equilíbrio de adsorção de um adsorvato em um adsorvente; dentre esses, serão aqui abordados os de Langmuir, de Freundlich e de BET (Brunauer, Emmett e Teller) (LIMA et al., 2015; AYAWEI et al., 2017).

2.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir corresponde a uma adsorção linear com baixa densidade, máxima cobertura superficial e maiores concentrações de contaminantes (HUBBARD, 2002). A suposição básica é que a adsorção seja um fenômeno químico que ocorre em locais homogêneos específicos no adsorvente, o qual contém um número finito de sítios idênticos e com as mesmas energias (GÜNAY et al, 2007; LIU & LIU, 2008). Esse modelo se mostra válido para o caso da adsorção em monocamada na superfície externa do adsorvente, de tal forma que, quando um íon ocupa um sítio ativo, nenhuma sorção adicional pode vir a ocorrer nesse local (DADA et al., 2012). A taxa de sorção para a superfície deve ser proporcional a uma força motriz por unidade de área (onde por força motriz se entende a concentração da solução, com a área sendo a superfície total disponível) (HO et al., 2002).

Em sua forma linearizada, a equação de Langmuir é

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

onde $C_e = (\text{mg/L})$ é a concentração de adsorvato no equilíbrio, $q_e = (\text{mg/g})$ a capacidade de adsorção, $q_m = (\text{mg/g})$ a capacidade máxima de adsorção e $b = (\text{L/mg})$ a constante de adsorção no equilíbrio (AYAWEI et al., 2017).

2.2.2 Isoterma de Freundlich

A equação de isoterma de Freundlich descreve a ligação do adsorvato em múltiplos sítios de adsorção, e, diferentemente do modelo de Langmuir, não prediz o máximo de remoção de contaminante na superfície do adsorvente, e sim supõe uma superfície heterogênea e com uma distribuição não uniforme do calor de adsorção (HUBBARD, 2002; GÜNAY et al, 2007; DADA et al., 2012). Se este modelo é

observado, teoricamente uma quantidade infinita de moléculas adsorvidas pode ocorrer (ALLEN et al., 2003).

A expressão de Freundlich em sua forma linearizada é

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (2)$$

onde $C_e = (\text{mg/L})$ é a concentração de adsorvato no equilíbrio, $q_e = (\text{mg/g})$ capacidade de adsorção, $K_F = (\text{mg/g})$ constante de capacidade de adsorção e n a constante de intensidade de adsorção (AYAWEI et al., 2017).

2.2.3 Isoterma de BET (Brunauer, Emmett e Teller)

A isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) é um método amplamente utilizado para extrair áreas superficiais e energias de adsorção a partir de dados isotérmicos (NADERI, 2015). Podendo ser aplicada a uma solução aquosa com base na teoria da polarização, que relaciona a ligação entre as camadas devido à carga das moléculas (MERCADO-BORRAYO et al., 2014).

O método é baseado em um modelo de adsorção multicamadas que satisfaz as seguintes condições:

- I. A adsorção ocorre em sítios ativos na superfície do adsorvente e/ou por cima de moléculas já adsorvidas.
- II. O número de sítios de adsorção por camada é constante.
- III. A energia dos sítios de adsorção da primeira camada é uniforme.
- IV. As moléculas em todas as camadas acima da primeira camada se comportam como estivessem em um líquido.

Ao fazer estas considerações, Brunauer, Emmett e Teller foram hábeis ao simplificar o somatório das quantidades adsorvidas em todas as camadas e chegar em sua primeira (e mais útil) forma de equação (GREGG & SING, 1995; GELB & GUBBINS, 1998)

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right), \quad \text{com } c = \frac{e^{q^{st} q_L}}{RT}, \quad (3)$$

onde $\frac{P}{P_0}$ é a pressão relativa, n a quantidade adsorvida, n_m a capacidade de monocamada BET, c é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorvato e o adsorvente, q^{st} o calor isostérico (quantidade mínima de calor requerida

para remover uma quantidade de água) de adsorção na monocamada e q_L o calor de condensação. Convencionalmente, os dados de adsorção são representados em um gráfico do tipo $\frac{P}{n(1-\frac{P}{P_0})}$ versus $\frac{P}{P_0}$, com os parâmetros n_m e c sendo determinados a partir da inclinação e interceptada da reta resultante.

2.3 MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção diz respeito à maneira como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida varia com o tempo de contato e reflete o modo em que se dá a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em um meio líquido para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos da partícula até suas regiões mais internas. Em princípio, existem três etapas em um processo de adsorção: a transferência de massa externa do adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente, que é seguida da difusão interna do adsorvato para os sítios de sorção e, finalmente, a própria sorção para o interior da partícula (PASQUIER & LARGITTE, 2016).

Estudos cinéticos de adsorção são importantes por fornecerem informações valiosas sobre os mecanismos de adsorção envolvidos no processo, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa (LIMA et al., 2015; SARMA et al, 2019). Aqui, discutiremos os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de Weber e Morris e de difusão de Boyd.

2.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, que corresponde a uma análise simples para descrever a taxa de adsorção dos sólidos que se dá através de transferência de massa externa nos locais disponíveis no adsorvente e envolve reações químicas, pode ser apresentada na forma linearizada como

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t, \quad (4)$$

onde $q_e = (\text{mg/g})$ é a capacidade de adsorção, $q_t = (\text{mg/g})$ a capacidade de adsorção no tempo t (min) e $K_1 = (\text{min}^{-1})$ a constante de velocidade de adsorção. O

valor de K_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (HO, 2006; MERCADO-BORRAYO et al., 2014; PASQUIER & LARGITTE, 2016).

2.3.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem obedece à equação

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}, \text{ onde: } h = K_2 q_e^2, \quad (5)$$

onde q_e = (mg/g) é a capacidade de adsorção, q_t = (mg/g) a capacidade de adsorção no tempo t (min) e K_2 = (g/mg.min) constante de velocidade de adsorção. Os valores de q_e e K_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico t/q_t versus t (PASQUIER & LARGITTE, 2016).

Esse modelo admite que a concentração de adsorvato é constante no tempo, com o número total de locais de ligação dependendo da quantidade de adsorvato presente no equilíbrio (GUPTA & BHATTACHARYYA, 2011). Ele se baseia na suposição de que o processo ocorre por adsorção química (quimissorção) e envolve forças de valência com partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (IQBAL et al., 2009; WAHAB et al., 2010).

2.3.3 Cinética de Weber-Morris

No modelo de Weber-Morris, a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade da cinética de adsorção, sendo obedecida a equação

$$q_t = k_i t^{0,5} + C, \quad (6)$$

onde q_t = (mg/g) é capacidade de adsorção no tempo t (min), K_i = (min^{-1}) a taxa de adsorção e C a constante de difusão intrapartícula. Os valores de K_i e C podem ser obtidos a partir da inclinação e da interseção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$, respectivamente (QIU et al., 2009; PASQUIER & LARGITTE, 2016).

2.3.4 Cinética de difusão de Boyd

O modelo de Boyd admite que a principal resistência à transferência de massa se dá na película fina ao redor do adsorvente ou na difusão no interior dos poros

(HAMEED & EL-KHAIARY, 2008). Sua solução geral, aplicada ao controle de fase sólida, é dada por

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{(-\pi^2 Bt)}, \quad \text{onde } F = \frac{q_t}{q_e}, \quad (7)$$

e admita a existência das condições

$$F > 0,85Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{e} \quad F < 0,85Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\frac{\pi^2 F}{3}}\right)^2, \quad (8)$$

onde q_e é a quantidade de adsorvato capturado em um tempo infinito (mg/g); q_t a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t e Bt uma função matemática de F . O coeficiente de difusão D (cm²/min) está relacionado à constante de Boyd (B) e ao diâmetro médio da partícula (d) (cm) através da equação $B = \frac{\pi^2 D}{d^2}$ (TSIBRANSKA & HRISTOVA, 2011).

Uma previsão do mecanismo envolvido no processo de adsorção pode ser obtida pelo gráfico de Bt em relação ao tempo t . Se esse gráfico é linear e passa pela origem, então a difusão de poros controla a taxa de transferência de massa. Se o gráfico não passa pela origem, sendo linear ou não, conclui-se que a taxa de adsorção é controlada pela difusão de filme ou por uma reação química (HAMEED & EL-KHAIARY, 2008; EL-KHAIARY & MALASH, 2011).

2.4 MEMBRANAS

Uma membrana pode ser definida como uma interface fina que permite a permeação de espécies químicas em contato com ela, funcionando como uma espécie de barreira seletiva. Essa interface pode ser homogênea (completamente uniforme em composição e estrutura) ou quimicamente e fisicamente heterogênea (com poros de dimensões finitas). As membranas podem ser naturais, biológicas ou sintéticas (NAYLOR, 1996; BAKER, 2004; MULDER, 2013). Elas exibem propriedades controladas pelo seu material de constituição, estrutura (morfologia) formada e método de preparação, podendo ser obtidas a partir de uma ampla variedade de materiais orgânicos (polímeros, líquidos) ou inorgânicos (carbonos, zeólitos, etc) – muito embora a maioria delas seja à base de polímeros (KHULBE et al., 2007; URAGAMI, 2017).

O uso de membranas é fundamental em diversos processos em que estejam envolvidos mecanismos de separação, concentração ou purificação, incluindo

aplicações nas áreas médica, alimentícia, farmacológica, biotecnológica e química, bem como no tratamento de efluentes industriais e purificação de água (WANG et al., 2010; NATH, 2017; BASSYOUNI et al., 2019).

2.5 POLÍMEROS

A interligação de muitas unidades estruturais monoméricas deu origem ao nome polímero, que é uma palavra oriunda do grego, onde "poli" significa muitos e "mero" se refere a unidades repetitivas, que definem um arranjo característico para o polímero (GOWARIKER et al, 2005; ASKELAND et al, 2010). As pequenas moléculas individuais são conhecidas como monômeros (ou seja, parte única), sendo o processo de ligação destas unidades para formar uma molécula de polímero chamado de polimerização (CAROTHERS, 1931; FLORY, 1995).

Em sua maioria, os polímeros orgânicos são de natureza isolante. No entanto, existem alguns que são intrinsecamente condutores (PICs), estando essa condutividade relacionada com a presença de ligações simples e duplas alternadas ao longo de sua cadeia (ligações conjugadas). O primeiro polímero com condutividade significativa foi o poliacetileno, sintetizado em 1974 por Hideki Shirakawa, e estudado por Alan Heeger e Alan MacDiarmid. Conjuntamente, esses três pesquisadores receberam o Prêmio Nobel de Química em 2000 por essa descoberta (SHIRAKAWA et al., 1977; WOLL, 2009).

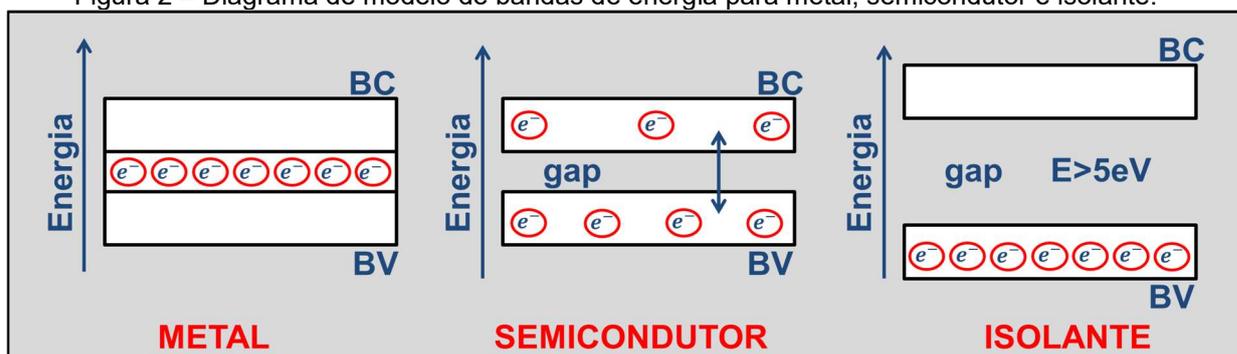
Nos polímeros condutores, os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados, do que resultam defeitos conformacionais que têm relativa mobilidade ao longo da cadeia principal (MANDAL, 2013). Os receptores/doadores (dopantes) de elétrons são responsáveis pela transferência de carga, em processos de oxidação/redução da cadeia polimérica que convertem o polímero de isolante para condutor ou semicondutor. Reações de oxirredução permitem que as cadeias dopadas sejam facilmente desdopadas por tratamento inverso (GICEVI et al., 2017; HE et al., 2018).

A oxidação é chamada dopagem do tipo p, quando ocorre a remoção de elétrons da cadeia, resultando na formação de um cátion radical (pólaron). Um aumento na concentração de dopagem pode resultar na formação de bipólarons, que são dicátions duplamente carregados, em comparação ao pólaron. Já a redução é

denominada dopagem tipo n, onde ocorre a adição de elétrons na cadeia (MacDIARMID et al., 1985; MANDAL, 2013).

Analogamente aos semicondutores orgânicos, a condutividade em polímeros pode ser explicada pelo “modelo de bandas” (Figura 2). Segundo esse modelo, os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV), já os níveis eletrônicos desocupados de mais baixa energia formam a banda de condução (BC). Uma faixa de energias proibidas, denominada *band gap* (E_g), separa as duas bandas, e seu valor determina as propriedades de condução intrínseca do material. Quanto menor o *band gap*, mais condutor será o material, pois os elétrons terão maior facilidade em transitar entre as bandas após um estímulo térmico ou de um campo elétrico (LI et al., 2017; LIU et al., 2019).

Figura 2 – Diagrama de modelo de bandas de energia para metal, semicondutor e isolante.

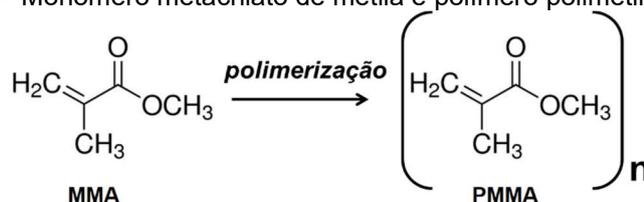


Fonte: A autora (2021).

2.5.1 Polimetilmetacrilato

Polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero sintético obtido do monômero metacrilato de metila (MMA), cuja estrutura química é ilustrada na Figura 3 (ALI et al., 2015). Seu desenvolvimento ocorreu em 1901, com estudos realizados por Otto Rohm na Alemanha (SAYEED et al., 2017). Ele é um material termoplástico transparente e com alta resistência à luz UV e a intempéries, sendo um polímero rígido e quebradiço, vítreo, com uma temperatura de transição vítrea de cerca de 100°C (MITCHELL, 2001; HILL, 2005; PAWAR, 2016).

Figura 3 – Monômero metacrilato de metila e polímero polimetilmetacrilato.



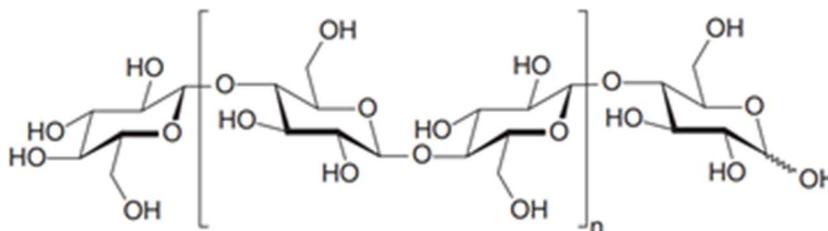
Fonte: A autora (2021).

O PMMA é um polímero biocompatível, ou seja, não é tóxico para os organismos vivos, tendo amplas aplicações biomédicas (HACKER & MIKOS, 2011). Ele também desempenha papel importante na nanotecnologia, onde, entre outras aplicações, encontra uso na separação analítica e na liberação controlada de fármacos (ALI et al, 2015).

2.5.2 Carboximetilcelulose

A celulose, um polissacarídeo orgânico linear consistindo de muitos monossacarídeos de glicose, de fórmula química $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (Figura 4), é uma substância hidrofílica, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (RUDIN & CHOI, 2013; DAHMAN, 2017). A celulose está contida na fibra lignocelulósica, composta por microfibrilas nanométricas, formadas por regiões cristalinas e amorfas, que podem ser extraídas de várias fontes naturais, tais como algodão (95%), linho (80%), juta (60-70%) e madeira (40-50%) (ABDELLAOUI et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Figura 4 – Estrutura da celulose, onde $n = 2000$ a 10000 .



Fonte: (RUDNIK, 2013).

A carboximetilcelulose (CMC), normalmente encontrada na forma sódica como carboximetilcelulose de sódio, é um éter de celulose produzido pela reação da celulose alcalina com monocloroacetato de sódio, contendo em sua estrutura o grupo carboximetil éter na forma de sal de sódio $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}^- \text{Na}^+)$ e, portanto, é um

polímero aniônico (BEMILLER, 2008, BEMILLER, 2019). Solúvel em água, é um espessante formador de gel e compatível com uma ampla variedade de outros polímeros, além de possuir capacidade de formar filmes fortes e resistentes (FEDDERSEN & THORP, 2012; DÜRIG & KARAN, 2018).

2.5.3 Quitosana

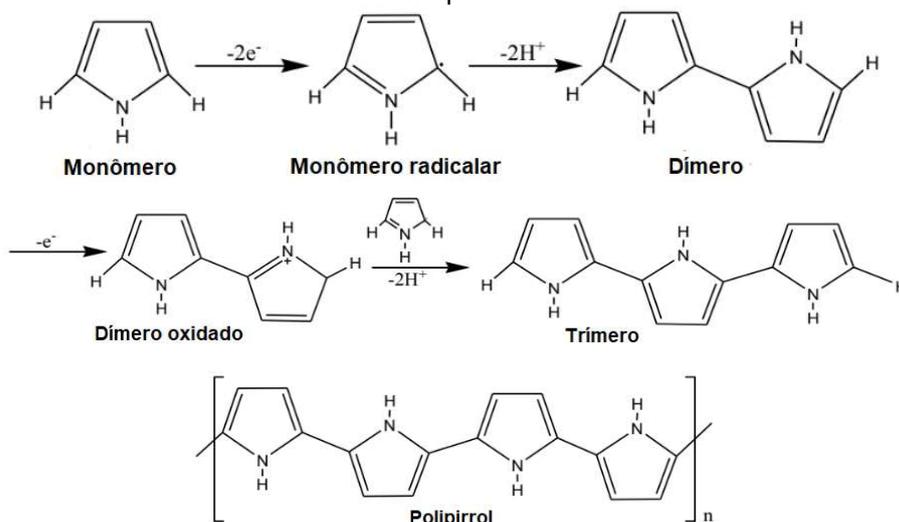
A quitosana é um biopolímero de cadeia longa, conhecida também como quitina desacetilada ou β -1,4-2 amino-2-dióxido-D-glicose, de fórmula química $C_6H_{11}NO_4$, com um grupo amino catiônico (NH_2) e duas hidroxilas livres (OH) em cada anel de glicose (HARTOKO & RUDIYANTI, 2010). É um monossacarídeo catiônico natural extraído de carapaças de crustáceos, abundante, biocompatível, biodegradável, não tóxico e com capacidade de adsorção (KUMAR, 2000; HARTOKO & RUDIYANTI, 2010). Pode ser usada em uma gama de aplicações, incluindo biotecnologia, biomedicina, agricultura e indústrias de alimentos e cosméticos (DODANE & VILIVALAM, 1998; ARANAZ et al., 2009).

2.5.4 Polipirrol

O polipirrol é um polímero condutor heterocíclico (isto é, em seu anel está presente um átomo distinto do carbono, no caso o nitrogênio) proveniente da polimerização do monômero pirrol (KUROSU, 1998; LEON & ADVINCULA, 2015). Ele exibe excelente estabilidade térmica e ambiental, boa condutividade elétrica, fácil síntese, sendo ainda biocompatível (SANTOS & OLIVEIRA, 2014; YUSSUF et al., 2018).

O polipirrol pode ser obtido por sínteses químicas ou eletroquímicas, envolvendo reações de oxirredução. Na polimerização química (Figura 5), um agente oxidante (em geral, o cloreto férrico $FeCl_3$) inicia a polimerização com a formação de cátions radicais a partir do monômero pirrol, o que é seguido por uma reação de acoplamento com outro cátion radical, formando dímeros que são oxidados de modo a gerar trímeros, com o processo avançando até a formação do polipirrol (ATEH et al., 2006; SKOTHEIM & REYNOLDS, 2007).

Figura 5 – Mecanismo de obtenção do polipirrol por meio de polimerização química do monômero pirrol.



Fonte: A autora (2021).

Esse polímero encontra aplicação em diversas áreas, tais como no preparo de dispositivos eletroquímicos, materiais electrocrômicos, lasers, agentes bactericidas e tratamento de efluentes (DAS & PRUSTY, 2012). O polipirrol é ainda muito utilizado em aplicações biomédicas (em biossensores e imunossensores) devido a sua boa biocompatibilidade e à facilidade que apresenta para a imobilização de vários compostos biologicamente ativos (RAMANAVICIENE & RAMANAVICIUS, 2010).

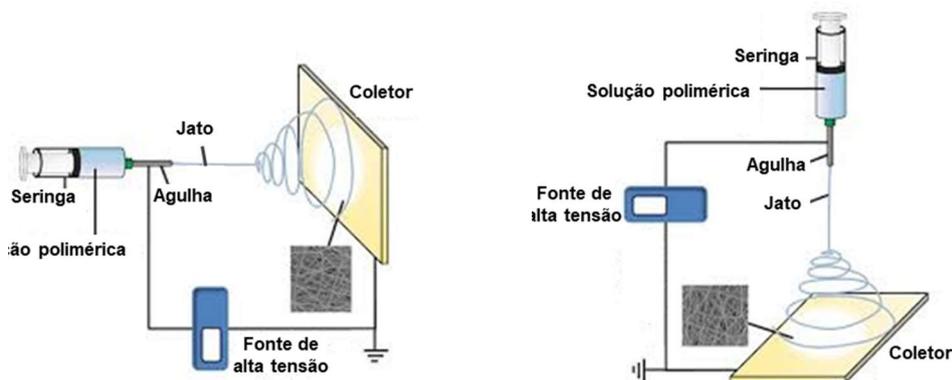
2.6 ELETROFIAÇÃO

Uma fibra é um polímero cujas cadeias ficam alinhadas ao longo do mesmo eixo. Apresenta forma geométrica, tridimensional e com comprimento extenso. A eletrofiação tem se destacado como uma técnica muito eficiente para a preparação de fibras, por ser uma metodologia simples e barata (RAMAKRISHMA, 2005; WENDORFF et al., 2012; NAYAK et al., 2016).

O arranjo experimental utilizado no processo de eletrofiação é ilustrado na Figura 6. Em essência, ele consiste em um tubo capilar com uma agulha, que é montado sobre um suporte ajustável e eletricamente isolante. O tubo capilar é preenchido com uma solução polimérica, com um eletrodo de metal sendo conectado a uma fonte de alimentação de alta tensão e o outro à ponta da agulha. A facilidade do procedimento de fiação e a simplicidade na configuração personalizada da

máquina de eletrofiação contribuem muito para tornar viável o uso dessa tecnologia na preparação de membranas (DOSHI & RENEKER, 1995; ABD RAZAK et al., 2015).

Figura 6 – Esquema de eletrofiação (a) horizontal e (b) vertical.



Fonte: Adaptado de (DOSHI & RENEKER, 1995).

No processo de eletrofiação, a solução de polímero colocada no interior do tubo capilar é submetida a um campo elétrico. À medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada, a superfície hemisférica da solução na ponta do tubo capilar se alonga para formar uma cônica, conhecida como cone de Taylor. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico no qual a força elétrica repulsiva supera a força de tensão superficial, um jato carregado da solução é ejetado da ponta do cone. Quando o jato é transferido para a placa coletora aterrada, ocorre a evaporação do solvente e a deposição de uma fibra polimérica sobre o anteparo de suporte. Os seguintes parâmetros afetam o processo: propriedades da solução (viscosidade, condutividade e tensão superficial), variáveis controladas (pressão hidrostática no capilar, potencial elétrico na ponta e distância entre a ponta e a tela de coleta) e parâmetros ambientais (temperatura e umidade) (ROBB & LENNOX, 2011; HONG, 2016; YUAN et al., 2016).

As fibras formadas podem ter um diâmetro pequeno, uma elevada área superficial e comprimentos extensos. Estas características, associadas com a boa permeabilidade e flexibilidade das fibras, são atrativas para seu uso em uma variedade de aplicações, incluindo processos de separação e filtração, adsorção, sensores, engenharia biomédica e de regeneração, curativos e antimicrobianos (ABD RAZAK et al., 2015; SENTHAMIZHAN et al., 2017; WILLERTH, 2017).

2.7 CINZA DA CASCA DE ARROZ

O arroz, um dos cereais mais produzidos no mundo, tem cerca de 20% do peso do grão composto por casca, que é separada como subproduto durante o processo de refino (MILAK et al., 2017; ZOU & YANG, 2019). O manejo e o uso adequado desse resíduo agrícola têm sido estudados com o intuito de minimizar os impactos ambientais e atribuir finalidades tecnológicas (FERNANDES et al., 2018; VIDAL et al., 2018).

A casca de arroz (CA) apresenta boa resistência mecânica, contendo proporções significativas de sílica, enquanto que a cinza (CCA) se destaca por um aumento da área superficial devido à formação de pequenos particulados (UMASABOR & OKOVIDO, 2018). Como um método mais simples e de baixo consumo de energia para obter sílica pura, vantagens ambientais e econômicas ampliam as oportunidades para o desenvolvimento de novas aplicações do CCA (PRASARA-A & GHEEWALA, 2016; FERNANDES et al., 2017). De fato, pesquisas recentes demonstraram o desempenho promissor de CCA como material de reforço em borrachas e compósitos poliméricos, ao proporcionar uma melhora das propriedades elétricas, mecânicas e térmicas (SOUSA et al., 2017; FERNANDES et al., 2018).

2.8 CROMO

Em quantidades traço, metais pesados são essenciais para o funcionamento adequado das enzimas em seres humanos. No entanto, sua ingestão aumentada por meio de consumo de água e alimentos poluídos produz reações adversas e, às vezes, mortais. Além disso, plantas e espécies animais podem ser afetadas pela presença de metais tóxicos descarregados em corpos de água (SINGH et al. 2016).

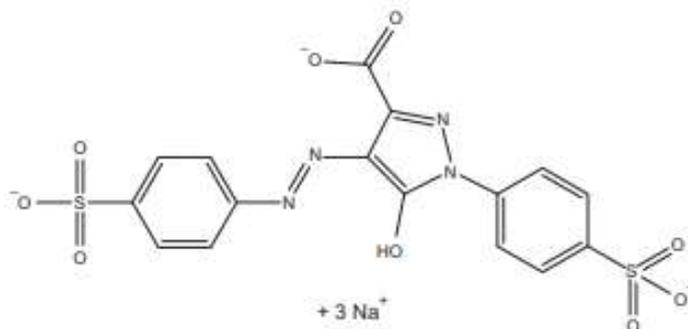
O cromo existe em vários estados de oxidação, que variam de -2 a +6, sendo o cromo trivalente (Cr(III)) e o cromo hexavalente (Cr(VI)) as formas mais comumente encontradas no meio ambiente. O Cr(III) é benéfico ao nosso organismo, sendo importante para o aumento da tolerância à glicose, e desempenha papel no metabolismo lipídico, sendo útil na prevenção e tratamento de diabetes e de problemas cardiovasculares. Já o Cr(VI) apresenta toxicidade e genotoxicidade, sendo altamente carcinogênico, podendo induzir ligações cruzadas e quebra do DNA,

além de causar náusea, diarreia, danos ao fígado e aos rins, problemas respiratórios e danos aos tecidos. O Cr(VI) absorve no comprimento de onda de 350 nm do espectro UV-vis (NRIAGU & NIEBOER, 1988; SZEFER & NRIAGU, 2006). A Resolução nº430, de 13 de maio de 2011 da CONAMA (Conselho Regional do Meio Ambiente - Órgão criado em 1982 pela Lei nº 6.938/81 que dita a Política Nacional do Meio Ambiente) estabelece como padrões de lançamentos de efluentes para Cr(III) e Cr(VI) os valores de 1,0 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente (CONAMA, 2011).

2.9 TARTRAZINA

A tartrazina (E102) (Figura 7) é um corante do grupo azo (presença do grupo químico diazenilo $RN = NR'$ na estrutura molecular) de coloração amarela e solúvel em água, que absorve no comprimento de onda de 420 nm do espectro UV-Vis. A ingestão diária recomendada (IDR) (regulamentada pela ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária) corresponde a 7,5 mg/Kg de peso corporal (KONIG, 2015).

Figura 7 – Estrutura química do corante orgânico tartrazina.



Fonte: (KONIG, 2015).

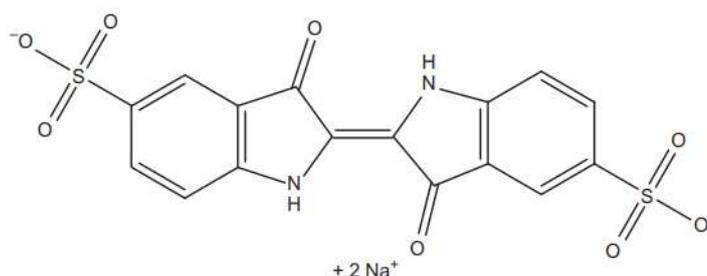
No metabolismo humano, a E102 é absorvida em pequenas quantidades, sendo predominantemente excretada inalterada através dos rins. No entanto, ela pode ser metabolizada pela microflora gastrointestinal em ácido sulfanílico e ácido amino-b-cetobutírico, que são provavelmente absorvidos em maior extensão que o composto original. Os estudos sobre efeitos adversos da E102 demonstraram reações pseudo-alérgicas em indivíduos sensíveis, hiperatividade aumentada em crianças, urticária e vasculite, asma, bronquite, rinite, náusea, broncoespasmos, eczema e dor de cabeça,

além disso, atividade carcinogênica e genotoxicidade potencial (ANVISA, 2007; MPOUNTOUKAS et al., 2010; KONIG, 2015).

2.10 ÍNDIGO CARMIM

Índigo carmim (IC) (Figura 8) é um corante do grupo azo, que se apresenta na forma de um pó azul com um brilho purpúreo, solúvel em água, que absorve na região de 610 nm do espectro UV-Vis, sendo muito utilizado para o tingimento têxtil, e em indústrias farmacêuticas e alimentícias (LICHTFOUSE, 2005; KEIJZER et al., 2013). A ingestão diária recomendada (IDR) corresponde a 5 mg/kg de peso corporal (KONIG, 2015).

Figura 8 – Estrutura química do corante orgânico índigo carmim.



Fonte: (LICHTFOUSE, 2005).

O índigo carmim tem potencial carcinogênico e pode causar aberrações cromossômicas, hipertensão e hipotensão, mutagenicidade e danos aos ácidos nucléicos (SABNIS, 2010; SINGH et al. 2016).

2.11 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Os compostos de prata têm sido objeto de interesse desde os tempos antigos, por serem agentes inorgânicos não tóxicos e antibacterianos. Quando na forma de nanomateriais, se tornam alvo de grande estudo por apresentarem propriedades físicas e químicas mais aprimoradas (RAUWEL et al., 2014; SYAFIUDDIN et al., 2017). O avanço da nanotecnologia impulsionou o desenvolvimento de partículas de prata em escala nanométrica, tendo os principais aspectos de síntese concentrados na capacidade de controlar seu tamanho, forma e dispersão durante o crescimento, permitindo o impedimento de aglomeração de partículas grandes (UTTAYARAT et al.,

2014). Nesse aspecto, as nanopartículas de prata (NPAg) tornaram-se o centro de pesquisas, pois várias investigações demonstraram sua alta toxicidade contra cepas bacterianas Gram-positivas e Gram-Negativas, visando ampla aplicação no tratamento de feridas e na esterilização de água e alimentos (RAUWEL et al., 2014; UTTAYARAT et al., 2014).

As nanopartículas de prata são uma classe de materiais com tamanhos na faixa de 1 a 100 nm, que podem ser produzidos nas formas coloidal, líquida, sólida ou suspensas em materiais (HAIDER & KANG, 2014; SYAFIUDDIN et al., 2017). O tamanho, a morfologia e a estabilidade das NPAg dependem do método de preparação, natureza e concentração do solvente, força de redução do agente e temperatura (SIDDIQI et al., 2018). Atualmente, as NPAg se tornaram um material de alta demanda para utilização na medicina, dispositivos médicos, farmacologia, biotecnologia, eletrônica, engenharia, energia, campos magnéticos e em remediação ambiental (SYAFIUDDIN et al., 2017).

2.12 ESCHERICHIA COLI

Avaliar a presença de indicadores de contaminação fecal na água é essencial para a saúde pública, na prevenção e controle de doenças causadas por patógenos. Em especial, a bactéria *E. coli* tem sido usada para esse fim, como o indicador mais confiável (BERTHE et al., 2013; MENDES & DOMINGUES, 2015). A presença dessa bactéria patogênica em fontes de água potável representa um grande risco para a saúde humana, demandando a necessidade de desenvolver sistemas de monitoramento e segurança microbiológica que minimizem o risco de contaminação, destacando-se o uso de filtros antibacterianos como estratégia eficaz de desinfecção que contribui para redução deste problema (JAMIESON et al., 2002; ARNOLD & COLFORD, 2007).

E. coli é uma bactéria aeróbica, Gram-negativa, em forma de bastonete, que pode ser disseminada nos alimentos, no solo e na água provocando danos ao indivíduo (MENDES & DOMINGUES, 2015; JANG et al., 2017). Ela está presente na flora facultativa não patogênica predominante no intestino humano. No entanto, algumas cepas desenvolveram a capacidade de causar infecções extra-intestinais, no trato urinário e meningite (NATARO; KAPER, 1998; KAPER et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a preparação das membranas foram utilizados N,N dimetilformamida (DMF) ($HCON(CH_3)_2$ – *Dinâmica, Brasil*), polimetilmetacrilato (PMMA), (*Sigma Aldrich, EUA*), casca de arroz (obtida da empresa *Amo Flor de Cera Ltda – produtos agrícolas, CPJ: 27.743.485/0001-60, Brasil*), cloreto de ferro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – *Dinâmica, Brasil*), pirrol (C_4H_5N – *Sigma Aldrich, EUA*) destilado sob vácuo, quitosana de baixo peso molecular (*Sigma Aldrich, EUA*), carboximetilcelulose sal sódico (*Dinâmica, Brasil*), nitrato de prata ($AgNO_3$ – *PLAT-LAB, Brasil*), boro hidreto de sódio (*Sigma Aldrich, EUA*). Os reagentes químicos dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ – *Quimex, Brasil*), tartrazina ($C_{16}H_9Na_3O_9S_2$ – *Dinâmica, Brasil*) e índigo carmim ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ – *Dinâmica, Brasil*) foram utilizados para preparar as soluções dos contaminantes a serem testados. A cepa *E. coli* DH5 α com o vetor plasmídeo pUC19, resistente ao antibiótico ampicilina, foi adquirida do plasmídeo Addgene repositório (EUA). Para ensaios de viabilidade celular foi utilizado um kit Invitrogen LIVE/DEAD baseado na integridade da membrana celular (*Thermo Fisher Scientific, EUA*), contendo dois corantes reativos fluorescentes (SYTO 9 e iodeto de propídio). A água deionizada utilizada nos experimentos foi obtida após passagem em um sistema de purificação *Synergy (Millipore, EUA)*.

3.2 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.2.1 Membranas de PMMA/CCA/PPi

A casca de arroz foi submetida ao processo de lavagem com água deionizada para a retirada de impurezas, sendo, posteriormente, seca e carbonizada a 1000°C por 3h em forno mufla *SP LABOR (Modelo SP-1200 série 202)* do Departamento de Tecnologia em Alimentos do IFSERTÃO-PE. As cinzas foram maceradas e soluções com diferentes proporções de PMMA/CCA (1:0,1; 1:0,2; 1:0,5 e 1:0,8) foram preparadas, na forma:

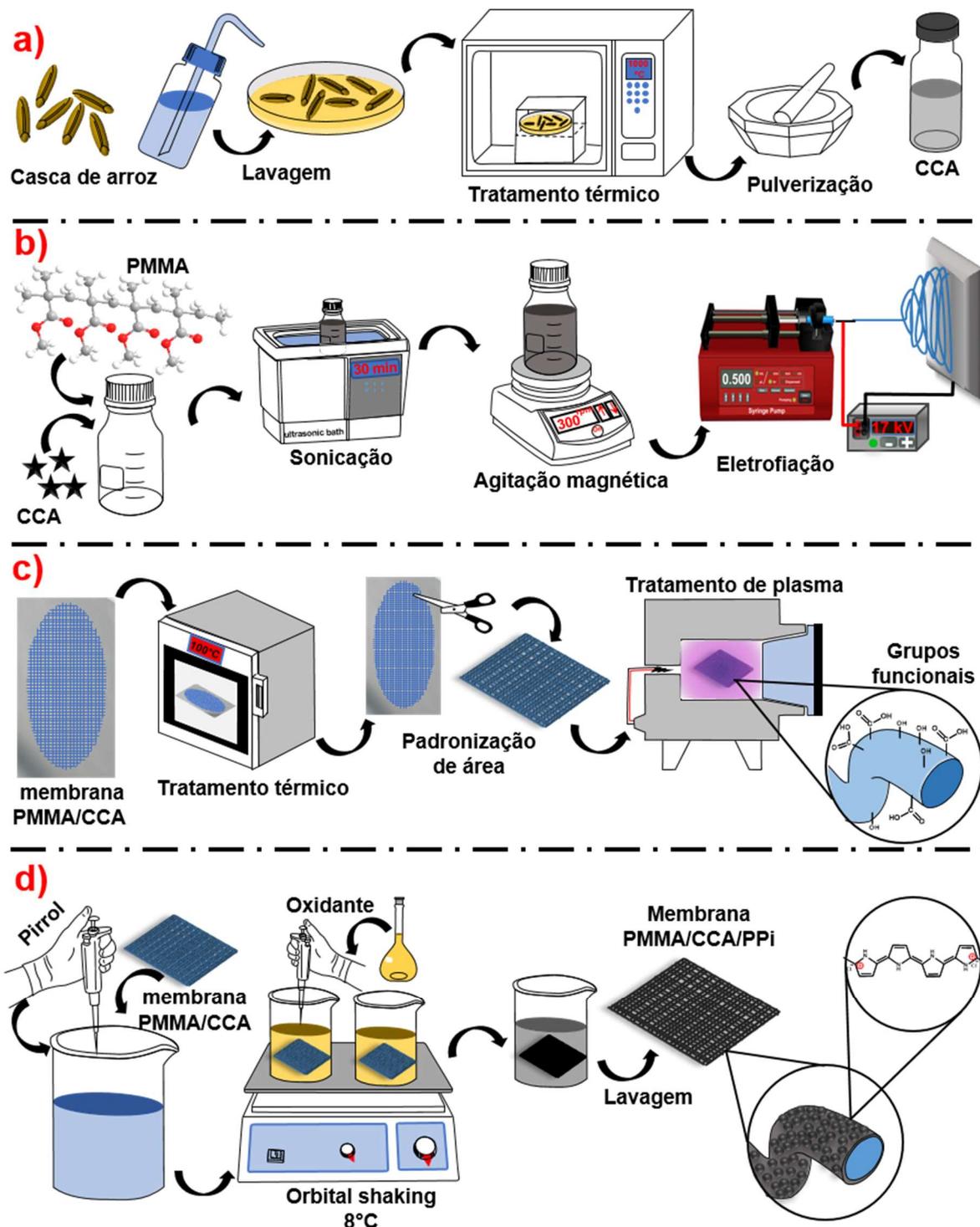
- I. Inicialmente, a cinza foi pesada, sendo soluções de CCA obtidas com o

solvente DMF e mantidas sob ultrassom por 30 minutos, para promover a dispersão das partículas. Em seguida, essas soluções foram colocadas em placa agitadora a 40°C, e o PMMA inserido, mantendo sob agitação magnética cerca de 24h.

- II. 2mL da solução PMMA/CCA, acondicionados a uma seringa de plástico com capacidade de 3mL acoplada a uma agulha de aço inoxidável, foram submetidos ao processo de eletrofiação na configuração horizontal, com um fluxo de 0,5mL/h controlado por uma bomba de seringa *NE- 4000 (New Era, EUA)*, com uma distância de trabalho de 20 cm entre a ponta da agulha e o coletor aterrado, e mantendo uma voltagem constante de 17 kV.
- III. Após o processo de eletrofiação, três membranas alternadas entre folhas de alumínio foram submetidas a um tratamento térmico por 48h em estufa a 100°C, com um peso de 1 kg colocado sobre elas.
- IV. As membranas, cortadas na forma de quadrados de 2 cm², foram tratadas com um plasma de ar (*Sistema PDC-002, Harrick, EUA*) por 3 min, sendo por fim modificadas pela incorporação *in situ* de polipirrol através da polimerização química do pirrol.

Na Figura 9 é apresentado um esquema das etapas envolvidas na preparação das membranas, para uma melhor compreensão dos processos.

Figura 9 – Esquema das etapas envolvidas na preparação das membranas de PMMA/CCA/PPI: (a) obtenção das cinzas da casca de arroz, (b) preparação da solução e processo de eletrofição, (c) tratamento térmico e tratamento por plasma das membranas e (d) polimerização *in situ* do monômero pirrol.



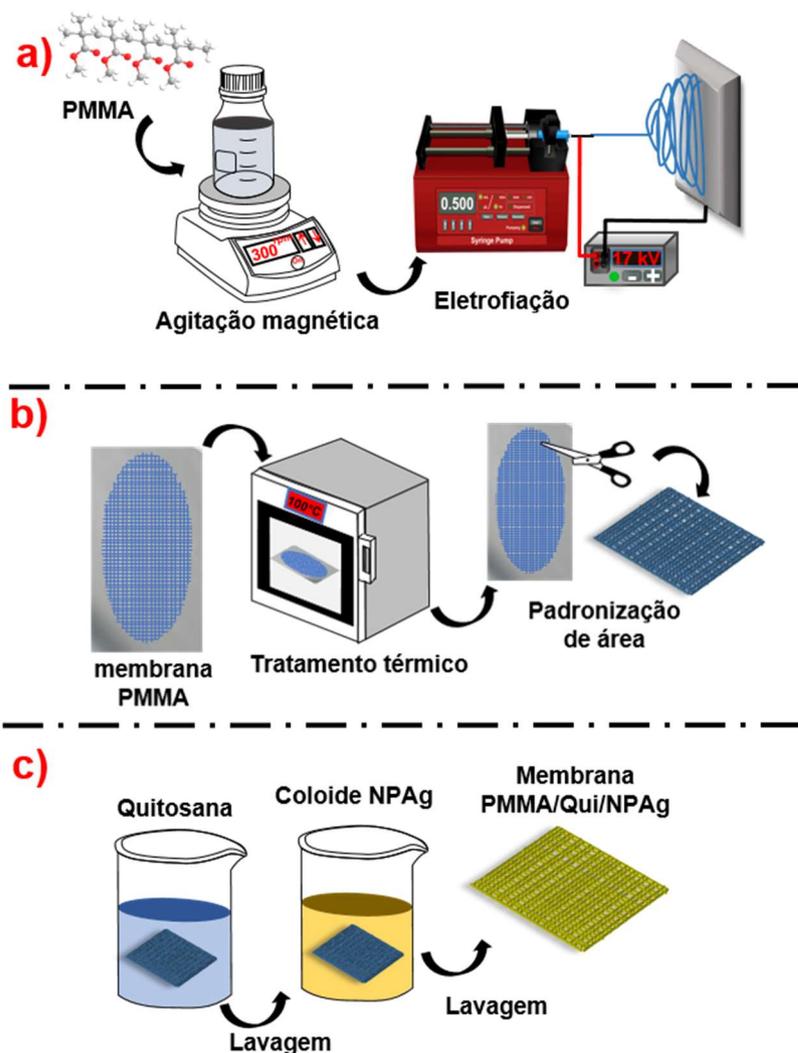
Fonte: A autora (2021).

3.2.2 Membranas de PMMA/Qui/NPAg

Membranas de PMMA puro e PMMA/CMC foram preparadas por técnica de eletrofiliação, em seguida funcionalizadas com quitosana e nanopartículas de prata, conforme detalhes (Figura 10):

- I. Inicialmente, PMMA e CMC foram pesados, sendo soluções de PMMA puro e PMMA/CMC (nas proporções 1:0,1, 1:0,2, 1:0,3 e 1:0,4) obtidas com o solvente DMF e mantidas sob agitação magnética cerca de 24h a 40°C.
- II. 2mL da solução PMMA ou PMMA/CMC, acondicionados a uma seringa de plástico com capacidade de 3mL acoplada a uma agulha de aço inoxidável, foram submetidos ao processo de eletrofiliação na configuração horizontal, com um fluxo de 0,5mL/h controlado por uma bomba de seringa *NE- 4000 (New Era, EUA)*, com uma distância de trabalho de 20 cm entre a ponta da agulha e o coletor aterrado, e mantendo uma voltagem constante de 17 kV.
- III. Um coloide de NPAg foi previamente preparado utilizando solução 2:1 de boro-hidreto de sódio (NaBH_4) (agente redutor e estabilizante) e nitrato de prata (AgNO_3) como precursor metálico, sob agitação magnética em banho de gelo por aproximadamente 1h (SÁNCHEZ MOJICA, 2018).
- IV. Após o processo de eletrofiliação, três membranas alternadas entre folhas de alumínio foram submetidas a um tratamento térmico por 48h em estufa a 100°C, com um peso de 1Kg colocado sobre elas.
- V. As membranas foram imersas em solução de quitosana 1% (previamente preparada em ácido acético 0,2M) durante 1h. Posteriormente, foram retiradas e lavadas com água deionizada e imersas em coloide de NPAg por 3h. Finalmente, as membranas foram lavadas e secas em temperatura ambiente por 24h.

Figura 10 – Esquema das etapas envolvidas na preparação das membranas de PMMA/Qui/NPAg: (a) preparação da solução e processo de eletrofição para obtenção de membrana de PMMA puro ou PMMA/CMC, (b) tratamento térmico das membranas e (c) funcionalização com quitosana e nanopartículas de prata.



Fonte: A autora (2021).

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens da superfície das membranas foram obtidas com diferentes magnificações, usando o microscópio eletrônico de varredura *MIRA3* (*TESCAN, República Tcheca*) do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Para isso, após serem fixadas em suportes (“*stubs*”) com fitas dupliface de carbono, as amostras foram metalizadas para a formação de uma fina camada de ouro com espessura de cerca de 20 nm. O software *imageJ* foi utilizado para

determinar a distribuição de diâmetro das fibras com medidas de 120 fibras distintas em cinco micrografias.

3.3.2 Ângulo de contato

O grau de molhabilidade da superfície das membranas foi determinado pela medida do ângulo de contato (θ_c) de uma gota de água, que é definido como o ângulo formado entre a linha tangente à interface líquido/vapor e a linha paralela à superfície da membrana. Para isso, foi utilizado um medidor de ângulo de contato (*Modelo CAM 100 da marca KSV, Finlândia*), com o resultado final correspondendo à média da medida de cinco gotas de 4 μ L depositadas em diferentes regiões da membrana.

3.3.3 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados utilizando-se um equipamento e sistema de ensaio *EMIC (Modelo DL 10000, N° 10731, NS 408, Brasil)* disponível no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Engenharia Mecânica UFPE. Os testes foram conduzidos conforme especificações da Norma ISO 527-1, que indica os princípios gerais para a determinação de propriedades de tração de plásticos e compósitos plásticos. Os corpos de prova testados foram preparados com dimensões de 8,6 mm x 1,0 mm x 0,06 mm (comprimento x largura x espessura).

3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Visível) e na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das membranas nanocompósitas foram obtidos utilizando um espectrofotômetro *UV-2600 (Shimadzu, Japão)*, com passo de 1.0 nm e faixa de varredura de 200 a 1000 nm. As medidas foram realizadas em suportes adequados para a caracterização de materiais sólidos.

Um espectrofotômetro no infravermelho *IR Tracer-100 (Shimadzu, Japão)* foi utilizado para obtenção de espectros FTIR das membranas, com as amostras preparadas na forma de pastilhas KBr e utilizando uma faixa de varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

3.3.5 Rugosidade e porosidade

A rugosidade de superfície foi determinada com equipamento KLA-Tencor Profiler AlphaStep D-120 (KLA-Tencor, EUA) disponível no Departamento de Engenharia Química UFPE. Para calcular a área de superfície, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros foram plotadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das membranas de PMMA, PMMA/10%CCA e PMMA/10% CCA/PPi, a 77,3 K, e através da teoria NLDFT (Teoria funcional da densidade não local), utilizando o software Quantachrome™ NovaWin2 (Anton Paar, Brasil).

3.3.6 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O método de adição de sal foi utilizado para determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}) (GORZA et al., 2018). Utilizou-se 10mL de solução KCl 0,1M com pH inicial (pH_i) ajustado para valores inteiros pares no intervalo de 2 a 10, com adição de soluções de HCl ou NaOH. Posteriormente, membranas medindo 2cm² foram imersas na solução KCl em erlenmeyer e deixadas interagir por 24h sob agitação de 300rpm. O pH final (pH_f) foi mensurado e o valor de pH_{pzc} definido como: $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ (GORZA et al., 2018).

3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de avaliar as condições ideais (pH, concentração, tempo de interação) para que as membranas de PMMA/CCA/PPi adsorvam os contaminantes investigados, Cr(VI) e os corantes E102 e IC, foram realizados experimentos no modo batelada (sistema operado de maneira descontínua e em regime não permanente ou estado não estacionário). Avaliamos inicialmente o efeito do pH inicial da solução que continha o contaminante, sendo o pH do meio ajustado para valores inteiros pares no intervalo de 2 a 10. Amostras de membranas com peso igual a 0,6 mg foram então adicionadas a 10 mL de soluções do contaminante em concentrações de 30 mgL⁻¹, sendo o valor do pH correspondente devidamente ajustado pela adição controlada de soluções de 0,1 M ou 1 M de NaOH e/ou HCl. O sistema foi mantido durante 24 horas sob agitação de 300 rpm em um orbital magnético.

Após termos definido o pH que leva à maior adsorção, avaliamos a eficiência

de adsorção das membranas como função de diferentes concentrações iniciais de contaminantes (mg/L) e distintos tempos de interação (min).

Todo o estudo foi realizado em triplicata e a concentração dos contaminantes foi determinada pelo uso de um espectrofotômetro UV-Vis, com medidas da absorbância no comprimento de onda correspondente à absorção máxima (λ_{max}) de cada um deles, que foi determinado como sendo 350 nm para o cromo, 610 nm para o índigo carmim e 428 nm para a tartrazina. A eficiência da membrana para adsorver os contaminantes (% Remoção) foi estimada através da relação

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad , \quad (9)$$

onde C_0 e C_f são, respectivamente, as concentrações inicial e final (mg/L) do contaminante presente na solução. A capacidade de adsorção (q_e), que indica a quantidade de contaminante (mg) adsorvido por unidade de massa (g) de polipirrol incorporado na membrana foi calculada como

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad , \quad (10)$$

onde V é o volume da solução contaminante (L), C_e é a concentração do contaminante no equilíbrio (mg/L) e m é a massa de polipirrol (g). A capacidade de adsorção no tempo (q_t) (mg/g) foi estimada como

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad , \quad (11)$$

onde C_t é a concentração de contaminante na solução no tempo t .

As isotermas de adsorção correspondentes (isto é, a variação dos valores de q_e como função de C_e) foram então obtidas, com os dados experimentais sendo ajustados de acordo com os modelos de Langmuir e de Freundlich. Para a análise da cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, de Weber e Morris e de Boyd. Além disso, avaliamos o efeito da temperatura no processo de adsorção (10 °C, 40 °C e 55 °C) e obtivemos os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia.

3.5 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO

Para cada contaminante estudado, os experimentos de reutilização da membrana foram conduzidos com base nas condições de pH, concentração e tempo de interação otimizadas em cada caso (Tabela 1). Adotando as condições ótimas de remoção estabelecidas, as membranas foram expostas à interação com o contaminante em béqueres contendo 10 mL de solução, sendo uma alíquota de cada solução colhida após a remoção das membranas de PMMA/CCA/PPi e então analisada em um espectrofotômetro UV-Vis.

Tabela 1 – Condições ideais estabelecidas para adsorção/dessorção dos contaminantes pela membrana de PMMA/CCA/PPi.

Contaminante	Adsorção			Dessorção	
	pH	Concentração (mg/L)	Tempo (min)	Solução (0,1 M)	Tempo (min)
Cr(VI)	2,0	60	150	NaOH	30
E102	2,0	60	60	NaOH	30
IC	2,0	30	70	SDS	30

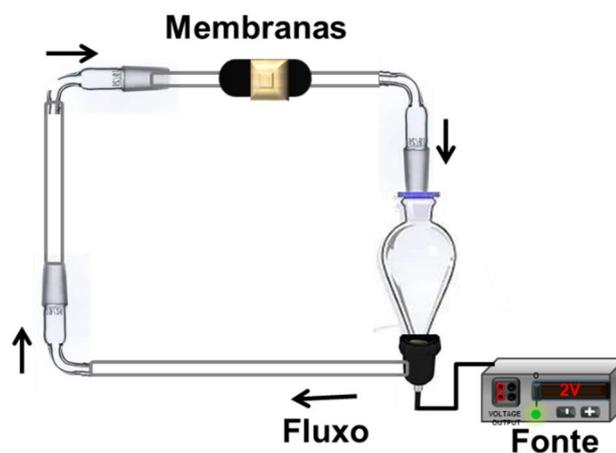
Fonte: A autora (2021).

Após ser removida da solução contaminante, a membrana foi colocada em um erlenmeyer contendo 10 mL de solução de NaOH 0,1 M ou SDS 0,1 M (conforme especificado na Tabela 1), que foi mantido sob agitação de 300 rpm por 30 min para promover a dessorção. Posteriormente, as membranas foram retiradas e alíquotas da solução foram analisadas no UV-Vis. Finalizada esta etapa, as membranas foram lavadas com água deionizada e mais uma vez submetidas à interação com o contaminante, permitindo assim a realização de vários ciclos de adsorção/dessorção.

3.6 TESTE DE FILTRAÇÃO POR RECIRCULAÇÃO

O potencial de uso das membranas de PMMA/CCA/PPi como agentes filtrantes foi examinado através de um arranjo experimental que simulava um sistema em que um fluxo do contaminante em circuito fechado passava através delas (Figura 11).

Figura 11 – Representação do arranjo experimental utilizado para os testes de filtração por recirculação.



Fonte: A autora (2021).

Nesse experimento, dez amostras de membranas de peso igual a 0,6 mg foram empilhadas em um suporte de teflon. Em seguida, 100 mL de solução contaminante (de 30 mg/L) foi alimentada a um fluxo constante de 175 mL/min em um circuito fechado, na direção perpendicular à superfície das membranas. Alíquotas da solução contaminante foram coletadas em diferentes tempos no decorrer do processo de filtração e analisadas por espectroscopia UV-Vis, até que ocorresse a saturação da adsorção.

3.7 PREPARAÇÃO DE CULTURA BACTERIANA

Para a preparação de cultura da cepa *E. coli* DH5 α foi utilizado um protocolo padrão: 100 mL de meio líquido Luria-Bertani foi preparado em água na concentração de 20 mg/mL, esterilizada em autoclave por 15 min a 121 °C a uma pressão de 1 kgf/cm² (DA SILVA et al., 2019). Em seguida, o material foi resfriado a 50 °C, quando adicionamos 200 μ L de solução aquosa de ampicilina com uma concentração de 50 mg/mL. Depois que o meio alcançou a temperatura ambiente (~25 °C), foram distribuídos volumes iguais em placas petri e inoculados com *E. coli*. O crescimento bacteriano foi permitido ocorrer durante 72 h, a uma temperatura de 37 °C. Em seguida, foram coletadas raspagens desses meios bacterianos, que foram ressuspensos em solução fisiológica (sódio 0,9%), sendo ajustada para absorbância de 0,5 no comprimento de onda de 600 nm (~ 1,5 x 10⁸ UFC/mL), de acordo com a

escala McFarland. Por fim, alíquotas dessa concentração de bactérias foram utilizadas para teste de atividade antimicrobiana e ensaios de viabilidade celular LIVE/DEAD.

3.8 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Para avaliar a atividade antimicrobiana, membranas de PMMA/Qui/NPAg com dimensões de 1cm x 2cm foram depositadas na superfície de placa petri contendo o meio de cultura com amostra bacteriana inoculada sobre a superfície ($\sim 1,5 \times 10^8$ UFC/mL) e levado à estufa por 24h, a 37 °C. Para verificar o efeito bactericida, as membranas foram retiradas e o crescimento microbiano na placa petri fotografado.

3.9 ENSAIOS DE VIABILIDADE CELULAR LIVE/DEAD

Nos ensaios de viabilidade celular LIVE/DEAD as membranas interagiram com a solução fisiológica de bactéria em microtubos *ependorf* de 2mL com 1 μ L de cada corante fluorescente por 1h, sob agitação de 300rpm à temperatura ambiente. Em seguida, por microscopia de fluorescência foi possível distinguir células vivas e mortas na superfície da membrana e na solução. A fixação dos corantes permite a coloração intracelular da *E. coli* e a distinção rápida de bactérias vivas com membranas plasmáticas intactas (corante SYTO 9 – coloração verde fluorescente) de bactérias mortas com membranas comprometidas (corante iodeto de propídio – vermelho). Imagens de fluorescência foram obtidas utilizando um microscópio estereoscópico Stemi 2000 (Karl Zeiss, Alemanha).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

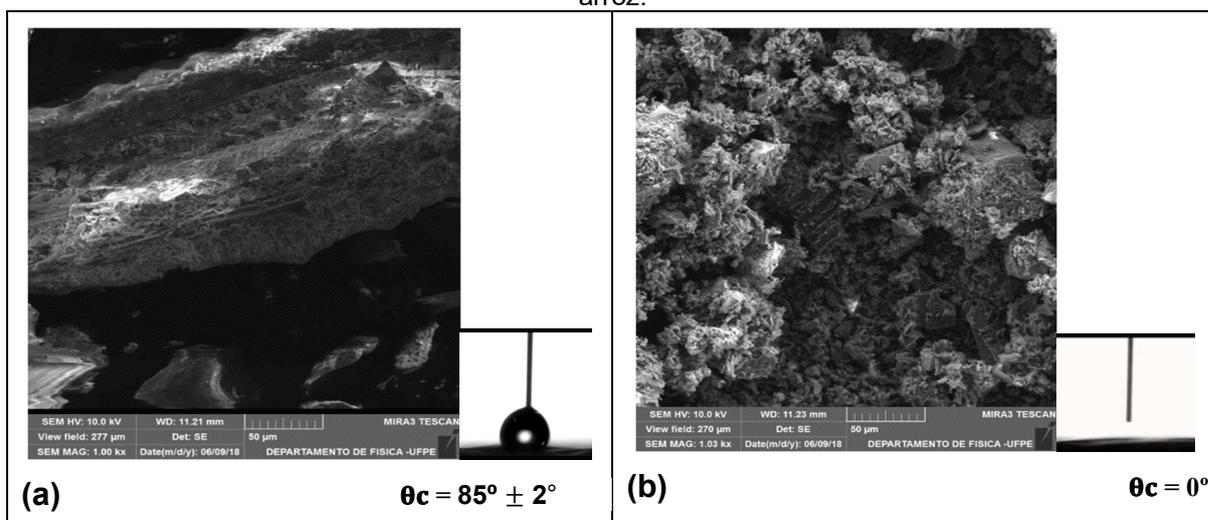
4.1 MEMBRANAS DE PMMA/CCA/PPi

4.1.1 Caracterização do adsorvente

4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura, ângulo de contato e ensaios de tração

Na Figura 12 são mostradas as micrografias da casca de arroz e da cinza de casca de arroz obtidas por MEV com magnificação da ordem de 1000x. Na Figura 12 (a) pode ser observada a presença de uma estrutura celular fibrosa rugosa, característica da casca de arroz e ângulo de contato de $(85 \pm 2)^\circ$ (DARSANASIRI et al., 2018). Por outro lado, na Figura 12 (b) pode ser identificada a existência de partículas rugosas de formato esférico irregular, correspondentes a aglomerados de sílica que se condensam após formação de vapor de silício durante o processo de carbonização (SUJIROTE & LEANGSUWAN, 2003; KUMAR et al., 2015; DARSANASIRI et al., 2018). Além disso, ficou demonstrado o caráter totalmente hidrofílico da cinza, como mostrado pelo ângulo de contato, que foi estimado como equivalente a 0° .

Figura 12 – Micrografias MEV e ângulo de contato: (a) da casca de arroz e (b) da cinza da casca de arroz.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 13 são apresentadas micrografias MEV das membranas de PMMA com diferentes proporções de CCA e magnificação na ordem de 30000x, juntamente com imagens ilustrativas de gotas de água deionizada sobre a superfície destas membranas e da distribuição de diâmetro das fibras.

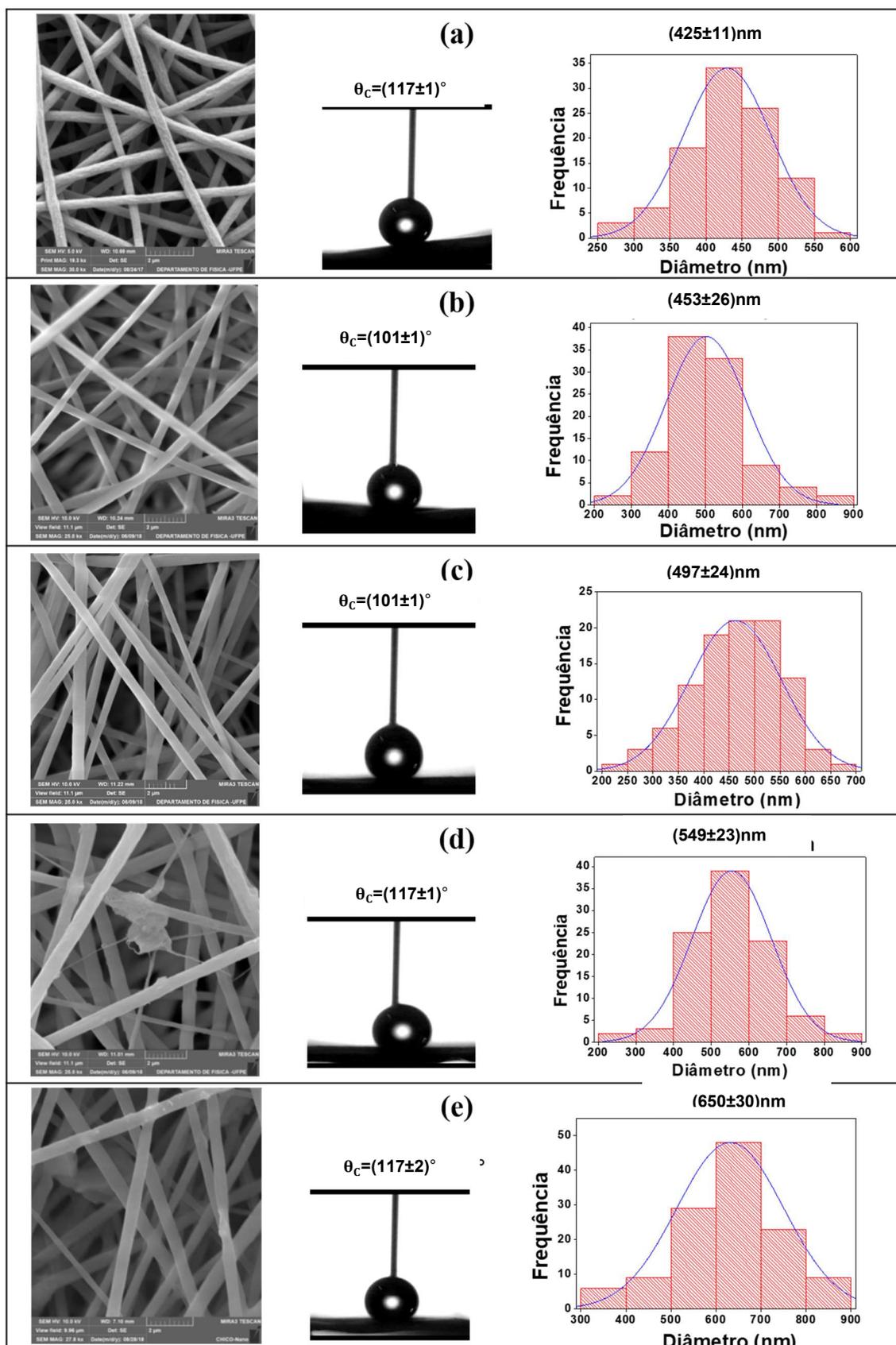
Na Figura 13 (a) e na Tabela 2 podemos notar que as fibras das membranas de PMMA puro apresentam estrutura cilíndrica porosa, com uma distribuição uniforme de tamanho, ângulo de contato estimado em $(117 \pm 1,10)^\circ$ e um diâmetro médio de fibras de (425 ± 11) nm. Pelas micrografias MEV apresentadas nas Figuras 13 (b), (c), (d) e (e), respectivamente para as membranas de PMMA/10% CCA, PMMA/20% CCA, PMMA/50% CCA e PMMA/80% CCA, pode ser notado que as características estruturais dessas membranas não diferem significativamente daquelas observadas para a membrana de PMMA puro. No entanto, deve ser observado que ocorre uma redução no ângulo de contato e um aumento do diâmetro de fibras, que passam a ser, respectivamente, $(101 \pm 1)^\circ$ e (453 ± 26) nm para PMMA/10% CCA, $(101 \pm 1)^\circ$ e (497 ± 24) nm para PMMA/20% CCA, $(101 \pm 1)^\circ$ e (549 ± 23) nm para PMMA/50% CCA e $(101 \pm 2)^\circ$ e (650 ± 30) nm para PMMA/80% CCA.

Tabela 2 – Medidas de ângulo de contato com a água, diâmetro médio da fibra, resistência máxima e tensão de ruptura das membranas de PMMA, PMMA/10% CCA, PMMA/20% CCA, PMMA/50% CCA e PMMA/80% CCA.

Membrana	Ângulo de contato	Diâmetro médio da fibra (nm)	Tensão de Ruptura (MPa)	Força máxima (N)
PMMA	$(117 \pm 1)^\circ$	425 ± 11	$1,1 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$
PMMA/10% CCA	$(101 \pm 1)^\circ$	453 ± 26	$5,6 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$
PMMA/20% CCA	$(101 \pm 1)^\circ$	497 ± 24	$3,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
PMMA/50% CCA	$(101 \pm 1)^\circ$	549 ± 23	$1,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
PMMA/80% CCA	$(101 \pm 2)^\circ$	650 ± 30	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$

Fonte: A autora (2021).

Figura 13 – Micrografias MEV, ângulo de contato e histograma de distribuição de diâmetro das fibras das membranas de (a) PMMA puro, (b) PMMA/10% CCA, (c) PMMA/20% CCA, (d) PMMA/50% CCA e (e) PMMA/80% CCA.

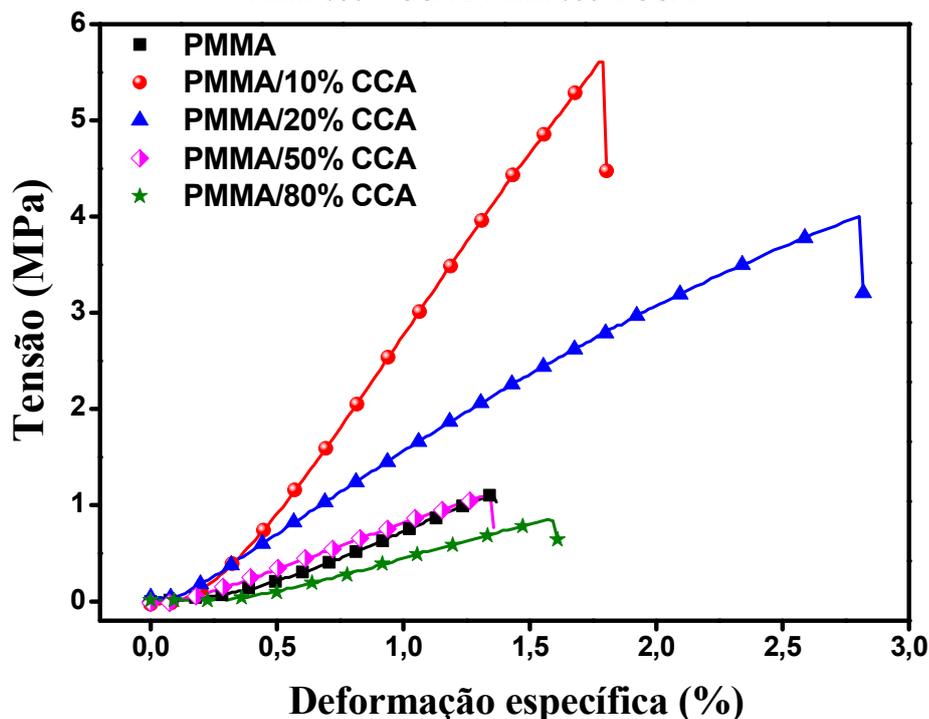


Fonte: A autora (2021).

Analisando a Figura 13 e a Tabela 2, nota-se que muito embora o acréscimo da CCA não interfira no perfil estrutural das membranas de PMMA, ele leva a um aumento da molhabilidade de sua superfície, enquanto que o caráter hidrofóbico é mantido, ocorre uma redução de aproximadamente 16° no ângulo de contato, independentemente da proporção de CCA adicionada. Já o diâmetro de fibras aumenta conforme cresce a concentração de CCA. Esses dados sugerem ter sido bem sucedida a incorporação da CCA no interior das fibras de PMMA.

Para uma melhor compreensão do efeito da adição de CCA nas membranas de PMMA, gráfico de ensaios de tração (tensão *versus* deformação específica) são mostrados na Figura 14, com os dados de força máxima e tensão de ruptura sendo apresentados na Tabela 2. A força máxima suportada pelas membranas de PMMA puro, de PMMA/10% CCA, PMMA/20% CCA, PMMA/50% CCA e PMMA/80% CCA foram, respectivamente, $(0,5 \pm 0,1)$ N, $(3,1 \pm 0,3)$ N, $(1,9 \pm 0,1)$ N, $(0,9 \pm 0,1)$ N e $(0,6 \pm 0,1)$ N, enquanto que as correspondentes tensões de ruptura foram iguais a $(1,1 \pm 0,1)$ MPa, $(5,6 \pm 0,2)$ MPa, $(3,9 \pm 0,1)$ MPa, $(1,1 \pm 0,1)$ MPa e $(0,8 \pm 0,1)$ MPa, respectivamente.

Figura 14 – Ensaios de tração das membranas de PMMA, PMMA/10% CCA, PMMA/20% CCA e PMMA/50% CCA e PMMA/80% CCA.



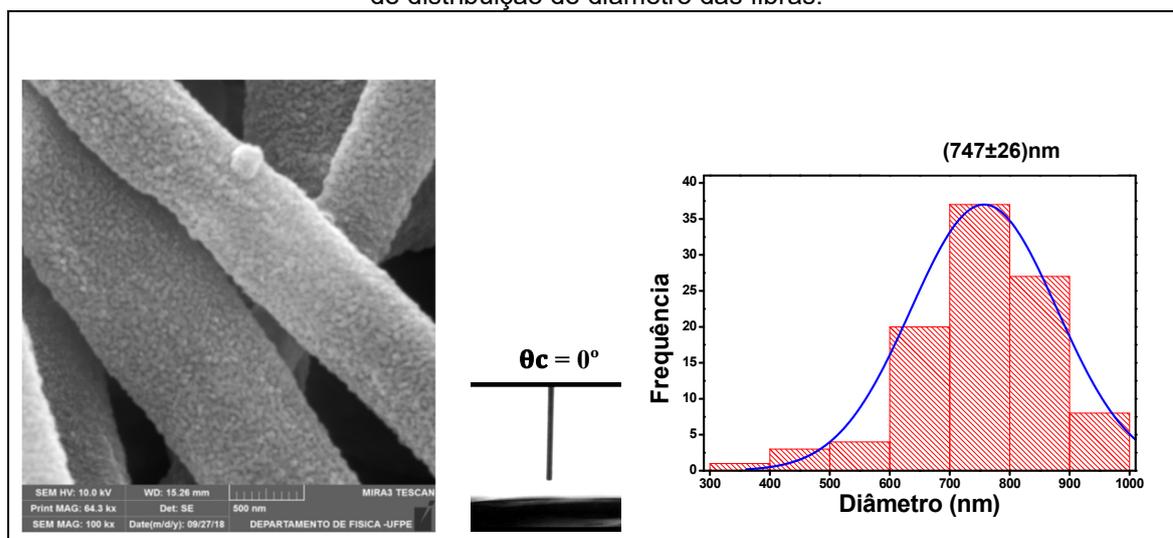
Fonte: A autora (2021).

A partir dos dados apresentados na Figura 14 e na Tabela 2, podemos observar que a adição de 10% de CCA como material de carga na matriz polimérica de PMMA resultou em um aumento significativo na resistência da membrana, mas que esse efeito se tornava minimizado com o aumento do percentual de carga (20%, 50% e 80%). Este comportamento pode ser explicado se admitirmos a existência de interações fortes entre a rede de sílica (CCA) e a matriz polimérica (PMMA), que sejam capazes de limitar o movimento das cadeias pelo aumento da rigidez, de modo a funcionar como uma espécie de barreira para a carga aplicada. Pequenas proporções de material de reforço melhoram as propriedades mecânicas, ao passo que o aumento no teor deste material resulta em fragilidade e, conseqüentemente, na redução do efeito de reforço (WANG et al., 2006; ZULFIKAR et al., 2007; TIWARI & PRADHAN, 2017).

Diante disso, demos continuidade ao trabalho utilizando a membrana de PMMA/10% CCA para a subsequente incorporação de polipirrol e posterior aplicação na remediação do metal pesado cromo hexavalente e dos corantes tartrazina e índigo carmim.

A micrografia MEV da membrana de PMMA/10% CCA/PPi com magnificação na ordem de 100000x é mostrada na Figura 15, onde também é possível verificar as imagens ilustrativas da forma de gota de água sobre a superfície da membrana e da distribuição de diâmetro das fibras. Após a polimerização, as membranas adquiriram a coloração preta característica do polipirrol, e na Figura 15 podemos ainda observar que a estrutura cilíndrica porosa e a distribuição uniforme de tamanho da membrana se mantiveram, enquanto que as fibras passaram a exibir uma estrutura rugosa com a presença de nanoesferas de PPi recobrando a superfície. Em termos da molhabilidade das membranas, a superfície passou a ser hidrofílica ($\theta_c = 0^\circ$), com as fibras se tornando mais espessas, com seu diâmetro médio indo de (453 ± 26) nm para (747 ± 26) nm. Estes resultados indicam que o polipirrol formou uma camada de revestimento que envolve as fibras de PMMA/CCA.

Figura 15 – Micrografia MEV das membranas PMMA/10% CCA/PPi, ângulo de contato e histograma de distribuição de diâmetro das fibras.



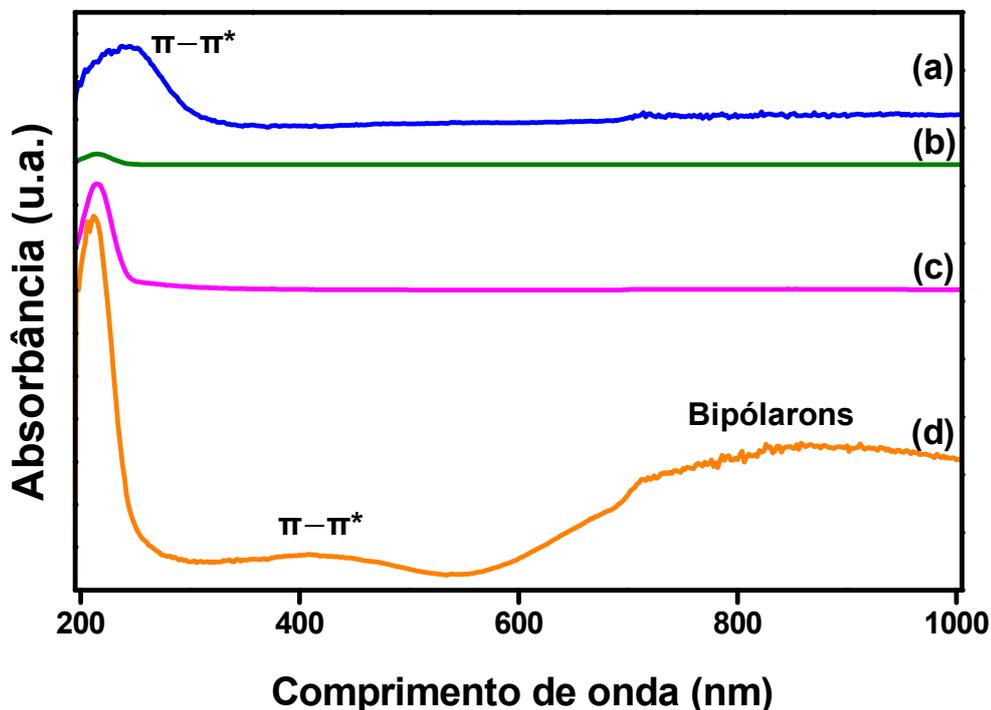
Fonte: A autora (2021).

4.1.1.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Visível) e na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar se de fato ocorreu a incorporação da cinza da casca de arroz e do polipirrol, foram obtidos os espectros UV-Vis (Figura 16) e FTIR (Figura 17) das membranas.

Na Figura 16 (curva a), é mostrado o espectro característico da cinza da casca de arroz, onde pode ser observada uma banda na região de 200-260 nm, atribuída às transições $\pi-\pi^*$ do grupo carbeto de silício (ZHANG et al., 2017; BOUIFOULEN et al., 2011). Para a membrana de PMMA pura (curva b), a banda que aparece em torno de 200 nm corresponde a transições $\pi-\pi^*$ dos grupos carbonilas (C=O) pertencentes à estrutura do polímero (ABUTALIB, 2019; ABDELRAZEK et al., 2015). No caso da membrana de PMMA/CCA (curva c), uma banda de alta intensidade na região de 215 nm pode ser atribuída a uma sobreposição das bandas observadas em CCA e PMMA puro. Na curva d, podem ser observadas três bandas: a primeira, em 215 nm, que é relacionada com a sobreposição das bandas de CCA e PMMA puro observada na membrana PMMA/CCA, a segunda, em torno de 400 nm, correspondente às transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, e a terceira, na região de 850 nm, atribuída aos bipólaron característicos do estado condutor do polipirrol (totalmente oxidado) (PAUL et al., 2009; YUAN et al., 2019).

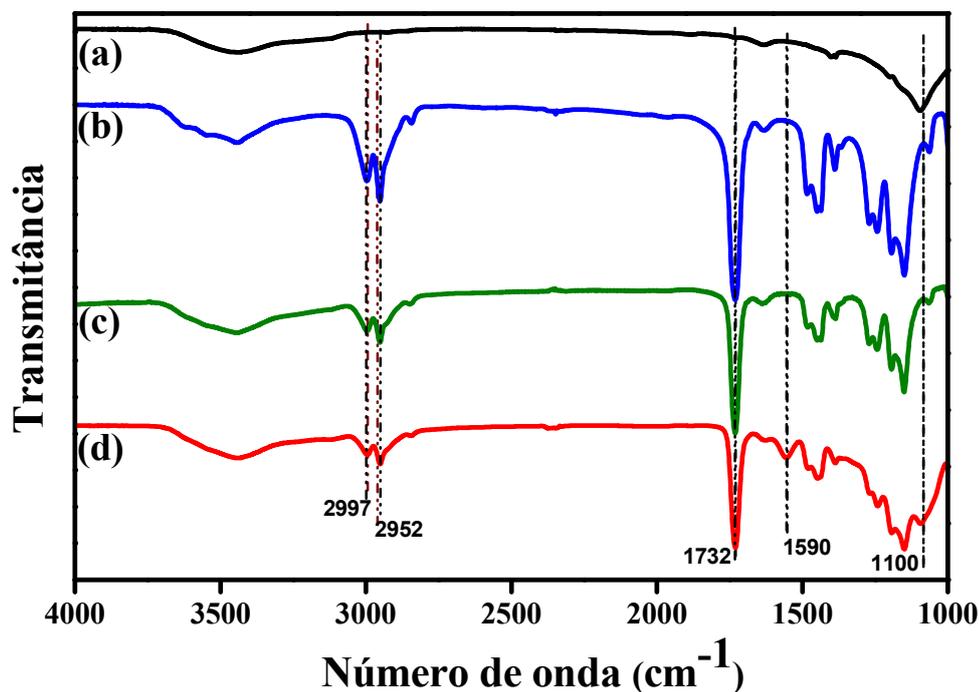
Figura 16 – Espectros de UV-Vis: da cinza da casca de arroz (a) e das membranas (b) PMMA, (c) PMMA/CCA e (d) PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

No espectro FTIR da cinza da casca de arroz (Figura 17, curva a), pode ser observado o pico característico do estiramento assimétrico Si-O-Si em 1100 cm^{-1} (KUMAR et al., 2015; YENER et al., 2015). No espectro da membrana de PMMA puro (curva b) podem ser identificados os picos característicos em 2997 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento C-H assimétrico, e em 2952 cm^{-1} , associado ao estiramento simétrico, além de um pico intenso em 1732 cm^{-1} , que se deve ao estiramento C=O dos grupos carbonila da cadeia do polímero, o qual foi também evidenciado no espectro UV-vis (banda em torno de 200 nm) (BERGAMONTI et al., 2018; ABUTALIB, 2019). No espectro da membrana PMMA/CCA (curva c), permanecem os três picos relacionados ao PMMA e também o pico relacionado à CCA. Já no espectro da membrana de PMMA/CCA/PPi (curva d), aparece o pico em 1590 cm^{-1} relacionado com a deformação angular do grupo N-H de aminas primárias presentes no polipirrol, além dos picos correspondentes ao PMMA e à CCA (CIRIC-MARJANOVIC et al., 2014; PESHORIA et al., 2018; HRYNIEWICZ et al., 2019).

Figura 17 – Espectros de FTIR das membranas (a) cinza da casca de arroz e das membranas (b) PMMA, (c) PMMA/CCA e (d) PMMA/CCA/PPI.

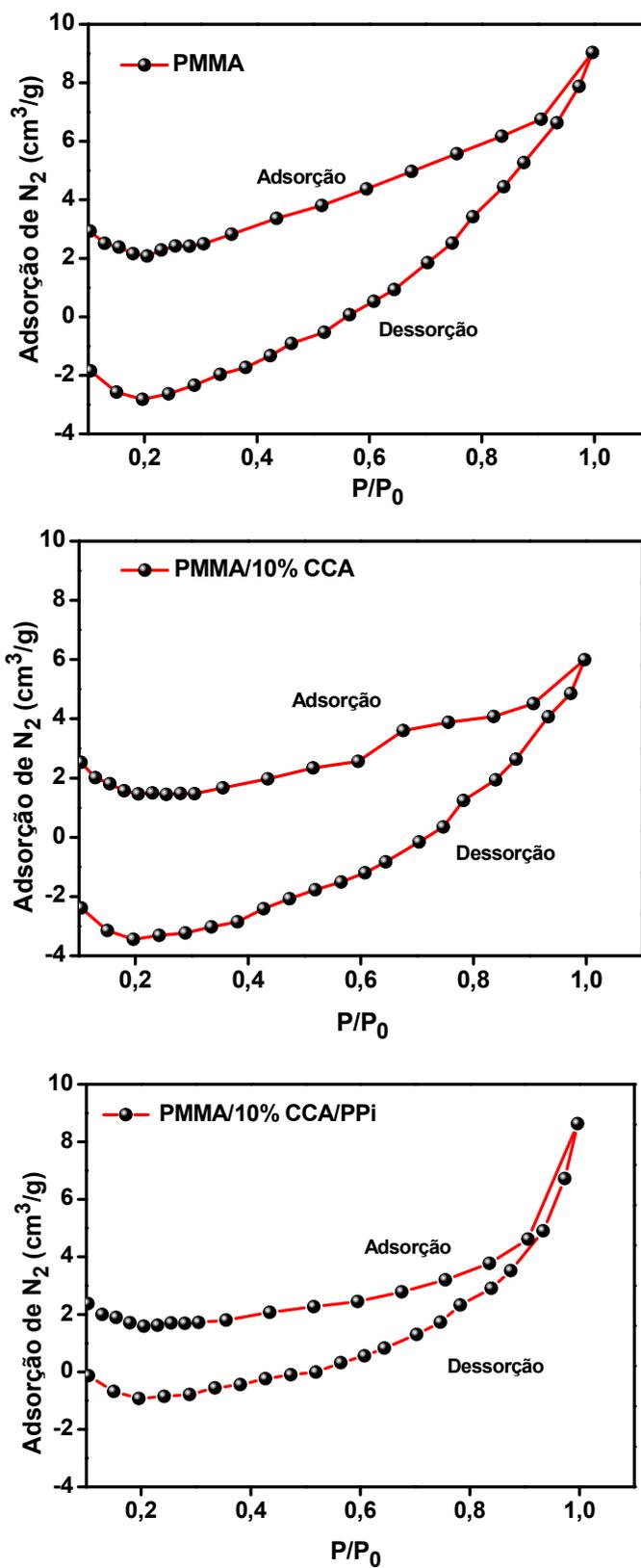


Fonte: A autora (2021).

4.1.1.3 Caracterização morfológica e textural

A Figura 18 mostra as isotermas correspondentes à adsorção e dessorção de N₂ nas membranas PMMA, PMMA/10% CCA e PMMA/10% CCA/PPI, a 77,3 K. As curvas, que não apresentam assíntotas, revelam que não existe nenhuma formação de monocamada identificável. Após a classificação da IUPAC, a isoterma é do tipo III, consistente com a existência de uma multicamada (THOMMES et al., 2015). Neste caso, as interações adsorvente-adsorvido são relativamente fracas, com as moléculas adsorvidas agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso; portanto, uma análise BET não é aplicável (ALOTHMAN, 2012). Para caracterizar a área de superfície, o volume de poros e o tamanho dos poros, usamos o método NLDFT (Teoria do Funcional da Densidade Não Local), que permite a descrição da configuração de moléculas adsorvidas em nível molecular (Tabela 3) (THOMMES et al., 2015, ALOTHMAN, 2012).

Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77,3 K para membranas de PMMA puro, PMMA/10% CCA e PMMA/10% CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 3 – Caracterização morfológica e textural das membranas de PMMA puro, PMMA/10% CCA e PMMA/10% CCA/PPi.

Membranas	Área de superfície (m²/g)	Volume do poro (cm³/g)	Diâmetro do poro (nm)	Rugosidade da superfície (nm)
PMMA	14,3	1 x 10 ⁻²	12,8	6,6 ± 0,3
PMMA/10% CCA	16,5	6,7 x 10 ⁻³	3,3	3,1 ± 0,2
PMMA/10% CCA/PPi	9,3	8,8 x 10 ⁻³	2,1	1,2 ± 0,3

Fonte: A autora (2021).

Pode-se extrair as especificidades de textura de um adsorvente mesoporoso a partir da forma do loop de histerese, que para este caso é do tipo H2, de acordo com a classificação da IUPAC (Figura 18) (THOMMES et al., 2015). As membranas apresentam uma estrutura porosa complexa, com evidências de bloqueio dos poros, apresentando características de um adsorvente não poroso ou macroporoso desordenado (ALOTHMAN, 2012). Os tamanhos e as formas dos poros não estão bem definidos, e pode-se identificar constrições de gargalo constituído por agregados (consolidados) ou aglomerados (não consolidados) de partículas esferoidais (LEOFANTI et al., 1998; ALOTHMAN, 2012). As áreas de superfície das membranas de PMMA puro e PMMA/10% CCA não diferiram significativamente (14,3 m²/g e 16,5 m²/g, respectivamente) - Tabela 3. Em contraste, a área de superfície da membrana de PMMA/10% CCA/PPi possui um valor muito mais baixo (9,3 m²/g), sugerindo que as cadeias de polipirrol foram depositadas sobre a superfície externa e nas paredes internas dos mesoporos, diminuindo a rugosidade da superfície (NARANJO et al., 2015).

A incrustação se correlaciona com a rugosidade da superfície, no sentido de que quanto maior a última, maior a probabilidade de estruturas bio, orgânicas e inorgânicas aderirem às imperfeições da superfície. Portanto, membranas hidrofílicas com superfícies lisas são menos afetadas por incrustações (HOWELL & BEHREND, 2006, PURKAIT et al., 2018). Neste estudo, observamos que as membranas puras de PMMA e PMMA/CCA apresentam um caráter hidrofóbico (Seção 4.1.1.1, Figura 13). A membrana PMMA/CCA/PPi, que é hidrofílica, apresenta uma rugosidade superficial mais baixa - (1,2 ± 0,3) nm - do que as membranas puras de PMMA e PMMA/CCA - (6,6 ± 0,3) nm e (3,1 ± 0,2) nm, respectivamente - e, portanto, uma menor possibilidade

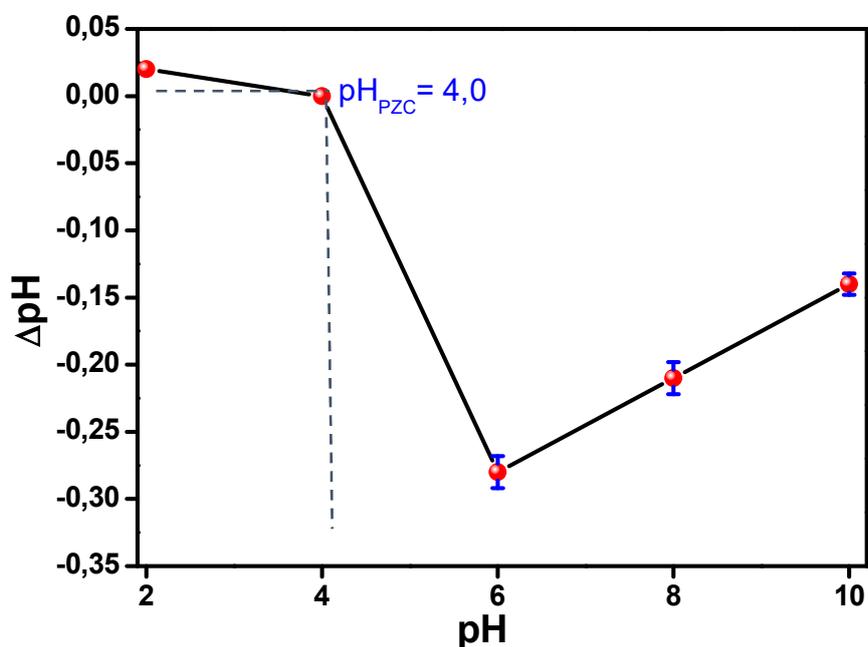
de ser afetada por problemas de incrustação (Tabela 3).

4.1.2 Experimentos de Adsorção da membrana PMMA/CCA/PPi

4.1.2.1 pH

O pH é um parâmetro importante no processo de adsorção, pois define a carga de superfície do adsorvente e a disponibilidade de espécies químicas que podem promover as interações entre o adsorvato e o adsorvente (APPEL et al., 2003). O potencial de carga zero (pH_{PZC}) da membrana PMMA/CCA/PPi foi determinado como 4,0 (Figura 19), indicando que para valores abaixo desse pH a membrana é carregada positivamente e favorece a adsorção de ânions; enquanto que para valores acima desse pH, a membrana é carregada negativamente e a adsorção de cátions é favorecida (EL HADDAD et al., 2013).

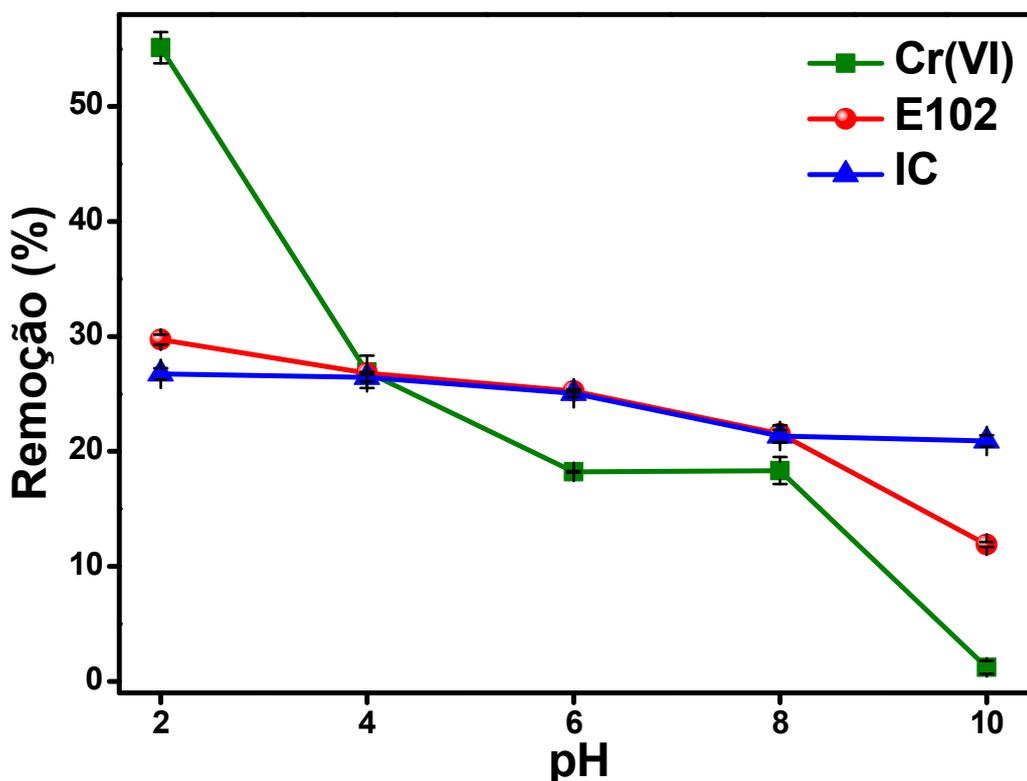
Figura 19 – Ponto de carga zero da membrana de PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 20 são mostradas as curvas do percentual de remoção em função da variação do pH da solução de Cr(VI) e dos corantes E102 e IC. Para todos os contaminantes investigados, pode ser notado que a membrana de PMMA/CCA/PPi apresentou uma alta eficiência de adsorção para o pH 2,0.

Figura 20 – Efeito do pH sobre a remoção de Cr(VI), E102 e IC pela membrana PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

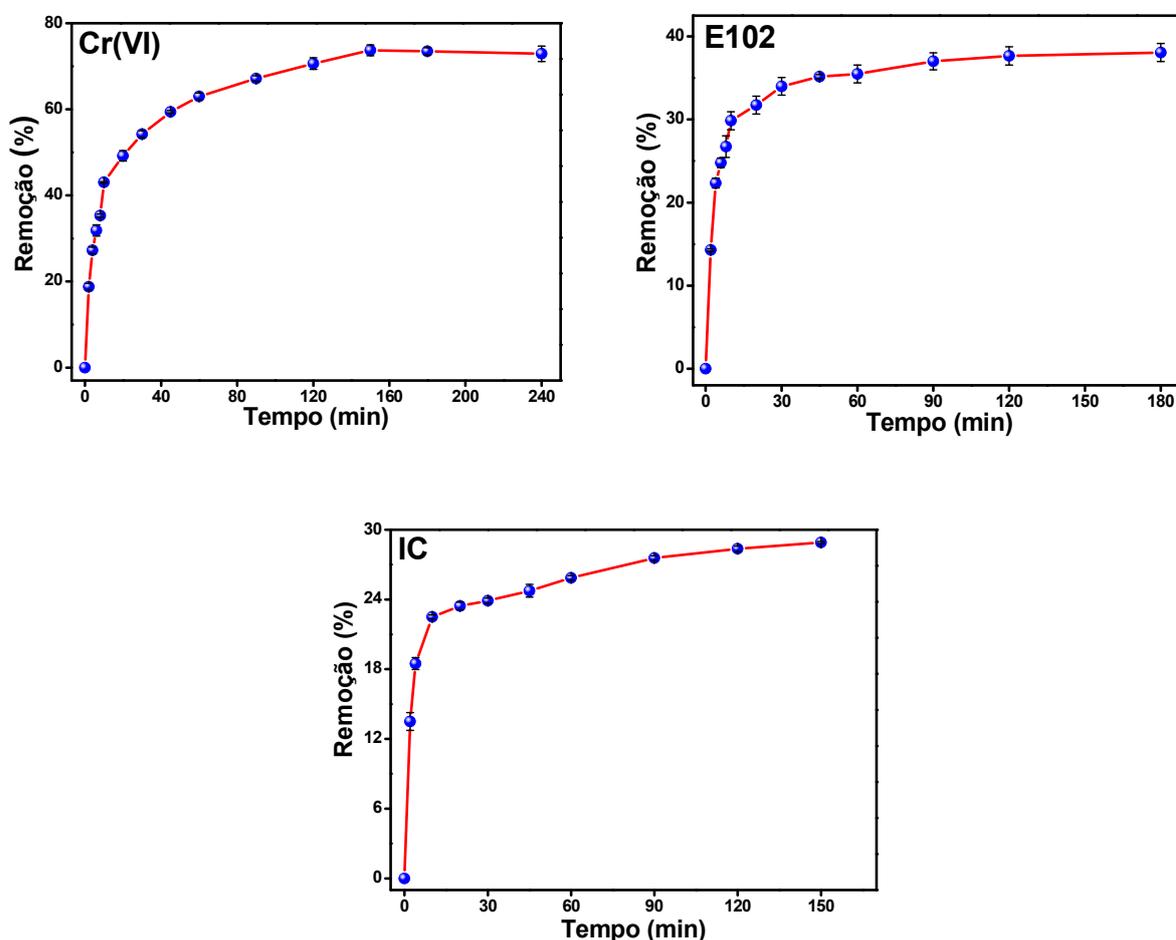
Em meio aquoso ácido, o polipirrol sofre protonações gradativas e fica carregado positivamente (com a formação de grupos NH^+), enquanto que os contaminantes investigados (Cr(VI), E102 e IC) permanecem carregados negativamente. Para o metal pesado em solução, prevalecem os oxiânions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCr_4^- , enquanto que para os corantes tartrazina e índigo carmim prevalece a forma dissociada de oxiânions SO_3^- (LIN et al., 2017; BANERJEE & CHATTOPADHYAYA, 2017; ZHAN et al., 2018). Isso possibilita um aumento nas interações eletrostáticas e, conseqüentemente, uma maior eficiência na adsorção. Para valores de $\text{pH} > 6,0$, no entanto, ocorre a desprotonação dos grupos NH^+ , o que leva à redução da adsorção devido às interações competitivas entre os íons da superfície do adsorvente e as repulsões eletrostáticas (CHIGONDO et al., 2018; ZHOU et al., 2018).

Levando em conta o efeito observado para a variação do pH do meio, todos os experimentos subsequentes foram realizados no pH 2, que se mostrou o mais adequado para a adsorção.

4.1.2.2 Efeito do tempo de interação

O tempo de interação necessário para alcançar a capacidade de adsorção máxima é outro parâmetro importante a ser determinado em um estudo da viabilidade de uso dos materiais adsorventes. Na Figura 21, são mostrados os gráficos de percentual de remoção versus o tempo de interação para o metal pesado Cr(VI) e para os corantes E102 e IC.

Figura 21 – Efeito do tempo de interação sobre a remoção de Cr(VI), E102 e IC pela membrana PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

Em todos os casos, foi observado que o percentual de remoção aumenta conforme o tempo avança, sendo esse efeito mais pronunciado nos primeiros 15 minutos. Isso pode ser explicado pela maior disponibilidade de sítios ativos no início do processo, enquanto que, conforme a interação transcorre, as superfícies ativas passam a ficar saturadas com espécies adsorventes, o que leva a uma diminuição do

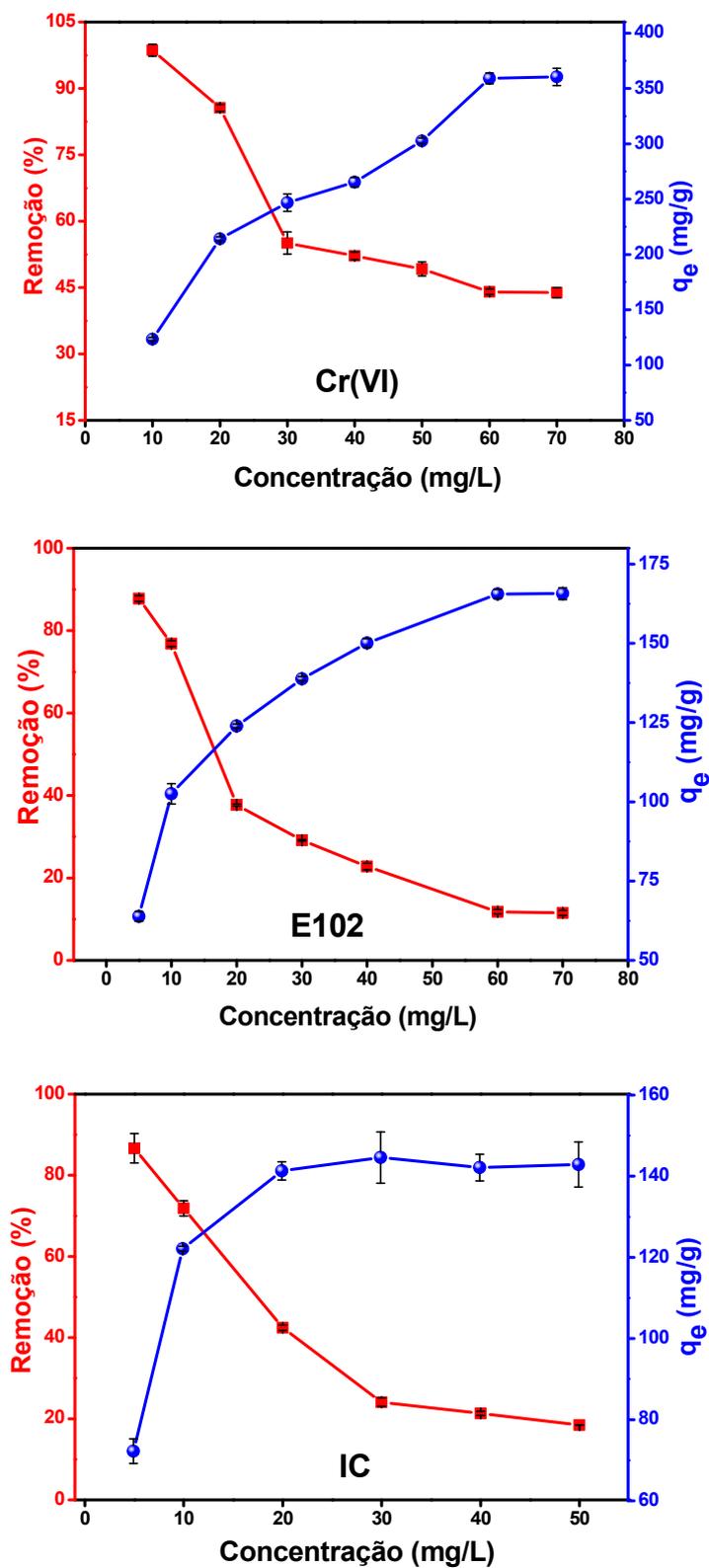
percentual de remoção (SRIVASTAVA et al., 2013). Posteriormente, uma situação de equilíbrio é alcançada, quando nenhuma mudança significativa na quantidade de material adsorvido passa a ser então observada. Os tempos de equilíbrio encontrados foram relativamente baixos, sendo de 150 min, 60 min e 70 min para o cromo, a tartrazina e o índigo carmim, respectivamente.

4.1.2.3 Efeito da concentração inicial do contaminante

Na Figura 22, são mostrados os gráficos da variação do percentual de remoção e da q_e como função da concentração inicial dos íons Cr(VI) e dos corantes E102 e IC. Em todos os casos, os perfis das curvas são semelhantes, com o aumento na concentração resultando em uma redução do percentual de remoção e no aumento na q_e . A queda no percentual de remoção pode ser explicada pela menor disponibilidade de sítios ativos na superfície, conforme avança o processo de adsorção. Em contrapartida, um aumento na concentração inicial do contaminante ocasiona um aumento na força motriz (que é a força que impulsiona o movimento para o processo de adsorção) de transferência de massa entre adsorvato/adsorvente, devido a um maior número de moléculas contaminantes disponíveis para interagir com os sítios ativos da membrana, levando a um maior valor de q_e (JAVADIAN et al., 2013).

A membrana PMMA/CCA/PPi exibiu um percentual de remoção de ~ 45%, com uma q_e de 360,5 mg/g em uma concentração de equilíbrio de 60 mg/L, para o metal pesado cromo, um percentual de remoção de ~ 15%, com uma q_e de 165,7 mg/g em uma concentração de equilíbrio de 60 mg/L, para o corante tartrazina, enquanto para o corante índigo carmim o percentual de remoção foi de ~20%, com uma q_e de 142,9 mg/g em uma concentração de equilíbrio de 30 mg/L (Figura 22).

Figura 22 – Efeito da concentração inicial de Cr(VI), E102 e IC sobre a porcentagem de remoção e a q_e da membrana PMMA/CCA/PPi.

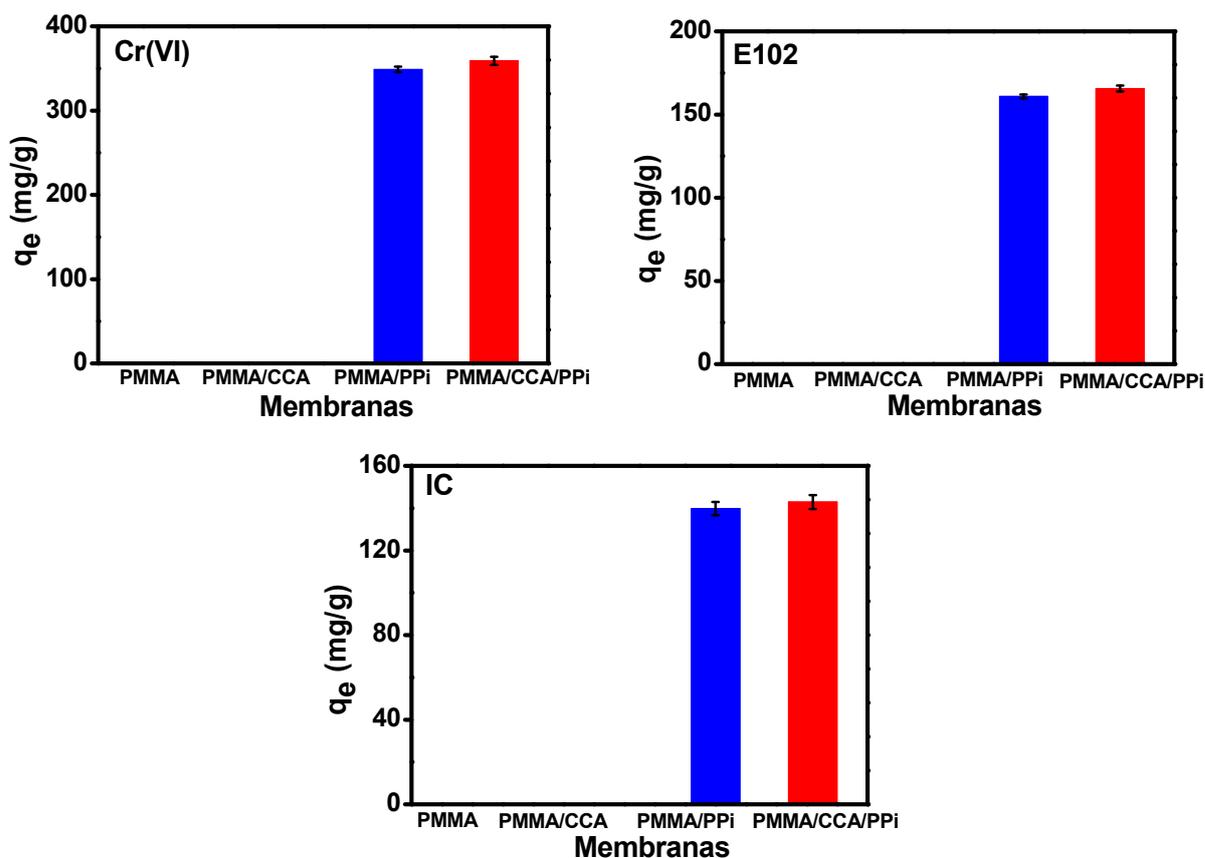


Fonte: A autora (2021).

4.1.2.4 Mecanismo de adsorção e comparativo com a literatura

Para uma melhor compreensão do mecanismo envolvido na adsorção e a análise da contribuição de cada material constituinte da membrana, foi realizado um teste para remoção (com as condições ótimas de pH, concentração de adsorvato e tempo de saturação) dos contaminantes com membranas de PMMA puro, de PMMA/10% CCA, de PMMA/PPi e de PMMA/CCA/PPi, com os resultados sendo apresentados na forma de gráficos de q_e versus tipo de membrana (Figura 23). É possível observar que tanto o PMMA quanto a cinza não contribuem para o processo de adsorção, tendo funções apenas de suporte e reforço, respectivamente. A camada de polipirrol é o componente realmente efetivo no processo de adsorção das moléculas contaminantes.

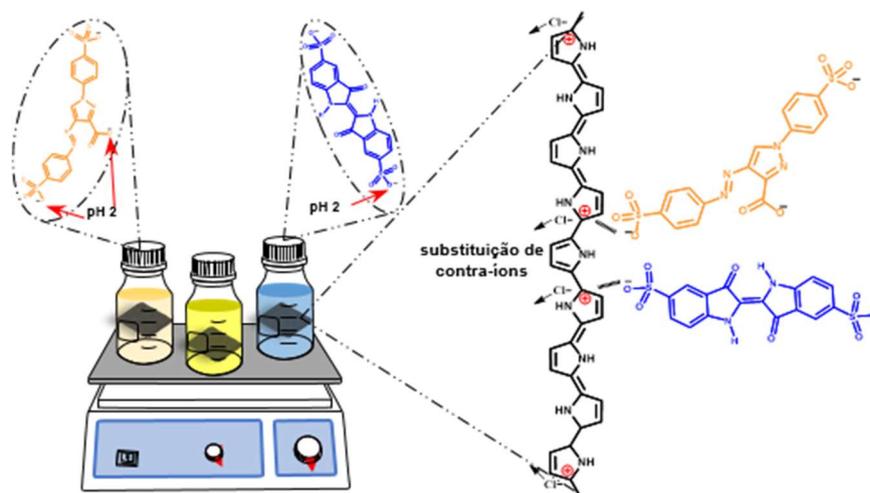
Figura 23 – Capacidade de adsorção de membranas de PMMA puro, de PMMA/CCA, PMMA/PPi e PMMA/CCA/PPi para Cr(VI), E102 e IC.



Fonte: A autora (2021).

Diante dessas observações, foi possível propor um mecanismo de adsorção baseado em interações eletrostáticas, conforme esquema apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Proposta de mecanismo de adsorção de Cr(VI), E102 e IC pelas membranas de PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

A acidificação do meio torna o polipirrol um excelente trocador catiônico, devido à possibilidade de protonação, com a formação de grupos NH^+ passíveis de interagir com cargas negativas. Já o cromo encontra-se com carga negativa ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCr_4^-), enquanto que os corantes orgânicos E102 e IC apresentam os grupos trióxido de enxofre carregados negativamente (SO_3^-). Sob essas condições, interações eletrostáticas entre as cadeias de polipirrol e as moléculas dos corantes ou os íons cromo são favorecidas, com uma maior adsorção sendo obtida. Além disso, para o cromo pode ocorrer a contribuição de reações redox, onde o PPI é oxidado e o Cr(VI) reduzido a Cr(III), com a subsequente quelação do Cr(III) às cadeias do polímero. O aumento da alcalinidade ($\text{pH} > 6,0$) resulta em desprotonação do polipirrol e, conseqüentemente, em uma redução na capacidade de adsorção provocada pela alta disponibilidade de OH^- livre na solução, que impede a adsorção das espécies contaminantes.

Comparando os resultados experimentais de adsorção obtidos neste trabalho com os de diferentes adsorventes discutidos na literatura (Tabela 4), podemos estimar a eficiência das membranas PMMA/CCA/PPi como sendo a de um material adsorvente que combina tempos de equilíbrio inferiores a capacidades de adsorção superiores aos valores reportados.

Tabela 4 – Comparação das capacidades de adsorção e tempo de equilíbrio de Cr(VI), E102 e IC pelas membranas PMMA/CCA/PPi com os de diferentes adsorventes reportados na literatura.

Adsorvato	Adsorvente	pH	q _e (mg/g)	Tempo de Equilíbrio (min)	Referência
Cromo	Nanofibras PPI/PANI	2,0	227	30	BHAUMIK et al., 2012
	NCMs Fe ₃ O ₄ @Ar-PPi	2,0	322,58	1440	CHIGONDO et al., 2018
	NCMs PPI/y_Fe ₂ O ₃	2,0	209	15	CHÁVEZ-GUAJARDO et al., 2015
	Fibras sepiolite-PPi	2,0	87,93	1440	ZHOU et al., 2018
	NCMsPPi/2,5- Diaminobenzene	2,0	222,2	1440	KERA et al., 2016
	Compósito quitosana/PPi	4,2	78,61	60	KARTHIK & MEENAKSHI, 2015
	Membrana PMMA/CCA/PPi	2,0	360,5	150	Este estudo
Tartrazina	Nanopartícula PPI@TN	2,0	41,27	300	SRIVASTAVA et al., 2015
	Microesferas Fe ₃ O ₄ /Qui/SiO ₂	2,0	47,3	5	YAN et al., 2013
	Quitina	3,0	30	15	DOTTO et al., 2012
	Ag/CNTs	3,0	84,04	60	GOSCIANSKA & PIETRZAK, 2015
	CNTs	3,0	52,24	60	GOSCIANSKA & PIETRZAK, 2015
	Membrana PMMA/CCA/PPi	2,0	165,7	60	Este estudo
Índigo carmim	Fe-zeólita	6,5	32	~2400	GUTIÉRREZ-SEGURA et al., 2009
	Casca de castanha	6,5	1,09	30	DE OLIVEIRA BRITO et al., 2010
	Compósito Hb/Fe ₃ O ₄	4,0	104,2	360	ESSANDOH & GARCIA, 2018
	AgNPs/sílica	2,0	73,05	~20	GEMEAY et al., 2018
	NP-SiO ₂ modificada CTAB	2,0	106,24	~80	ZOLGHARNEIN e al., 2014
	Membrana PMMA/CCA/PPi	2,0	142,9	70	Este estudo

Fonte: A autora (2021).

4.1.3 Isotermas de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPi

Para uma interpretação mais detalhada do mecanismo de adsorção envolvido no processo, realizamos o estudo de quão bem as isotermas correspondentes se ajustavam à descrição de modelos linearizados de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 5, são mostrados os valores dos parâmetros calculados segundo o ajuste a esses modelos (ver a nota de rodapé, onde são identificados os termos das equações correspondentes). Segundo a estimativa do coeficiente de correlação (R^2) correspondente, os dados experimentais melhor se adequam ao modelo de Langmuir, com os valores sendo iguais a 0,97 para o cromo e 0,99 para a tartrazina e índigo carmim.

Tabela 5 – Parâmetros de isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção Cr(VI), E102 e IC sobre as membranas PMMA/CCA/PPi.

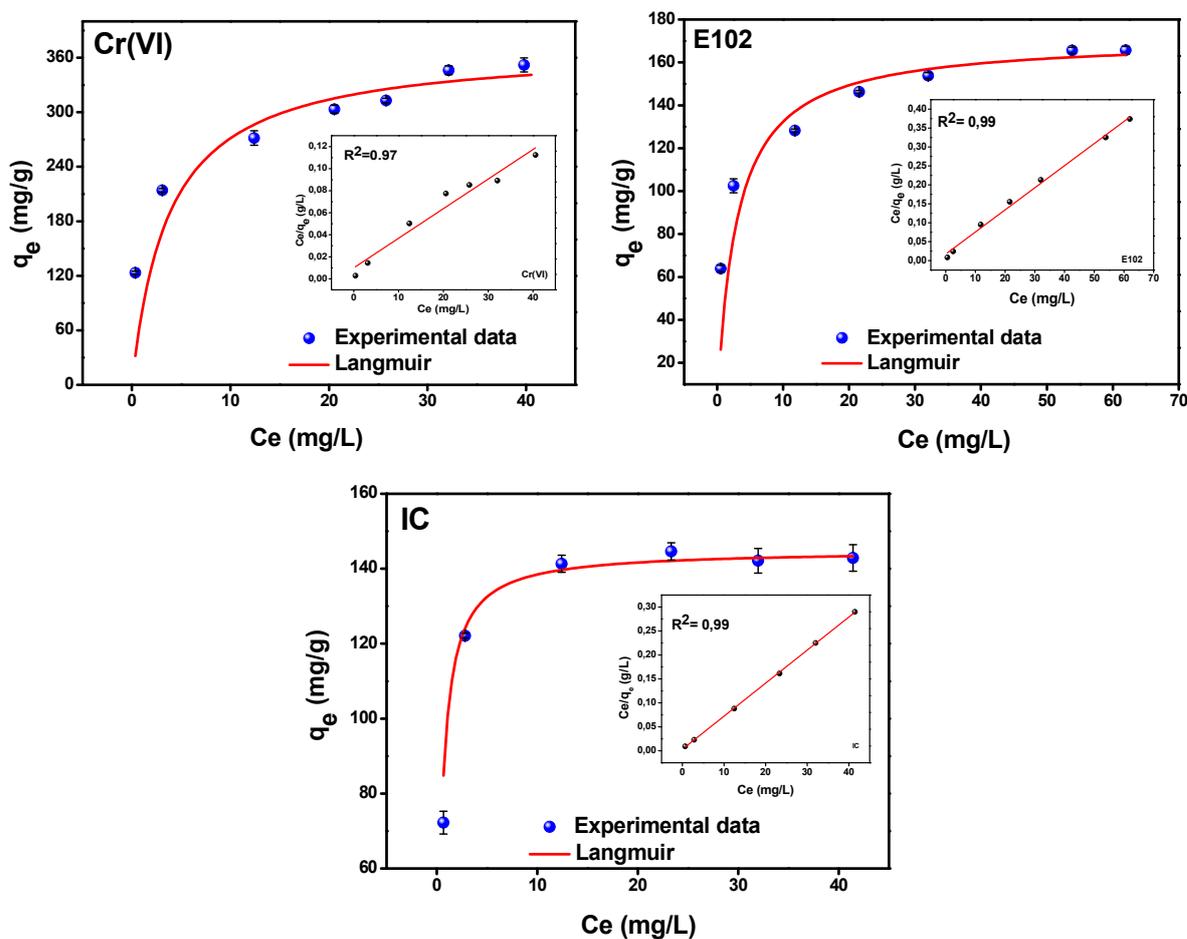
EXPERIMENTAL		LANGMUIR			FREUNDLICH		
		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$			$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$		
Adsorvato	$q_{e,exp}$ (mg/g)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)	$1/n$	R^2
Cr(VI)	360,5	371,7	0,26	0,97	155,7	4,69	0,95
E102	165,7	171,2	0,33	0,99	77,3	5,23	0,97
IC	142,9	144,9	2,11	0,99	87,9	6,52	0,90

Fonte: A autora (2021).

Nota: C_e (mg/L) é a concentração em equilíbrio de íons contaminantes; q_e (mg) é a quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa (g) da membrana de PMMA/CCA/PPi; b (L/mg) é a constante de Langmuir, e q_m (mg/g) é a máxima capacidade de adsorção. As constantes b e q_m foram calculadas a partir da intercepção da inclinação da reta do gráfico C_e/q_e vs. C_e . K_F e n (mg/g) são as constantes relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Estes parâmetros podem ser obtidos a partir do gráfico $\log q_e$ vs. $\log C_e$.

Na Figura 25, são mostradas as isotermas de Langmuir para a membrana de PMMA/CCA/PPi, e seus respectivos ajustes lineares (q_e vs C_e), e os gráficos de ajustes lineares dos dados experimentais com o modelo (C_e/q_e vs C_e).

Figura 25 – Isotermas de adsorção dos dados experimentais de Cr(VI), E102 e IC para a membrana de PMMA/CCA/PPi e os respectivos ajustes lineares com o modelo de isoterma de Langmuir.



Fonte: A autora (2021).

Além do excelente valor para o coeficiente de correlação, a capacidade de adsorção obtida experimentalmente foi semelhante a aquela calculada segundo o modelo de Langmuir, com os valores correspondentes de 371,7 mg/g para o cromo, 171,2 mg/g para a tartrazina e 144,9 mg/g para o índigo carmim, que são comparáveis a aqueles obtidos experimentalmente (360,5 mg/g, 165,7 mg/g e 142,9 mg/g, respectivamente) (Tabela 5, Figura 25).

Corroboramos essa conclusão implementando as análises de critério de informação de Akaike (AIC) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) – Tabela 6. O melhor ajuste ao modelo é aquele em que os dados experimentais possuem AIC mínimo, indicando adequação ao modelo de isoterma de Langmuir (AKPA & UNUABONAH, 2011; MOHAMMED et al, 2015). A RMSE utilizada como análise estatística para medir o desempenho do modelo indica que, quanto menor esse valor, melhor o ajuste ao modelo (CHAI & DRAXLER, 2014). Aqui, encontramos valores mais

baixos para o modelo de Langmuir.

Tabela 6 – Análise AIC e RMSE do ajuste dos dados experimentais para adsorção de Cr(VI), E102 e IC em membranas PMMA/CCA/PPi, de acordo com os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich e modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem, Morris-Weber e Boyd.

Adsorbato	ISOTERMAS				CINÉTICAS								
	LANGMUIR		FREUNDLICH		PSEUDO-FIRST		PSEUDO-SECOND		MORRIS-WEBER		BOYD		R ²
	RMSE	AIC	RMSE	AIC	RMSE	AIC	RMSE	AIC	RMSE	AIC	RMSE	AIC	
Cr(VI)	8,9 x 10 ⁻³	-19,67	0,04	-11	0,39	12,99	0,01	-32,77	48,77	75,71	1,18	29,11	0,63
E102	0,01	-18,56	0,03	-13,34	0,18	1,62	0,01	-29,38	31,39	59,97	0,65	14,63	0,90
IC	1,8 x 10 ⁻³	-25	0,06	-8,14	0,45	12,04	0,02	-24,65	23,23	56,57	0,80	17,02	0,72

Fonte: A autora (2021).

Nota: O critério de informação de Akaike (AIC) é o modelo usado para selecionar entre os modelos candidatos. A forma geral de cálculo usada é dada como: $AIC=2k-n(\ln SSR*n-k)$, onde k é o número de parâmetros no modelo, n o número de pontos de dados e SSR é a soma dos quadrados do resíduo (AKPA & UNUABONAH, 2011; MOHAMMED et al, 2015).*

Dessa forma, ao estabelecer ser o melhor ajuste aquele correspondente ao modelo de isoterma de Langmuir para a adsorção do cromo, da tartrazina e do índigo carmim pela membrana de PMMA/CCA/PPi, podemos admitir que esse processo ocorre pela formação de uma monocamada das espécies adsorvidas no adsorvente e em uma superfície homogênea que possui sítios ativos idênticos e com energias iguais, com apenas uma espécie sendo adsorvida sem que ocorra a interação com outras espécies adsorvidas em outros locais da superfície (NERIS et al., 2018; SAHNOUN et al., 2018).

4.1.4 Cinética de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPi

Com o intuito de verificar os mecanismos envolvidos na taxa de adsorção, realizamos um estudo da cinética correspondente. Na Tabela 7, são mostrados os parâmetros calculados para o ajuste dos dados experimentais segundo os modelos linearizados de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber (ver a nota de rodapé, onde são identificados os diferentes termos das equações correspondentes). Pela comparação dos coeficientes de correlação correspondentes, podemos afirmar que a cinética de adsorção é melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, para o qual obtivemos valores de $R^2=0,99$ para o cromo, a tartrazina

e o índigo carmim. Além disso as análises AIC e RMSE (Tabela 6) confirmaram a melhor adequação deste modelo.

O melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem pode ser tomado como um indicativo de que a adsorção ocorre como sendo um processo químico (quimissorção) (SAHNOUN et al., 2018). Nesse caso, o mecanismo envolve a formação de uma ligação química com trocas ou partilhas de elétrons entre as moléculas dos contaminantes (cromo, tartrazina e índigo carmim) e a superfície da membrana de PMMA/CCA/PPi. Além disso, o processo deve ser altamente específico, ou seja, nem todas as superfícies sólidas devem apresentar sítios ativos capazes de adsorver as moléculas.

Tabela 7 – Parâmetros de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Morris-Weber para a adsorção Cr(VI), E102 e IC sobre as membranas PMMA/CCA/PPi.

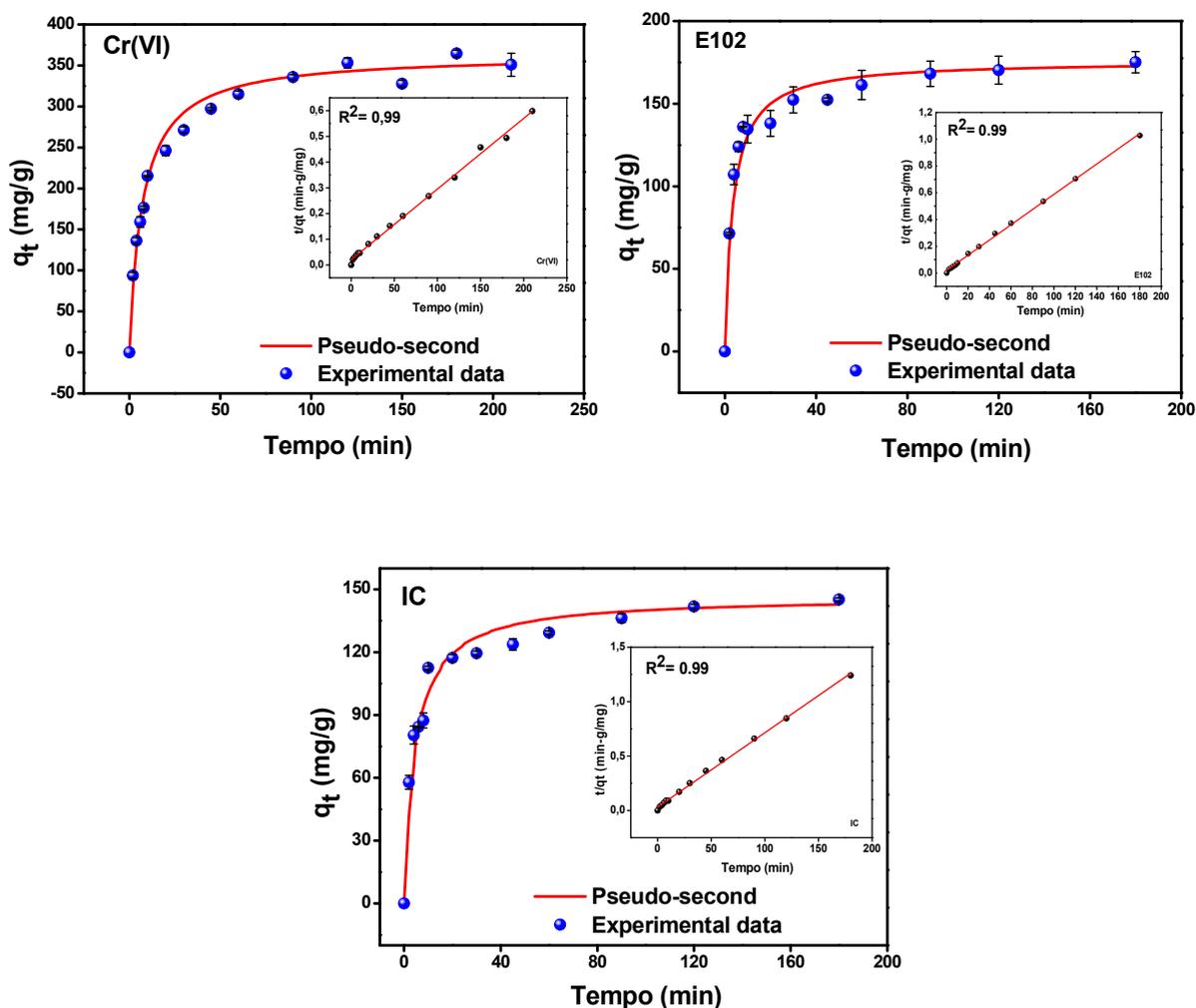
EXPERIMENTAL		PSEUDO-PRIMEIRA			PSEUDO-SEGUNDA				MORRIS-WEBER	
		$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303}$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t, \quad h = K_2 q_e^2$				$q_t = K_{id}(t)^{0,5} + C$	
Adsorvato	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (min^{-1})	h (g/mg.min)	R^2	K_{id} (min^{-1})	R^2
Cr(VI)	360,5	214,3	0,02	0,71	363,6	0,0004	49,90	0,99	21,06	0,90
E102	165,7	76,8	0,03	0,93	176,1	0,002	50,61	0,99	9,37	0,57
IC	142,9	110,1	0,04	0,84	146,4	0,002	32,11	0,99	8,39	0,57

Fonte: A autora (2021).

Nota: q_e e q_t (mg) são a quantidade de íons contaminantes adsorvidos por unidade de massa (g) de membrana PMMA/CCA/PPi no equilíbrio e em um tempo t (min). K_1 (min^{-1}), K_2 (g/mg.min) e K_{id} (min^{-1}) são as constantes de velocidade de cinética de adsorção de primeira ordem, segunda ordem e de difusão intrapartícula, respectivamente; C é uma constante de difusão intrapartícula.

Na Figura 26, são mostrados os gráficos do ajuste linear dos valores experimentais obtidos para a variação de (q_t/t vs. t), segundo o modelo de uma cinética de pseudo-segunda ordem, com a capacidade máxima de adsorção sendo estimada em 363,6 mg/g para o cromo, 176,1 mg/g para a tartrazina e 146,4 mg/g para o índigo carmim (Tabela 7, Figura 26).

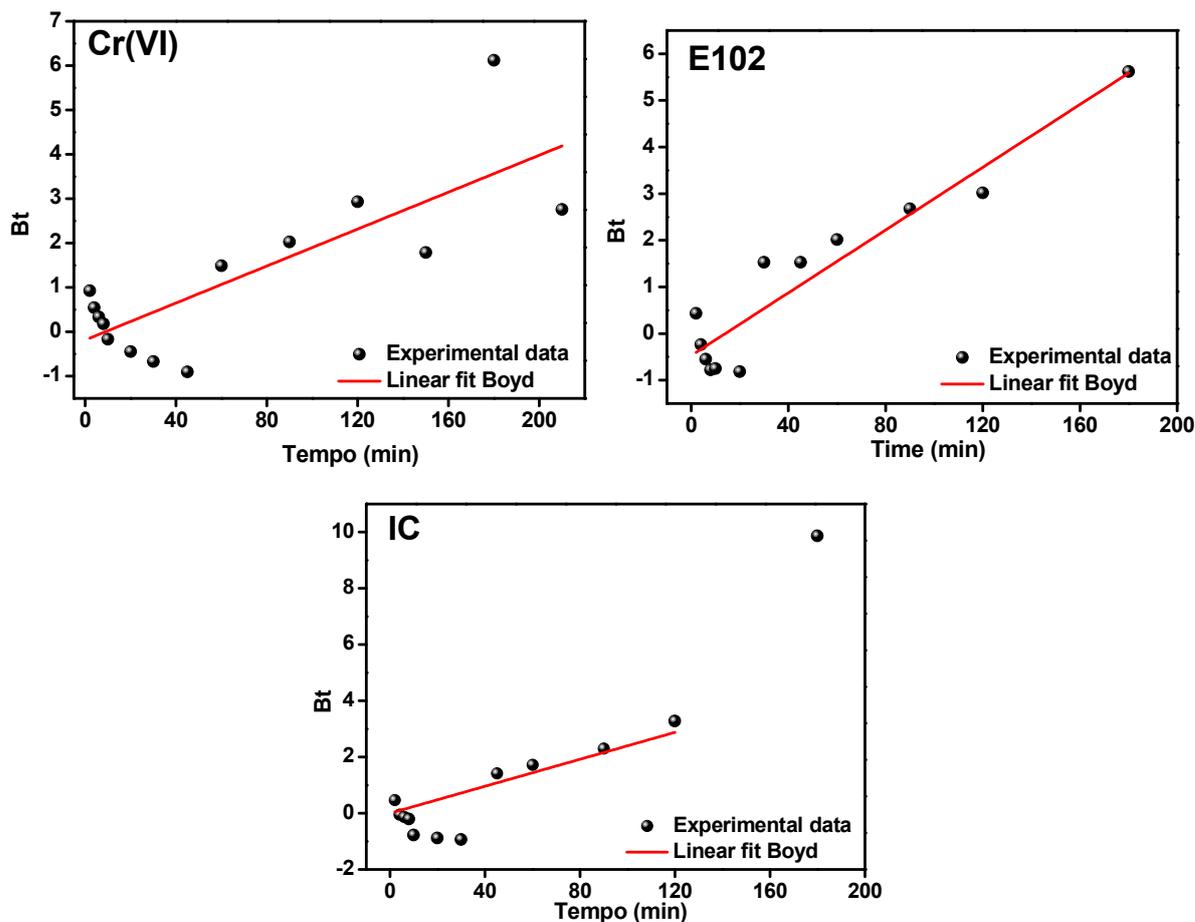
Figura 26 – Variação da capacidade de adsorção da membrana de PMMA/CCA/PPI como função do tempo para Cr(VI), E102 e IC e os respectivos ajustes lineares segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 27, apresentamos o ajuste dos dados experimentais ao modelo de cinética de Boyd, com curvas lineares e que não passam pela origem (KUMAR et al., 2015). O resultado corrobora a hipótese de que o passo limitante de adsorção corresponde à difusão do filme ou às reações químicas (troca iônica), conforme especificações das curvas obtidas (KUMAR et al., 2015; BEHERA et al., 2008).

Figura 27 – Gráficos de Boyd para a adsorção de Cr(VI), E102 e IC em membranas PMMA/CCA/PPi.

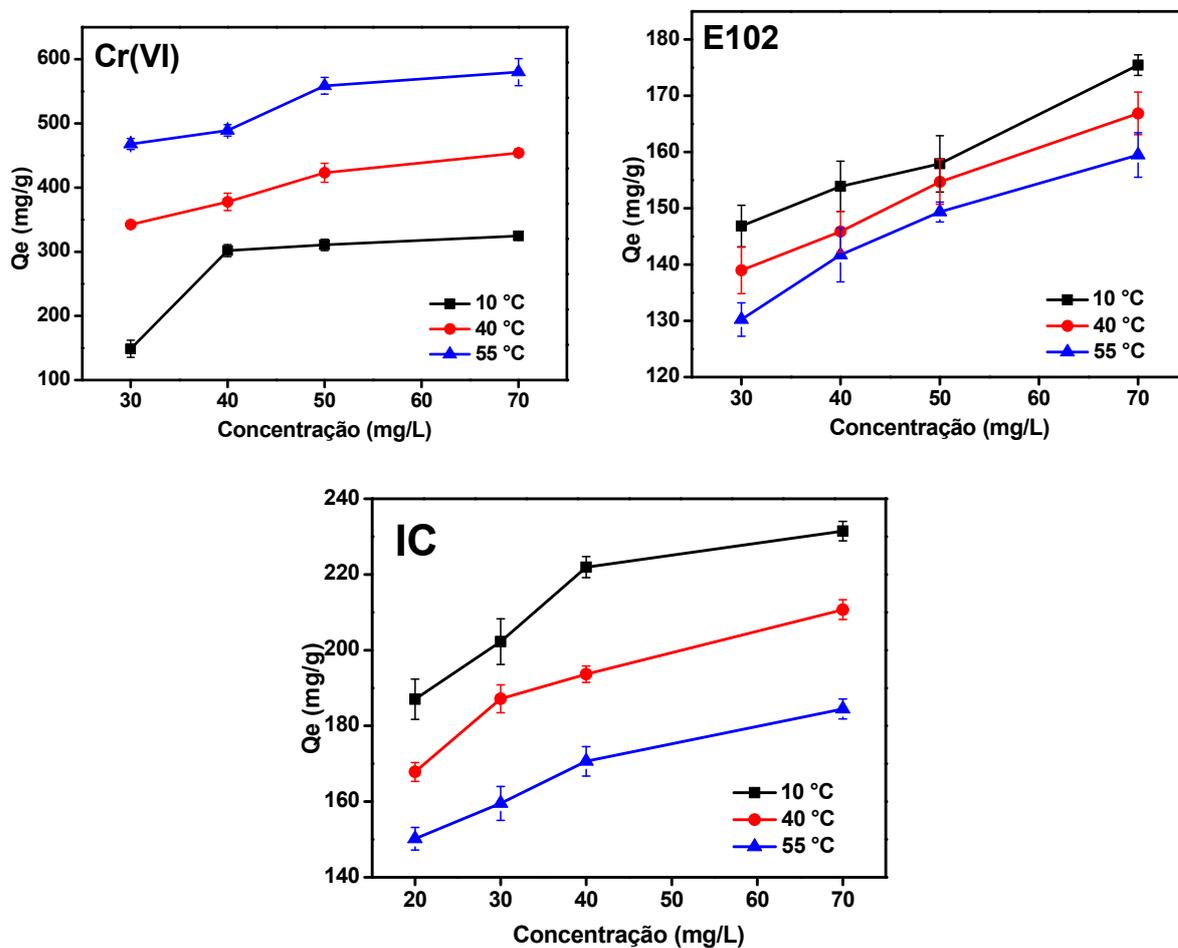


Fonte: A autora (2021).

4.1.5 Efeito da temperatura na adsorção

Investigamos o efeito das mudanças de temperatura no processo de adsorção de Cr(VI), E102 e IC. No pH 2,0, para Cr(VI), a capacidade de adsorção aumenta com a temperatura, passando de 475,7 mg/g, a 10 °C, para 692,8 mg/g, a 55 °C (Figura 28). No entanto, no caso dos dois corantes, observamos uma ligeira diminuição na capacidade de adsorção (que varia de 175,4 mg/g para 159,5 mg/g [231,5 mg/g para 184,5 mg/g], para E102 [IC]), quando a temperatura aumenta na mesma faixa.

Figura 28 – Efeito da temperatura no processo de adsorção de Cr(VI), E102 e IC na membrana PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 29, mostramos como a constante K_L de equilíbrio de Langmuir varia com a temperatura absoluta T . Enquanto a mudança na energia livre de Gibbs (ΔG^0) do processo de adsorção pode ser determinada a partir da expressão (KUMAR et al., 2015)

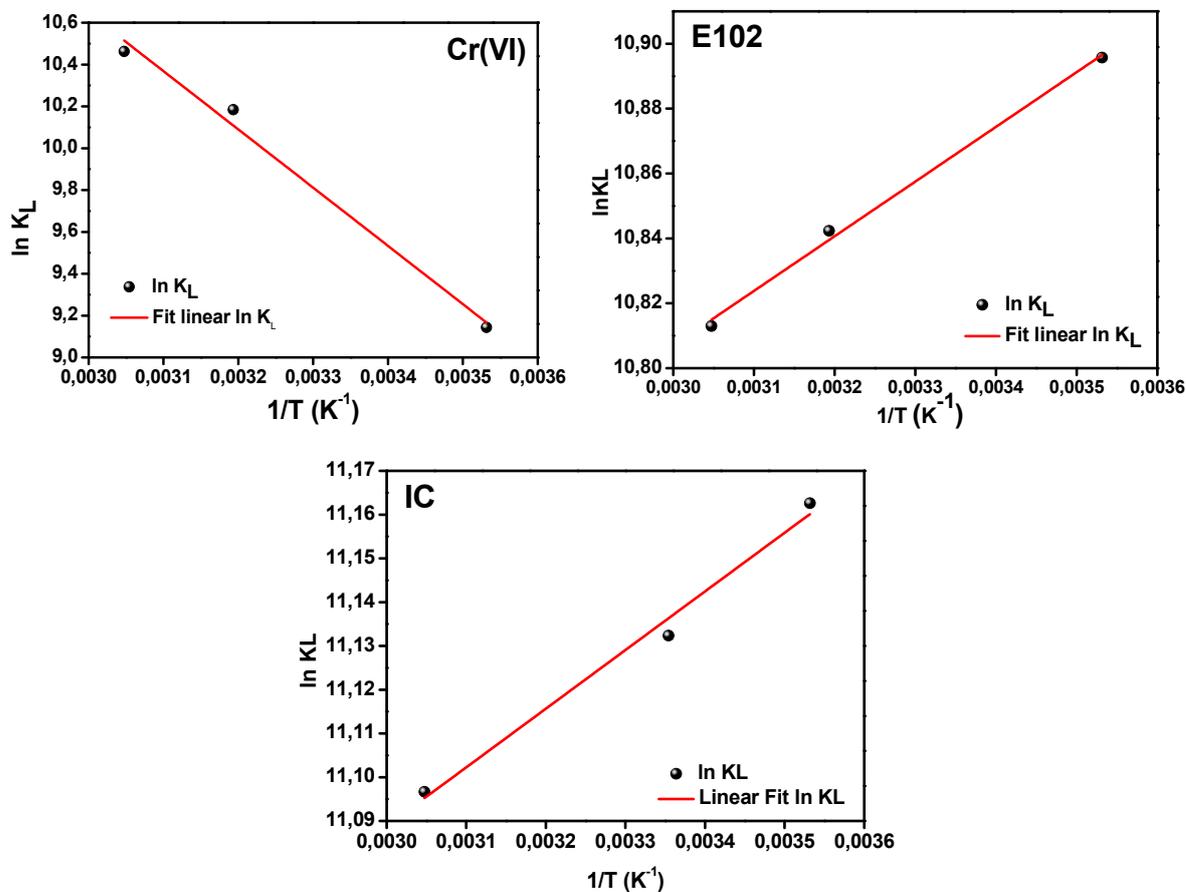
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L$$

e as correspondentes alterações na entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) são obtidas a partir da interceptação e inclinação do gráfico $\ln K_L$ versus $1/T$, respectivamente, na forma (KUMAR et al., 2015)

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT},$$

onde R é a constante universal do gás.

Figura 29 – Variação da constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) com a temperatura absoluta (T) para os processos de adsorção de Cr(VI), E102 e IC em membranas PMMA/CCA/PPi.



Fonte: A autora (2021).

Na Tabela 8, resumimos os valores desses parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção de cada um dos três poluentes nas membranas de PMMA/CCA/PPi. Em todos os casos, o valor ΔG^0 negativo indica que a adsorção é espontânea e termodinamicamente favorável. Para o cátion Cr(VI), o valor positivo de ΔH^0 sugere adsorção endotérmica, como refletido pelo aumento da capacidade de adsorção com a temperatura. Por outro lado, para os dois corantes, o valor negativo de ΔH^0 indica um processo exotérmico, no qual a capacidade de adsorção diminui com a temperatura. Finalmente, o fato de ΔS^0 ser positivo sugere aumento da aleatoriedade na membrana/solução durante a adsorção de todos os contaminantes (BEHERA et al., 2008; KUMAR et al., 2015).

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cr(VI), E102 e IC nas membranas PMMA/CCA/ PPI.

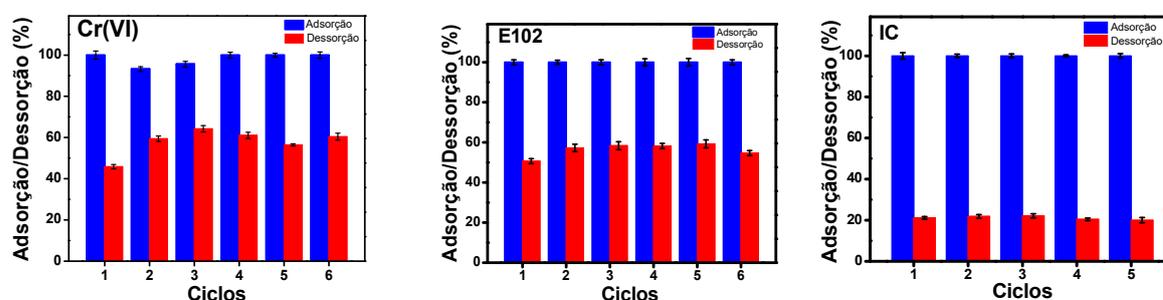
T (°C)	Cr(VI)			E102			IC		
	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
10	-21,52			-25,65			-26,28		
40	-26,15	22,48	0,155	-28,22	-0,17	0,09	-27,60	-1,13	0,09
55	-28,53			-29,50			-30,28		

Fonte: A autora (2021).

4.1.6 Experimentos de dessorção e reutilização da membrana de PMMA/CCA/PPI

Um parâmetro importante para a avaliação do desempenho de um material adsorvente é a possibilidade de sua sucessiva reutilização após repetida dessorção do contaminante coletado. Para melhor examinar essa questão, submetemos então as membranas de PMMA/CCA/PPI a vários ciclos sucessivos de adsorção/dessorção (conforme procedimento experimental descrito na Seção 2.2.5) (Figura 30).

Figura 30 – Desempenho da membrana PMMA/CCA/PPI ao ser submetida a sucessivos ciclos de adsorção/dessorção de íons Cr(VI), E102 e IC.



Fonte: A autora (2021).

Para todos os três contaminantes, a eficiência de adsorção das membranas PMMA/CCA/PPI permanece essencialmente inalterada no nível de 100%. No entanto, a dessorção ocorre em menor grau - próximo a 60% para Cr(VI) e E102 e ~ 20% para IC (Figura 30). Pode-se explicar esses resultados considerando que, para o caso dos íons cromo, a baixa eficiência de dessorção está associada à redução de Cr(VI) adsorvido às espécies de Cr(III), que não puderam dessorver através de um tratamento simples com uma solução de NaOH. Outras investigações discutindo a remoção de Cr(VI) por adsorventes à base de PPI relataram resultados semelhantes

(BALLAV et al., 2012; CHÁVEZ-GUAJARDO et al., 2015). No caso da baixa eficiência observada na dessorção dos corantes E102 e IC pode-se atribuir à presença de interações hidrofóbicas entre as cadeias PPI e os anéis aromáticos das moléculas de corante. Essas interações não seriam afetadas pelos tratamentos alcalinos (XIN, 2015). Uma maior contribuição das interações hidrofóbicas deve existir no caso do índigo, para a qual a dessorção ocorre em um grau muito mais baixo (~20%), mesmo após o tratamento com soluções SDS - um surfactante com características aniônicas.

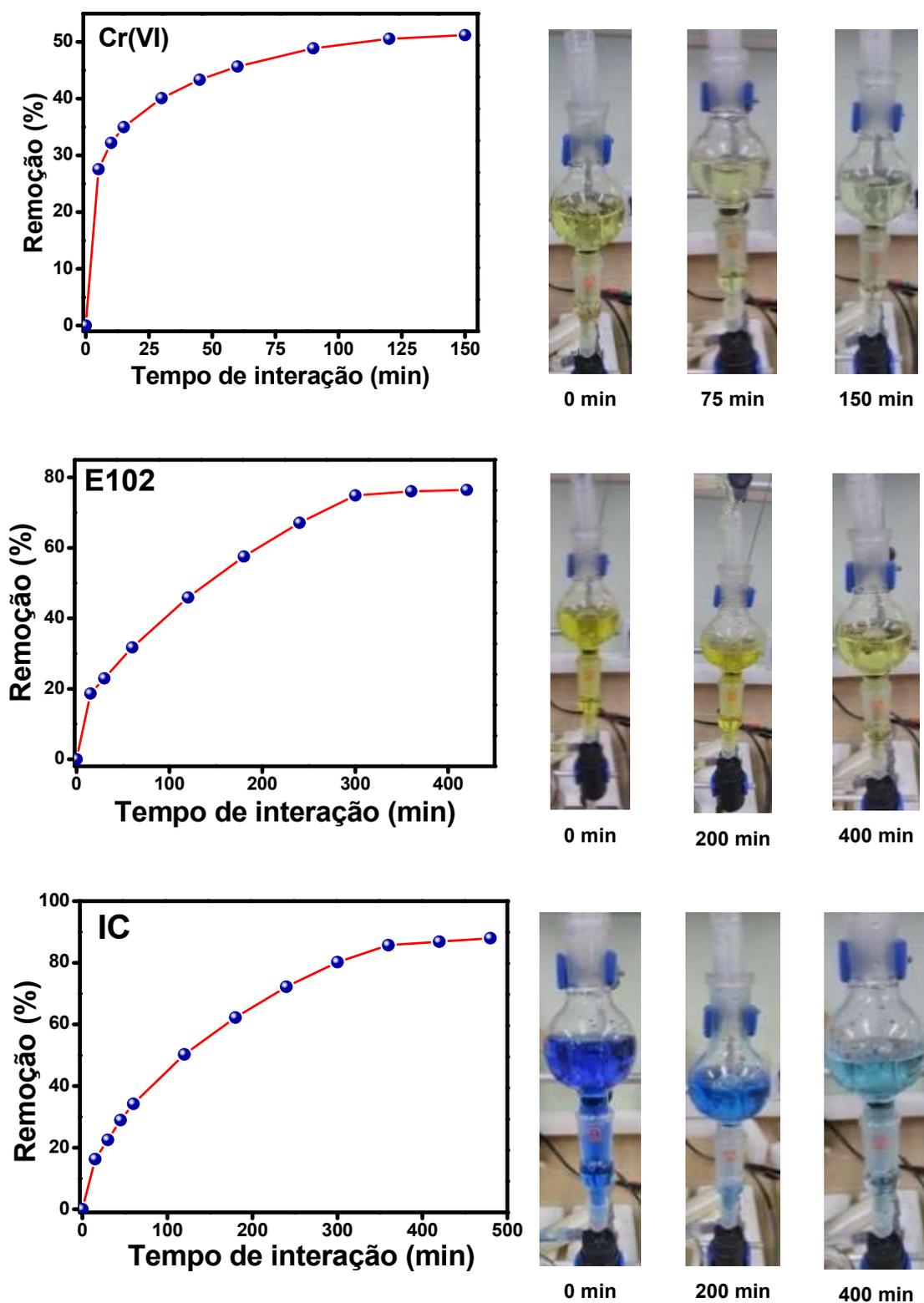
Esses resultados sugerem que as características originais da membrana PMMA/CCA/PPI podem ser restauradas essencialmente pelo tratamento com surfactante alcalino ou aniônico, permitindo, portanto, seu uso em ciclos consecutivos de adsorção/dessorção. Verificamos que a capacidade de remoção da membrana PMMA/CCA/PPI não é afetada significativamente nas seis primeiras operações de reciclagem no caso de íons cromo e tartrazina, e cinco ciclos para o corante índigo carmim.

4.1.7 Teste de Recirculação

Realizamos ainda um estudo da eficiência das membranas PMMA/CCA/PPI para a adsorção de contaminantes, quando elas são usadas em modo de filtração por recirculação, com o intuito de fazer um comparativo com os resultados obtidos no uso em modo batelada.

Os resultados obtidos para a capacidade de remoção do cromo, da tartrazina e do índigo carmim pela membrana de PMMA/CCA/PPI em sistema de filtração por recirculação são apresentados na Figura 31, juntamente com fotos ilustrativas da descoloração dos contaminantes para diferentes instantes ao longo do processo. Para essa configuração, o cromo atingiu o percentual máximo de remoção de 49% em um tempo de 125 min, a tartrazina de 75% em 300 min e o índigo carmim de 86% em 360 min. Quando esses valores são comparados com aqueles obtidos para o teste em batelada (Figura 31) (onde foi obtido o percentual de remoção de 74% em 150 min para o Cr(VI), 37% em 90 min para a E102 e 28% em 70 min para o IC), o percentual do Cr(VI) se manteve no mesmo patamar, mas com uma redução do tempo de saturação, enquanto que para a E102 e IC, tanto o percentual de remoção quanto o tempo para que ocorresse a saturação foram aumentados.

Figura 31 – Capacidade das membranas PMMA/CCA/PPi para a remoção de Cr(VI), E102 e IC na configuração de filtração por recirculação e fotos ilustrativas da descoloração dos contaminantes em diferentes instantes do processo.



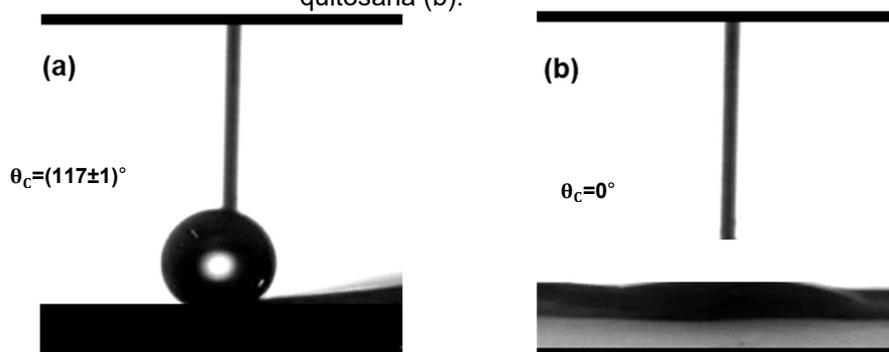
Fonte: A autora (2021).

4.2 MEMBRANAS DE PMMA/QUI/NPAg

4.2.1 Caracterização das membranas compósitas de PMMA/Qui/NPAg

Na Figura 32 são mostradas as imagens de uma gota de água sobre a superfície da membrana de PMMA puro e da membrana modificada com quitosana. Inicialmente, observamos um caráter hidrofóbico das membranas de PMMA puro, com ângulo de contato de $(117\pm 1)^\circ$ (Figura 32a), o que dificultaria a incorporação das NPAg neste material. No entanto, ao realizar o revestimento das fibras com quitosana, foi possível garantir o caráter totalmente hidrofílico das membranas, com o ângulo de contato passando a cerca de 0° (Figura 32b).

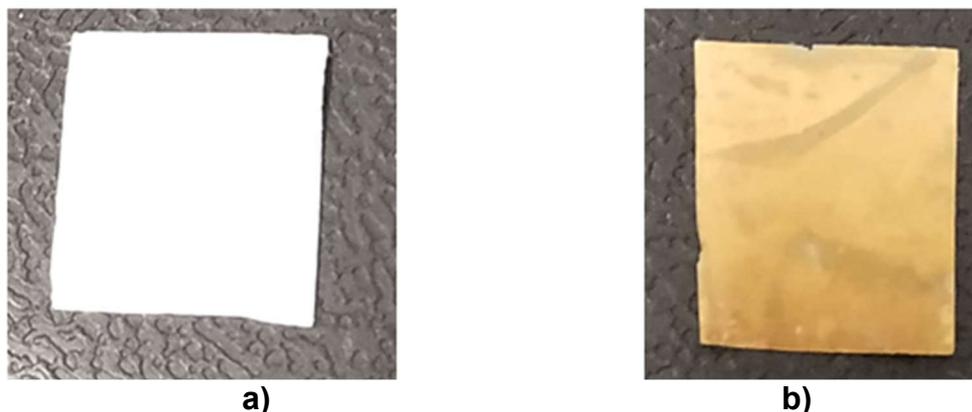
Figura 32 – Ângulo de contato para membranas de PMMA puro (a) e de PMMA após incorporação de quitosana (b).



Fonte: A autora (2021).

Se em um primeiro momento não foi possível a incorporação de NPAg nas membranas de PMMA puro, esse problema foi contornado de forma eficaz pelo revestimento das fibras com quitosana. Além de garantir a mudança na molhabilidade de superfície, a incorporação da quitosana também permitiu a aderência das NPAg sem a necessidade de tratamentos químicos extras e/ou técnicas de modificação de superfície usualmente utilizadas para esta finalidade, como plasma e sputtering (POLLINI et al., 2015). A incorporação eficiente de NPAg após modificação com quitosana pode ser explicada pelo seu perfil catiônico, que se deve à presença de grupos amino passíveis de interagir ou quelar com vários metais (CREMAR et al., 2018). Na Figura 33a, nota-se a coloração branca da membrana de PMMA/Qui, enquanto a Figura 33b mostra que a membrana de PMMA/Qui/NPAg adquiriu coloração amarela característica do coloide de NPAg, indicando a incorporação das nanopartículas.

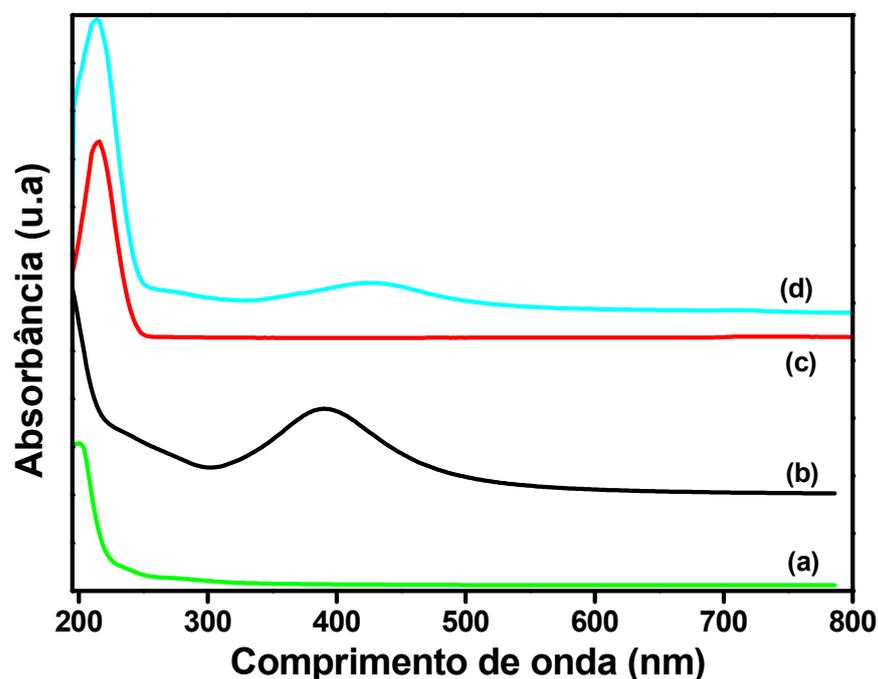
Figura 33 – Fotografias das membranas de PMMA/Qui (a) e de PMMA/Qui/NPAg (b).



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 34 são mostrados os espectros de absorção UV-Vis da solução de quitosana, do coloide de NPAg e das membranas de PMMA e PMMA/Qui/NPAg. A quitosana geralmente não mostra a presença clara de um pico na região do UV-Vis, pois não há cromóforos característicos responsáveis pela absorção nessa região; no entanto, normalmente um ombro característico na região de 280 nm pode ser observado (curva a) (SIONKOWSKA, 2006; KANG et al., 2007). A formação de NPAg é confirmada pelos registros do espectro de absorbância UV-Vis do nano coloide de prata sintetizado (curva b), onde observamos a presença de uma banda larga na região de 400 nm, relacionada à absorção da ressonância plasmônica superficial das NPAg indicando a conversão de Ag^+ a Ag^0 (MADDINEDI et al., 2017; WANG et al., 2020b). O espectro da membrana de PMMA puro (curva c) apresenta uma banda na região (200-240) nm, que é característica das transições $\pi-\pi^*$ dos grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) presentes na estrutura do polímero (ABDELRAZEK et al., 2015; ABUTALIB, 2019). Para a membrana de PMMA/Qui/NPAg (curva d), foi observada uma banda na região de (200-240) nm relacionada ao PMMA, uma banda parcialmente sobreposta em torno de 280 nm associada com a quitosana e uma banda em torno de 420 nm característica da prata. A partir do comparativo dos espectros do coloide de NPAg e da membrana de PMMA/Qui/NPAg (curvas a, d), é possível verificar que o formato das curvas é bem parecido, o que indica uma dispersão semelhante das nanopartículas de prata. Porém, um deslocamento de comprimento de onda máximo característico foi observado, o que está diretamente ligado à forma, ao tamanho e à organização das nanopartículas metálicas (ZHANG & NOGUEZ, 2008).

Figura 34 – Espectro UV-Vis da solução de quitosana (a), do coloide de NPAg (b) e das membranas de PMMA puro (c) e de PMMA/Qui/NPAg (d).

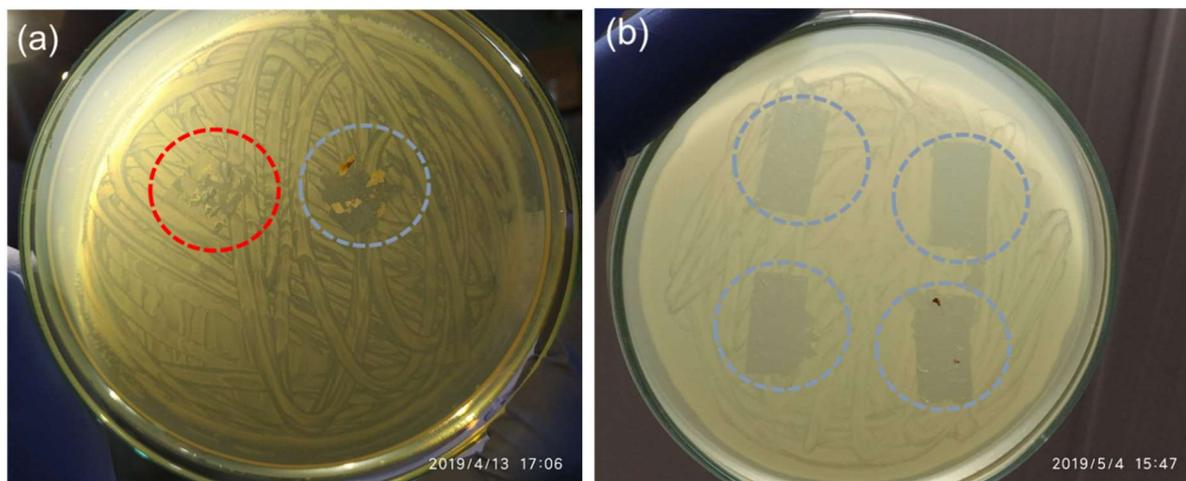


Fonte: A autora (2021).

4.2.2 Atividade antimicrobiana

Realizamos testes da atividade antimicrobiana das membranas de PMMA/Qui e PMMA/Qui/NPAg para avaliar o potencial destes materiais para a inibição das bactérias *E. coli* DH5- α patogênica resistente a antibióticos. Na Figura 35, temos fotografias de placas petri após a retirada dessas membranas da superfície de um meio de cultura que passou por um período de incubação de 24h. Após a retirada da membrana PMMA/Qui (Figura 35a) da superfície da placa petri contendo o meio de cultura com amostra bacteriana inoculada sobre a superfície ($\sim 1,5 \times 10^8$ UFC/mL), pôde ser observado o crescimento microbiano na região imediatamente abaixo da membrana. No entanto, o mesmo não acontece no caso da membrana de PMMA/Qui/NPAg. Essa observação evidencia a existência de uma ação bactericida associada à presença de NPAg na superfície das membranas.

Figura 35 – Fotografias dos testes de atividade antimicrobiana das membranas de (a) (■) PMMA/Qui e (■) PMMA/Qui/NPAg frente a *E. coli* DH5- α patogênica resistente a antibióticos e (b) destaque da efetiva ação bactericida da membrana de PMMA/Qui/NPAg.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 35b, é possível verificar de modo mais claro que o efeito inibitório das membranas de PMMA/Qui/NPAg ocorre apenas na região da placa petri imediatamente abaixo do local aonde foram depositadas. A não ocorrência de um halo de inibição contornando a região em volta indica que a membrana possui efeito bactericida apenas através de um contato direto com sua superfície, não havendo difusão desse efeito através do ágar.

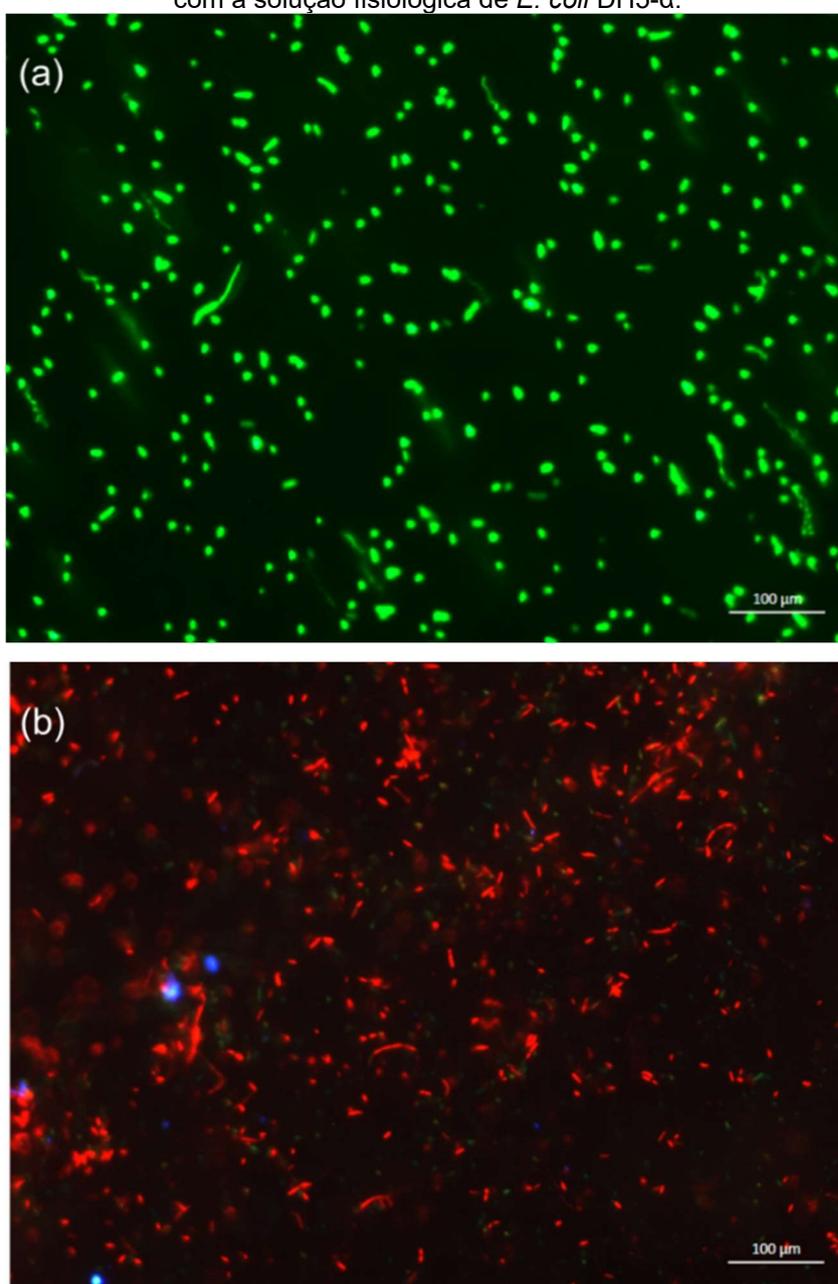
Apesar da ação bactericida da quitosana já ter sido reportada na literatura, somente a membrana de PMMA/Qui não apresentou efeito inibitório nas bactérias testadas (ALIASGHARI et al., 2016; TRIPATHY et al., 2018; AHMED et al., 2020). Como a eficácia da quitosana como material bactericida varia de acordo com a sua concentração e as espécies de microrganismos alvo, a falta de atividade inibitória das membranas de PMMA/Qui por nós observada pode ser atribuída à baixa concentração de quitosana utilizada no preparo deste material (GOY et al., 2016; VILAR JUNIOR et al., 2016; WANG et al., 2020a).

4.2.3 Ensaio de Viabilidade Celular LIVE/DEAD

O kit de viabilidade celular LIVE/DEAD utilizado neste trabalho consiste em uma combinação dos corantes SYTO 9 e iodeto de propídio. O SYTO-9 dá uma coloração fluorescente verde para os ácidos nucleicos, e, sendo permeável às membranas, pode corar todas as células bacterianas (BOULOS et al., 1999; HOEFEL et al., 2003). Por

sua vez, o iodeto de propídio dá uma coloração fluorescente laranja/vermelho aos ácidos nucleicos, mas por ser permeável através das membranas, só consegue marcar seletivamente as bactérias que tenham suas membranas comprometidas (BOULOS et al., 1999; HOEFEL et al., 2003; BERNINGER et al., 2018). Isso permite que a proporção vivos/mortos possa ser então facilmente percebida em imagens de fluorescência, ainda que de maneira qualitativa, sem detalhes sobre os danos ou estimativa de quantificação (Figura 36).

Figura 36 – Microscopia de fluorescência de (a) solução fisiológica de *E. coli* DH5- α após interação com a membrana de PMMA/Qui/NPAg por 1h e (b) membrana PMMA/Qui/NPAg após interagir 1h com a solução fisiológica de *E. coli* DH5- α .



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 36a, observamos células viáveis em solução fisiológica com coloração verde, mesmo após sua interação com as membranas de PMMA/Qui/NPAg. Já na Figura 36b, verificamos grande coloração vermelho/alaranjado, indicando o efeito bactericida e a adesão de células mortas na superfície da membrana.

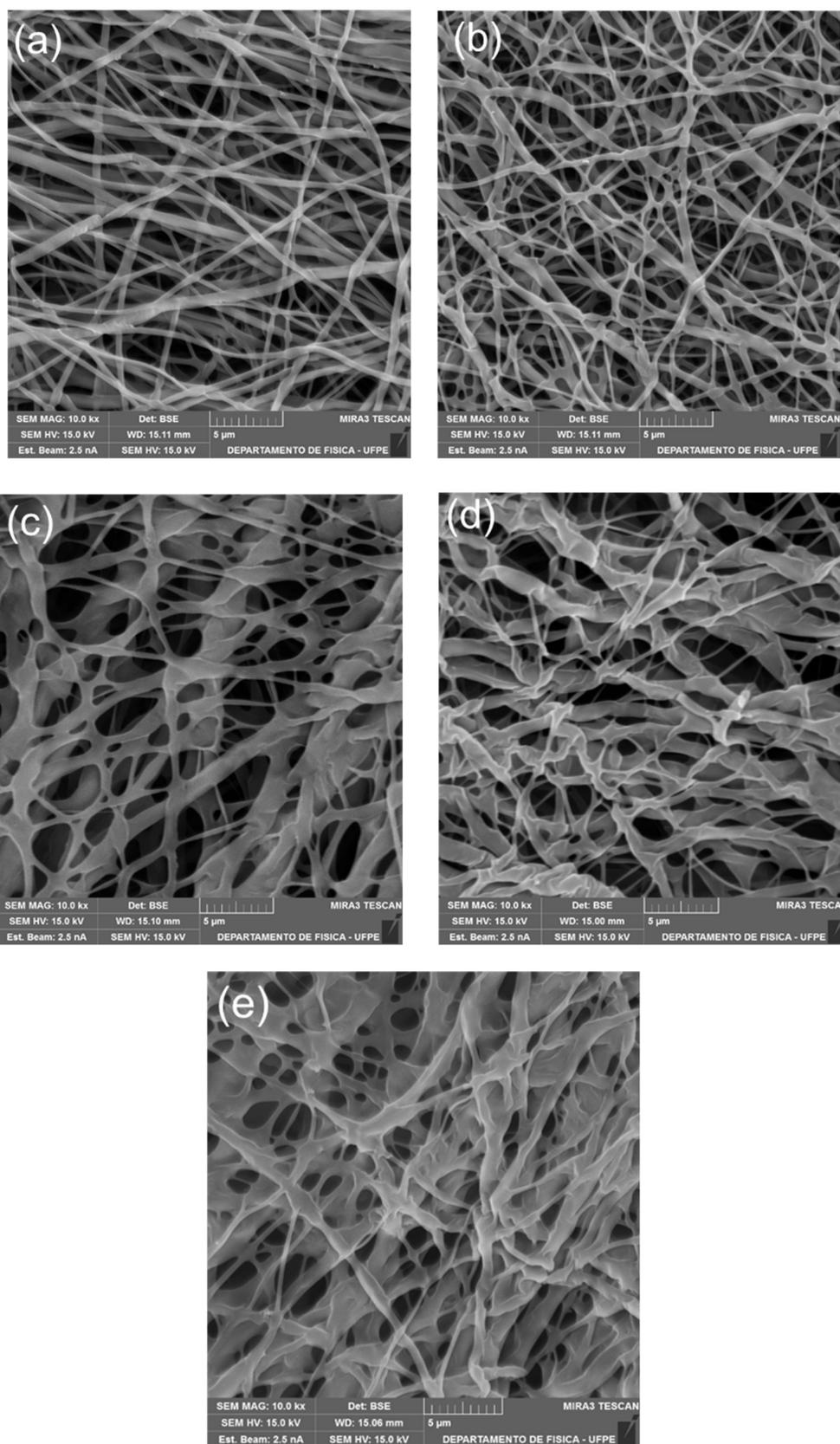
Dessa forma, por meio de testes de atividade antibacteriana e ensaios de viabilidade celular LIVE/DEAD, ficou demonstrada a eficiência bactericida da membrana de PMMA/Qui/NPAg contra *E. coli* DH5- α patogênica resistente a antibióticos. Como nessas análises a ação bactericida foi observada apenas no contato direto com a membrana, podemos concluir não ter havido a liberação de NPAg para o meio circundante.

Em termos de possíveis aplicações como em filtros microbiológicos robustos e eficientes para um grande fluxo de água, seria desejável tornar nossas membranas mais resistentes. Por essa razão, realizamos um estudo complementar de incorporação de carboximetilcelulose (CMC) como carga na matriz polimérica, por se tratar de um polímero de fácil interação com outros materiais poliméricos e por sua estrutura mais resistente.

4.2.4 Estudo da melhoria das propriedades mecânicas

Na Figura 37, são mostradas micrografias obtidas por MEV, com magnificação da ordem de 10000x, das membranas de PMMA puro e daquelas modificadas com diferentes proporções de CMC. Na Figura 37a, podemos notar que as fibras das membranas de PMMA puro apresentam uma estrutura cilíndrica porosa, com uma distribuição uniforme de tamanhos. Pelas micrografias MEV apresentadas nas Figuras 37 (b), (c), (d) e (e), respectivamente para as membranas de PMMA/10% CMC, PMMA/20% CMC, PMMA/30% CMC e PMMA/40% CMC, pode ser notado que as características estruturais dessas membranas vão diferindo da membrana de PMMA puro conforme ocorre o aumento da proporção de CMC; há uma perda progressiva da estrutura cilíndrica das fibras, que passam a ganhar um padrão plano irregular e com menor uniformidade de tamanhos, e começam a assumir o perfil predominantemente semelhante à de membranas de celulose obtidas por processo de eletrofiação, como reportado na literatura (HAN et al., 2005; KIM et al., 2006).

FIGURA 37 – Micrografias MEV das membranas de (a) PMMA puro, (b) PMMA/10% CMC, (c) PMMA/20% CMC, (d) PMMA/30% CMC e (e) PMMA/40% CMC.

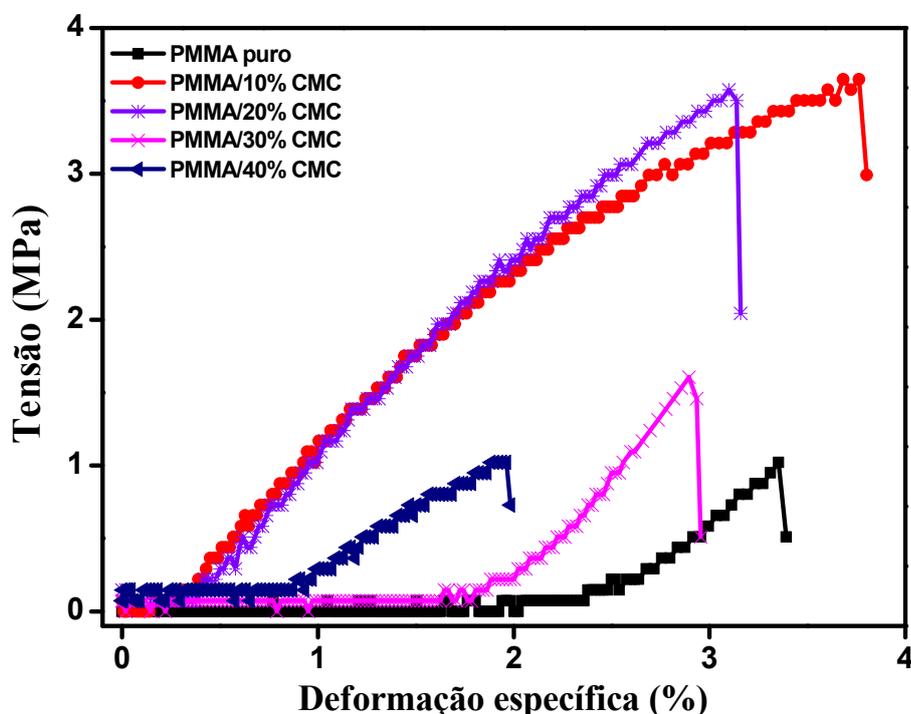


Fonte: A autora (2021).

A ocorrência da junção de fibras observada nas membranas com maior concentração de carboximetilcelulose (Figura 37e) já fora observado em estudos de variação de tensão na preparação de membranas de carboximetilcelulose termoplástica, quando foi relatado que a junção das fibras se tornava mais evidente com o aumento da tensão usada no processo de eletrofiação (LIN et al., 2013).

Para uma melhor compreensão do efeito da adição de CMC nas membranas de PMMA, realizamos ensaios de tração (tensão *versus* deformação específica) para as membranas reforçadas (Figura 38). Como os dados de força máxima e tensão de ruptura apresentados na Tabela 9 revelam, a força máxima suportada pelas membranas de PMMA puro, de PMMA/10% CMC, PMMA/20% CMC, PMMA/30% CMC e PMMA/40% CMC foram, respectivamente, $(0,5 \pm 0,1)$ N, $(2,4 \pm 0,1)$ N, $(2,0 \pm 0,3)$ N, $(0,8 \pm 0,1)$ N e $(0,4 \pm 0,1)$ N, com as tensões de ruptura correspondentes sendo iguais a $(1,1 \pm 0,2)$ MPa, $(3,5 \pm 0,2)$ MPa, $(3,4 \pm 0,2)$ MPa, $(1,5 \pm 0,1)$ MPa e $(0,7 \pm 0,1)$ MPa, respectivamente.

Figura 38 – Ensaios de tração das membranas de PMMA, PMMA/10% CMC, PMMA/20% CMC e PMMA/30% CMC e PMMA/40% CMC.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 9 – Medidas de resistência máxima e tensão de ruptura das membranas de PMMA, PMMA/10% CMC, PMMA/20% CMC, PMMA/30% CMC e PMMA/40% CMC.

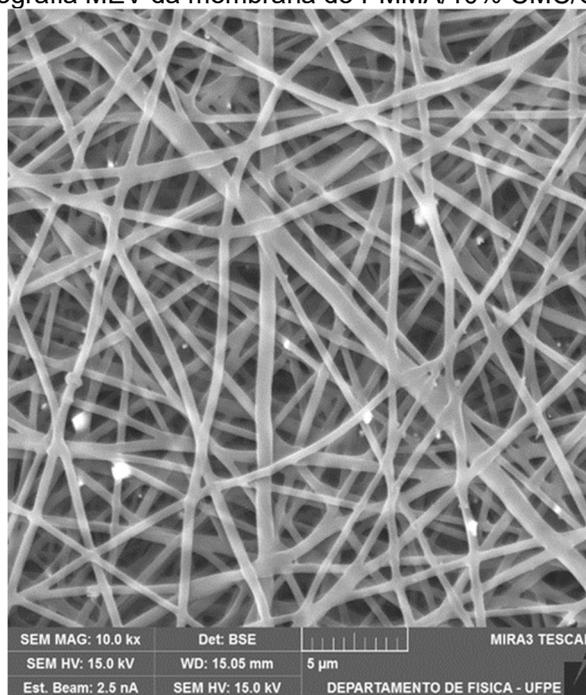
Medidas	Membranas				
	PMMA puro	PMMA/10% CMC	PMMA/20% CMC	PMMA/30% CMC	PMMA/40% CMC
Tensão de Ruptura (MPa)	1,1 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Força Máxima (N)	0,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,0 ± 0,3	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Fonte: A autora (2021).

Os dados apresentados na Figura 39 e na Tabela 9 nos permitem concluir que a adição de 10% de CMC como material de carga na matriz polimérica de PMMA resultou em um aumento significativo na resistência da membrana, um efeito que se tornava minimizado com o aumento do percentual de carga (20%, 30% e 40%). Resultado semelhante quando do uso da CMC para a melhora das propriedades mecânicas em filmes de polivinilamina já havia sido reportado, tendo o efeito encontrado sido atribuído à variação da rigidez das cadeias celulósicas (FENG et al., 2006). Quando adicionado em pequenas proporções, a CMC leva a uma melhora das propriedades mecânicas; porém, o posterior aumento no teor deste material resulta em fragilidade da membrana compósita, e, conseqüentemente, na redução do efeito de reforço mecânico.

Diante disso, trabalhamos com a membrana de PMMA/10% CMC para a subsequente modificação com quitosana e posterior incorporação de NPAg (Figura 39). Nas micrografias da membrana de PMMA/10% CMC/Qui/NPAg, obtidas por MEV, com magnificação da ordem de 10000x, podemos observar em algumas regiões pequenas esferas características de NPAg depositadas na superfície e na rede das fibras; no entanto, para essa magnificação não se fez possível a visualização adequada do recobrimento das fibras.

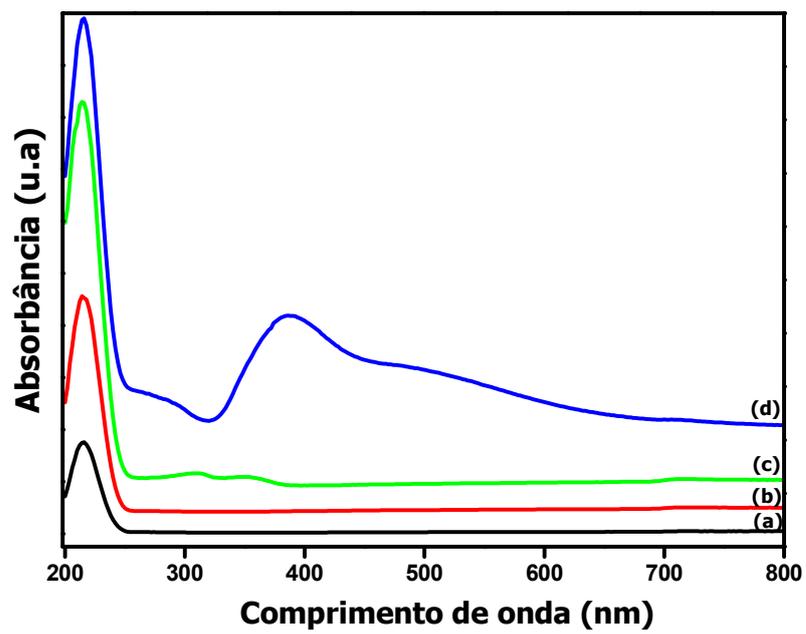
Figura 39 – Micrografia MEV da membrana de PMMA/10% CMC/Qui/NPAg.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 40 são mostrados os espectros de absorção UV-Vis das membranas de PMMA, PMMA/10% CMC, PMMA/10% CMC/Qui e PMMA/10% CMC/Qui/NPAg. O espectro da membrana de PMMA (curva a) puro apresenta uma banda na região (200-240) nm, que é característica das transições $\pi-\pi^*$ dos grupos carbonilas (C=O) presentes na estrutura do polímero (ABDELRAZEK et al., 2015; ABUTALIB, 2019). Na membrana de PMMA/10% CMC (curva b) essa banda se torna mais intensa, com indícios da contribuição dos grupos carbonilas também presente na carboximetilcelulose (YANG et al., 2007; YE et al., 2016; MALIK et al., 2017). A membrana de PMMA/10% CMC/Qui (curva c) apresentou a banda característica do PMMA/CMC e também um ombro na região de 280 nm, característico da quitosana (SIONKOWSKA, 2006; KANG et al., 2007). A membrana de PMMA/10%CMC/Qui/NPAg (curva d), apresenta uma banda na região de (200-240) nm relacionada ao PMMA/CMC, uma banda parcialmente sobreposta em torno de 280 nm associada com a quitosana e uma banda em torno de 420 nm característica da prata (MADDINEDI et al., 2017; WANG et al., 2020b).

Figura 40 – Espectro UV-Vis das membranas de PMMA puro (a), de PMMA/10% CMC, (b), de PMMA/10% CMC/Qui (c) e de PMMA/10% CMC/Qui/NPAg (d).



Fonte: A autora (2021).

5 CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho, fomos capazes de preparar com sucesso membranas compósitas de PMMA/CCA/PPi e PMMA/Qui/NPAg. Com as membranas de PMMA/CCA/PPi em condições de pH 2,0, foi possível obter um excelente nível de remoção de contaminantes, como íons do metal pesado cromo hexavalente ($q_e = 360,5$ mg/g e $t = 150$ min) e os corantes orgânicos tartrazina ($q_e = 165,7$ mg/g e $t = 60$ min) e índigo carmim ($q_e = 142,9$ mg/g e $t = 70$ min). Procedendo com os estudos da adsorção, verificamos que em todos os processos examinados houve um melhor ajuste da isoterma ao modelo de Langmuir, e da cinética a um mecanismo de pseudo-segunda ordem. Verificamos ainda que essas membranas podem ser reutilizadas em ao menos 5 ou 6 ciclos de adsorção/dessorção, sem que sejam observadas perdas significativas de suas capacidades de adsorção. O uso dessas membranas híbridas alia a vantagem competitiva de permitir uma recuperação fácil das espécies adsorvidas com a possibilidade de reutilizar os adsorventes sem causar impactos ambientais. Assim, as membranas PMMA/CCA/PPi reúnem características vantajosas, dado que, como foi curto o tempo de polimerização (1h30min), as cadeias de polipirrol terminam por ficar mais expostas (sem formação de aglomerados resultantes de processo longos) para uma possível interação com os contaminantes, o que contribui para tornar elevada sua capacidade de adsorção. Considerando ainda o sucesso obtido na transformação do CCA, um resíduo agroindustrial, em um material de relevância tecnológica, podemos inferir que o uso dessas membranas compósitas aparece como uma alternativa atraente para o tratamento de efluentes de diferentes tipos, podendo vir a ser incorporadas em protocolos eficientes de remediação de água para a remoção prática de diferentes poluentes.

Para a membrana de PMMA/Qui/NPAg, mostramos ser possível a modificação das características de molhabilidade da superfície das membranas de PMMA pela incorporação de quitosana. Com essa mudança, se faz então possível realizar o revestimento das membranas com nanopartículas de prata. Resultados preliminares obtidos neste estudo demonstraram o efeito bactericida dessas membranas frente à cepa *E. coli* DH5 α . Fomos ainda capazes de modificar as propriedades mecânicas da matriz polimérica de PMMA, através da incorporação de carboximetilcelulose na proporção 1:0,1. Apesar da necessidade de estudos mais detalhados sobre o efeito bactericida e uma melhor padronização desse material, a prova de conceito realizada

mostra existir uma boa perspectiva para a utilização dessa membrana de PMMA/Qui-CMC/NPAg como agente bactericida em filtros microbiológicos. Como largamente demonstrado na literatura, todos os materiais constituintes dessas membranas híbridas são biocompatíveis, enquanto a prata encontra ampla disseminação em aplicações biomédicas. Assim, existe a perspectiva real de que essa membrana possa ser usada como agente ativo no tratamento e prevenção de infecções decorrentes de feridas e queimaduras.

5.1 PERSPECTIVAS

5.1.1 Membranas de PMMA/CCA/PPi

O foco principal de nosso trabalho de doutorado esteve voltado para o desenvolvimento de materiais para uso em protocolos de remediação ambiental. Para isso, inicialmente preparamos membranas de PMMA/CCA/PPi que se demonstraram eficientes para a remoção de um íon de metal pesado (cromo hexavalente) e dos corantes orgânicos tartrazina e índigo carmim. Os resultados obtidos nos permitem sugerir que essa membrana poderia ser utilizada como material adsorvente em outros sistemas, tais como:

- I. Para a remoção de outros corantes e íons de metais pesados com cargas negativas;
- II. Para aplicação na remediação de amostras reais de águas residuárias;
- III. Para recuperação de biomoléculas com cargas superficiais negativas (ATEH et al., 2006; RAHIMI et al., 2017);
- IV. Para avaliar o efeito bactericida da membrana, considerando que o polipirrol é relatado na literatura como um eficiente agente antimicrobiano (SANCHEZ RAMIREZ et al., 2019; KHALAJ et al., 2020).

5.1.2 Membranas de PMMA/Qui/NPAg

Examinamos a existência de ação bactericida em membranas de PMMA/Qui/NPAg, quando estabelecemos ser bastante efetivo seu efeito contra a

bactéria *E. coli* DH5- α patogênica. Essas membranas têm um grande potencial de aplicação em filtros microbiológicos.

Para a sequência deste trabalho experimental com membranas de PMMA/Qui/NPAg, será necessária a padronização adequada do protocolo de preparação, incluindo as seguintes possibilidades:

- I. Avançar no estudo da utilização de CMC como reforço na matriz polimérica;
- II. Realizar estudos de otimização dos protocolos para a incorporação de nanopartículas de prata.

A principal perspectiva de uso dessa membrana corresponde a possíveis aplicações biológicas, com interesse principal em sua utilização como agente bactericida em filtros microbiológicos e também como curativo em tratamento de feridas e queimaduras (ANASTAS & AGENCY, 2020).

Ademais, essas membranas também poderiam encontrar aplicações promissoras em outros tipos de sistemas, tais como:

- I. Adsorção de íons contaminantes (corantes e metais pesados) (KAUR et al., 2016; WANG et al., 2019);
- II. Adsorção e recuperação de biomoléculas biológicas dissolvidas em meio aquoso (MAN et al., 2020; WANG et al., 2020).

REFERÊNCIAS

- ABD RAZAK, S. I. et al. A review of electrospun conductive polyaniline based nanofiber composites and blends: Processing features, applications, and future directions. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, n. December, p. 19, 2015.
- ABDELLAOUI, H. et al. **Nanofibrillated Cellulose-Based Nanocomposites**. 2019.
- ABDELRAZEK, E. M. et al. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 1, p. 10–15, 2015.
- ABUTALIB, M. M. Insights into the structural, optical, thermal, dielectric, and electrical properties of PMMA/PANI loaded with graphene oxide nanoparticles. **Physica B: Condensed Matter**, v. 552, n. September 2018, p. 19–29, 2019.
- AHMED, F. et al. In vitro assessment of the antimicrobial efficacy of chitosan nanoparticles against major fish pathogens and their cytotoxicity to fish cell lines. **Journal of Fish Diseases**, n. March, p. 1049–1063, 2020.
- AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 20–26, 2011.
- AKTER, M. et al. A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives. **Journal of Advanced Research**, v. 9, p. 1–16, 2018.
- ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678–705, 2015.
- ALIASGHARI, A. et al. Evaluation of antibacterial efficiency of chitosan and chitosan nanoparticles on cariogenic streptococci: An in vitro study. **Iranian Journal of Microbiology**, v. 8, n. 2, p. 93–100, 2016.
- ALLEN, S. J. et al. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- ANASTAS, P.; AGENCY, E. P. Biomolecule Assisted Synthesis of Biomimetic Nanocomposite View Article Online Hydrogel for Hemostatic and Wound Healing Application. **Green Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 1–86, 2020.
- ANDERSSON, D. I. Persistence of antibiotic resistant bacteria. **Current Opinion in Microbiology**, v. 6, n. 5, p. 452–456, 2003.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, n. ID 3039817, p. 1–11, 2017.
- ANVISA. **Informe técnico nº 30, de 24 de julho de 2007**, 2007.
- APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.

ARANAZ, I. et al. Functional Characterization of Chitin and Chitosan. **Current Chemical Biology**, v. 3, n. 2, p. 203–230, 2009.

ARNOLD, B. F.; COLFORD, J. M. Treating water with chlorine at point-of-use to improve water quality and reduce child diarrhea in developing countries: A systematic review and meta-analysis. **American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 76, n. 2, p. 354–364, 2007.

ARORA, S.; KUMAR, M.; KUMAR, M. Preparation and thermal stability of poly(methyl methacrylate)/rice husk silica/triphenylphosphine nanocomposites: Assessment of degradation mechanism using model-free kinetics. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 16, p. 2027–2038, 2013.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of materials**. ed 5, 2010.

ATEH, D. D.; NAVSARIA, H. A.; VADGAMA, P. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **The royal society interface**, v. 3, n. June, p. 741–752, 2006.

AURÉLIO, M. **Meditações**. Martin Claret, ed. 2, 2008.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications Richard**. 2. ed. 2004.

BALA SUNDARAM, O. N. et al. Thin film techniques and applications. In: [s.l.] Allied Publishers, 2004. p. 141.

BALJON, A. R. C.; BILLEN, J.; KHARE, R. Percolation of immobile domains in supercooled thin polymeric films. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 25, p. 1–4, 2004.

BALLAV, N.; MAITY, A.; MISHRA, S. B. **High efficient removal of chromium(VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution** **Chemical Engineering Journal**, 2012.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.

BASSYOUNI, M. et al. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2019.

BEHERA, S. K. et al. **Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon** **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

BEMILLER, J. N. **Hydrocolloids**, 2008.

BEMILLER, J. N. **Cellulose and Cellulose-Based Hydrocolloids** **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**, 2019.

BERGAMONTI, L. et al. Weathering resistance of PMMA/SiO₂/ZrO₂ hybrid coatings for sandstone conservation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 274–283, 2018.

BERTHE, T. et al. Evidence for coexistence of distinct escherichia coli populations in various aquatic environments and their survival in estuary water. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 15, p. 4684–4693, 2013.

BHAUMIK, M. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 323–333, 2012.

BLOUNT, B. C. et al. **Human Exposure Assessment for DBPs: Factors Influencing Blood Trihalomethane Levels** *Encyclopedia of Environmental Health*, 2011.

BOULOS, L. et al. LIVE/DEAD(®) BacLight(TM): Application of a new rapid staining method for direct enumeration of viable and total bacteria in drinking water. **Journal of Microbiological Methods**, v. 37, n. 1, p. 77–86, 1999.

BOUIFOULEN, A. et al. Structure and optical features of silicon carbide nanocrystals confined in alumina matrices. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 23, p. 4500–4504, 2011.

BUTT, H. et al. **Physics and Chemistry of Interfaces**. 2003.

CAROTHERS, W. H. Polymerization. **Chemical reviews**, v. 8, n. 55, p. 353–426, 1931.

CHAI, T.; DRAXLER, R. R. Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? -Arguments against avoiding RMSE in the literature. **Geoscientific Model Development**, v. 7, n. 3, p. 1247–1250, 2014.

CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E. et al. Efficient removal of Cr(VI) and Cu(II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, n. Vi, p. 826–836, 2015.

CHIGONDO, M. et al. Magnetic arginine-functionalized polypyrrole with improved and selective chromium(VI) ions removal from water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 275, p. 778–791, 2018.

CIRIC-MARJANOVIC, G. et al. Synthesis, characterization, and electrochemistry of nanotubular polypyrrole and polypyrrole-derived carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 27, p. 14770–14784, 2014.

COMMITTEE, S. D. W. **Drinking water and reproductive health**. v. 2, 1992.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**, 2011. Acesso em 15/02/2019.

CREMAR, L. et al. Development of antimicrobial chitosan based nanofiber dressings for wound healing applications. **Nanomedicine Journal**, v. 5, n. 1, p. 6–14, 2018.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 38–70, 2005.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology and Design**. Technology & Engineering Chemical & Biochemical. p.288, 1998.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DADA, A. O. et al. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

DAHMAN, Y. Smart nanomaterials. In: **Nanotechnology and Functional Materials for Engineers**. p. 47–66. 2017.

- DAI, Y. et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. **Chemosphere**, v. 211, p. 235–253, 2018.
- DARSANASIRI, A. G. N. D. et al. Ternary alkali aluminosilicate cement based on rice husk ash, slag and coal fly ash. **Journal of Building Engineering**, v. 19, n. November 2017, p. 36–41, 2018.
- DAS, T. K.; PRUSTY, S. Review on Conducting Polymers and Their Applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 14, p. 1487–1500, 2012.
- DA SILVA, R. J. et al. Extraction of plasmid DNA by use of a magnetic maghemite-polyaniline nanocomposite. **Analytical Biochemistry**, v. 575, n. March, p. 27–35, 2019.
- DEMARINI, D. M. Genotoxicity of disinfection by-products: Comparison to carcinogenicity. In: **Encyclopedia of Environmental Health**. p. 920–926, 2011.
- DE OLIVEIRA BRITO, S. M. et al. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 84–92, 2010.
- DEUTSCH, W. J.; SIEGEL, R. **Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination**. 1997.
- DILL, K. A.; SARINA, B. **Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology**. 2003.
- DODANE, V.; VILIVALAM, V. D. Pharmaceutical applications of chitosan. **research focus**, v. 1, n. 6, p. 246–253, 1998.
- DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, n. 2–3, p. 151–160, 1995.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862–6868, 2012.
- DÜRIG, T.; KARAN, K. **Binders in wet granulation**. p. 317–349. Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation, 2018.
- EL HADDAD, M. et al. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 14, p. 51–59, 2013
- EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3–4, p. 314–320, 2011.
- EROL, K. et al. Synthesis, characterization and antibacterial application of silver nanoparticle embedded composite cryogels. **Journal of Molecular Structure**, v. 1200, p. 1–8, 2020.
- ESSANDOH, M.; GARCIA, R. A. Efficient removal of dyes from aqueous solutions using a novel hemoglobin/iron oxide composite. **Chemosphere**, v. 206, p. 502–512, 2018.
- FEDDERSEN, R. L.; THORP, S. N. **Sodium Carboxymethylcellulose**. Third ed. ACADEMIC PRESS, 2012.

- FENG, X.; PELTON, R.; LEDUC, M. Mechanical properties of polyelectrolyte complex films based on polyvinylamine and carboxymethyl cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 20, p. 6665–6671, 2006.
- FERNANDES, I. J. et al. Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. **Materials Research**, v. 20, p. 512–518, 2017.
- FERNANDES, I. J. et al. Replacement of Commercial Silica by Rice Husk Ash in Epoxy Composites: A Comparative Analysis. **Materials Research**, v. 21, n. 3, 2018.
- FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry** Cornell unisersity Press. 6. ed. Ithaca, new York: Technology e engineering, 1995.
- FRANCI, G. et al. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. **Molecules**, v. 20, n. 5, p. 8856–8874, 2015.
- GELB, L. D.; GUBBINS, K. E. Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer - Emmett - Teller Analysis Method. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 2097–2111, 1998.
- GEMEAY, A. H.; ABOELFETOH, E. F.; EL-SHARKAWY, R. G. Immobilization of Green Synthesized Silver Nanoparticles onto Amino-Functionalized Silica and Their Application for Indigo Carmine Dye Removal. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, n. 1, 2018.
- GICEVI, M. et al. **Optical Sensors Based on Electrochromic Conducting Polymers**. 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP) Optical. **Anais. IEEE**, 2017.
- GONGRUTTANANUN, N. Effects of eggshell calcium on productive performance, plasma calcium, bone mineralization, and gonadal characteristics in laying hens. **Poultry Science**, v. 90, n. 2, p. 524–529, 2011.
- GORZA, F. D. S. et al. Electrospun polystyrene-(emeraldine base) mats as high-performance materials for dye removal from aqueous media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 82, p. 300–311, 2018.
- GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 249, p. 259–264, 2015.
- GOY, R. C.; MORAIS, S. T. B.; ASSIS, O. B. G. Evaluation of the antimicrobial activity of chitosan and its quaternized derivative on E. Coli and S. aureus growth. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 26, n. 1, p. 122–127, 2016.
- GOWARIKER, V. R.; VISWANATHAN, N. V.; SREEDHA, J. **Polymer Science**, 2005.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2° ed. 1995.
- GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1–2, p. 362–371, 2007.
- GUPTA, S. SEN; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.
- GUTIÉRREZ-SEGURA, E.; SOLACHE-RÍOS, M.; COLÍN-CRUZ, A. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 1227–1235, 2009.
- HACKER, M. C.; MIKOS, A. G. **Chapter 33 - Synthetic Polymers**. Second ed. Elsevier, 2011.
- HAIDER, A.; KANG, I.-K. Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: A comprehensive review. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 16, 2014.
- HAIPOUR, M. J. et al. Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 10, p. 499–511, 2012.
- HALLMANN, K.; GRIEBELER, E. M. Eggshell types and their evolutionary correlation with life-history strategies in squamates. **PLOS ONE**, v. 10, n. 9, p. 1–20, 2015.
- HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 574–579, 2008.
- HAN, S. O. et al. Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate. **Materials Letters**, v. 59, n. 24–25, p. 2998–3001, 2005.
- HARTOKO, A.; RUDIYANTI, S. Application of Chitosan for Water Quality and Macrobenthic Fauna Rehabilitation in Vannamei Shrimps (*Litopenaeus Vannamei*) Ponds, North Coast of Semarang, Central Java -Indonesia. **Journal of Coastal Development**, v. 14, n. 1, p. 1410–5217, 2010.
- HE, M. et al. Wide bandgap donor-acceptor conjugated polymers with alkylthiophene as side chains for high-performance non-fullerene polymer solar cells. **Organic Electronics**, v. 65, p. 31–38, 2018.
- HILL, R. G. Biomedical polymers. **Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering**, v. 1, p. 97–106, 2005.
- HO, Y. S.; HUANG, C. T.; HUANG, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. **Process Biochemistry**, v. 37, n. 12, p. 1421–1430, 2002.
- HO, Y. **Review of second-order models for adsorption systems**. v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.
- HOEFEL, D. et al. Enumeration of water-borne bacteria using viability assays and flow cytometry: A comparison to culture-based techniques. **Journal of Microbiological Methods**, v. 55, n. 3, p. 585–597, 2003.
- HONG, S. et al. Bromate removal from water by polypyrrole tailored activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 467, n. April, p. 10–16, 2016.
- HOWELL, D.; BEHREND, B. A review of surface roughness in antifouling coatings illustrating the importance of cutoff length. **Biofouling**, v. 22, n. 6, p. 401–410, 2006.
- HRYNIEWICZ, B. M. et al. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 447–457, 2019.
- HUBBARD, A. T. **Enciclopédia da ciência de superfície e colóide**. 2002.

- HUNTON, P. Research on eggshell structure and quality : An. **Brazilian journal of poultry science**, v. 7, n. october 2004, p. 67–71, 2005.
- IQBAL, M.; SAEED, A.; ZAFAR, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 161–171, 2009.
- JACKSON, D. T.; NELSON, P. N. Preparation and properties of some ion selective membranes: A review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1182, p. 241–259, 2019.
- JAMIESON, R. C. et al. Movement and persistence of fecal bacteria in agricultural soils and subsurface drainage water: A review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 44, p. 1–9, 2002.
- JANG, J. et al. Environmental Escherichia coli: ecology and public health implications—a review. **Journal of Applied Microbiology**, v. 123, n. 3, p. 570–581, 2017.
- JAVADIAN, H.; VAHEDIAN, P.; TOOSI, M. Adsorption characteristics of Ni(II) from aqueous solution and industrial wastewater onto Polyaniline/HMS nanocomposite powder. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 13–22, 2013.
- JENNE, E. **Adsorption of Metals by Geomedia : Variables , Mechanisms , and Model Applications**. 1998.
- KANG, B. et al. Synergetic degradation of chitosan with gamma radiation and hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 3, p. 359–362, 2007.
- KAPER, J. B.; NATARO, J. P.; MOBLEY, H. L. T. Pathogenic Escherichia coli. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 2, p. 123–140, 2004.
- KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan/polypyrrole composite. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 6, p. 1587–1600, 2015.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.
- KAUR, J. et al. Synergic effect of Ag decoration onto ZnO nanoparticles for the remediation of synthetic dye wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2378–2385, 2016.
- KEIJZER, M. et al. **Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye**. v. 57, 2013.
- KELLY, E. R. et al. How we assess water safety: A critical review of sanitary inspection and water quality analysis. **Science of the Total Environment**, v. 718, p. 137–237, 2020.
- KERA, N. H. et al. Selective removal of Cr(VI) from aqueous solution by polypyrrole/2,5-diaminobenzene sulfonic acid composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 476, n. Vi, p. 144–157, 2016.
- KETTA, M.; TUMOVA, E. Eggshell characteristics and cuticle deposition in three laying hen genotypes housed in enriched cages and on litter. **Czech Journal of Animal Science**, v. 63, n. 1, p. 11–16, 2018.

- KHALAJ, P.; NAGHIBI, H.; GHORBANI, M. Polypyrrole coated tin oxide nanocomposite: an efficient dye adsorbent and microbial disinfectant. **Journal of Dispersion Science and Technology**, p. 1–13, 2020.
- KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Springer Science & Business Media, 2007.
- KIM, C. W. et al. Structural studies of electrospun cellulose nanofibers. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 5097–5107, 2006.
- KING'ORI, A. M. A Review of the uses of poultry eggshells and shell membranes. **International Journal of Poultry Science**, v. 10, n. 11, p. 908–912, 2011.
- KNOLL, W.; ADVINCULA, R. C. Functional polymer films. p. 1128. **Science**, 2013.
- KONIG, J. **Food Colour Additives of Synthetic Origin Colour Additives for Foods and Beverages**, 2015.
- KRSTIĆ, V.; UROŠEVIĆ, T.; PEŠOVSKI, B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 273–287, 2018.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & functional polymers**, v. 46, p. 1–27, 2000.
- KUMAR, A. et al. Simultaneous recovery of silica and treatment of rice mill wastewater using rice husk ash: An economic approach. **Ecological Engineering**, v. 84, p. 29–37, 2015.
- KUMAR, P. S.; SENTHAMARAI, C.; DURGADEVI, A. Degradation of lignin in ionic liquid with HCl as catalyst. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 3, p. 809–814, 2015.
- KUROSU, H. **Solid state NMR of polymers**. Elsevier, v. 84, 1998.
- LA ROSA, G. et al. Coronavirus in water environments: Occurrence, persistence and concentration methods - A scoping review. **Water Research**, v. 179, p. 1–15, 2020.
- LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- LEON, A. DE; ADVINCULA, R. C. **Conducting Superhydrophobic**. Elsevier, 2015.
- LI, G.; CHANG, W.; YANG, Y. Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. **Nature Publishing Group**, v. 2, n. 17043, p. 1–13, 2017.
- LI, Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4591–4602, 2008
- LICHTFOUSE, E. **Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems**. 2005.
- LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. p. 33–69, 2015.

- LIN, C. et al. Rice husk grafted PMAA by ATRP in aqueous phase and its adsorption for Ce³⁺. **Chemical Physics Letters**, v. 690, n. October, p. 68–73, 2017.
- LIN, X. et al. Synthesis, characterization and electrospinning of new thermoplastic carboxymethyl cellulose (TCMC). **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 709–720, 2013.
- LINKLATER, D. P. et al. Mechano-bactericidal mechanism of graphene nanomaterials. **Interface Focus**, v. 8, n. 3, p. 1–9, 2018.
- LIU, F. et al. A medium-band-gap polymer based alkoxy-substituted benzoxadiazole moiety for efficient polymer solar cells. **Polymer**, v. 168, p. 1–7, 2019.
- LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.
- MACDIARMID, A. G. et al. The concept of 'doping' of conducting polymers: the role of reduction potentials. **Philosophical transactions of the royal society A; mathematical, physical and engineering sciences**, v. 314, n. 1528, p. 3–15, 1985.
- MADDINEDI, S. B.; MANDAL, B. K.; ANNA, K. K. Tyrosine assisted size controlled synthesis of silver nanoparticles and their catalytic, in-vitro cytotoxicity evaluation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 51, p. 23–29, 2017.
- MALIK, N. S.; AHMAD, M.; MINHAS, M. U. Cross-linked β -cyclodextrin and carboxymethyl cellulose hydrogels for controlled drug delivery of acyclovir. **PLoS ONE**, v. 12, n. 2, p. 1–17, 2017.
- MAN, T. et al. A versatile biomolecular detection platform based on photo-induced enhanced Raman spectroscopy. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 147, n. August 2019, 2020.
- MANDAL, B. M. **Fundamentals of polymerization**. World scientific, 2013.
- MATHUR, S.; SINGH, R. Antibiotic resistance in food lactic acid bacteria - A review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 105, n. 3, p. 281–295, 2005.
- MCKAY, G. Design Models for Adsorption Systems in Wastewater Treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 31, p. 717–731, 1981.
- MENDES, D. S.; DOMINGUES, L. On the track for an efficient detection of Escherichia coli in water: A review on PCR-based methods. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, p. 400–411, 2015.
- MERCADO-BORRAYO, B. M. et al. **Metallurgical Slag as an Efficient and Economical Adsorbent of Arsenic**. Elsevier Inc., 2014.
- MILAK, P. et al. Valorization of rice husk ash in ceramic bricks. **Cerâmica**, v. 63, p. 490–493, 2017.
- MITCHELL, G. R. Structure of Polymer Glasses : Short-range order. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, v. 6, p. 8926–8932, 2001.
- MOHAMMED, E. A.; NAUGLER, C.; FAR, B. H. **Emerging Business Intelligence Framework for a Clinical Laboratory Through Big Data Analytics**. Elsevier, p 577-602, 2015.
- MORENO-MARTIN, G.; LEÓN-GONZÁLEZ, M. E.; MADRID, Y. Simultaneous determination of the size and concentration of AgNPs in water samples by UV–vis spectrophotometry and chemometrics tools. **Talanta**, v. 188, p. 393–403, 2018.

MORONES, J. R. et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.

MPOUNTOUKAS, P. et al. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2934–2944, 2010.

MUKHERJEE, M.; DE, S. Antibacterial polymeric membranes: a short review. **Environmental Science: Water Research and Technology**, v. 4, n. 8, p. 78, 2018.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology Marcel Mulder Springer Science & Business Media Edition illustrated**. Springer Science & business media, 2013.

NADERI, M. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). **Progress in Filtration and Separation**. p. 585–608, 2015.

NARANJO, P. M. et al. Synthesis and characterization of HDTMA-organoclays: Insights into their structural properties. **Quimica Nova**, v. 38, n. 2, p. 166–171, 2015.

NATARO, J. P.; KAPER, J. B. Diarrheagenic Escherichia coli. **Japanese journal of clinical medicine**, v. 11, n. 1, p. 61, 1998.

NATH, K. **MEMBRANE SEPARATION PROCESSES**, 2017.

NAYAK, R.; PADHYE, R.; ARNOLD, L. **Melt-electrospinning of nanofibers**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2016.

NAYLOR, T. V. **Polymer membranes: materials, structures and separation performance**. v. 8, 1996.

NERIS, J. B. et al. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404–420, 2018.

NEUNZEHN, J.; SZUWART, T.; WIESMANN, H. P. Eggshells as natural calcium carbonate source in combination with hyaluronan as beneficial additives for bone graft materials, an in vitro study. **Head and Face Medicine**, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2015.

NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. **Chromium in the Natural and Human Environments**. 1988.

OWENS, C. E. L. et al. Implementation of quantitative microbial risk assessment (QMRA) for public drinking water supplies: Systematic review. **Water Research**, v. 174, p. 1–17, 2020.

PALANSOORIYA, K. N. et al. Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 1–64, 2020.

PASQUIER, R.; LARGITTE, L. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

PAWAR, E. A Review Article on Acrylic PMMA. **Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 13, n. 2, p. 1-04, 2016.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes — Environmental Impact and Remediation Dyes-Environmental Impact and Remediation. **Spring**, 2012.

PESHORIA, S.; NARULA, A. K. One-pot synthesis of porphyrin@polypyrrole hybrid and its application as an electrochemical sensor. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 229, n. August 2017, p. 53–58, 2018.

POLLINI, M. et al. **Nonconventional Routes to Silver Nanoantimicrobials: Technological Issues, Bioactivity, and Applications**. Elsevier, 2015.

POORTMANS, J.; ARKHIPOV, V. Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications. In: **Materials for electronic & optoelectronic applications**. John Wiley & Sons, 2006. v. 5p. 502.

PRASARA-A, J.; GHEEWALA, S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 1020–1028, 2016.

PURKAIT, M. K. et al. **Introduction to Membranes**. *Interface Science and Technology*, v. 25 Elsevier. p. 1-37, 2018.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAHIMI, Z.; SHAHBAZI, Y.; AHMADI, F. Polypyrrole as an Efficient Solid-Phase Extraction Sorbent for Determination of Chloramphenicol Residue in Chicken Liver, Kidney, and Meat. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 4, p. 955–963, 2017.

RAM, S.; VAJPAYEE, P.; SHANKER, R. Rapid culture-independent quantitative detection of enterotoxigenic Escherichia coli in surface waters by real-time PCR with molecular beacon. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 12, p. 4577–4582, 2008.

RAMAKRISHMA, S. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. 2005.

RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. Application of Polypyrrole for the Creation of immunosensors. **Analytical chemistry**, v. 32, n. 3, p. 245–252, 2010.

RASOOL, K. et al. Efficient Antibacterial Membrane based on Two-Dimensional Ti₃C₂T_x (MXene) Nanosheets. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

RAUWEL, P. et al. Silver nanoparticles: Synthesis and applications. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 4, p. 2, 2014.

ROBB, B.; LENNOX, B. **The electrospinning process, conditions and control**. 2011.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile e poluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247–255, 2001.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**.

ROUQUEROL, J. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications**. 2013.

RUDIN, A.; CHOI, P. Biopolymers. In: **The Elements of Polymer Science & Engineering**. 3° ed. p. 521–535. 2013.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. Definitions, Structures, and Methods of Preparation.** Elsevier, 2013.

SABNIS, R. W. **Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications.** 2010.

SAHNOUN, S. et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3–4, p. 391–398, 2018.

SÁNCHEZ MOJICA, L. C. **Desenvolvimento de dispositivo híbrido para monitoramento ambiental usando reconhecimento de molécula-alvo em polímeros molecularmente impressos com marcador fotônico nanoestruturado.** 2018. Tese. Trabalho de conclusão de curso para o Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2018.

SANCHEZ RAMIREZ, D. O. et al. Antibacterial properties of polypyrrole-treated fabrics by ultrasound deposition. **Materials Science and Engineering C**, v. 102, n. April, p. 164–170, 2019.

SANTOS, M. R.; OLIVEIRA, H. P. DE. Simple method for mass production of polypyrrole/carbon nanotubes hybrid artificial muscle. **Química nova**, v. 37, n. 6, p. 1000–1003, 2014.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. SEN; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 7, p. 6245–6278, 2019.

SAYEED, Z.; PADELA, M. T.; SALEH, K. J. **Acrylic bone cements for joint replacement.** 2ed. v. 2, Elsevier, 2017.

SENTHAMIZHAN, A.; BALUSAMY, B.; UYAR, T. Electrospinning: A versatile processing technology for producing nanofibrous materials for biomedical and tissue-engineering applications. **Electrospun Materials for Tissue Engineering and Biomedical Applications**, p. 3–41, 2017.

SHIRAKAWA, B. H. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: **Journal of the chemical society, chemical communications**, n. 578, p. 578–580, 1977.

SIDDIQI, K. S.; HUSEN, A.; RAO, R. A. K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n. 1, p. 28, 2018.

SINGH, N. B. et al. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187–240, 2018.

SINGH, S. P.; KAUR, S.; SINGH, D. **Toxicological profile of Indian foods-ensuring food safety in India.** Elsevier, 2016.

SIONKOWSKA, A. Effects of solar radiation on collagen and chitosan films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 82, n. 1, p. 9–15, 2006.

SKOTHEIM, TERJE A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization.** 3 ed, 2007.

- SOLOMON, S. E. The eggshell: Strength, structure and function. **British Poultry Science**, v. 51, p. 52–59, 2010.
- SOUSA, A. M. F. et al. Mixing process influence on thermal and rheological properties of NBR / SiO₂ from rice husk ash. **Polímeros**, v. 27, n. 2, p. 93–99, 2017.
- SRIVASTAVA, V. et al. Synthesis and application of polypyrrole coated tenorite nanoparticles (PPy@TN) for the removal of the anionic food dye “tartrazine” and divalent metallic ions viz. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) from synthetic wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 98, p. 80829–80843, 2015.
- SRIVASTAVA, V. et al. Application of a heterogeneous adsorbent (HA) for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium modeling. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3073–S3083, 2017.
- STEWART, P. S. Mechanisms of antibiotic resistance in bacterial biofilms. **International Journal of Medical Microbiology**, v. 292, n. 2, p. 107–113, 2002.
- STODDART, M. J. Cell Viability Assays: Introduction. In: **Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols)**. v. 740, p. 1–6, 2011.
- SUJIROTE, K.; LEANGSUWAN, P. Silicon carbide formation from pretreated rice husks. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 23, p. 4739–4744, 2003.
- SYAFIUDDIN, A. et al. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 64, n. 7, p. 732–756, 2017.
- SZEFER, P.; NRIAGU, J. O. **Mineral Components in Foods**. 2006.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TIWARI, S.; PRADHAN, M. K. Effect of rice husk ash on properties of aluminium alloys: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 486–495, 2017.
- TRIPATHY, A. et al. Impact of Bioinspired Nanotopography on the Antibacterial and Antibiofilm Efficacy of Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 19, n. 4, p. 1340–1346, 2018.
- TSIBRANSKA, I.; HRISTOVA, E. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 43, n. 3, p. 370–377, 2011.
- TOVBIN, Y. K. **The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids**. 2017.
- UMASABOR, R. I.; OKOVIDO, J. O. Fire resistance evaluation of rice husk ash concrete. **Heliyon**, v. 4, n. 12, p. e01035, 2018.
- URAGAMI, T. **Science and Technology of Separation Membranes**. John Wiley & Sons, 2017.
- UTTAYARAT, P. et al. Radiolytic synthesis of colloidal silver nanoparticles for antibacterial wound dressings. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, n. 1, p. 6, 2014.
- VIDAL, A. V.; ARAUJO, R. G. S.; FREITAS, J. C. O. Sustainable cement slurry using rice husk ash for high temperature oil well. **Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 292–297, 2018.

- VILAR JUNIOR, J. C. et al. Physicochemical and Antibacterial Properties of Chitosan Extracted from Waste Shrimp Shells. **International Journal of Microbiology**, v. 2016, p. 1–7, 2016.
- XIN, Q., et al., Polypyrrole nanofibers as a high-efficient adsorbent for the removal of methyl orange from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2015. **3**(3): p. 1637-1647.
- WAHAB, M. A.; JELLALI, S.; JEDIDI, N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5070–5075, 2010.
- WANG, L. K. et al. **Membrane and Desalination Technologies**. Springer Science & Business Media, v.13, 2010.
- WANG, W. et al. Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 2, p. 977–981, 2012.
- WANG, C. F. et al. Electrochemical biosensors based on antibody, nucleic acid and enzyme functionalized graphene for the detection of disease-related biomolecules. **Analyst**, v. 145, n. 5, p. 1550–1562, 2020.
- WANG, Y. et al. Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. **Journal of Cleaner Production**, v. 226, p. 540–549, 2019.
- WARSINGER, D. M. et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.
- WENDORFF, J. H.; AGARWAL, S.; GREINER, A. **Electrospinning: Materials, Processing, and Applications**. 2012.
- WILEY, J. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. 1996.
- WILLERTH, S. M. **Melt electrospinning in tissue engineering**. Elsevier, 2017.
- WOLL, C. **Physical and chemical aspects of organic electronics: from fundamentals to functioning devices**. 2009.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. p. 1-631, 2012.
- YAN, H. et al. Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 402–411, 2013.
- YANG, Z. et al. Synthesis and Properties of Carboxymethyl Cellulose- graft-Poly(acrylic acid-co-acrylamide) as a Novel Cellulose-Based Superabsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1382–1388, 2007.
- YE, J. et al. Enhanced fluorescence and structural characteristics of carboxymethyl cellulose/Eu(III) nano-complex: Influence of reaction time. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 57–63, 2016.
- YENER, H. B.; HELVACI, Ş. S. Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ composites synthesized using rice husk ash as a SiO₂ source. **Separation and Purification Technology**, v. 140, p. 84–93, 2015.

- YIN, J.; DENG, B. Antimicrobial Membranes. **Encyclopedia of Membranes**. p. 1–3, 2014.
- YUAN, H.; ZHOU, Q.; ZHANG, Y. **Improving fiber alignment during electrospinning**. Elsevier, 2016.
- YUAN, X. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutant with polypyrrole nanostructures under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 284–292, 2019.
- YUSSUF, A. et al. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole : The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal , and Morphological Properties. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, p. 8, 2018.
- ZAMAN, S. BIN et al. A Review on Antibiotic Resistance: Alarm Bells are Ringing. **Cureus**, v. 9, n. 6, p. 1–9, 2017.
- ZHANG, K. et al. Cellulose Nanofibers: Fabrication and Surface Functionalization Techniques. In: **Handbook of Nanofibers**. p. 1–41. Springer, 2019.
- ZHAN, Y. et al. Easy-handling bamboo-like polypyrrole nanofibrous mats with high adsorption capacity for hexavalent chromium removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 385–395, 2018.
- ZHANG, Y. et al. Silicon carbide recovered from photovoltaic industry waste as photocatalysts for hydrogen production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 329, p. 22–29, 2017.
- ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127–150, 2008.
- ZHOU, Q. et al. Assembling polypyrrole coated sepiolite fiber as efficient particle adsorbent for chromium (VI) removal with the feature of convenient recycling. **Applied Clay Science**, v. 166, n. June, p. 307–317, 2018.
- ZOLGHARNEIN, J.; BAGTASH, M.; ASANJARANI, N. Hybrid central composite design approach for simultaneous optimization of removal of alizarin red S and indigo carmine dyes using cetyltrimethylammonium bromide-modified TiO₂ nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 988–1000, 2014.
- ZOU, Y.; YANG, T. **Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications**. Elsevier, 2019.
- ZULFIKAR, M. A. et al. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membrane. **Materials Science and Engineering A**, v. 452–453, p. 422–426, 2007.

APÊNDICE A – ESTUDO DA MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE E ELETROMOLHAMENTO DE FILMES DE CASCA DE OVO/POLIPIRROL

REFERENCIAL TEÓRICO

MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIE

A molhabilidade é uma propriedade fundamental de uma superfície sólida, que tem sido foco da atenção de muitos pesquisadores por desempenhar papel importante em uma gama de aplicações industriais e em processos de engenharia, tais como operações de transferência de massa, destilação, extração, absorção e adsorção, revestimento e limpeza de superfície, tecnologia óptica e optoeletrônica, entre outros (BOINOVIC & EMELIANENKO, 2011; KONDYURIN & BILEK, 2014; LIU et al., 2017; MOLDOVEANU & DAVID, 2012).

Usualmente, medidas do ângulo de contato (θ_c) são utilizadas para caracterizar o efeito de molhabilidade de superfície, após a deposição de uma gota séssil sobre uma superfície (EBNESAJJAD, 2006; MAO, 2016). Enquanto que, para casos simples esse fenômeno pode ser descrito matematicamente pela equação de Young, quando a superfície envolvida é mais rugosa devem ser usadas as equações de Wenzel e de Cassie-Baxter (Tabela 1 e Figura 1) (XU & WANG, 2012; DENG et al., 2018).

Figura 1 – Esquema dos modelos de molhabilidade de superfície de Young, Wenzel e Cassie-Baxter.



[Adaptado de (DA ROCHA, 2016; DENG et al., 2018)].

Tabela 1 – Modelos matemáticos para descrição da molhabilidade de superfície.

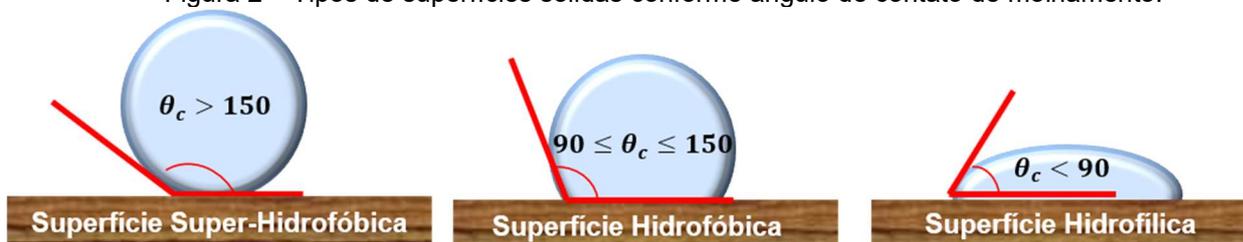
Modelos	Equação	Pressupostos
Young	$\gamma_{LV}\cos\theta_c = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$	i) Superfície sólida homogênea e não deformável
Wenzell	$\cos\theta_r = R \cos\theta_c$	i) Superfície áspera e quimicamente homogênea - relacionada com rugosidade de superfície. ii) Admite que o líquido preenche os espaços entre as saliências da superfície.
Cassie-Baxter	$\cos\theta_r = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2$	i) Superfície áspera e quimicamente heterogênea - relacionada com rugosidade de superfície. ii) Admite que a superfície prende o ar nos espaços vazios da superfície áspera.

Fonte: A autora (2021).

NOTA: θ_c é o ângulo de contato, γ_{SL} é a interface sólido-líquido, γ_{SV} é a interface sólido-vapor e γ_{LV} é a interface líquido-vapor, R é o fator de rugosidade, θ_r é o ângulo de contato de superfície rugosa, f_1 a fração de área da superfície sólida, θ_1 o ângulo de contato de f_1 , f_2 a fração do ar e θ_2 o ângulo de contato de f_2 (GOMES, 2013; DA ROCHA, 2016; DENG et al., 2018).

Quando uma gota é depositada sobre uma superfície, ela poderá se comportar como uma gota esférica, com ângulo de contato bem definido, ou se espalhar como uma fina camada de molhamento (HERBERTSON et al., 2006; YAGHOUBI & FOROUTAN, 2019). Dessa forma, o comportamento de molhagem permite indicar se a superfície sólida é super-hidrofóbica ($\theta_c > 150^\circ$), hidrofóbica ($90^\circ \leq \theta_c \leq 150^\circ$) ou hidrofílica ($\theta_c < 90^\circ$) (Figura 2). As propriedades de molhabilidade de uma superfície sólida são bastante influenciadas pela morfologia da superfície e energia de superfície (YAGHOUBI & FOROUTAN, 2019).

Figura 2 – Tipos de superfícies sólidas conforme ângulo de contato de molhamento.



[Adaptado de (MATS et al., 2015; DA ROCHA, 2016)].

O controle da molhabilidade de superfícies é uma questão muito relevante em diversas áreas tecnológicas (YAGHOUBI & FOROUTAN, 2019). Para um controle das características de molhabilidade, atualmente muitos cientistas têm se utilizado de meios externos, tais como campo elétrico e vibração ultrassônica (GU et al., 2014).

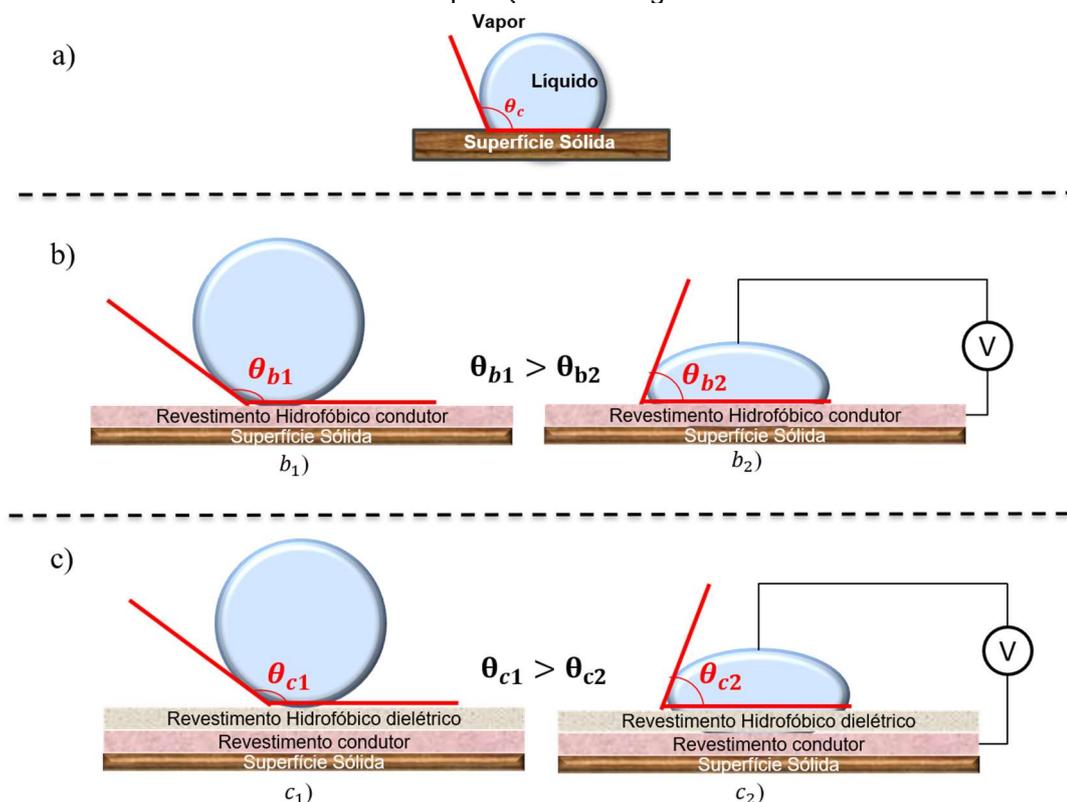
Embora seja grande a variedade de abordagens para controlar a molhagem sendo defendidas, o eletromolhamento tem consistentemente atraído mais atenção por causa de sua reversibilidade e a simplicidade da configuração básica (OUNNUNKAD et al., 2017).

ELETROMOLHAMENTO

Eletromolhamento é a técnica que consiste em aplicação de tensão na interface de líquidos e em linha de contato do sistema trifásico sólido-líquido-vapor (Figura 3 (a)), provocando ativação, deformação e o deslocamento de gotas sobre um substrato sólido (BERTHIER, 2008; LIU et al., 2015). A aplicação de tensão permite modificar o comportamento de molhabilidade de uma superfície por meio de acumulação de carga na fase sólido-líquido, resultando em uma redução da tensão interfacial e no movimento da gota (YI et al., 2020). Dessa forma, superfícies hidrofóbicas tendem a se tornar mais molháveis, sendo observada uma redução no ângulo de contato das gotas depositadas (LIU et al., 2015; YI et al., 2020).

Existem duas configurações usuais de eletromolhamento: em dielétrico (EWOD) e em condutor (EWOC) (Figura A3 (b),(c)) (LOMAX et al., 2016; LIU et al., 2015). O uso de EWOD permite uma variação significativa do ângulo de contato, mas requer uma alta tensão e esta consequência dificulta a aplicação prática do eletromolhamento (Figura 3 (c)) (LIU et al., 2015). Em contrapartida, o EWOC se torna interessante como plataforma tecnológica devido à redução significativa da tensão aplicada no processo (Figura 3 (b)) (LIU et al., 2015).

Figura 3 – (a) Ângulo de contato no equilíbrio do sistema trifásico sólido-líquido-vapor (b) eletromolhamento em revestimento condutor – (b₁) sem aplicação de voltagem e (b₂) com aplicação de voltagem (c) eletromolhamento em revestimento dielétrico – (C₁) sem aplicação de voltagem e (C₂) com aplicação de voltagem.



[Adaptado de (LIU et al., 2015; DA ROCHA, 2016)].

FILMES

Um filme pode ser definido como um material criado *ab initio* pelos processos aleatórios de nucleação e crescimento de espécies atômicas/moleculares por processos de condensação/reação individual em um substrato (átomo por átomo, molécula por molécula, íon por íon ou cluster por cluster) (BALA SUNDARAM et al., 2004; POORTMANS & ARKHIPOV, 2006). As propriedades estruturais, químicas e físicas desse tipo de material dependem fortemente de muitos parâmetros de deposição e também da espessura alcançada (POORTMANS & ARKHIPOV, 2006). Em nanoescala, a principal vantagem é a capacidade de controlar arquiteturas nanoestruturadas nas quais a automontagem ou montagem direcionada de materiais pode ser formada em diferentes substratos (KNOLL & ADVINCULA, 2013).

Os filmes ultrafinos geralmente se referem a espessuras na escala submicrométrica, ou mesmo abaixo de 100 nm, para um revestimento em um suporte

ou superfície sólida relativamente plana (KNOLL & ADVINCULA, 2013). Os filmes ultrafinos de monocamadas e multicamadas de materiais orgânicos, poliméricos e/ou híbridos ganharam muita atenção nas últimas décadas, devido a suas aplicações potenciais como revestimentos inteligentes e/ou sensíveis a estímulos, em microeletrônica, eletro-óptica, sensores, nanotecnologia e biotecnologia (BALJON et al., 2004; KNOLL & ADVINCULA, 2013).

CASCA DE OVO

Desde 1989, análises químicas mostraram que a casca de ovo é composta por cerca de 96% de carbonato de cálcio e os componentes restantes incluem orgânicos (2%), magnésio, fósforo e uma variedade de oligoelementos (HUNTON, 2005; KETTA & TUMOVA, 2018). Em vez de camadas simples de cristais de carbonato de cálcio, a casca de ovo apresenta complexidade estrutural constituída de formação mineral, com uma matriz protéica que pode apresentar uma variedade de anormalidades associada a um possível enfraquecimento da estrutura e a rachaduras (HUNTON, 2005; SOLOMON, 2010). A casca de ovo exibe características específicas de permeabilidade, que permite trocas gasosas via difusão e absorção de certas quantidades de água (HALLMANN & GRIEBELER, 2015).

Por serem facilmente encontradas como resíduos de incubatórios, residências e indústrias de alimentação, as cascas de ovo podem ser coletadas em abundância (KING'ORI, 2011; NEUNZEHN et al., 2015). Embora o descarte desse resíduo possa contribuir para a poluição ambiental, ele pode ser transformado em produtos vendáveis. Tanto a casca de ovo, quanto a membrana da casca de ovo, são subprodutos não comestíveis, que, no entanto, contêm compostos biologicamente ativos e úteis, o que deu origem a muitos estudos com finalidades tecnológicas (GONGRUTTANANUN, 2011).

INTRODUÇÃO

A molhabilidade de sua superfície, uma propriedade fundamental para a caracterização de um sólido, é comumente caracterizada pela mensuração do ângulo de contato formado na interface líquido/vapor de uma gota de água depositada em uma superfície sólida (BABUL REDDY et al., 2015; POLINI & YANG, 2017). Mais

recentemente, a molhabilidade tem sido objeto de investigação de diversos pesquisadores por conta de suas possíveis aplicações acadêmicas e industriais, como no revestimento e limpeza de superfícies, operações de transferência de massa, e em tecnologias ópticas e optoeletrônicas (LIU & JIANG, 2011; BABUL REDDY et al., 2015; KALASKAR & ALSHOMER, 2016). Por sua vez, novas demandas tecnológicas tornam a miniaturização uma tendência crescente inevitável para micro e nano sistemas. Com a redução do tamanho, o aumento da relação superfície/volume faz com que diferentes propriedades físicas e mecânicas sejam alteradas (ZHAO & WANG, 2013).

O controle da molhabilidade da superfície é uma propriedade de grande relevância, que encontra diferentes aplicações na ciência dos materiais, e em materiais poliméricos, em especial (POLINI & YANG, 2017; PULIYALIL et al., 2019). Diferentes investigações têm demonstrado ser possível variar o grau de hidrofiliidade de um filme polimérico por meio de agentes externos, como pela aplicação um campo elétrico ou vibração ultrassônica (GU et al., 2014).

Por meio do controle do eletromolhamento, se torna possível manipular pequenas quantidades de líquidos na superfície de um filme (MUGELE & BARET, 2005; ZHAO & WANG, 2013), pela redução do ângulo de contato após a aplicação de voltagem (COONEY et al., 2006; GARCÍ-SÁNCHEZ & MUGELE, 2011), resultando em aumento da molhabilidade da superfície (ZHAO & WANG, 2013), no que se constitui em uma estratégia de grande aplicação na área de microfluídica. Aplicações de interesse incluem dispositivos para lentes ajustáveis, displays, *lab-on-chip*, entre outros (FAN et al., 2009; ZHAO & WANG, 2013).

OBJETIVOS

A presente pesquisa teve por objetivo tanto o desenvolvimento de um novo material polimérico, consistindo em um filme de casca de ovo/polipirrol (CO/PPi), obtido através da deposição de solução de casca de ovo em lamínula de vidro, seguida de polimerização *in situ* do monômero pirrol, quanto examinar o possível controle da hidrofiliidade de sua superfície por eletromolhamento.

Os nossos objetivos específicos consistiram então em:

- Preparar filmes dielétricos hidrofóbicos a partir de cascas de ovo.

- Incorporar cadeias de polipirrol na superfície dos filmes, de modo a nos permitir avaliar o efeito de mudança na molhabilidade de superfície através de estudo de eletromolhamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Para a preparação do filme de CO/PPi, utilizamos cascas de ovo caipira (obtido em uma feira local do Recife – praça da Várzea), quitosana de baixo peso molecular (*Sigma Aldrich, EUA*), carboximetilcelulose sal sódico (*Dinâmica, Brasil*), cloreto de ferro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – *Dinâmica, Brasil*), ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$ – *Dinâmica, Brasil*), óxido de zinco (ZnO – *Dinâmica, Brasil*) e pirrol (C_4H_5N – *Sigma Aldrich, EUA*) destilado sob vácuo. A água deionizada utilizada nos experimentos foi obtida após passagem em um sistema de purificação *Synergy (Millipore, EUA)*.

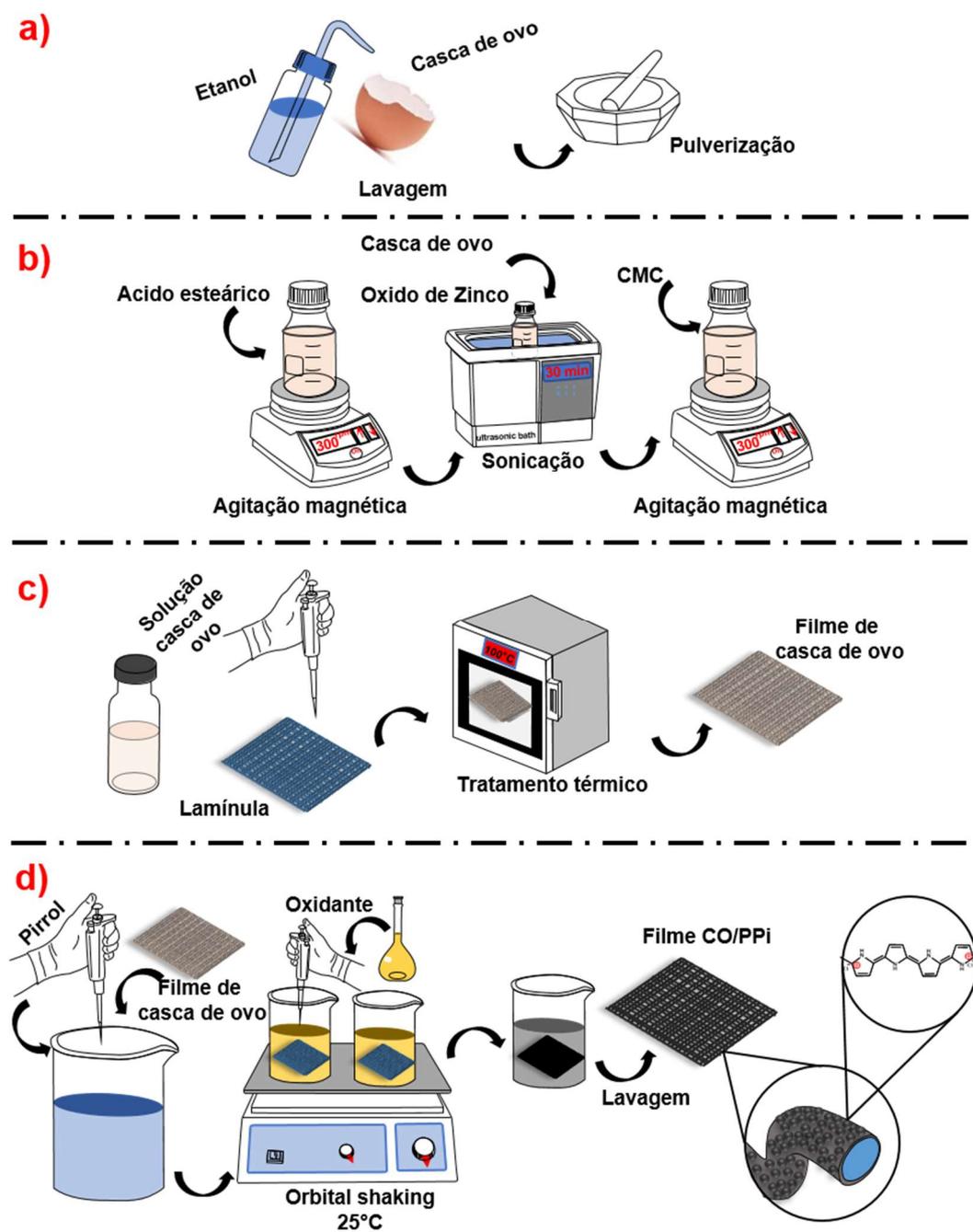
PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes de casca de ovo/polipirrol (CO/PPi) foram preparados pela técnica de deposição, seguida por uma polimerização *in situ* do monômero pirrol, conforme as seguintes etapas (Figura 4):

- I. Inicialmente, a membrana da casca de ovo (CO) foi removida, sendo a casca submetida a uma lavagem com etanol e secagem em temperatura ambiente. Em seguida, o material foi macerado para obtenção de um pó fino.
- II. Uma solução de CO foi obtida utilizando 1g de ácido esteárico dissolvido em 20mL de etanol sob agitação magnética. Posteriormente, 2g de casca de ovo e 2g de óxido de zinco foram adicionados e mantidos em banho ultrassom por 30 minutos e agitação por 2h. A seguir, 1mL de solução 10% carboximetilcelulose ou 10% quitosana foi adicionada, sendo a agitação magnética mantida por 12h (HE et al., 2018; WEN et al., 2019).
- III. Em uma lamínula de vidro de 22mm x 22mm, testamos a formação de filmes através da deposição de 200 μ L, 300 μ L e 500 μ L de solução, e posterior secagem em estufa a 120°C por 1h.

IV. Por fim, modificamos os filmes de casca de ovo pela incorporação de polipirrol através da polimerização química *in situ* do pirrol em 30mL de água e agitação de 150rpm. Diferentes condições de temperatura (5°C e 20°C), volume de pirrol (34,8μL e 69,6μL) e tempos de polimerização (30min, 1h, 1h30min e 2h) foram avaliadas.

Figura 4 – Esquema das etapas envolvidas na preparação dos filmes de CO/PPi: (a) obtenção do pó de casca de ovo, (b) preparação da solução, (c) preparação dos filmes de CO (d) polimerização *in situ* do monômero pirrol.



Fonte: A autora (2021).

CARACTERIZAÇÕES

Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura

Obtivemos imagens de microscopia óptica dos filmes, utilizando um microscópio estereoscópico Stemi 2000 (Karl Zeiss, Alemanha), e de microscopia eletrônica de varredura de sua superfície, usando o equipamento *MIRA3 (TESCAN, RAAepública Tcheca)* do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Para isso, as amostras foram antes metalizadas para a formação de uma fina camada de ouro com espessura de cerca de 20 nm, após terem sido fixadas em suportes (“*stubs*”) com fitas dupla-face de carbono.

Caracterização espectroscópica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos filmes foram obtidos utilizando um espectrofotômetro *UV-2600 (Shimadzu, Japão)*, com passo de 1.0 nm e faixa de varredura de 200 a 1000 nm. As medidas foram realizadas em suportes adequados para a caracterização de materiais sólidos.

Ângulo de contato

O ângulo de contato de um líquido é definido como o ângulo formado entre a linha tangente à interface líquido/vapor e a linha paralela à superfície do filme. O grau de molhabilidade da superfície dos filmes foi determinado pela medida do ângulo de contato (θ_c) de uma gota de água. Para isso, foi utilizado um medidor de ângulo de contato (*Modelo CAM 100 da marca KSV, Finlândia*), com o resultado final correspondendo à média da medida de cinco gotas de 4 μ L depositadas em diferentes regiões do filme.

Análise de ângulo de contato de eletromolhamento

Para o estudo do processo de eletromolhamento nos filmes de CO/PPi, gotas de água ultra-pura (4 μ L) foram depositadas sobre as superfícies dos filmes, sendo o ângulo de contato de molhamento mensurado em função das diferenças de potencial

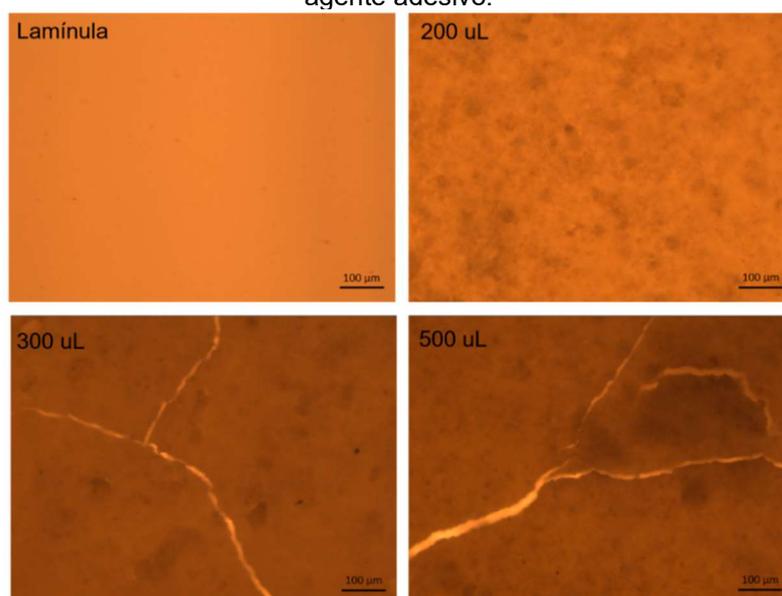
aplicadas (na faixa de 0 V a 100V) entre cada gota e a camada de PPI. Os valores de ângulo de contato de molhamento foram definidos como a média de três medidas em diferentes regiões do filme, tomando a incerteza correspondente como sendo o desvio padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FILMES DE CASCA DE OVO

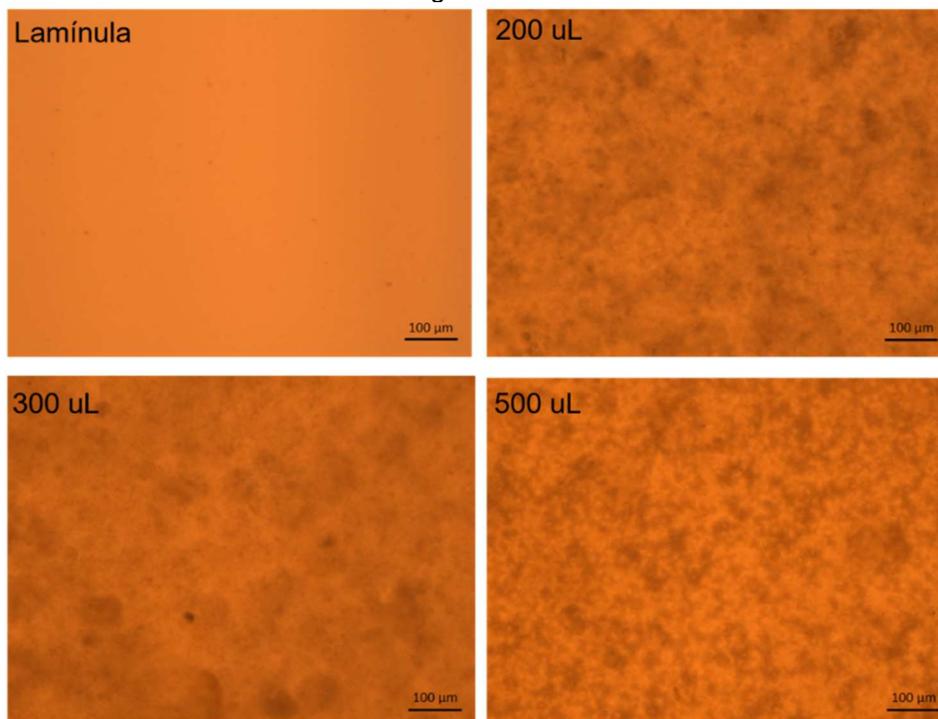
Para avaliar a formação de filmes de casca de ovo, variamos o volume da solução depositada (200uL, 300uL e 500uL) e analisamos o efeito de adesão sobre a lamínula com a utilização de quitosana (Figura 5) e de carboximetilcelulose (Figura 6). Observamos que o aumento no volume de solução depositada leva à formação de trincas ao longo dos filmes, que são mais evidentes nos filmes com quitosana incorporada. A presença dessas imperfeições pode ser atribuída à variação abrupta do volume durante a deposição da solução ou a alterações na interligação e na distância intermolecular dos constituintes químicos durante a secagem (PRADHAN et al., 2010; WANG et al., 2013).

Figura 5 – Imagens de microscopia óptica da lamínula de vidro e filmes formados a partir da deposição de 200 μ L, 300 μ L e 500 μ L de solução de casca de ovo com uso de quitosana como agente adesivo.



Fonte: A autora (2021).

Figura 6 – Imagens de microscopia óptica da lamínula de vidro e filmes formados a partir da deposição de 200 μ L, 300 μ L e 500 μ L de solução de casca de ovo com uso de carboximetilcelulose como agente adesivo.



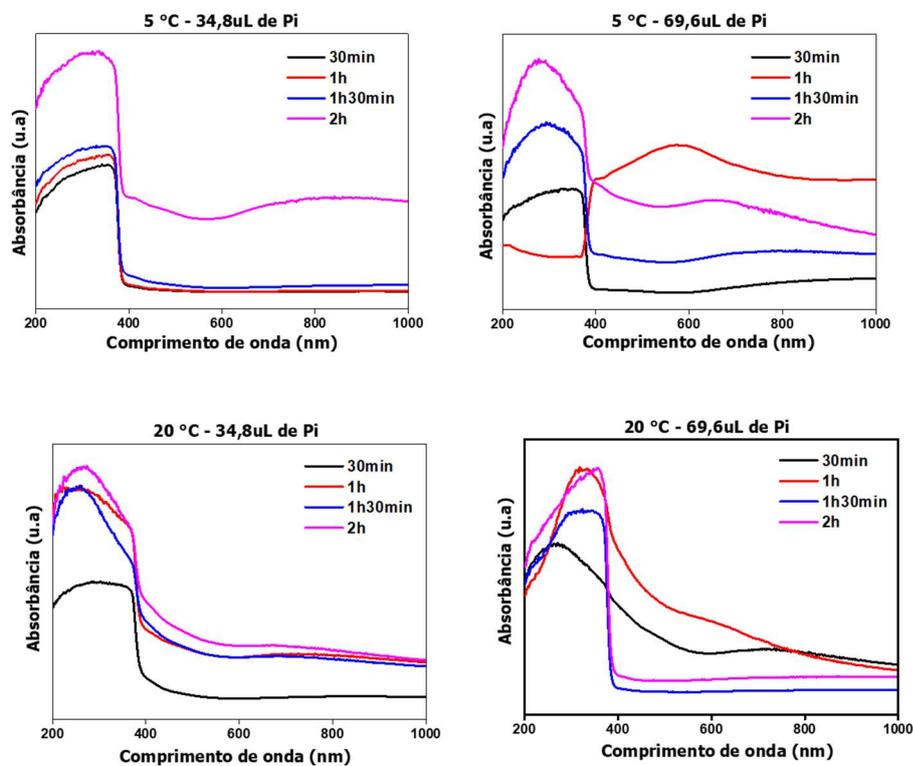
Fonte: A autora (2021).

Diante dessas observações na formação dos filmes, adotamos o padrão de deposição de 200 μ L de solução para a preparação dos filmes dielétricos de casca de ovo a terem subsequentemente uma camada condutora de polipirrol crescida em sua superfície.

OTIMIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DO MONÔMERO PIRROL

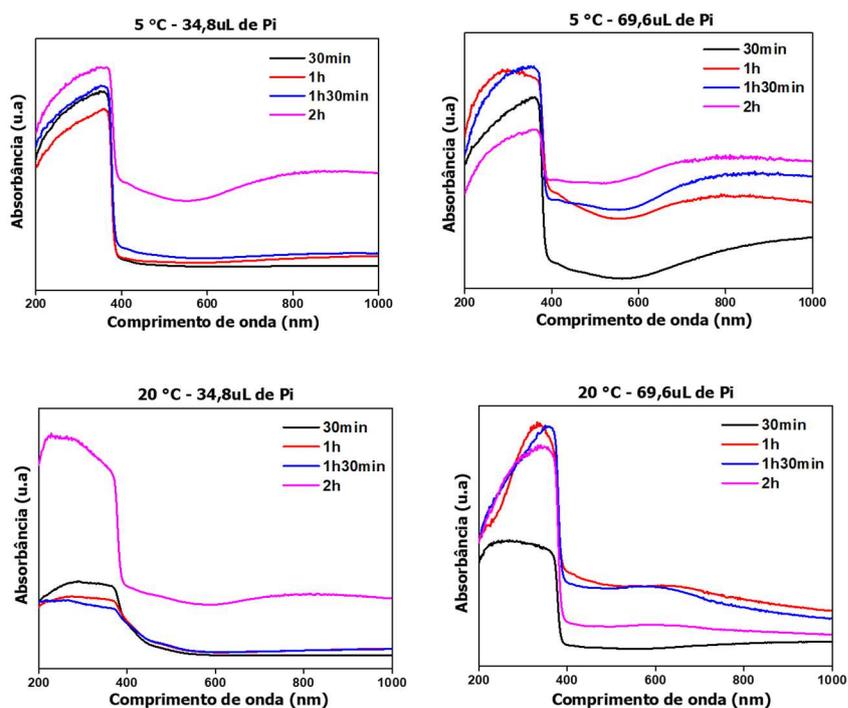
Por meio da espectroscopia UV-Vis, examinamos a influência de diferentes parâmetros de polimerização do pirrol (temperatura, volume de pirrol e tempo) e a camada de polipirrol incorporada nos filmes de casca de ovo preparados com quitosana (FIGURA 7) e carboximetilcelulose (FIGURA 8). É possível observar que, para todos os filmes, para o menor volume do monômero usado apenas o processo de 2h se revelou eficiente para a formação de uma camada do polímero, independentemente dos demais parâmetros testados.

Figura 7 – Espectros UV-Vis dos filmes de casca de ovo-quitosana/polipirrol com diferentes parâmetros de polimerização: temperatura de 5 °C e 20 °C – volumes de 34,8 µL e 69,6 µL de pirrol – tempo de 30 min, 1 h, 1h30min e 2h.



Fonte: A autora (2021).

Figura 8 – Espectros UV-Vis dos filmes de casca de ovo-carboximetilcelulose/polipirrol com diferentes parâmetros de polimerização: temperatura de 5 °C e 20 °C – volumes de 34,8 µL e 69,6 µL de pirrol – tempo de 30 min, 1 h, 1h30min e 2h.



Fonte: A autora (2021).

Nos espectros UV-Vis dos filmes, podemos observar a presença de uma banda larga na região de (200-400) nm, que pode ser atribuída à sobreposição de bandas características do carbonato de cálcio presente nas membranas casca de ovo/óxido de zinco/quitosana (FIGURA 7) e carbonato de cálcio/óxido de zinco/carboximetilcelulose (FIGURA A8) (SIONKOWSKA, 2006; KANG et al., 2007; YANG et al., 2007; WANG et al., 2015; CHEN et al., 2017; MALIK et al., 2017; SABU et al., 2020). Podemos também observar uma banda em torno de 800 nm, atribuída aos bipólaronos característicos do estado condutor do polipirrol (totalmente oxidado) (PAUL et al., 2009; YUAN et al., 2019).

Na Tabela 2 são apresentadas as medidas de resistência elétrica e ângulo de contato com a água dos filmes de casca de ovo/polipirrol obtidos. Podemos observar um baixo valor para a resistência elétrica (na faixa de 0,01 – 0,32 M Ω), o que é condizente com a presença do polipirrol na superfície (TISHCHENKO et al., 2002; CHOUGULE et al., 2011; OROUMEI et al., 2012). Os valores medidos para o ângulo de contato, na faixa entre (137 \pm 7) $^\circ$ e (160 \pm 5) $^\circ$, confirmam o caráter hidrofóbico ou super-hidrofóbico desses filmes.

Tabela 2 – Medidas de resistência elétrica e ângulo de contato com a água dos filmes de casca de ovo/polipirrol polymerizados com variação de agente adesivo (quitosana/carboximetilcelulose), tempo, temperatura e volume de pirrol.

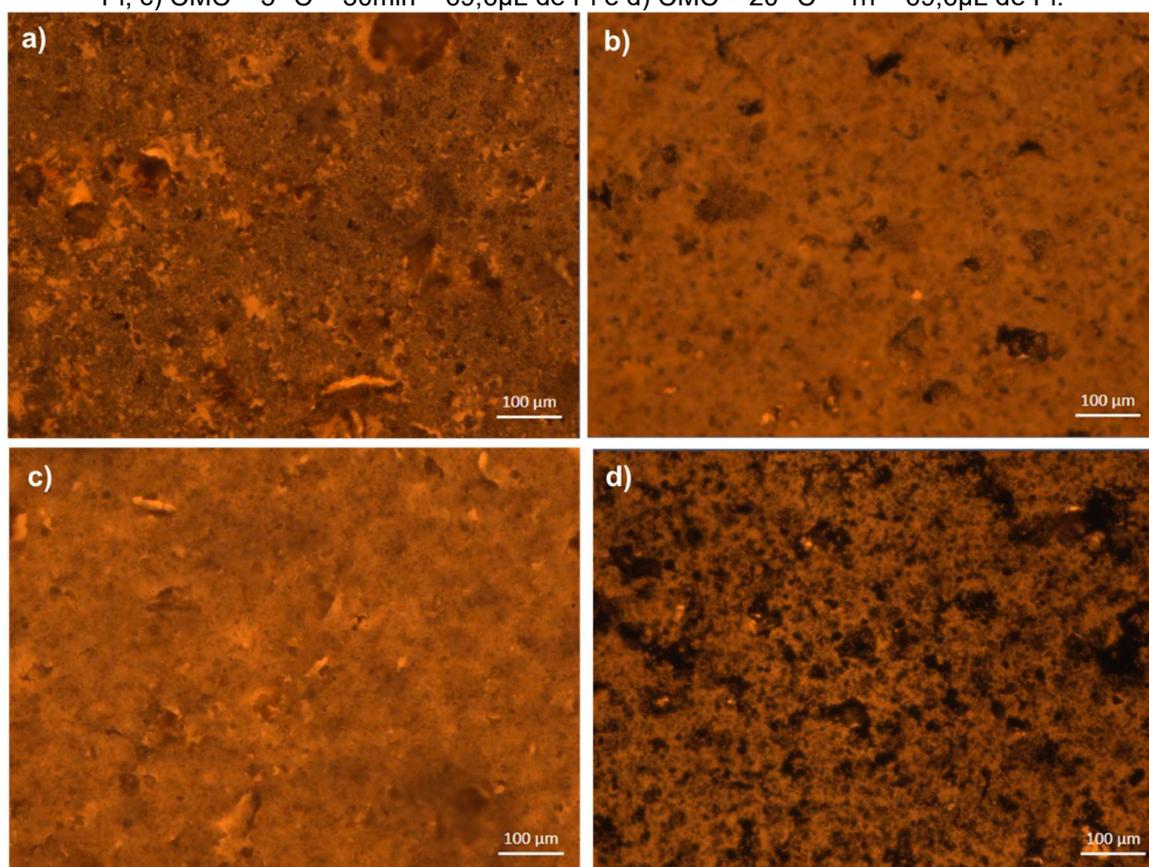
Parâmetros	Tempo	R (M Ω)	θ_c (graus)	Tempo	R (M Ω)	θ_c (graus)
	Carboximetilcelulose			Quitosana		
5 $^\circ$ C – 34,8 μ L de Pirrol	2h	0,05	147 \pm 4	2h	0,05	150 \pm 6
20 $^\circ$ C – 34,8 μ L de Pirrol	2h	0,16	137 \pm 7	2h	0,19	154 \pm 9
	30min	0,32	145 \pm 1	30min	0,07	142 \pm 8
5 $^\circ$ C – 69,6 μ L de Pirrol	1h	0,06	160 \pm 5	1h	0,07	144 \pm 1
	1h30min	0,04	145 \pm 3	1h30min	0,03	146 \pm 7
	2h	0,07	151 \pm 6	2h	0,02	139 \pm 7
	30min	0,06	148 \pm 8	30min	0,08	156 \pm 2
20 $^\circ$ C – 69,6 μ L de Pirrol	1h	0,01	145 \pm 1	1h	0,01	143 \pm 9
	1h30min	0,01	147 \pm 3	1h30min	0,01	140 \pm 7
	2h	0,01	138 \pm 7	2h	0,01	142 \pm 8

Fonte: A autora (2021).

Para darmos sequência ao estudo de morfologia de superfície e à posterior avaliação do eletromolhamento, selecionamos os filmes que apresentaram menor desvio padrão nas medidas de ângulo de contato, uma vez que esse é um bom parâmetro do grau de uniformidade da camada de polipirrol.

Na Figura 9 são mostradas as imagens de microscopia óptica dos filmes obtidos sob as seguintes condições de polimerização: a) Quit – 5 °C – 1h – 69,6uL de Pi, b) Quit – 20 °C – 30min – 69,6uL de Pi, c) CMC – 5 °C – 30min – 69,6uL de Pi e d) CMC – 20 °C – 1h – 69,6uL de Pi. Como é possível observar, o filme com padrão CMC – 20 °C – 1h – 69,6uL de Pi foi aquele que apresentou a maior diferença morfológica, com a formação da camada mais espessa e com melhor padronização na distribuição e uniformidade da camada de polipirrol (FIGURA 9d).

FIGURA 9 – Imagens de microscopia óptica dos filmes de casca de ovo/polipirrol com os melhores parâmetros de polimerização: a) Quit – 5 °C – 1h – 69,6µL de Pi, b) Quit – 20 °C – 30min – 69,6µL de Pi, c) CMC – 5 °C – 30min – 69,6µL de Pi e d) CMC – 20 °C – 1h – 69,6µL de Pi.

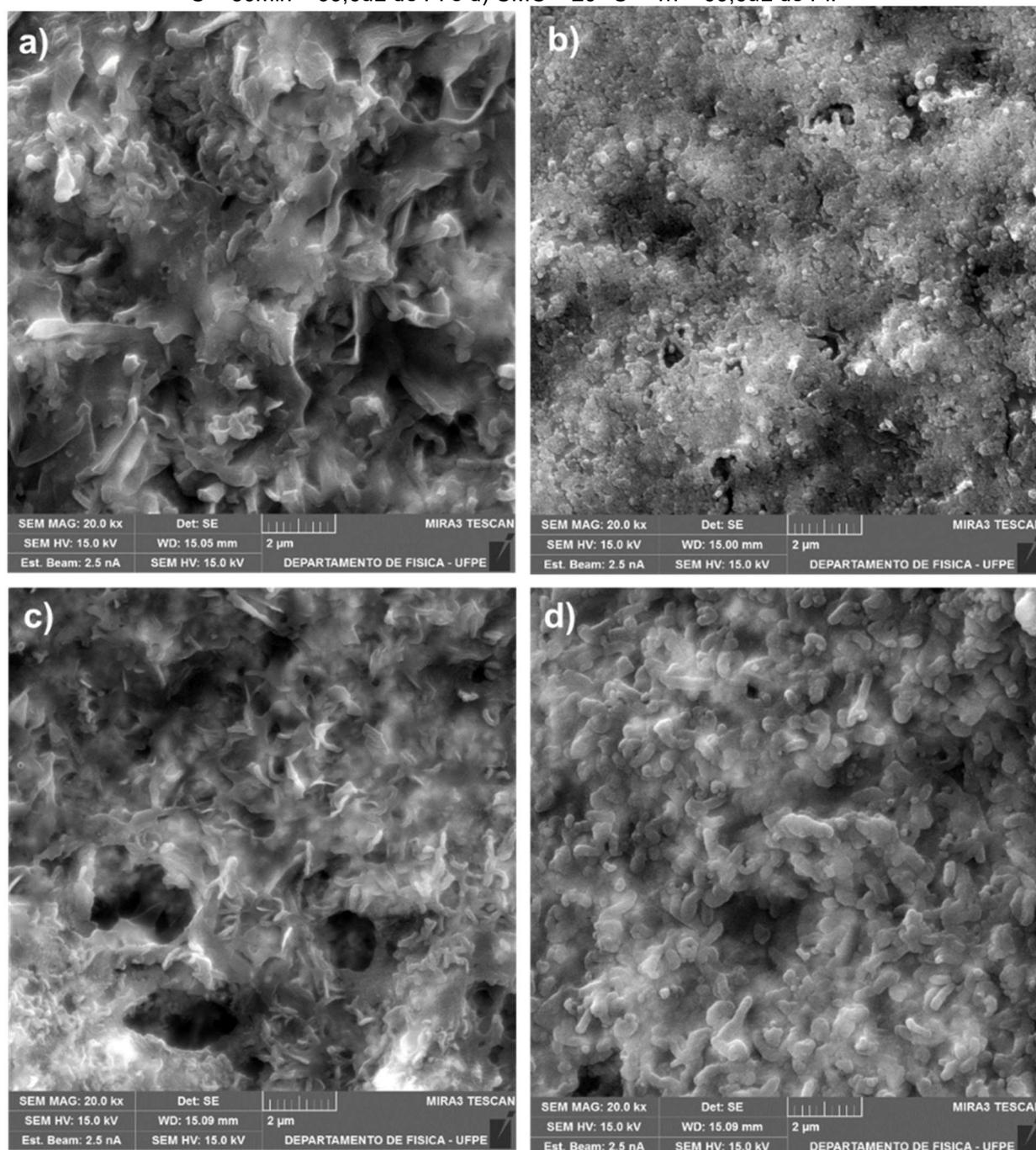


Fonte: A autora (2021).

As micrografias dos filmes obtidas por MEV com uma magnificação da ordem de 20000x são mostradas na Figura 10. Como pode ser observado, a condição de CMC – 20 °C – 1h – 69,6uL de Pi (FIGURA A10d) levou à formação de uma camada

de polipirrol com diversas estruturas de morfologias granulares e com alguns pontos de aglomeração, destacando a melhor incorporação de polipirrol sobre a superfície dos filmes de casca de ovo comparado aos demais padrões de polimerização avaliados (FIGURAS A7 a,b,c) (TAN & GHANDI, 2013; YUSSUF et al., 2018).

Figura 10 – Micrografias MEV dos filmes de casca de ovo/polipirrol com os melhores parâmetros de polimerização: a) Quit – 5 °C – 1h – 69,6uL de Pi, b) Quit – 20 °C – 30min – 69,6uL de Pi, c) CMC – 5 °C – 30min – 69,6uL de Pi e d) CMC – 20 °C – 1h – 69,6uL de Pi.

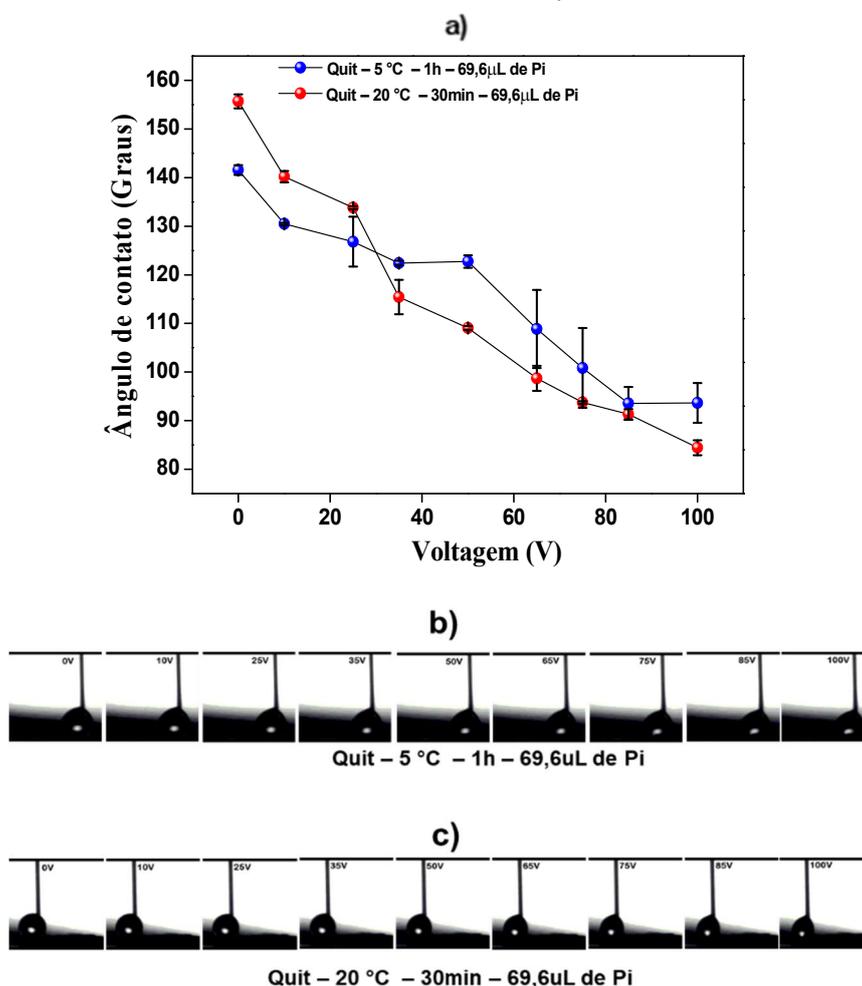


Fonte: A autora (2021).

ELETROMOLHAMENTO DOS FILMES CO/PPI

A variação do ângulo de contato de eletromolhamento em função da voltagem aplicada na faixa de 0 a 100 V é mostrada na Figura 11, com uma sequência de imagens ilustrativas de gotas sobre os filmes obtidos com as variações de parâmetros de Quit – 5 °C – 1h – 69,6 μ L de Pi e Quit – 20 °C – 30min – 69,6 μ L de Pi sendo apresentada nas Figuras 11b,c, respectivamente.

Figura 11 – a) Gráfico do ângulo de contato de eletromolhamento versus voltagem aplicada para filmes de casca de ovo-quitosana/polipirrol. b) Sequência de imagens de gotas de 4 μ L depositadas nos filmes Quit – 5 °C – 1h – 69,6 μ L de Pi com diferentes voltagens. c) Sequência de imagens de gotas de 4 μ L depositadas nos filmes Quit – 20 °C – 30min – 69,6 μ L de Pi com diferentes voltagens.



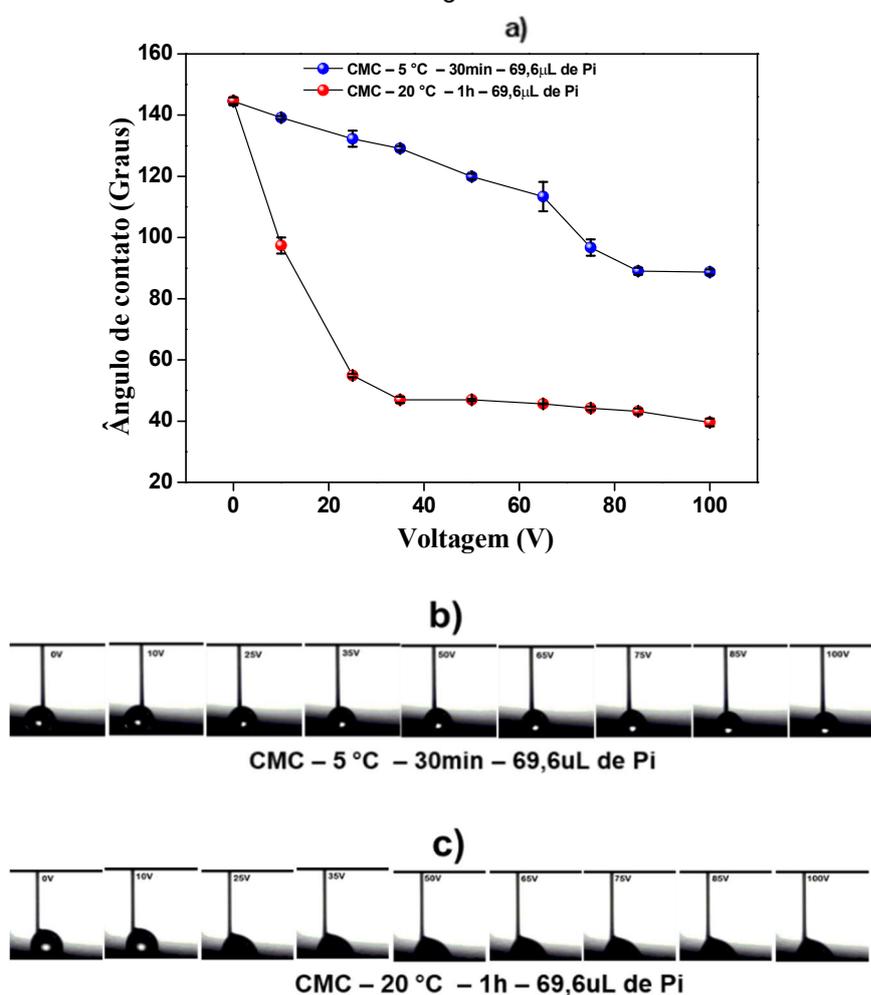
Fonte: A autora (2021).

Observando as imagens mostradas na Figura 11, notamos que sem a aplicação de voltagem (ou seja, a 0 V), a condição de secagem de 20 °C resultou em filmes com um ângulo de contato maior (156 ± 2)° relativamente a aqueles secos a um 5 °C (142 ± 1)°, que revelam um caráter super-hidrofóbico e hidrofóbico, respectivamente. À

medida que uma tensão passa a ser aplicada, o ângulo de contato de ambos os filmes diminui, atingindo para 100V valores de $(84\pm 2)^\circ$ e $(94\pm 4)^\circ$, respectivamente.

A variação do ângulo de contato de eletromolhamento em função da voltagem aplicada (0 a 100 V) é mostrada na Figura 12a, enquanto que nas Figuras 12b-12c, respectivamente, é apresentada uma sequência de imagens ilustrativas de gotas sobre os filmes obtidos com o uso dos parâmetros CMC – 5 °C – 30min – 69,6 μ L de Pi e CMC – 20 °C – 1h – 69,6 μ L de Pi.

FIGURA 12 – a) Gráfico do ângulo de contato de eletromolhamento versus voltagem aplicada para filmes de casca de ovo-carboximetilcelulose/polipirrol. b) Sequência de imagens de gotas de 4 μ L depositadas nos filmes CMC – 5 °C – 30min – 69,6 μ L de Pi com diferentes voltagens. c) Sequência de imagens de gotas de 4 μ L depositadas nos filmes CMC – 20 °C – 1h – 69,6 μ L de Pi com diferentes voltagens.



Fonte: A autora (2021).

Nas imagens da Figura 12, pode ser observado o caráter hidrofóbico dos filmes sem a aplicação de voltagem, com valores de $(145\pm 1)^\circ$ com secagens a 5°C e a 20

°C. Ao atingir a tensão aplicada 100V, valores de $(89\pm 1)^\circ$ e $(40\pm 1)^\circ$, respectivamente, foram alcançados.

Como resultado desse estudo de eletromolhamento, pudemos estabelecer que os filmes obtidos com a variação de parâmetro de CMC – 20 °C – 1h – 69,6uL de Pi (Figura 12) são aqueles a apresentar a maior resposta, com uma variação de $\sim 105^\circ$ no ângulo de contato, para uma tensão aplicada de 35 Volts. Dessa forma, com essa prova de conceito sugerimos o possível uso deste material como bom candidato para avanços em estudos de dispositivos baseados em eletromolhamento

CONCLUSÃO

Neste apêndice, apresentamos inicialmente a preparação de filmes de casca de ovo revestidos com polipirrol que exibiam caráter hidrofóbico ou super-hidrofóbico. Apesar de ainda preliminares, os resultados obtidos confirmam a existência de um grande efeito de eletromolhamento na superfície desses filmes. Muito embora sejam ainda necessários estudos mais detalhados para a otimização desse efeito, com a obtenção de filmes robustos com capacidade de resposta em voltagens ainda menores, a prova de conceito aqui estabelecida sugere o possível uso deste material em dispositivos baseados no efeito de eletromolhamento, para uso em aplicações como lab-on-chips, displays e lentes.

PERSPECTIVAS

Como parte de nosso trabalho, implementamos a preparação de filmes hidrofóbicos ou super-hidrofóbicos de casca de ovo revestidos com polipirrol e suas respostas aos experimentos de eletromolhamento. Em sequência ao estudo de molhabilidade de superfície, seria interessante a padronização do protocolo de preparação com o intuito de alcançar capacidade de resposta em voltagens ainda menores que 35V. Para isso, poderiam ser avaliados os seguintes parâmetros:

- I. Alterar a metodologia de polimerização química – ao invés de água como meio aquoso utilizar ácido clorídrico e variar a concentração de oxidante (FeCl_3) na solução de reação;
- II. Utilizar outro tipo de polimerização, como por exemplo, em fase vapor.

O principal objetivo de continuidade dessa proposta de trabalho é preparar superfícies hidrofóbicas e/ou super-hidrofóbicas e avançar no estudo de eletromolhamento nessas superfícies condutoras e/ou dielétricas, visando aprimoramento de resposta em baixas voltagens. Tendo como premissa a padronização de plataformas com capacidade de acionamento baseadas em eletromolhamento, implicando em aplicações como:

- I. Promover eletrossorção de íons contaminantes e dessalinização de água salobra (YANG & SHI, 2015; XU et al., 2020);
- II. Preparação de dispositivos *lab-on-chips*, lentes ajustáveis e displays (TSAI et al., 2011; CHANG & HUNTER, 2011).

REFERÊNCIAS

- BABUL REDDY, A. et al. Hydrophobic/Hydrophilic Nanostructured Polymer Blends. In: **Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems**. Elsevier, p. 385–411, 2015.
- BERTHIER, J. **Electrowetting Theory**. Micro-Drops and Digital Microfluidics. p.161–224, 2008.
- BOINOVICH, L.; EMELYANENKO, A. **Wetting and surface forces**. Advances in colloid and interface science, v. 165, n. 2, p. 60–69, 2011.
- CHANG, J. H.; HUNTER, I. W. A superhydrophobic to superhydrophilic in situ wettability switch of microstructured polypyrrole surfaces. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 32, n. 9–10, p. 718–723, 2011.
- CHEN, D.; YANG, J.; DING, H. Synthesis of nanoporous carbon nitride using calcium carbonate as templates with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 384–391, 2017.
- CHOUGULE, M. A. et al. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. **Soft Nanoscience Letters**, v. 01, n. 01, p. 6–10, 2011.
- COONEY, C. G. et al. Electrowetting droplet microfluidics on a single planar surface. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 2, n. 5, p. 435–446, 2006.
- DA ROCHA, H. D. **Eletromolhamento em filmes diéletricos super-hidrofóbicos**. 2016. Dissertação. Trabalho de conclusão de curso para o Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais - Universidade Federal de Mato Grosso. Barra do Garças, 2016.
- DENG, Y. et al. Inversely designed micro-textures for robust Cassie–Baxter mode of super-hydrophobicity. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 341, p. 113–132, 2018.
- EBNESAJJAD, S. Material Surface Preparation Techniques. In: **Surface treatment methods and techniques**. p. 360, 2006.
- FAN, S. K.; HSIEH, T. H.; LIN, D. Y. General digital microfluidic platform manipulating dielectric and conductive droplets by dielectrophoresis and electrowetting. **Lab Chip**, v. 9, n. 9, p. 1236–1242, 2009.
- GARCÍ-SÁNCHEZ, P.; MUGELE, F. Fundamentals of Electrowetting and Applications in Microsystems. **Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems. CISM Courses and Lectures**, v. 530, n. 1999, p. 85–125, 2011.
- GOMES, D. J. C. **Construção e aplicações de um analisador de ângulo de contato de molhamento**, 2013. Dissertação. Trabalho de conclusão de curso para o Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais - Universidade Federal de Mato Grosso. Barra do Garças, 2013.
- GU, Y.; SHEN, P.; YANG, N. N.; CAO, K. Z. Effects of direct current on the wetting behavior and interfacial morphology between molten Sn and Cu substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 80–86, 2014.

HE, J. et al. Facile Fabrication of Eco-Friendly Durable superhydrophobic material from eggshel with oil/water separation property. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, p. 1–9, 2018.

HERBERTSON, D. L.; EVANS, C. R.; SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; NEWTON, M. I. **Electrowetting on superhydrophobic SU-8 patterned surfaces**. *Sensors and Actuators, A: Physical*, v. 130-131, n. SPEC. ISS., p. 189–193, 2006.

KALASKAR, D. M.; ALSHOMER, F. Micro- and Nanotopographical Cues Guiding Biomaterial Host Response. In: **In Situ Tissue Regeneration: Host Cell Recruitment and Biomaterial Design**. Elsevier, p. 137–163, 2016.

KANG, B. et al. Synergetic degradation of chitosan with gamma radiation and hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 3, p. 359–362, 2007.

KONDYURIN, A.; BILEK, M. Wetting. **Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space**, v. 2, p. 129–143, 2014.

LIU, K.; JIANG, L. The frontier of inorganic synthesis and preparative chemistry (I)-biomimetic synthesis. In: **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**. Elsevier, p. 525–553, 2011.

LIU, Y. et al. Ultralow voltage irreversible electrowetting dynamics of an aqueous drop on a stainless steel surface. **Langmuir**, v. 31, n. 13, p. 3840–3846, 2015.

LIU, K. S.; TIAN, D. L.; JIANG, L. Frontier of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry (I) Biomimetic Synthesis. In: **Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition**. Elsevier B.V., p. 687–721, 2017.

LOMAX, D. J. et al. Ultra-low voltage electrowetting using graphite surfaces. **Soft Matter**, v. 12, n. 42, p. 8798–8804, 2016.

MALIK, N. S.; AHMAD, M.; MINHAS, M. U. Cross-linked β -cyclodextrin and carboxymethyl cellulose hydrogels for controlled drug delivery of acyclovir. **PLoS ONE**, v. 12, n. 2, p. 1–17, 2017.

MAO, N. Methods for characterisation of nonwoven structure, property, and performance. In: **Advances in Technical Nonwovens**. Elsevier Ltd, 2016. p. 155–211.

MATS, L.; BRAMWELL, A.; DUPONT, J.; LIU, G.; OLESCHUK, R. **Electrowetting on superhydrophobic natural (Colocasia) and synthetic surfaces based upon fluorinated silica nanoparticles**. *Microelectronic Engineering*, v. 148, p. 91–97, 2015.

MOLDOVEANU, S. C.; DAVID, V. RP-HPLC Analytical Columns. In: **Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis**. p. 279–328, 2012.

MUGELE, F.; BARET, J. C. Electrowetting: From basics to applications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17, n. 28, p. 705–774, 2005.

OROUMEI, A.; TAVANAI, H.; MORSHED, M. Electrical resistance and heat generation of polypyrrole-coated polyacrylonitrile nanofibrous and regular fibrous mats. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 23, n. 9, p. 1302–1310, 2012.

OUNNUNKAD, K. et al. Electrowetting on conductors: Anatomy of the phenomenon. **Faraday Discussions**, v. 199, p. 49–61, 2017.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

POLINI, A.; YANG, F. Physicochemical characterization of nanofiber composites. **Nanofiber Composites for Biomedical Applications**. Elsevier, p. 97–115, 2017.

PRADHAN, S. S.; SAHOO, S.; PRADHAN, S. K. Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting property of TiO₂ films deposited by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 23, p. 6904–6908, 2010.

PULIYALIL, H.; FILIPIČ, G.; CVELBAR, U. Selective Plasma Etching of Polymers and Polymer Matrix Composites. In: **Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials**. p. 241–259, 2019.

SABU, U. et al. Development of biomorphic C-ZnO with in situ formation of ZnS using eggshell membrane as bio-template. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 22869–22875, 2020.

SIONKOWSKA, A. Effects of solar radiation on collagen and chitosan films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 82, n. 1, p. 9–15, 2006.

TAN, Y.; GHANDI, K. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 183–191, 2013.

TISHCHENKO, G. A. et al. Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes. **Journal of Membrane Science**, v. 196, n. 2, p. 279–287, 2002.

TSAI, Y. T. et al. Tunable wetting mechanism of polypyrrole surfaces and low-voltage droplet manipulation via redox. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 4249–4256, 2011.

WANG, J. et al. Environment-friendly preparation of porous graphite-phase polymeric carbon nitride using calcium carbonate as templates, and enhanced photoelectrochemical activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 9, p. 5126–5131, 2015.

WANG, Y. et al. Influence of different drying methods on chemical composition and bioactivity of tea polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 714–719, 2013.

WEN, G.; HUANG, J.; GUO, Z. Energy-effective superhydrophobic nanocoating based on recycled eggshell. **Colloids and Surfaces A**, v. 568, p. 20–28, 2019.

XU, K. et al. The polymeric conformational effect on capacitive deionization performance of graphene oxide/polypyrrole composite electrode. **Desalination**, v. 486, n. April, p. 1–9, 2020.

XU, X.; WANG, X. **The modified Cassie's equation and contact angle hysteresis**. *Colloid Polym Sci*, 2012.

YAGHOUBI, H.; FOROUTAN, M. Wettability of striped patterned mono-and multilayer graphene supported on platinum. **Applied Surface Science**, v. 500, p. 144002, 2019.

YANG, L.; SHI, Z. Enhanced electrosorption capacity for lead ion removal with polypyrrole and air-plasma activated carbon nanotube composite electrode. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 14, p. 1–7, 2015.

YANG, Z. et al. Synthesis and Properties of Carboxymethyl Cellulose- graft- Poly(acrylic acid-co-acrylamide) as a Novel Cellulose-Based Superabsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1382–1388, 2007.

YI, Z. et al. Design of an Open Electrowetting on Dielectric Device Based on Printed Circuit Board by Using a Parafilm M. **Frontiers in Physics**, v. 8, n. June, p. 1–10, 2020.

YUAN, X. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutant with polypyrrole nanostructures under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 284–292, 2019.

YUSSUF, A. et al. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole : The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical , Thermal , and Morphological Properties. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, p. 8, 2018.

ZHAO, Y. P.; WANG, Y. Fundamentals and applications of electrowetting: A critical review. **Reviews of Adhesion and Adhesives**, v. 1, n. 1, p. 114–174, 2013.

APÊNDICE B – PUBLICAÇÕES E COMUNICAÇÕES

ARTIGOS ACEITOS

- 1) **Hérica D. da Rocha**, Edson S. Reis, Gabriela P. Ratkovski, Romário J. da Silva, Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, Celso P. de Melo. ***Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions.*** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 110, May 2020, Pages 8-20.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.itice.2020.03.003>
- 2) Romário J. da Silva, Lizeth C. Mojica-Sánchez, Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, Bruna G. Maciel, Gabriela P. Ratkovski, **Hérica D. da Rocha**, Kamila T. O. do Nascimento, Juan C. Medina-Lhamas, Alicia E. Chávez-Guajardo, José J. Alcaraz-Espinoza, Celso P. de Melo. ***Kinetics and thermodynamic studies of Methyl Orange removal by polyvinylidene fluoride-PEDOT mats.*** Journal of Environmental Sciences, Volume 100, fevereiro de 2021, páginas 62-73.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ies.2020.04.034>

TRABALHOS EM PREPARAÇÃO

- 1) **Hérica D. da Rocha**, Lizeth C. Mojica-Sánchez, Romário J. da Silva, Winnie Q. Brandão, Bruna G. Maciel, Celso P. de Melo. ***Polymethylmethacrylate-carboxymethylcellulose/chitosan/(silver nanoparticle) composite membranes and their antimicrobial activity.***
- 2) Bruna G. Maciel, Romário J. da Silva, Winnie Q. Brandão, **Hérica D. da Rocha**, Gabriela P. Ratkovski, Lizeth C. Mojica-Sánchez, Celso P. de Melo. ***Remoção de corantes através do NCM óxido de ferro/Quitosana/Polianilina***
- 3) Andressa Nathally R. Leal, **Hérica D. da Rocha**, Winnie Queiroz Brandão, Maurício Aguiar, Celso P. de Melo. ***Uso de membrana de poliacrilonitrila/polipirrol/polianilina para a remoção do corante remazol black B: estudo de equilíbrio, cinética e termodinâmica.***
- 4) Maurício Aguiar, **Hérica D. da Rocha**, Winnie Queiroz Brandão, Andressa Nathally R. Leal, Celso P. de Melo. ***Estudo de eletromolhamento em filmes dielétricos e condutores e eletrossorção de íons contaminantes.***

PUBLICAÇÃO EM CONGRESSOS

- 1) Graciela C. Pedro, Filipe D. S. Gorza, **Hérica D. da Rocha**, Edson S. Reis, Gabriela P. Ratkovski, Romário J. da Silva, Bruna G. Maciel, Celso P. de Melo. *Application of Fe₂O₃/PEDOT magnetic as efficient agentes for the removal of heavy metal ions and dyes*. XVII Brazilian MRS Meeting – Natal (RN), 2018.
- 2) Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, **Hérica D. da Rocha**, Romário J. da Silva, Bruna G. Maciel, Juan C. Medina-Lhamas, Alicia E. Chávez-Guajardo, José J. Alcaraz-Espinoza, Celso P. de Melo. XVII Brazilian MRS Meeting – Natal (RN), 2018.
- 3) Graciela C. Pedro, Filipe D. S. Gorza, Edson S. Reis, **Hérica D. da Rocha**, Gabriela P. Ratkovski, Romário J. da Silva, Bruna G. Maciel, Celso P. de Melo. *Use of PEDOT/Fe₂O₃ magnetic nanocomposite for simple “turn-on” fluorescente detection of nucleic acids*. XVII Brazilian MRS Meeting – Natal (RN), 2018.
- 4) Romário J. da Silva, Bruna G. Maciel, Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, Edson S. Reis, Gabriela P. Ratkovski, **Hérica D. da Rocha**, Kamila T. O. do Nascimento, José J. Alcaraz-Espinoza, Alicia E. Chávez-Guajardo, Juan C. Medina-Lhamas, Celso P. de Melo. *Use polyvinylidene fluoride-PEDOT mats for methyl Orange removal: adsorption, desorption, kinetic and thermodynamic studies*. XVII Brazilian MRS Meeting – Natal (RN), 2018.
- 5) **Hérica D. da Rocha**, Edson S. Reis, Gabriela P. Ratkovski, Romário J. da Silva, Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, Celso P. de Melo. *Polymethylmethacrylate/(rice husk ash)/polypyrrole composite membranes and their use in the remediation of aqueous media*. XVIII Brazilian MRS Meeting – Natal (RN), 2019.
- 6) **Hérica D. da Rocha**, Lizeth C. Mojica-Sánchez, Romário J. da Silva, Bruna G. Maciel, Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, Gabriela P. Ratkovski, Celso P. de Melo. *Polymethylmethacrylate/chitosan/(silver nanoparticle) composite membranes and their antimicrobial activity*. XVIII Brazilian MRS Meeting – Natal (RN), 2019.
- 7) Gabriela P. Ratkovski, Danilo R. Ratkovski, Romário J. da Silva, Edson S. Reis, **Hérica D. da Rocha**, Filipe D. S. Gorza, Graciela C. Pedro, Bruna G. Maciel, Kamila T. O. do Nascimento, Winnie Q. Brandão, Celso P. de Melo. *Chitosan/alginate beads@Polypyrrole encapsulated Cobalt Ferrite nanoparticles for Methylene Blue removal*. Encontro de Outono da SBF 2019.
- 8) **Hérica D. da Rocha**, Winnie Queiroz Brandão, Romário J. da Silva, Celso P. de Melo. *Electrowetting on egg-shell/polypyrrole films*. Encontro de Outono da SBF 2020.

ARTIGO: USE OF PMMA/(RICE HUSK ASH)/POLYPYRROLE MEMBRANES FOR THE REMOVAL OF DYES AND HEAVY METAL IONS

ARTICLE IN PRESS

JID: JTICE

[m5G; March 31, 2020; 7:40]

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000 (2020) 1–13



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jtice

Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions

Hérica D. da Rocha^a, Edson S. Reis^a, Gabriela P. Ratkovski^b, Romário J. da Silva^a,
Filipe D.S. Gorza^a, Graciela C. Pedro^a, Celso P. de Melo^{a,b,*}

^a Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil

ARTICLE INFO

Article History:
Received 7 October 2019
Revised 11 February 2020
Accepted 4 March 2020
Available online xxx

Keywords:
Adsorbent composite membranes
Conductive polymers
Industrial waste
Water remediation
Heavy metal ions
Organic dyes

ABSTRACT

We describe the preparation of polymethylmethacrylate/(rice husk ash)/polypyrrole (PMMA/RHA/PPy) composite membranes and their use as active agents for the removal of hexavalent chromium (Cr(VI)) and the organic dyes tartrazine (E102) and indigo carmine (IC). We prepared the membranes following a two-step process: initially, using the electrospinning technique, we obtained PMMA:RHA mats with various relative concentrations, and afterward we used an *in situ* chemical polymerization to incorporate polypyrrole chains onto the surface of the membrane fibers. We characterized the membranes by SEM, water contact angle and fiber diameter measurements, tensile tests, UV–Vis and FTIR spectroscopy. We have found that the incorporation of RHA in the ratio 1:0.1 led to an enhanced mechanical strength of the polymeric fibers. At pH 2, the PMMA/RHA/PPy membranes exhibited a good removal capacity for all three contaminants, estimated as 360.5 mg/g (after 150 min), 165.7 mg/g (after 60 min) and 142.9 mg/g (after 70 min), for Cr(VI), E102 and IC, respectively. We suggest that the PMMA/RHA/PPy membrane is a promising active material for application in efficient water remediation protocols, for combining advantages as a simple preparation methodology and a high adsorption capacity toward different types of contaminants.

© 2020 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

After decades of accelerated industrial and agricultural progress that have contributed to a significant increase in environmental disorder and pollution, contamination of water bodies has become one of the most important problems of the 21st Century [1]. Industrial processes usually generate a large amount of residual water, which must be submitted to appropriate treatment before its disposal into the environment [2,3]. The food, pharmaceutical, cosmetic, textile dyeing, garment preparation, and leather tanning industries make extensive use of heavy metal ions and organic dyes in their processes [4,5]. These substances, which are toxic contaminants that can cause liver damage, pulmonary congestion and allergic reactions [6,7], are highly carcinogenic when present in excess.

The search for new materials for wastewater treatment continues to be of interest, in terms of making the corresponding processes more economical and energy-efficient. Adsorptive substances have been widely exploited for allowing easy removal of contaminants [8,9], by mass transfer mechanisms in which the active agent (the

adsorbent) is a solid material able to capture the interest targets (the adsorbate) present in a fluid medium [10].

Among the adsorbent materials, the use of membranes capable of an efficient adsorption/desorption of contaminants has deserved special attention [11,12]. Highly porous adsorbent membranes may allow for excellent adhesion of the target molecules, and so great efforts have been made to investigate different compositions of these materials aiming to optimize their use in the remediation of aqueous media [13,14]. As a special interest exists for composite membranes containing polymers, polymethylmethacrylate and polypyrrole deserve attention for their simplicity of synthesis, good biocompatibility, and high environmental and thermal stability [15,16].

Agricultural waste is an abundant source of porous materials rich in active functional groups. Hence, an interesting alternative would be the use of this type of residue in low-cost and eco-friendly remediation processes. Waste materials have been used either as natural adsorbents or in composite agents for the capture of dissolved molecules and ions [17,18]. For instance, it is known that calcination of rice husk produces a silica particle network that, once incorporated in a polymeric matrix, results in nanocomposites with enhanced mechanical properties [19,20].

We have previously examined the use of polystyrene/polyaniline composite membranes for removal of dyes from aqueous media [21] and the efficiency of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite

* Corresponding author at: Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil.
E-mail address: celso@df.ufpe.br (C.P. de Melo).

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.03.003>

1876-1070/© 2020 Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: H.D. da Rocha et al., Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.03.003>

ARTIGO: KINETICS AND THERMODYNAMIC STUDIES OF METHYL ORANGE REMOVAL BY POLYVINYLIDENE FLUORIDE_PEDOT MATS

Journal of Environmental Sciences 100 (2021) 62–73



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jes



Kinetics and thermodynamic studies of Methyl Orange removal by polyvinylidene fluoride-PEDOT mats

Romário J. da Silva¹, Lizeth Carolina Mojica-Sánchez², Filipe D.S. Gorza¹, Graciela C. Pedro¹, Bruna G. Maciel¹, Gabriela P. Ratkovski², Hérica D. da Rocha¹, Kamila T.O. do Nascimento¹, Juan C. Medina-Llamas³, Alicia E. Chávez-Guajardo⁴, José J. Alcaraz-Espinoza⁵, Celso P. de Melo^{1,2,*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

³ Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos No.18, Instituto Politécnico Nacional, 98160 Zacatecas, Zac, Mexico

⁴ Unidad Académica de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Zacatecas, 98058 Zacatecas, Zac, Mexico

⁵ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, 09340, Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 December 2019

Revised 21 April 2020

Accepted 21 April 2020

Keywords:

Electrospinning

Composite mats

Pedot

Pvdf mats

Dye removal

Water remediation

ABSTRACT

We report the preparation of poly(3,4-ethylene dioxithiophene) (PEDOT)-modified polyvinylidene fluoride electrospun fibers and their use as a novel adsorbent material for the removal of the anionic dye Methyl Orange (MO) from aqueous media. This novel adsorbent material can be used to selectively remove MO on a wide pH range (3.0–10.0), with a maximum capacity of 143.8 mg/g at pH 3.0. When used in a recirculating filtration system, the maximum absorption capacity was reached in a shorter time (20 min) than that observed for batch mode experiments (360 min). Based on the analyses of the kinetics and adsorption isotherm data, one can conclude that the predominant mechanism of interaction between the membrane and the dissolved dye molecules is electrostatic. Besides, considering the estimated values for the Gibbs energy, and entropy and enthalpy changes, it was established that the adsorption process is spontaneous and occurs in an endothermic manner. The good mechanical and environmental stability of these membranes allowed their use in at least 20 consecutive adsorption/desorption cycles, without significant loss of their characteristics. We suggest that the physical-chemical characteristics of PEDOT make these hybrid mats a promising adsorbent material for use in water remediation protocols and effluent treatment systems.

© 2020 Published by Elsevier B.V. on behalf of The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences.

Introduction

Nowadays, access to a good water supply is a major social problem. In the past decades, water consumption at a global level increased at a faster rate than population growth. The production of a large number of effluents contaminated by organic matter, heavy metal ions, hormones, dyes, and agrochemicals, among others, is inherent to many human activities, such as industries, mining, and agriculture. According to the World Health Organization (WHO), 2.1 billion people around the world did not have access to safe drinking water in 2017 (Organization, 2017). Each year, water contamination causes the death of 1.6 million people

(Schwarzenbach et al., 2010), including more than 360,000 children (Organization, 2017).

In 1865, William Perkin revolutionized the food, textile, cosmetic, paper, leather, and paint industries by preparing the first synthetic organic dyes (Sharma et al., 2011). Since then, the large-scale use of synthetic dyes has made these compounds a recurring contaminant of industrial waters. Most of these chemical residues are stable under light exposure and environmental oxidation (Gong et al., 2013) and do not undergo biodegradation processes, remaining reactive during years.

Azo dyes, which represent the class of compounds most used in textile and food processes (Sharma et al., 2011) and account for 50%–70% of the world production of synthetic dyes (Gong et al., 2013), are characterized by the presence of one or more azo groups (–N=N–) attached to aromatic rings, substituted by different radical groups (Khaniabadi et al., 2016). These compounds not

* Corresponding author.

E-mail address: celso@df.ufpe.br (C.P. de Melo).