

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Ciência e Tecnologia - FCT

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE PRÉ-FILTROS DE ÁGUA A PARTIR DE
MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVDF-HFP COM SUPERFÍCIE
FUNCIONALIZADA PARA ADSORÇÃO DO Cr⁶⁺**

Discente: *Guilherme Dognani*

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

Coorientador: Prof. Dr. Deuber L. S. Agostini

Presidente Prudente – SP

2020

Guilherme Dognani

**DESENVOLVIMENTO DE PRÉ-FILTROS DE ÁGUA A PARTIR DE
MEMBRANAS ELETROFIADAS DE PVDF-HFP COM SUPERFÍCIE
FUNCIONALIZADA PARA ADSORÇÃO DO Cr⁶⁺**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT) com área de concentração em Química de Materiais,
sob a orientação do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job e Coorientação do
Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini.

Ficha Catalográfica

D654d Dognani, Guilherme
Desenvolvimento de pré-filtros de água a partir de membranas eletrofiadas de PVDF-HFP com superfície funcionalizada para adsorção do Cr(VI) / Guilherme Dognani. -- Presidente Prudente, 2020
104 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente
Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job
Coorientador: Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini

1. Eletrofiação. 2. Nanofibras. 3. Membranas. 4. Remoção de Cr(VI). 5. Descontaminação de água. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GUILHERME DOGNANI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de setembro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, Prof.ª Dr.ª ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. IVAN HELMUTH BECHTOLD do(a) Departamento de Física / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA do(a) Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de GUILHERME DOGNANI, intitulada **Desenvolvimento de pré-filtros de água a partir de membranas eletrofiadas de PVDF com superfície funcionalizada para adsorção do Cr(VI)**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

Prof.ª Dr.ª ANA MARIA PIRES

Profa. Dra. PRISCILA ALESSIO CONSTANTINO

Prof. Dr. IVAN HELMUTH BECHTOLD

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA



Documento assinado digitalmente

Ivan Helmuth Bechtold
Data: 25/09/2020 18:15:58-0300
CPF: 895.230.409-87

DEDICATÓRIA

À minha amada mãe Toninha (*In Memoriam*),

ao meu pai Genivaldo e a todos familiares.

E claro à minha querida esposa Priscila e ao meu *cão de guarda* Linus,

que têm suportado minhas alegrias e angustias durante este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job pela orientação e por todo apoio dado para o desenvolvimento e execução desse trabalho e por ter tido toda a paciência para me orientar nas mais diversas situações.

Agradeço ao Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini, pela sua indispensável colaboração como coorientador deste trabalho, por todo seu apoio e companheirismo.

Ao Prof Dr. Benjamin S. Hsiao que me supervisionou durante o período Sanduíche do meu doutorado, na Stony Brook University (SBU/SUNY), Stony Brook-NY, EUA. E ao Dr. Pejman Hadi por todo o auxílio durante este período.

Agradeço a todos os professores que tive ao longo de minha vida, pelos ensinamentos, que certamente levarei tanto para minha vida profissional quanto para minha vida pessoal.

Agradeço em especial a Profa. Dra. Rebeca Delatore Simões, que me orientou durante a graduação, me apresentou à *POSMAT* e me abriu os olhos para a oportunidade de uma vida acadêmica.

Quando cheguei no Grupo fui recebido por todos de forma amigável, mas algumas pessoas foram extremamente importantes para minha formação e serão para sempre lembrados como meus mestres na vida acadêmica, são eles Renivaldo *Pirapó*, Eltão, Alexandre *Jaguar*, Flavinho *Lee*, Carol Danna e Giovanni *El Muchacho*.

Também não posso deixar de agradecer aos demais colegas do Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (*LTBA*) e do Laboratório de Eletrofiação e Tecnologia (*LabElTec*), que pacientemente me acolheram e me ajudaram sempre que necessário.

A todos os familiares e amigos por todo seu apoio.

Ao meu pai Genivaldo, por todo o apoio e confiança em meu trabalho. À minha mãe, Toninha, que quando em vida foi minha maior incentivadora. À minha irmã Ana Talita e meus sobrinhos Vinícius e Bianca pelo carinho.

À minha amada Priscila, por todo o amor, carinho, amizade e apoio durante os últimos anos, por este relacionamento que me faz querer que ela esteja sempre ao meu lado.

À toda *UNESP* e ao pessoal da *POSMAT*, que sempre nos atenderam prontamente.

Agradeço também aos Professores presentes na banca examinadora por toda atenção e contribuição dedicada a este trabalho.

Por fim agradeço a *FAPESP* (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio à diversas pesquisas em todo o estado de São Paulo, o que faz com que nosso estado seja o mais desenvolvido da Federação, mostrando que a pesquisa é pilar fundamental no desenvolvimento científico e tecnológico de qualquer lugar. Agradeço principalmente pelo financiamento deste trabalho por meio da Bolsa Regular de Doutorado no País (*Proc. FAPESP 2015/21261-2*) e da Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior – BEPE (*Proc. FAPESP 2017/03638-7*).

*Toda decisão que você toma, desde o que comer até com o que você
vai gastar seu tempo nesta noite, tudo isso o tornará o que
você será amanhã e depois de amanhã assim por diante.*

**Chris Hadfield,
*An Astronaut's Guide to Life on Earth.***

RESUMO

Desenvolvimento de pré-filtros de água a partir de membranas eletrofiadas de PVDF-HFP com superfície funcionalizada para adsorção do Cr^{6+}

O consumo mundial de água tem aumentado em cerca de 1% ao ano desde a década de 1980 devido à combinação do rápido crescimento populacional, do desenvolvimento socioeconômico e das mudanças nos padrões de consumo da população mundial. Hoje, cerca de 2 bilhões de pessoas vivem em países que sofrem alto estresse hídrico sem o acesso a água limpa, devido aos altos índices de poluição. Assim, a crise atual deixa de ser apenas relacionada à quantidade disponível e passa a ocupar patamares alarmantes em relação à qualidade da água consumida. Neste sentido, novos materiais estão sendo desenvolvidos afim de descontaminar/remediar fontes de água com diferentes tipos de contaminantes. Neste trabalho, foram produzidas membranas porosas de PVDF-HFP por meio de eletrofiação, estudando a variação de parâmetros e a relação do tempo na densidade de fibras e então testes de adsorção foram realizados. Inicialmente o estudo dos parâmetros foi realizado a fim de produzir materiais com propriedades para aplicação em membranas de destilação, filtração e adsorção. As membranas eletrofiadas foram recobertas com polianilina (PAni) por meio da polimerização *in situ* em sua superfície a fim de criar uma membrana com capacidade de remoção de íons cromato de meios aquosos. A morfologia e estrutura das membranas foram avaliadas antes e após o recobrimento da superfície com polianilina; os resultados mostram o sucesso do processo de polimerização *in situ* na deposição de moléculas de PAni nas nanofibras de PVDF-HFP. As membranas de alta porosidade e área superficial foram então testadas quanto sua capacidade de remoção de íons cromato e dicromato de meio aquoso em altas e baixas concentrações. Os testes de adsorção estática mostraram a eficiência na remoção dos íons metálicos, encontrando uma capacidade de adsorção de aproximadamente 15 mg/g; a capacidade de remoção foi também avaliada em função do valor do pH e do tempo de adsorção. Testes dinâmicos de adsorção em diferentes vazões e volumes de solução de cromo foram também realizados. O estudo de dessorção confirmou ainda a reciclabilidade da membrana PVDF-HFP/PAni, mostrando uma eficiência superior a 70%, mesmo após 5 ciclos de utilização. Quando testado em baixas concentrações, que buscam simular efluentes industriais descartados em córregos e rios, a membrana PVDF-HFP/PAni teve uma eficiência de remoção de espécies de Cr(VI) acima de 80% quando em concentrações de até 0,3 mg/L. Para estas baixas concentrações do contaminante o processo de adsorção ocorreu de forma espontânea e exotérmica. Por fim a eficiência das membranas foi avaliada por meio de teste de viabilidade celular para células de peixe expostas à solução de Cr(VI) após o processo de adsorção, aumentando em torno de 19% a viabilidade de células. Diante das caracterizações realizadas e dos estudos de adsorção, dessorção e viabilidade celular, conclui-se que a membrana desenvolvida neste trabalho se mostra como um material de potencial aplicação em descontaminação de águas, adsorvendo espécies aniônicas de cromo presente em meio aquoso, promovendo um ambiente aquático mais seguro para espécies que vivem ou utilizam de alguma forma estas águas.

Palavras-chave: Nanofibras; Eletrofiação; Adsorção; PVDF-HFP; Polianilina; Cromo.

ABSTRACT

Development of water pre-filters from electrospun membranes of surface functionalized PVDF-HFP for Cr⁶⁺ adsorption

The world water consumption has been increasing about 1% per year since the 1980s due to the combination of rapid population growth, socioeconomic development and changes in the consumption patterns of the world population. Nowadays, about 2 billion people live in countries that suffer from high water stress without access to clean water, due to high levels of pollution. Thus, the current crisis is no longer just related to the quantity available and starts to occupy alarming levels in relation to the quality of the water consumed. In this sense, new materials are being developed in order to decontaminate/remediate water sources with different types of contaminants. In this study, porous membranes of PVDF-HFP were produced by electrospinning; the production parameters and the fibers density relationship were studied, then the adsorption tests were carried out. Initially the study of parameters was carried out in order to produce materials with properties to apply in distillation, filtration and adsorption membranes. The electrospun membranes were coated with polyaniline (PAni) by *in situ* polymerization in order to create a membrane capable of removing chromate ions from aqueous media. The morphology and structure of the membranes were evaluated before and after the polyaniline-coated surface, the results show the success of *in situ* polymerization process to deposit the PAni molecules in the PVDF-HFP nanofibers. The high porosity and surface area membranes were then tested for their ability to remove chromate and dichromate ions from aqueous medium in high and low concentrations. The static adsorption tests showed the efficiency in metal ions removal, finding an adsorption capacity of approximately 15 mg/g; the removal capacity was also evaluated according to the pH value and the contact time. Dynamic adsorption tests at different flows rate and volumes of chromium solutions were also performed. The desorption study confirmed the recyclability of the PVDF-HFP/PAni membrane, showing an efficiency over 70%, even after 5 cycles of use. When tested in low concentrations, which aim simulate an industrial effluents released in streams and rivers, the PVDF-HFP/PAni membrane had an efficiency of removing Cr(VI) species over 80% when in concentrations over to 0.3 mg/L of Cr(VI). For these low concentrations of contaminant, the adsorption process occurred spontaneously and by exotherm process. Finally, the membrane efficiency was evaluated through cell viability test on fish cells exposed to the Cr(VI) solution after the adsorption process, the cell viability increased about 19%. Given the characterizations carried out and the studies of adsorption, desorption and cell viability, it is concluded that the membrane developed in this work shows itself as a material of potential application in water decontamination, adsorbing anionic species of chromium present in aqueous medium, promoting an environment safer aquatic environment for species that live or use these waters in some way. According the characterizations and the studies of adsorption, desorption and cell viability, it is concluded that the membrane developed in this work proved to be a material with potential application in water decontamination, adsorbing anionic species of chromium present in aqueous medium, and promoting an safer aquatic environment for species that live or use these waters in some way.

Keywords: Nanofibers; Electrospinning; Adsorption; PVDF-HFP; Polyaniline; Chromium.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASS – Ácido Sulfossalicílico
ASTM – American Society for Testing and Materials
ATR – Refletância Total Atenuada
BET – Brunauer-Emmett-Teller
CFP – Porosímetro de fluxo capilar
DMF - Dimetilformamida
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EDX – Energia Dispersiva de Raios X
FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FRX – Fluorescência de Raios X
FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier
HFP – Hexafluoropropileno
INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LabElTec – Laboratório de Eletrofiacção e Tecnologia
LTBA – Laboratório de Tecnologia de Borracha e Aplicações
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MF – Microfiltração
MTT – Teste de Viabilidade Celular
OMS – Organização Mundial da Saúde
PAN - Poliacrilonitrila
PAni – Polianilina
PET – Poli(tereftalato de etileno)
PIM – Porosimetria de Intrusão de Mercúrio
PSA – Persulfato de amônio
PVDF-HFP – Poli(fluoreto de vinilideno)-co-hexafluoropropileno
RPMI – Meio de cultura de células (Roswell Park Memorial Institute)
TGA – Análise Termogravimétrica
UF – Ultrafiltração
UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta-visível
XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
ZFL – Zebra fish liver

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de um sistema de eletrofiação composto por uma bomba de infusão para controle de fluxo da solução polimérica, uma fonte de alta tensão para controle da corrente aplicada, um coletor rotativo onde as fibras são coletadas e uma lâmpada halogênea para secagem do solvente (Autor).....	14
Figura 2 - Representação do Cone de Taylor e a formação de fibras pelo aumento da tensão aplicada	15
Figura 3 – Estrutura do copolímero PVDF-HFP (polifluoreto de vinilideno-co-Hexafluoropropileno) .	17
Figura 4 - Sistema de eletrofiação utilizado na primeira etapa deste trabalho disponibilizado pelo Laboratório de Eletrofiação e Tecnologia (LabElTec) (Autor).....	18
Figura 5 - Parâmetros iniciais de eletrofiação das membranas de PVDF-HFP, variando a tensão e o fluxo de solução polimérica aplicada (Autor).....	19
Figura 6 - Parâmetros de eletrofiação da amostra com as características desejadas, obtidas anteriormente, com variação do tempo de eletrofiação (Autor).....	20
Figura 7 – Curvas termogravimétricas de TGA (azul) e DTG (vermelha) para o copolímero PVDF-HFP antes do preparo da solução (material na forma de pó) (Autor).	21
Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x para as amostras iniciais, 8a a 8c com 13 kV(2,0; 2,5 e 3,0 mL/h); de 8d a 8f com 15 kV (2,0; 2,5 e 3,0 mL/h); e de 8g a 8i com 17 kV (2,0; 2,5 e 3,0 mL/h) respectivamente (Autor).	23
Figura 9 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 01 (13 kV e 2,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	24
Figura 10 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 02 (13 kV e 2,5 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	24
Figura 11 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 03 (13 kV e 3,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	25
Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 04 (15 kV e 2,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	25
Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 05 (15 kV e 2,5 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	26
Figura 14 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 06 (15 kV e 3,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	26
Figura 15 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 07 (17 kV e 2,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	27
Figura 16 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 08 (17 kV e 2,5 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	27
Figura 17 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 09 (17 kV e 3,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).	28
Figura 18 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 5.000x para as amostras eletrofidas com diferentes tempos (Autor).	30
Figura 19 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 5min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).	31
Figura 20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 10min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).	31

Figura 21 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 15min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).	31
Figura 22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 20min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).	32
Figura 23 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 25min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).	32
Figura 24 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 100 min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).	32
Figura 25 - Densidade Superficial de fibras por área das amostras de 5 a 100 min (Autor).	33
Figura 26 - Espessura das membranas eletrofiadas (Autor).	34
Figura 27 - Curvas de DSC para PVDF-HFP em pó e para as amostras eletrofiadas de 5 a 100 min (Autor).	34
Figura 28 - Grau de Cristalinidade das membranas estimado por meio de análise de DSC (Autor). ..	36
Figura 29 - Espectros no infravermelho para o PVDF-HFP (pó) e para as membranas eletrofiadas com diferentes tempos (Autor).	37
Figura 30 - Medida de ângulo de contato para as membranas eletrofiadas de PVDF-HFP com diferentes tempos de eletrofiação (5 a 100 min) (Autor).	38
Figura 31 - Análise de porosidade gravimétrica utilizando álcool isopropílico, das membranas eletrofiadas durante diferentes tempos (5 a 100 min) (Autor).	39
Figura 32 - Análise de porosimetria de mercúrio para as membranas eletrofiadas: Relação Volume x Diâmetro de Poros (Autor).	41
Figura 33 - Volume adsorvido em função da pressão relativa (Autor).	41
Figura 34 - Área Superficial BET para as membranas eletrofiadas em diferentes tempos (Autor).	42
Figura 35 - Fluxo permeado vs. Tempo de exposição para as membranas produzidas em diferentes tempos (Autor).	43
Figura 36 - Curvas de Tensão vs. Deformação para as membranas de PVDF-HFP produzidas durante 5 e 100 min de eletrofiação (Autor).	44
Figura 37 - Estrutura química da polianilina (PAni), em seu estado esmeraldina [].	47
Figura 38 - Esquema mostrando um resumo do experimental realizado no Capítulo 2: a) Produção da membrana pela técnica de eletrofiação; b) Polimerização in situ da anilina na superfície das membranas; c) Após a polimerização as membranas são submetidas aos testes de adsorção (Autor).	49
Figura 39 - Espectros de FTIR para a membrana eletrofiada de PVDF-HFP e da membrana recoberta com PAni (Autor).	54
Figura 40 - (a) Curvas Wet-Dry e (b) distribuição de tamanho de poros das membranas antes e depois de recoberta com polianilina (Autor).	55
Figura 41 - Ângulo de contato para membranas de PVDF-HFP e após o recobrimento com PAni (Autor).	57
Figura 42 - Imagens de MEV (a) membrana de PVDF-HFP e (b) membrana de PVDF-HFP/PAni. Histogramas mostrando a distribuição do diâmetro de fibras para (c) as membranas de PVDF-HFP; e (d) membranas de PVDF-HFP/PAni (Autor).	58
Figura 43 - UV-Vis da polianilina em seu estado esmeraldina e pernigranilina (após reação com espécies de Cr(VI) (Autor).	59
Figura 44 - (a) Isoterma de adsorção de cromo utilizando membrana de PVDF-HFP/PAni como adsorvente. (b) Esquema de adsorção simultânea a reação de oxidação- redução. (c) Isoterma de adsorção linearizada seguindo o modelo de Langmuir (Autor).	61

Figura 45 - (a) Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) ($C_0 = 100$ ppm); (b) Modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para a cinética de adsorção (Autor).....	63
Figura 46 - Efeito do pH na capacidade de adsorção de Cr(VI) nas membranas de PVDF-HFP/PAni (Autor).....	65
Figura 47 - Capacidade de regeneração/reciclabilidade das membranas de PVDF-HFP/PAni (Autor).	66
Figura 48 - (a) Efeito da taxa de vazão aplicada na membrana, e (b) capacidade de adsorção das membranas de PVDF-HFP/PAni em relação ao volume injetado (Autor).....	67
Figura 49 - a) Imagem de MEV, b) Mapeamento elementar do cromo, e c) Espectro EDX da membrana de PVDF-HFP/PAni depois da adsorção (Autor).....	68
Figura 50 - Carga superficial das membranas de PVDF-HFP, PVDF-HFP/PAni e PVDF-HFP/PAni_Cr (após a adsorção) (Autor).....	69
Figura 51 - Composição da superfície da membrana antes e após o teste de adsorção analisada por meio de fluorescência de raios X (Autor).	70
Figura 52 - Espectro de XPS das membranas de PVDF-HFP/PAni após a adsorção de cromo: (a) XPS amplo scan, (b) espectro do N1s, e (c) espectro do Cr2p (Autor).	71
Figura 53 - Efeito da concentração inicial de Cr(VI) no percentual de remoção (Autor).....	76
Figura 54 - Modelos não-lineares para a isoterma de Freundlich e Langmuir para baixas concentrações (Autor).....	77
Figura 55 - Curvas cinéticas para a adsorção de espécies de Cr(VI) em baixas concentrações (Autor).	78
Figura 56 - Efeito do pH na adsorção de baixas concentrações de espécies de Cr(VI) (Autor).	79
Figura 57 - Reta de Van't Hoff para a adsorção de Cr(VI) (Autor).	80
Figura 58 - Viabilidade Celular (%) de células de ZFL expostas a soluções de diferentes concentrações de Cr(VI) (a e b indicam diferença significativa comparada com o controle negativo e com a solução antes do teste, respectivamente) (Autor).	81
Figura 59 - Fotografia das células de ZFL expostas a uma solução de 5,0 mg/L de Cr(VI) antes (esquerda) e depois (direita) da solução entrar em contato com a membrana de PVDF-HFP/PAni (Autor).....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de diâmetro médio de fibras, tamanho médio de poros e densidade de fibras por área. _____	29
Tabela 2 - Valores de entalpia e cristalinidade estimados por meio da análise de DSC. _____	35
Tabela 3 – Dados de porosimetria obtidos por meio do porosímetro de fluxo capilar. _____	53
Tabela 4 - Propriedades das membranas eletrofiadas. _____	56
Tabela 5 – Valores do coeficiente de correlação para os modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich. _____	77
Tabela 6 - Valores do coeficiente de correlação para os modelos não-lineares de Pseudo-primeira e segunda Ordem. _____	79
Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI) nas temperaturas analisadas. _	80

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	12
-------------------	----

CAPÍTULO 1 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO-CO-HEXAFLUOROPROPILENO), PVDF-HFP USANDO ELETROFIAÇÃO.	14
--	----

1. INTRODUÇÃO	14
2. EXPERIMENTAL	17
2.1 Materiais	17
2.2 Métodos	18
2.3 Caracterização.....	20
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4 CONCLUSÕES.....	44
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	45

CAPÍTULO 2 - REMOÇÃO DE Cr(VI) DE ÁGUA UTILIZANDO MEMBRANAS ELETROFIADAS FUNCIONALIZADAS COM POLIANILINA (PAni).....	46
--	----

1. INTRODUÇÃO	46
2 EXPERIMENTAL	48
2.1 Materiais	48
2.2 Métodos	48
2.3 Caracterização.....	50
2.4 Testes de Adsorção	51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.1 Caracterização das Membranas.....	52
3.2 Testes de Adsorção	58
4 CONCLUSÕES.....	71
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	72

CAPÍTULO 3 - ADSORÇÃO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE Cr(VI) (SIMULAÇÃO DE EFLUENTES GERADOS POR INDUSTRIAS).	73
---	----

1. INTRODUÇÃO	73
---------------------	----

2	EXPERIMENTAL	74
2.1	Materiais	74
2.2	Testes de Adsorção	74
2.3	Testes de Viabilidade Celular	75
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4	CONCLUSÕES.....	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES FINAIS.....		84
REFERÊNCIAS		85

APRESENTAÇÃO

O aumento da crise hídrica mundial vem preocupando a população, organizações governamentais e as não-governamentais, e cientistas ao redor do mundo. Esta crise é atribuída à dois motivos: (i) diminuição da disponibilidade de água, com poucas chuvas retardando a reposição nas fontes de captação; (ii) aumento da poluição das águas, seja por material orgânico, pesticidas, medicamentos, metais pesados, entre outros, que tornam a água um vetor de contaminação ao homem e ao meio ambiente.

Desta forma, trabalhos têm sido desenvolvidos afim de criar novos processos, métodos mais eficientes, tecnologias mais avançadas e novos materiais que possam contribuir com o bem-estar do meio ambiente por meio da sua ação positiva no tratamento de águas, sejam elas residuárias, superficiais ou subterrâneas.

Os resultados apresentados nesta tese de doutorado são referentes ao projeto FAPESP Processo nº 2015/21261-2 (Bolsa Regular no País – Doutorado) e Processo nº 2017/03638-7 (Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior) sobre a orientação do Prof. Dr. Aldo E. Job, coorientação do Prof. Dr. Deuber L.S. Agostini e supervisão internacional do Prof. Dr. Benjamin S. Hsiao (BEPE/FAPESP).

Esta tese encontra-se dividida em quatro capítulos (baseados nos artigos publicados), dispostos da seguinte maneira: *CAPÍTULO 1 - Produção e caracterização de membranas de poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno), PVDF-HFP por eletrofiação*; *CAPÍTULO 2 – Remoção de Cr(VI) de água utilizando membranas eletrofiadas funcionalizadas com polianilina (PAni)*; *CAPÍTULO 3 – Adsorção de baixas concentrações de Cr(VI) (simulação de efluentes gerados pela indústria)*; e *CAPÍTULO 4 – Conclusões Finais*.

No **CAPÍTULO 1**, será abordado o estudo dos parâmetros de eletrofiação para o PVDF-HFP, variando tensão aplicada (13; 15; e 17 kV), fluxo de solução (2,0; 2,5; e 3,0 mL/h), e tempo de eletrofiação (5; 10; 15; 20; 25; e 100 minutos). Foi utilizada uma solução 20%*m* de PVDF-HFP em DMF/Acetona. As membranas foram avaliadas quanto suas propriedades térmicas (TGA e DSC), estruturais (FTIR) e morfológicas (MEV, Viscosidade Brookfield, Porosidade Gravimétrica e de Mercúrio, área superficial BET e ângulo de contato).

No **CAPÍTULO 2**, foi avaliada a aplicação das membranas eletrofiadas na remoção espécies de cromo hexavalente (Cr(VI)) de água. Primeiramente, a polianilina

foi polimerizada *in situ* sobre a membrana previamente eletrofiada. Posteriormente foram realizados testes de adsorção de Cr(VI), de modo estático e dinâmico, avaliando a capacidade de retenção do metal nas membranas.

Para o **CAPÍTULO 3** a membrana de PVDF-HFP/PAni foi testada para remoção de espécies de Cr(VI) para baixas concentrações do metal contaminante, buscando simular amostras de efluentes lançados pela indústria dentro de corpos de água.

Por fim o **CAPÍTULO 4** mostrará as conclusões finais deste trabalho direcionando o material como uma alternativa para remoção de espécies de cromo de águas.

CAPÍTULO 1

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO-CO-HEXAFLUOROPROPILENO), PVDF-HFP USANDO ELETROFIAÇÃO.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais técnicas de produção de membranas é a eletrofiação. Esta vem ganhando muita atenção nas últimas décadas, não só devido à sua versatilidade na fiação de uma grande variedade de materiais poliméricos (biopolímeros, blendas, cerâmicas e compósitos), mas também devido à sua capacidade para produzir nanofibras de forma mais eficiente que as demais técnicas [1-3].

A técnica de eletrofiação é oriunda do eletrospray que foi observado pela primeira vez em 1897 por Rayleigh e então desenvolvida comercialmente por Anton Formhals, que entre 1934-1944 depositou 22 patentes, descrevendo a montagem experimental do processo para a produção dos filamentos de polímero usando uma força eletrostática [1,4]. O processo pode ser modificado a fim de favorecer o material em particular superando limitações e produzindo nanofibras com propriedades e morfologia pretendidas [5], e/ou em buscar o aumento de velocidade de produção das fibras [6]. A Figura 1 mostra um esquema representativo do arranjo experimental básico utilizado em eletrofiação que consiste basicamente em uma fonte de alta tensão, uma bomba de infusão contendo uma solução polimérica e um sistema de aterramento.

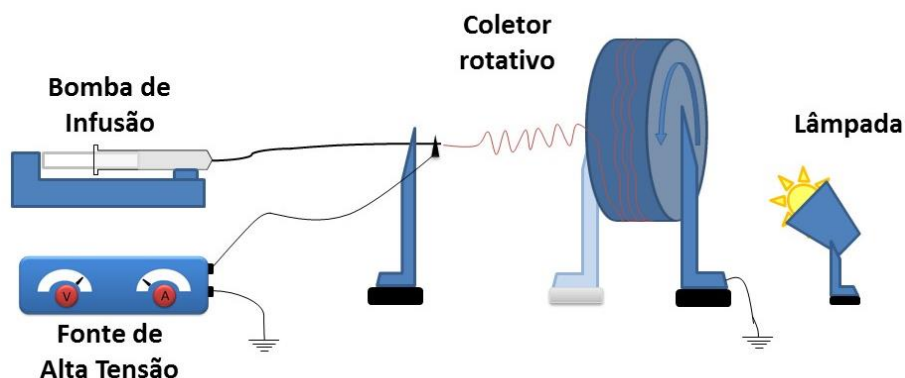


Figura 1 – Representação de um sistema de eletrofiação composto por uma bomba de infusão para controle de fluxo da solução polimérica, uma fonte de alta tensão para controle da corrente aplicada, um coletor rotativo onde as fibras são coletadas e uma lâmpada halógena para secagem do solvente (Autor).

No sistema de eletrofiação, o eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão e ao capilar (agulha) por onde a solução polimérica passará; esta solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor [5,7,8]. Uma representação do cone de Taylor é mostrada na Figura 2.

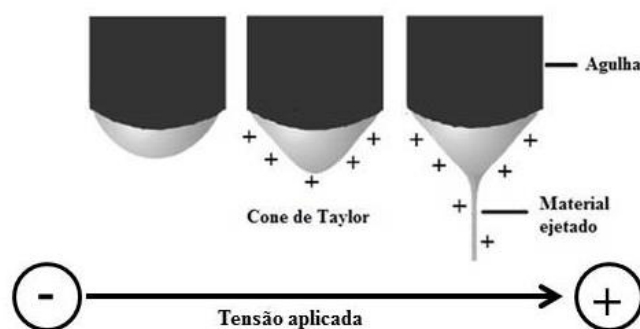


Figura 2 - Representação do Cone de Taylor e a formação de fibras pelo aumento da tensão aplicada [9].

Pesquisas em torno do desenvolvimento de micro e nanofibras vêm crescendo, pois estes materiais têm propriedades únicas como por exemplo sua alta área superficial, as quais fazem com que tenham potenciais aplicações nas mais diversas áreas como micro/nanoeletrônica, filtração e sensores [3,10, 11]. Com o aumento dos estudos em fibras de ordem nanométrica, conseqüentemente cresce o interesse na técnica de eletrofiação, já que se trata da técnica mais utilizada atualmente [3,12-15].

Materiais porosos e com diâmetro na ordem de microns e/ou nano, como as membranas produzidas pela técnica de eletrofiação, têm sido amplamente utilizadas para filtração de água e ar, por sua alta área superficial e sua alta capacidade em reter materiais em seus poros [16,17]. Assim, estudos envolvendo nanofibras no controle da poluição de água e ar se mantem em alta demanda devido aos diversos problemas ambientais provocados principalmente pela rápida urbanização e industrialização no passar dos tempos [18]. Com isso, pesquisadores de diversas formações estão buscando novas alternativas e novos tipos de materiais que possam propiciar práticas efetivas de remoção de partículas contaminantes em diversos meios de fluxo de água e ar [16,19].

No contexto de purificação de águas existem dois tipos de membranas aplicáveis: (i) as membranas de destilação, que são normalmente utilizadas para processos de dessalinização e remoção de contaminantes por meio de processos que aliam pressão e

temperatura [20-23]; e (ii) as membranas de filtração e os pré-filtros, estes últimos que são utilizados para prolongar a vida útil do filtro final, removendo antecipadamente grande parte dos resíduos contaminantes presentes no meio filtrado, podendo chegar em alguns casos em até 90% de eficiência [17,24-26].

Estas membranas, constituídas de fibras de diâmetros na ordem de micrômetros e/ou nanômetros, quando usadas em processos de filtragem têm uma alta eficiência de trabalho, com grande área superficial para adsorção das partículas e para a melhor retenção de partículas pequenas [24,25,27]. Uma membrana de filtração ideal deve ter além de uma alta área superficial por unidade de volume, uma alta porosidade, tamanho de poros controlável, alta permeabilidade de gases e uma alta capacidade de retenção de partículas de diferentes tamanhos levando em consideração o fenômeno de entupimento (*fouling*) [20,24,28]. Além disso, membranas de nanofibras eletrofiadas têm poros de pequena dimensão e permeabilidade elevada que os tornam apropriados para uma vasta gama de aplicações de filtração [29,30].

Para que estes materiais possam ter o máximo de aplicabilidade possível e propriedades requeridas para tais aplicações, é necessário o estudo e controle de diversos parâmetros, tais como: parâmetros do processo (tensão elétrica, vazão, tipo de coletor e distância coletor-agulha), parâmetros do ambiente (umidade, tipo de atmosfera, pressão), e parâmetros da solução polimérica utilizada (tipo de solventes, viscosidade, tensão superficial, condutividade, etc) [6, 31-33].

Dentre os diversos polímeros utilizados para produção das membranas eletrofiadas, é comum encontrar na literatura materiais como Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) [34], Poliamida-6 (PA6) [35], Polietersulfona (PES) [36], Poli(imida) (PI) [37] e Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [38 - 41]. Por propriedades como o fácil processamento, o PVDF e seus copolímeros têm sido um dos materiais mais utilizados para produção de membranas para diversos tipos de aplicações [42,43]. Estes materiais têm ocupado um grande mercado, sendo o principal polímero aplicado em membranas disponíveis comercialmente para a aplicações em microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) [40,44].

O PVDF-HFP (polifluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno), está representado na Figura 3. Este copolímero apresenta estabilidade térmica, resistência química, resistência à degradação por UV e à abrasão [45,46]. Quando comparado ao PVDF, o PVDF-HFP apresenta maior solubilidade e uma menor cristalinidade devido a incorporação dos grupamentos de hexafluoropropileno em sua estrutura, estes grupos

aumentam a fase amorfa presente no copolímero proporcionando uma maior hidrofobicidade e resistência mecânica [47 , 48]. Estas propriedades tornam este copolímero um dos mais utilizados na produção deste tipo de material.

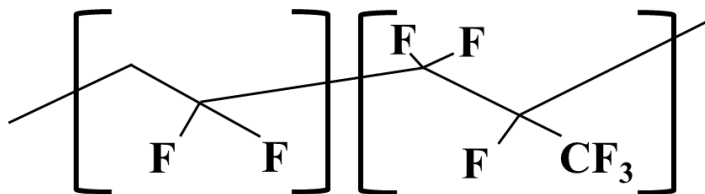


Figura 3 – Estrutura do copolímero PVDF-HFP (polifluoreto de vinilideno-co-Hexafluoropropileno) [46].

Desta forma, neste capítulo será abordado o estudo dos parâmetros de eletrofiação para o PVDF-HFP variando tensão aplicada, fluxo de solução e tempo de eletrofiação. Foi utilizada uma solução 20%*m* de PVDF-HFP em DMF/Acetona. Varou-se os parâmetros de tensão aplicada (13,0; 15,0; e 17,0 kV) e de fluxo de solução (2,0; 2,5; e 3,0 mL/h), obtendo assim 09 amostras iniciais que foram avaliadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio do estudo das imagens, foi selecionado um parâmetro “ótimo” de eletrofiação (tensão e fluxo) e então variou-se o tempo de processo a fim de encontrar as melhores condições para produção de membranas de filtração para partículas médias e grandes (acima de 100 μm). As membranas foram avaliadas quanto suas propriedades térmicas (TGA e DSC), estruturais (FTIR) e morfológicas (Porosidade Gravimétrica e de Mercúrio, área superficial BET e ângulo de contato).

2. EXPERIMENTAL

Este item descreve os materiais utilizados assim como os processos experimentais empregados nesta primeira fase do trabalho.

2.1 Materiais

O poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), Kynar Flex 2821-00 (1,77 g/cm³), foi doado pela *Arkema Química LTDA*; como solvente utilizou-se Dimetilformamida P.A (DMF), *Synth*; e Acetona P.A, *Cinética*. Não foi necessária a purificação ou pré-tratamento em nenhum dos reagentes.

O equipamento de eletrofiação utilizado foi o sistema *homemade* do Laboratório de Eletrofiação e Tecnologia (LabElTec), que consiste em: uma fonte de alta tensão *Spellman Bertan Série 225*, e uma bomba de infusão *Cole-Parmer* de seringa única, para coletor utilizou-se uma placa de aço inoxidável. O aparato é mostrado na Figura 4.

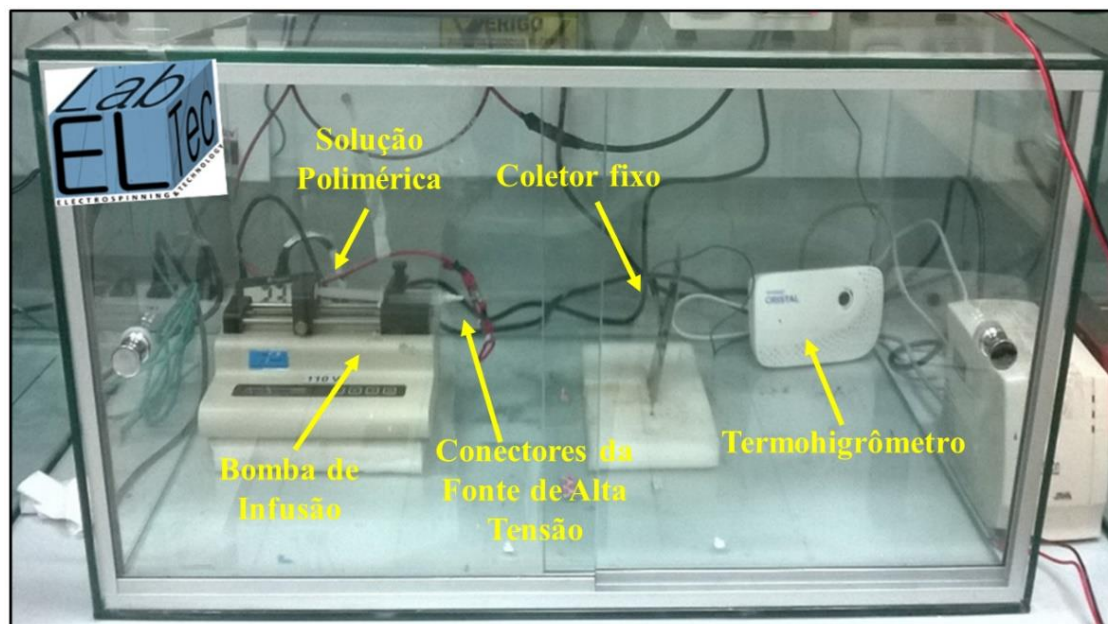


Figura 4 - Sistema de eletrofiação utilizado na primeira etapa deste trabalho disponibilizado pelo Laboratório de Eletrofiação e Tecnologia (LabElTec) (Autor).

2.2 Métodos

Para o preparo da solução polimérica a ser eletrofiada, utilizou-se como principal referência a metodologia reportada por Merlini [49], onde a concentração de 20 %m de polímero em DMF/Acetona se mostrou como a concentração de melhor trabalhabilidade. A quantidade predeterminada de PVDF-HFP foi dissolvida em DMF sob agitação magnética em um banho termostático a 70 °C por 90 minutos. Após resfriamento até 25 °C, a acetona foi adicionada à solução sob agitação magnética em uma proporção de DMF/acetona de 75/25 v/v (6,35 e 2,55 mL, respectivamente) e foi então agitada por mais 30 minutos.

Para a produção dos materiais, a variação dos parâmetros de eletrofiação é de extrema importância para a obtenção de membranas de alta qualidade, com distribuição de poros e homogeneidade no diâmetro de fibras desejável. Desta forma, para o estudo inicial das membranas, foram realizadas em triplicatas (n=3), variações de parâmetros de processo (tensão aplicada e fluxo da solução polimérica) conforme mostrado na Figura 5.

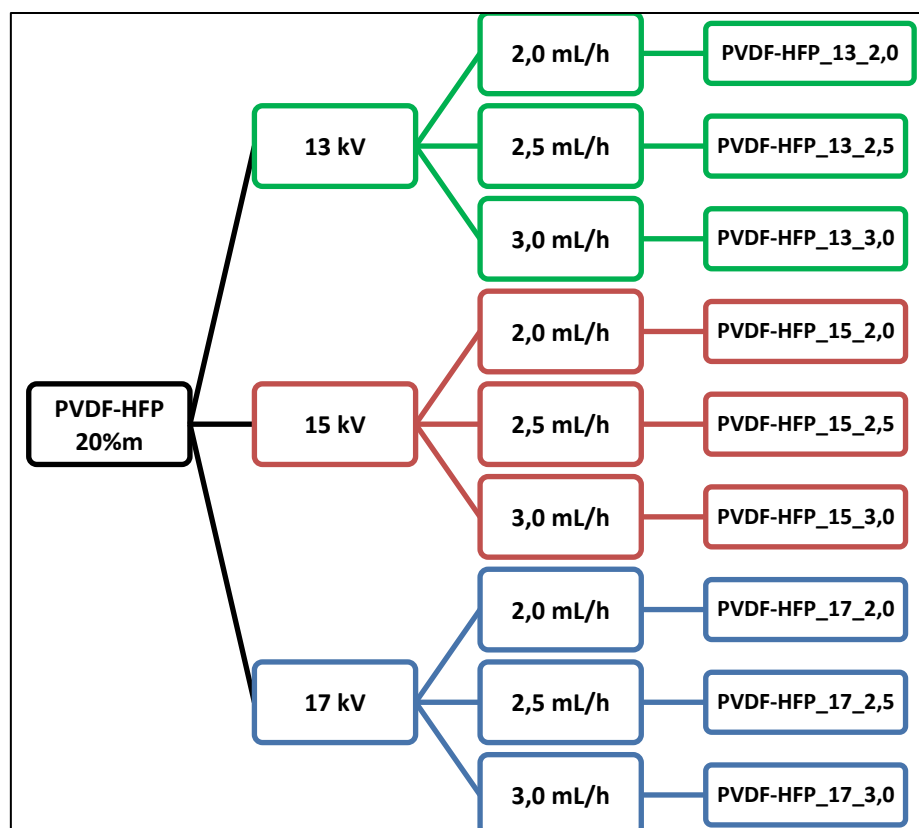


Figura 5 - Parâmetros iniciais de eletrofiação das membranas de PVDF-HFP, variando a tensão e o fluxo de solução polimérica aplicada (Autor).

Conforme mostrado na figura acima, variou-se os parâmetros de tensão aplicada (13; 15; e 17 kV) e de fluxo de solução (2,0; 2,5; e 3,0 mL/h), obtendo assim 09 amostras iniciais que foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estudando as imagens de MEV, foi selecionado um parâmetro “ótimo” de eletrofiação (PVDF-HFP_17_2,5). A partir da amostra selecionada, produziu-se em triplicata (n=3) membranas variando o parâmetro de tempo de deposição, a fim de estudar a influência do tempo de produção das membranas no diâmetro das fibras e dos poros, criando materiais com diferentes densidades de fibras, que consequentemente terão diferentes taxas de fluxo e permeabilidade quando avaliados os produtos finais. Na Figura 6 podemos observar o fluxograma de variação de parâmetros aplicada na amostra selecionada anteriormente (PVDF-HFP_17_2,5).

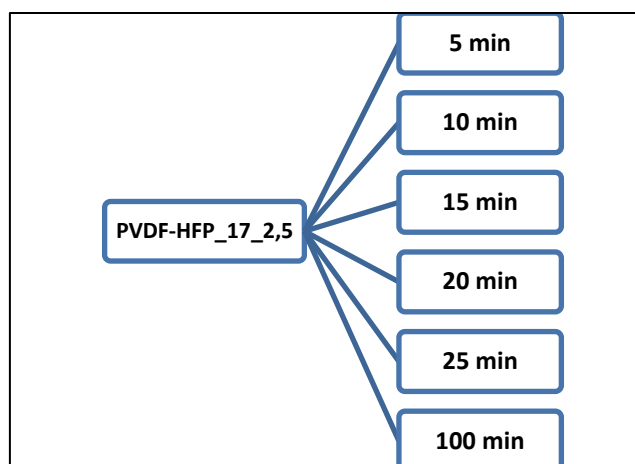


Figura 6 - Parâmetros de eletrofiação da amostra com as características desejadas, obtidas anteriormente, com variação do tempo de eletrofiação (Autor).

Para uma melhor compreensão das propriedades destas membranas, foram realizadas caracterizações que ajudam nortear a aplicação final destes materiais como membranas de filtração para partículas médias e/ou grandes.

2.3 Caracterização

Análises térmicas dos materiais foram realizadas por meio de TGA (*NETZSCH* modelo 209, em cadinho de Alumina (Al_2O_3), atmosfera de N_2 com fluxo de 25 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min e intervalo de temperatura ambiente ~25 °C à 900 °C), e DSC *NETZSCH* modelo 204 *Phoenix*, em cadinho de alumínio (Al), atmosfera de N_2 com fluxo de 25 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min e intervalo de temperatura de 0 a 300 °C. Análise estrutural foi feita por meio de espectroscopia no Infravermelho - FTIR (*Bruker Tensor 2, modo ATR*).

A morfologia foi verificada por MEV (*Carl Zeiss* modelo EVO LS 15) com ajuda do *software* livre ImageJ® onde é possível realizar as medidas de fibras e poros dos materiais, dando assim informações numéricas do que observamos nas imagens. Análises de porosimetria gravimétrica (utilizando álcool isopropílico P.A) e de mercúrio foram também avaliadas (*Micromeritics*, Autopore III, utilizando pressão reduzida de 50 µPa). A área superficial das fibras foi determinada pela adsorção/desorção de nitrogênio e calculada utilizando a equação de BET (*Micromeritics*, ASAP2010 pressão relativa de 0.001 a 0.998). O ângulo de contato na superfície da membrana foi também medido (*Dataphysics* Contact Angle System OCA 15 plus, 5 µL de água deionizada).

Testes de Tensão vs. Deformação foram realizados seguindo a Norma ASTM D 882-02 [50]. Para os estudos de permeabilidade de água pura, as membranas eletrofiadas (25 mm de diâmetro) foram colocadas em uma célula de filtração tipo *dead-end* (Microsyringe Filter Holder -X3002500, *Millipore*) acoplada em uma bomba de infusão *Cole-Palmer* em temperatura ambiente. O efeito do tempo na permeabilidade da membrana foi avaliado utilizando uma vazão inicial de 0.5 mL/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo do comportamento térmico é um parâmetro importante para a determinação das etapas de formulação e processamento dos novos materiais [51]. Para isso realizou-se análise termogravimétrica do copolímero (Figura 7) onde é possível avaliar o comportamento térmico do PVDF-HFP durante o intervalo de 25 a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de N₂.

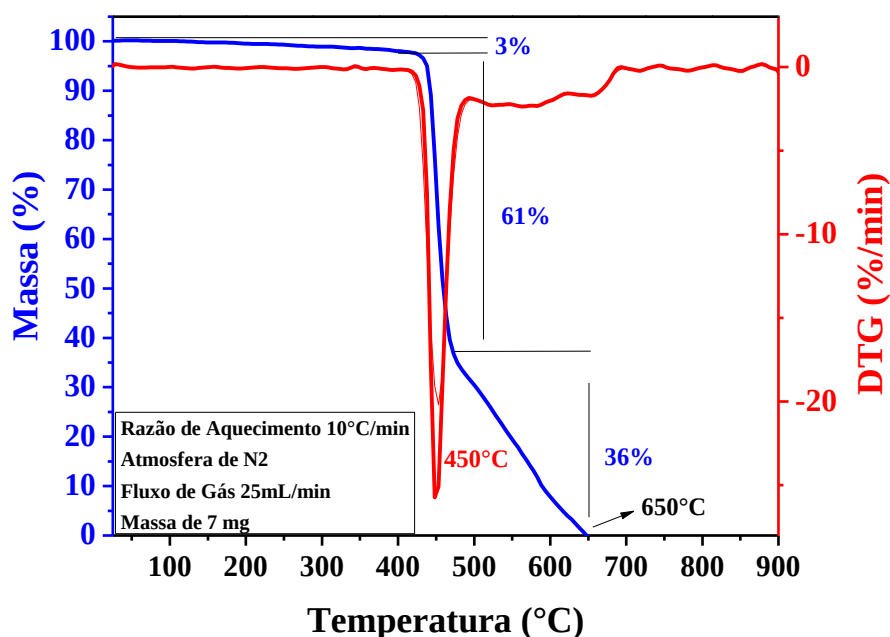


Figura 7 – Curvas termogravimétricas de TGA (azul) e DTG (vermelha) para o copolímero PVDF-HFP antes do preparo da solução (material na forma de pó) (Autor).

Observa-se que a curva azul representa a perda de massa do copolímero e a curva vermelha representa a primeira derivada da curva de TGA, denominada DTG. Nota-se que o copolímero teve perda de massa em dois estágios sendo o primeiro estágio a perda principal e melhor definida de 61% de massa tendo início em 433 °C referente a degradação da cadeia principal do polímero [52]. Levando em consideração a perda de água inicial que quase não pode ser notada de 3%, sobram os 36% de massa perdida no

intervalo de 470 a 650 °C. Quanto à curva de DTG, nota-se o pico principal da primeira perda de massa em 450 °C e sua segunda perda de massa segue em uma temperatura não muito bem definida, o que faz com que o final da curva tenha esse perfil decrescente, isto pode ser devido à ramificação da cadeia do polímero com o HFP. Por meio desta análise temos uma segurança no trabalho deste copolímero, sabendo que é possível processá-lo até aproximadamente 433 °C sem que haja degradação térmica do mesmo. Resultados próximos a 448 °C foram obtidos por Farooqui *et al.* [52]; 430 °C obtidos por Tang e *et al.* [53] e 439 °C por Spasova *et al.* [54].

A análise morfológica é de fundamental importância para o desenvolvimento de membranas de nanofibras para filtração. Desta forma, buscando um conhecimento completo da morfologia das membranas produzidas foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente, realizou-se a análise das amostras produzidas seguindo os parâmetros mostrados na Figura 5. Na Figura 8, tem-se imagens de MEV com aumento de 10.000x para as 9 amostras. Observa-se que as imagens 8a a 8f apresentam um maior número de contas (gotas e/ou respingos geradas por um erro de processo) presentes nas membranas. Isso deve acontecer por causa da menor tensão aplicada ao sistema quando em comparação com as imagens de 8g a 8i, que além de apresentarem quantidades menores de contas (indicadas pelas setas vermelhas), são mais homogêneas em diâmetro e distribuição de fibras. Isso ocorre pela maior facilidade de se formar o cone de Taylor com uma tensão maior.

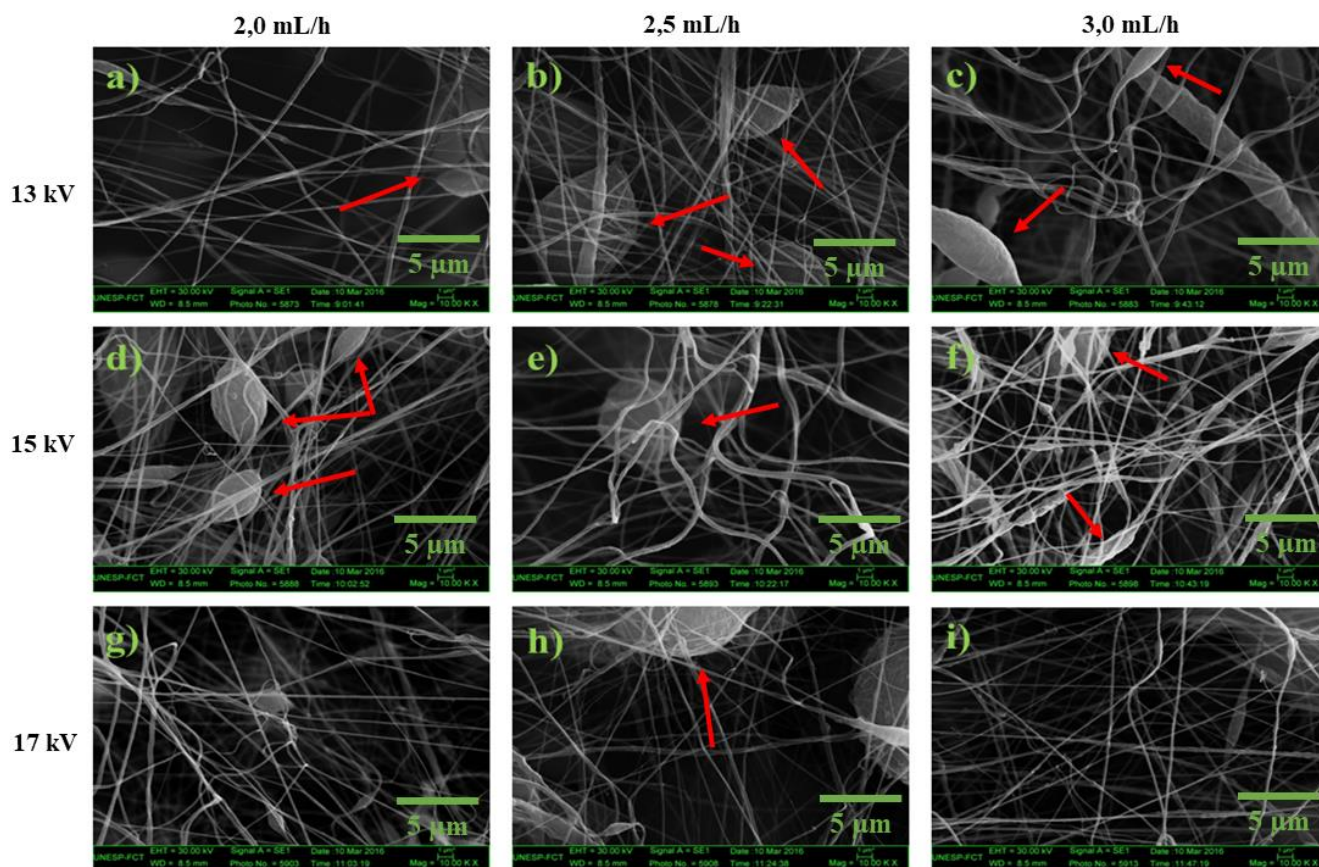


Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000x para as amostras iniciais, 8a a 8c com 13 kV(2,0; 2,5 e 3,0 mL/h); de 8d a 8f com 15 kV (2,0; 2,5 e 3,0 mL/h); e de 8g a 8i com 17 kV (2,0; 2,5 e 3,0 mL/h) respectivamente (Autor).

Nas Figuras 9 a 17 têm-se as imagens com um maior aumento de 15.000x, assim como os gráficos correspondentes das análises de frequência de diâmetro de fibras e a frequência de tamanho de poros entre fibras. Ao observar os dados obtidos e as imagens ampliadas de microscopia, podemos verificar melhor a influência nos parâmetros de eletrofiação na morfologia das fibras.

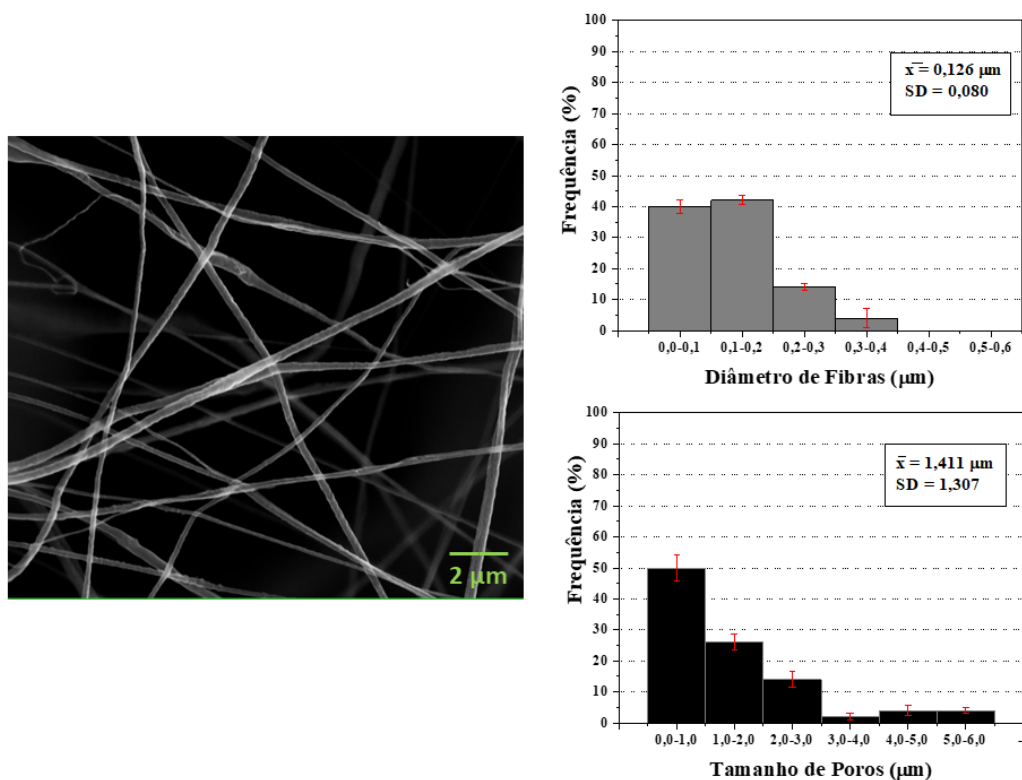


Figura 9 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 01 (13 kV e 2,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

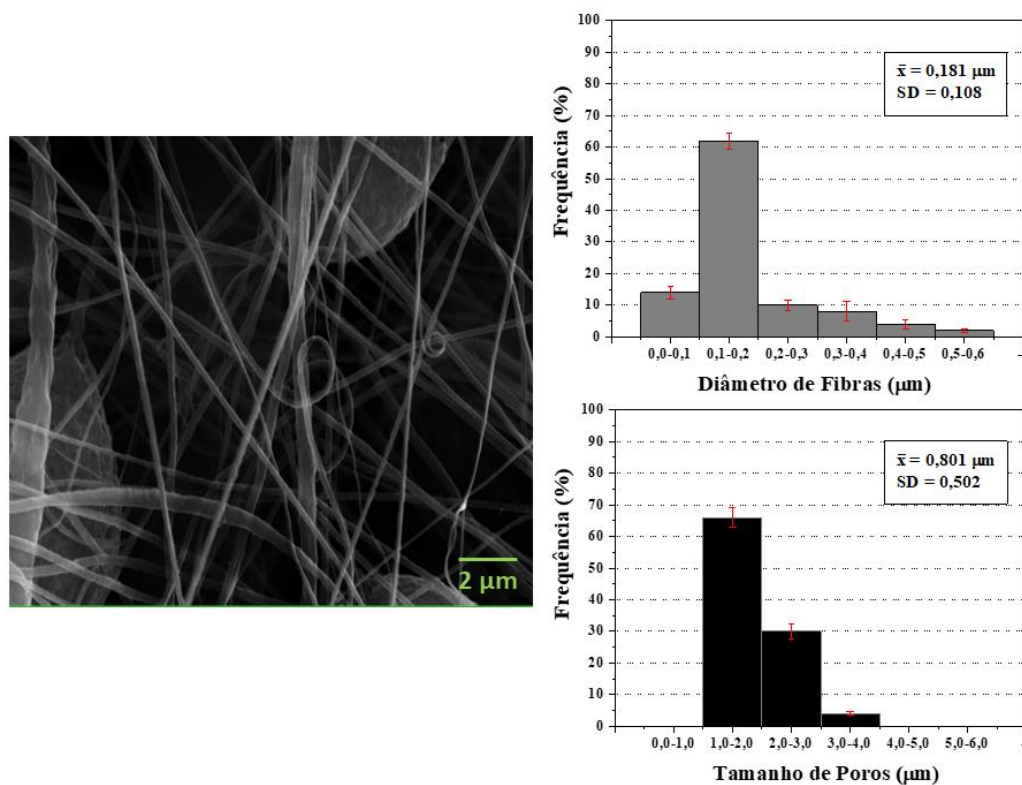


Figura 10 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 02 (13 kV e 2,5 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

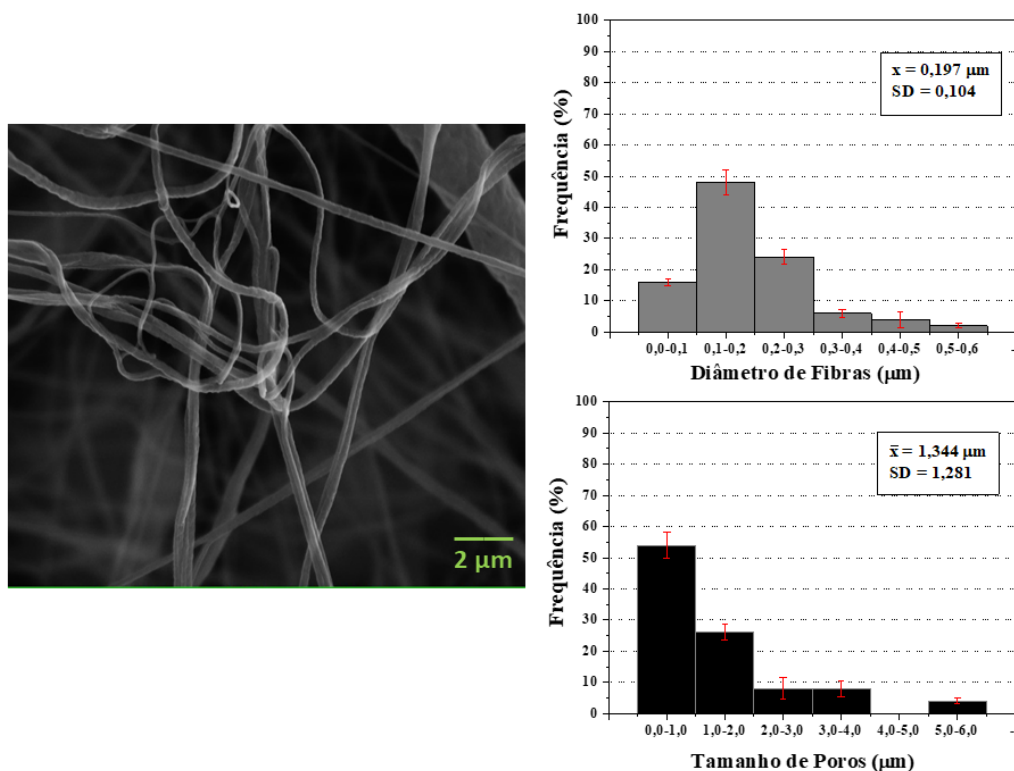


Figura 11 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 03 (13 kV e 3,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

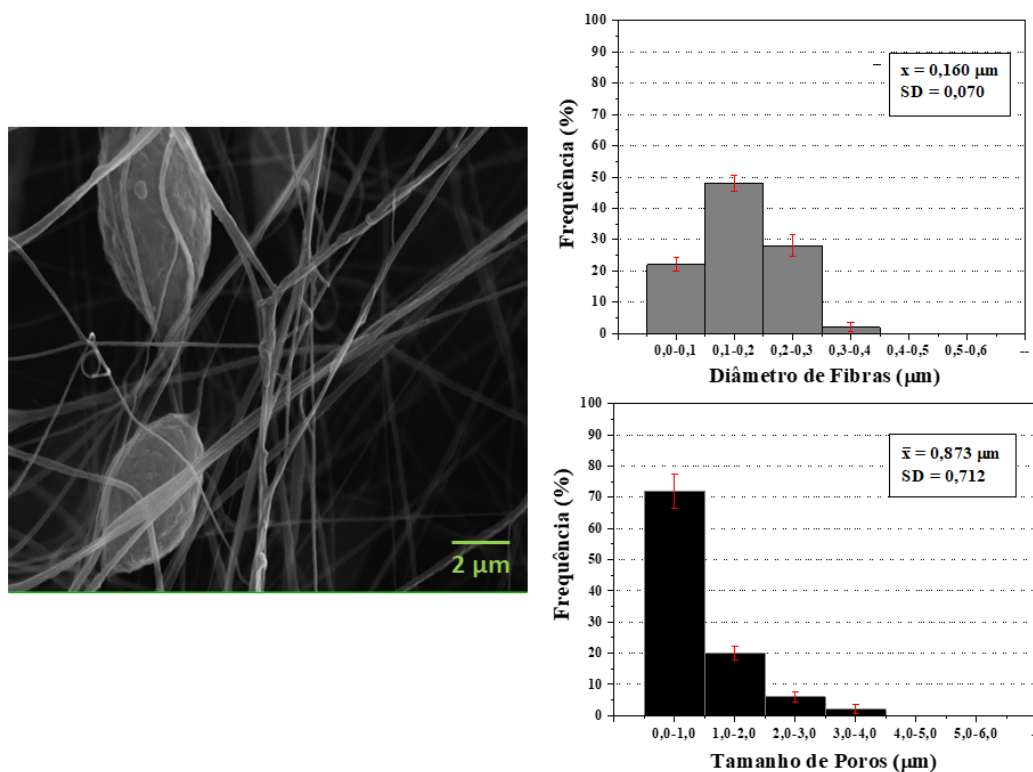


Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 04 (15 kV e 2,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

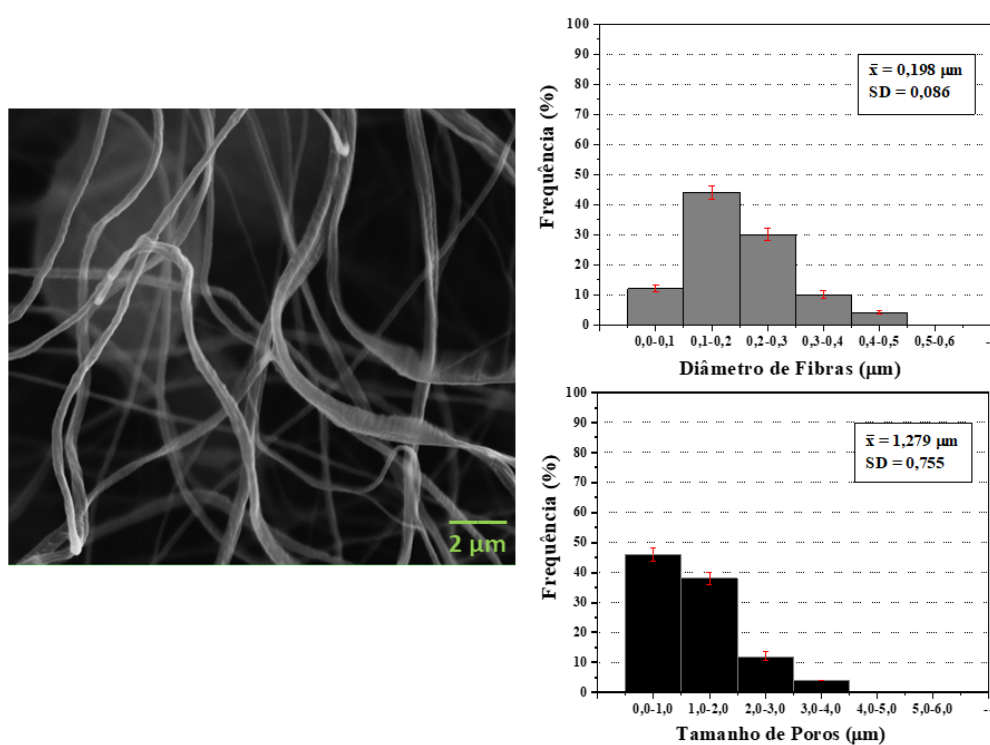


Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 05 (15 kV e 2,5 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

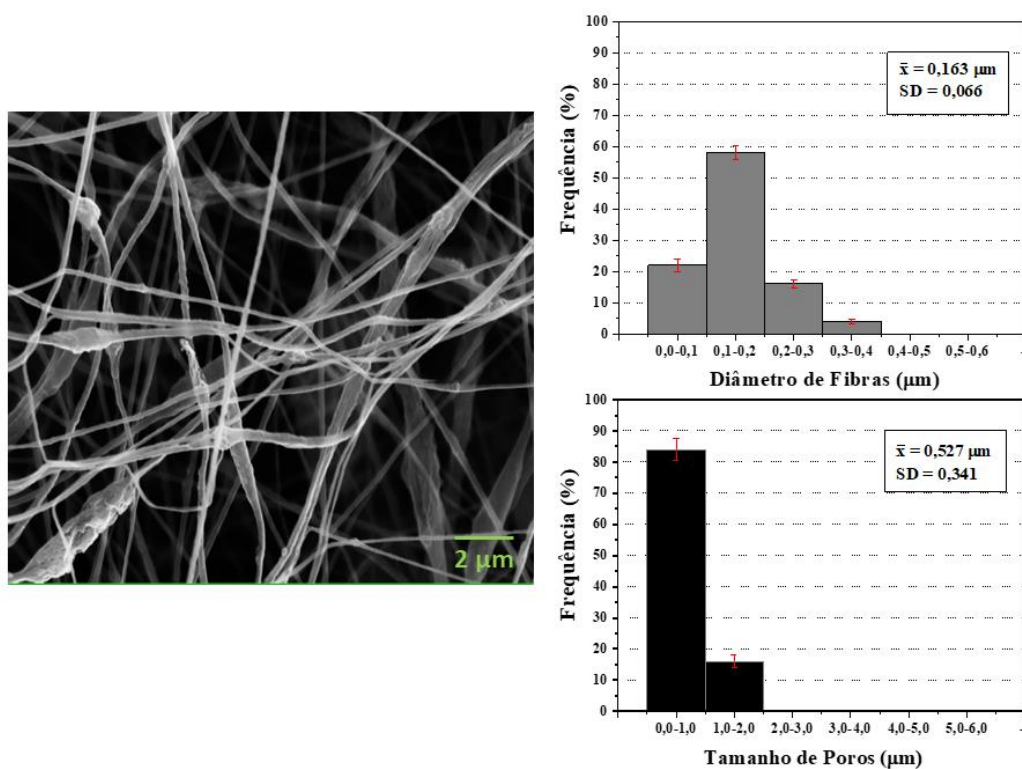


Figura 14 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 06 (15 kV e 3,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

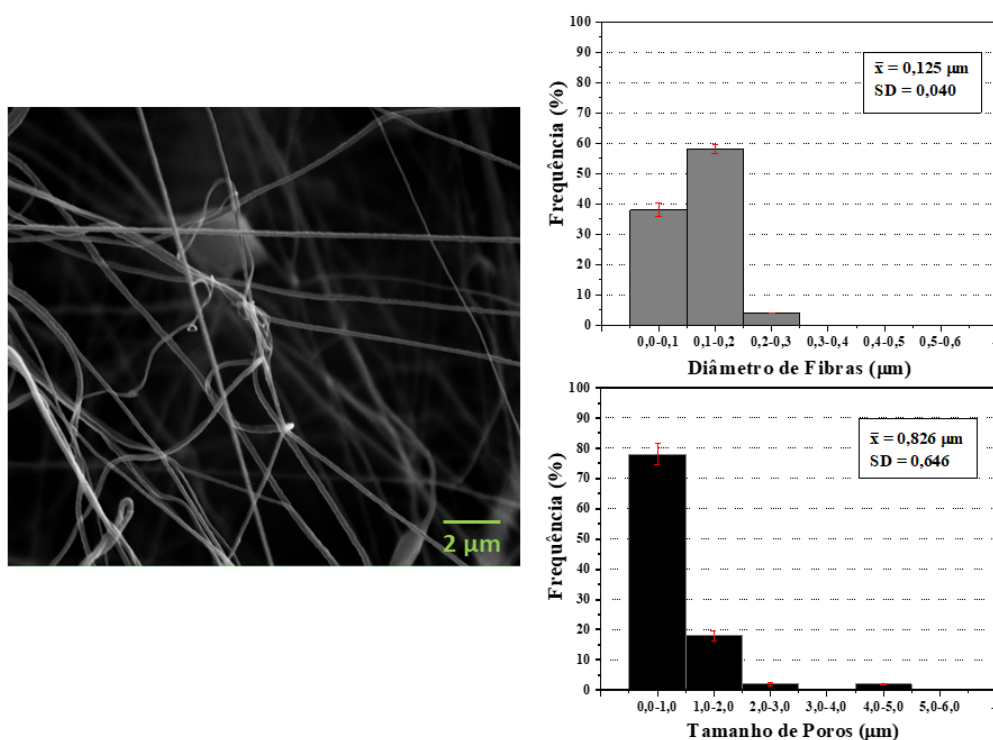


Figura 15 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 07 (17 kV e 2,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

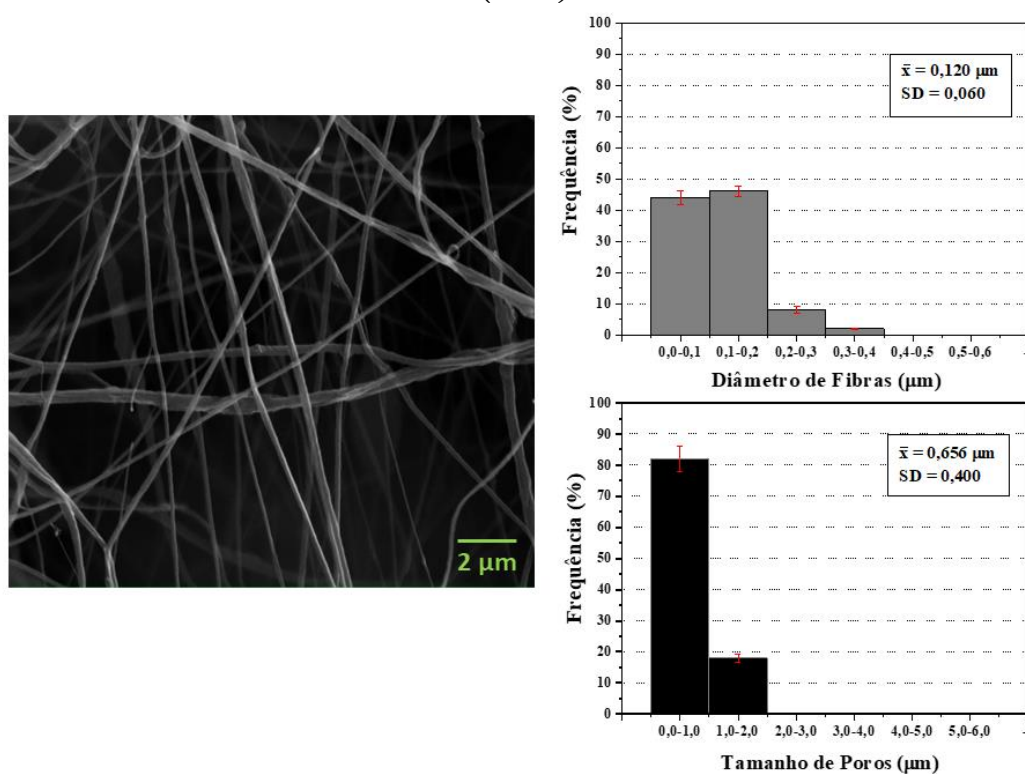


Figura 16 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 08 (17 kV e 2,5 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

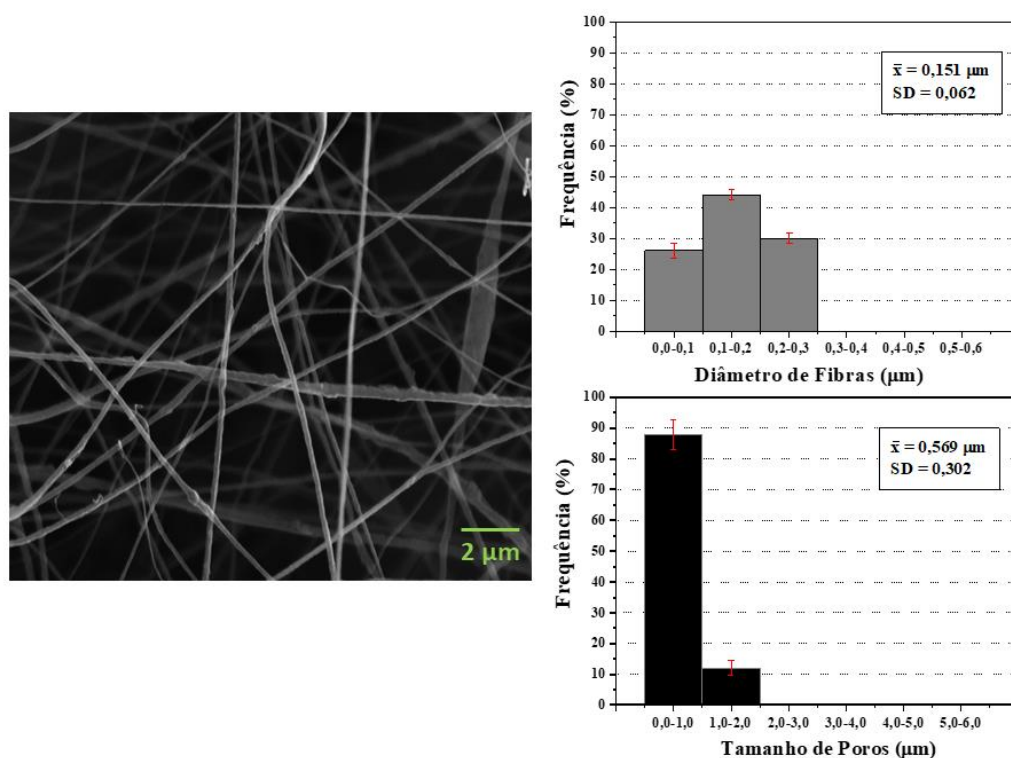


Figura 17 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da Amostra 09 (17 kV e 3,0 mL/h) e Histogramas de Diâmetro de Fibras e Tamanho de Poros (Autor).

A partir das imagens de MEV observa-se características como diâmetro de fibras, homogeneidade no diâmetro de fibras, presença de contas e homogeneidade no tamanho de poros. Na Tabela 1 são apresentados os valores médios obtidos quanto ao diâmetro de fibras, tamanho de poros e densidade de fibras por área. Analisando os diversos dados nota-se que há uma certa mudança dentre as morfologias das membranas com a variação dos parâmetros, porém é possível observar que as membranas utilizando 17 kV como tensão exibem maior similaridade dentre os resultados mostrados na tabela.

Tabela 1 - Valores de diâmetro médio de fibras, tamanho médio de poros e densidade de fibras por área.

Amostra	Diâmetro Médio de Fibras (μm)	Tamanho Médio de Poros (μm)	Densidade de Fibras por Área (fibras/ cm^2)
PVDF-HFP_13_2,0	0,126 $\pm$ 0,080	1,411 $\pm$ 1,307	6,58 x 10 ⁶
PVDF-HFP_13_2,5	0,181 $\pm$ 0,108	0,801 $\pm$ 0,502	6,65 x 10 ⁶
PVDF-HFP_13_3,0	0,197 $\pm$ 0,104	1,344 $\pm$ 1,281	7,68 x 10 ⁶
PVDF-HFP_15_2,0	0,160 $\pm$ 0,070	0,873 $\pm$ 0,712	6,18 x 10 ⁶
PVDF-HFP_15_2,5	0,198 $\pm$ 0,086	1,279 $\pm$ 0,755	9,43 x 10 ⁶
PVDF-HFP_15_3,0	0,163 $\pm$ 0,066	0,527 $\pm$ 0,341	7,75 x 10 ⁶
PVDF-HFP_17_2,0	0,125 $\pm$ 0,040	0,826 $\pm$ 0,646	8,55 x 10 ⁶
PVDF-HFP_17_2,5	0,120 $\pm$ 0,060	0,656 $\pm$ 0,400	8,99 x 10 ⁶
PVDF-HFP_17_3,0	0,151 $\pm$ 0,062	0,569 $\pm$ 0,302	6,09 x 10 ⁶

Associando os dados da tabela acima e a observação das imagens, a amostra PVDF-HFP_17_2,5 foi escolhida como a amostra com parâmetros ideais para a produção das fibras para os testes seguintes. Esta amostra apresenta fibras com grande área superficial, mas foi escolhida principalmente por ter apresentado baixo número de contas, alta homogeneidade no diâmetro de fibras, com 90% de suas fibras com diâmetro entre 0 e 200 nm, e também homogeneidade no tamanho de poros, com 82% dos poros entre 0 e 1.000 nm.

Na Figura 18 têm-se as imagens de MEV com aumento de 5.000x para as amostras produzidas seguindo os parâmetros de tempo apresentados na Figura 6, onde foram variados os tempos de fiação de 5 a 25 min (com razão de 5 min) e uma amostra com o tempo extrapolado de 100 min.

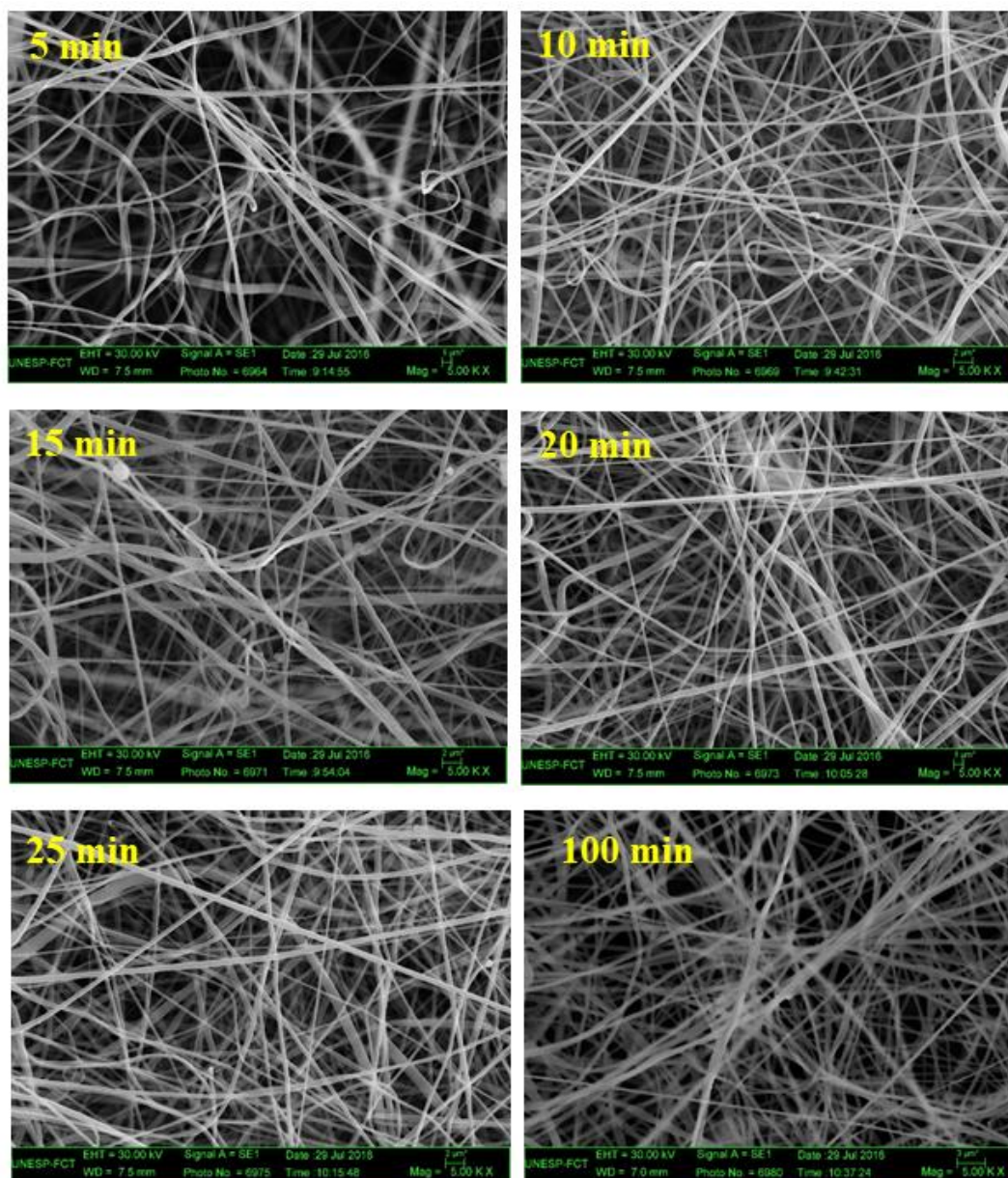


Figura 18 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 5.000x para as amostras eletrofiadas com diferentes tempos (Autor).

Considerado como parâmetros ideais dentre os estudados foram fixados tensão e fluxo. A figura acima mostra uma alta homogeneidade de distribuição de fibras na área analisada para todas as amostras. Abaixo, da **Erro! Fonte de referência não encontrada**.19 a 24 são mostradas as imagens de microscopia com aumento de 15.000x e de 1.000x (no detalhe); ao lado estão presentes os gráficos com a análises de dados obtidas por meio da imagem.

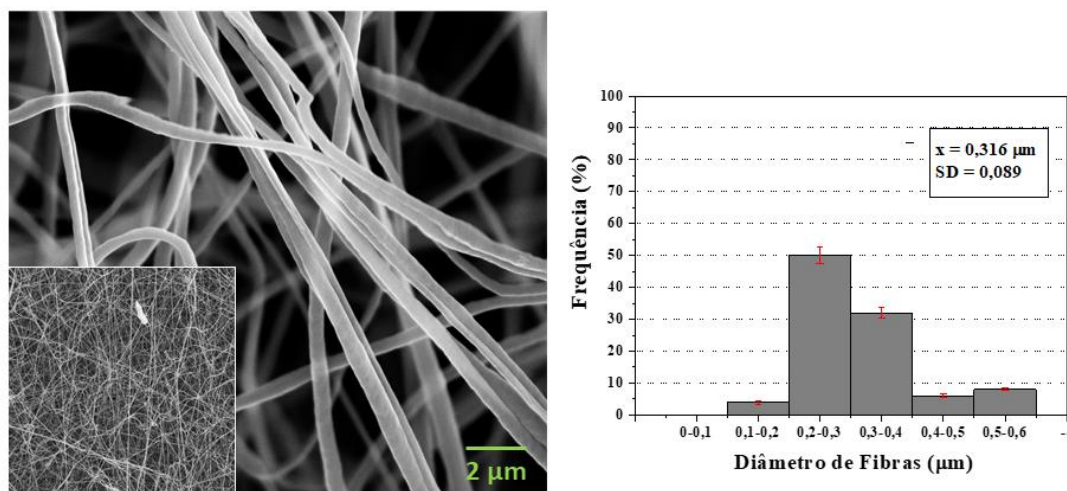


Figura 19 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 5min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).

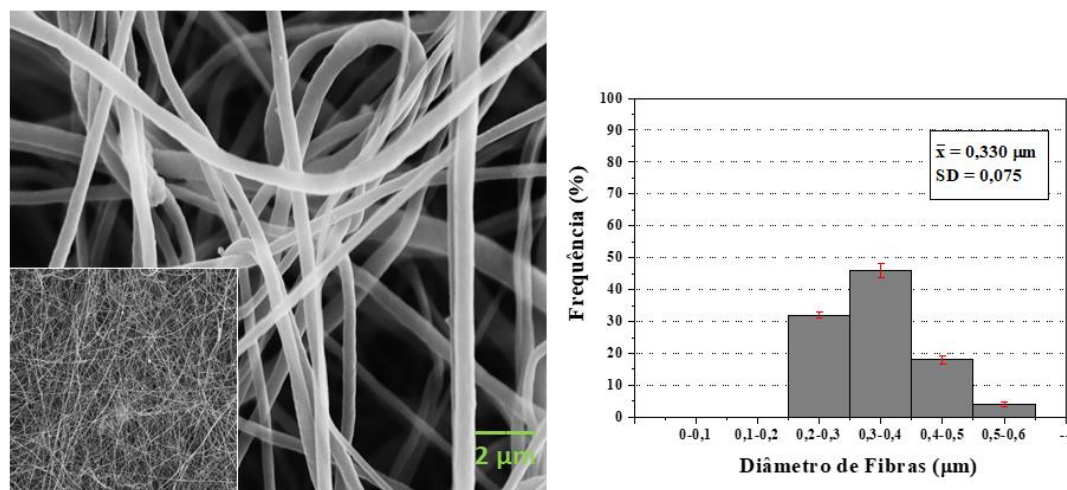


Figura 20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 10min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).

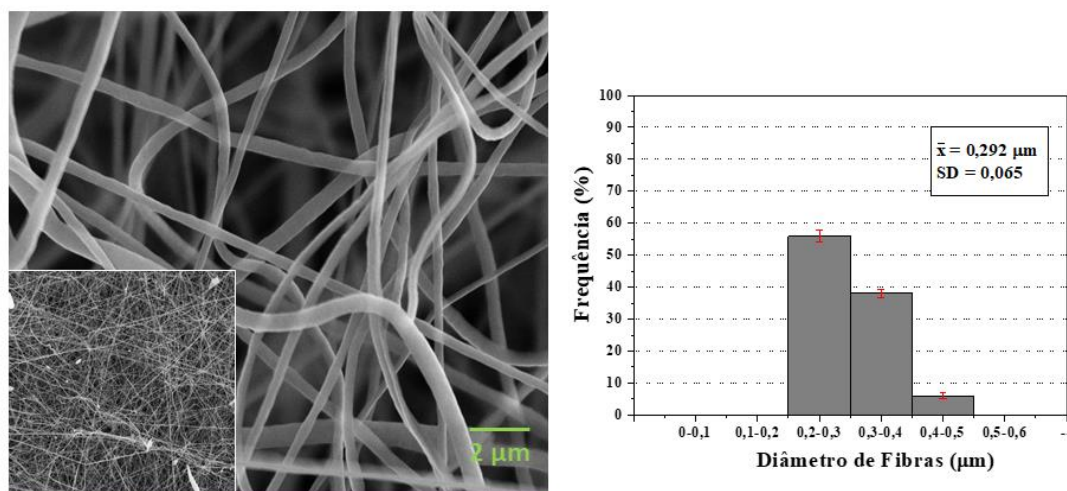


Figura 21 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 15min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).

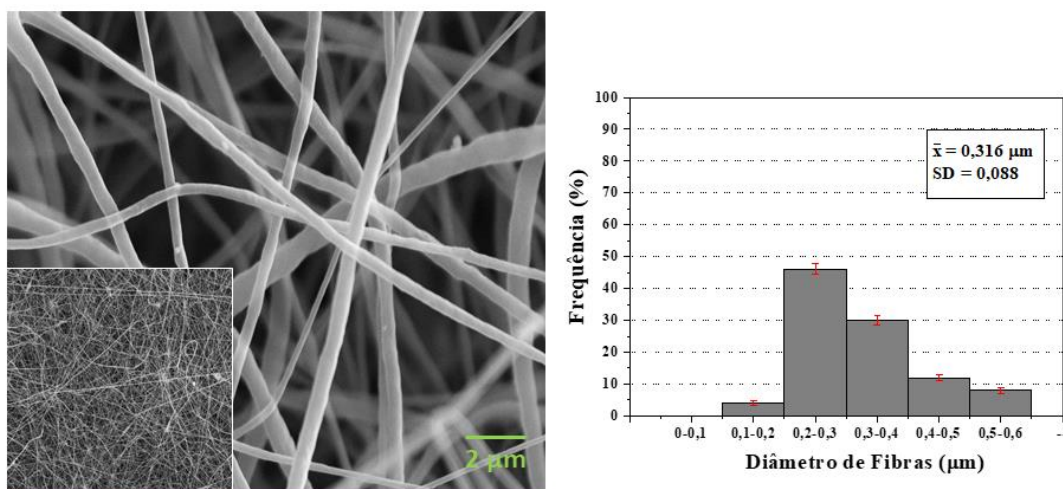


Figura 22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 20min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).

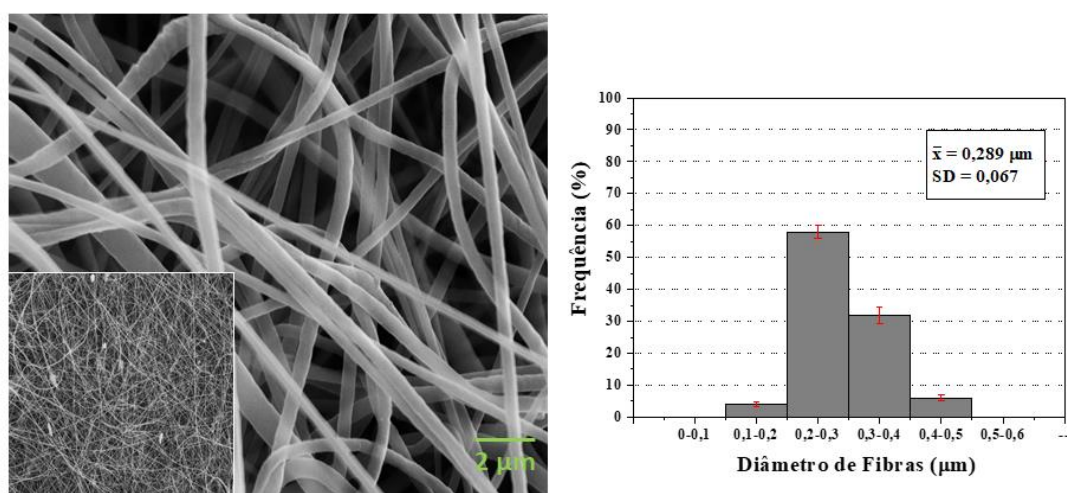


Figura 23 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 25min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).

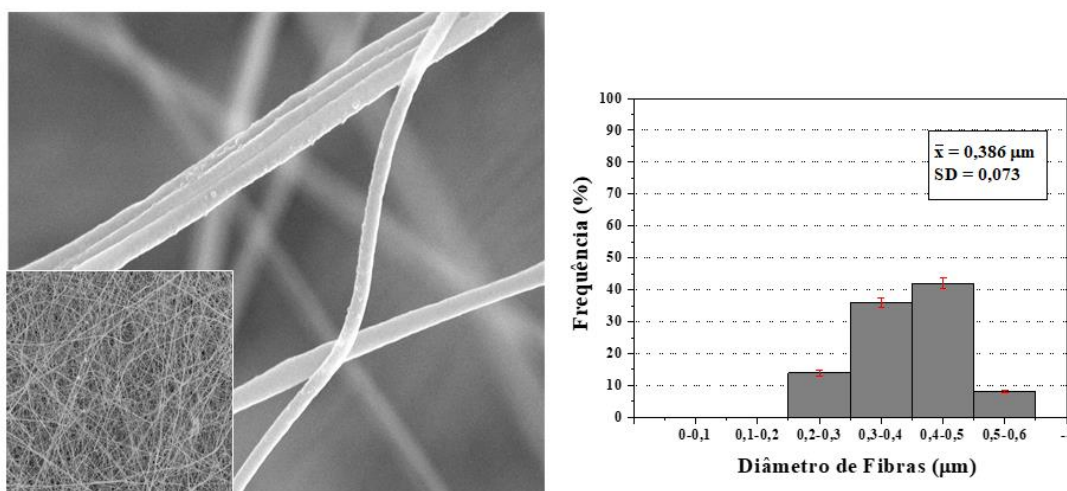


Figura 24 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15.000x da amostra de 100 min, no detalhe imagem de 1.000x e Histogramas de Diâmetro de Fibras (Autor).

Nas imagens é possível notar a diferença na morfologia da membrana com relação ao tempo de eletrofição; nas imagens com aumento de 1.000x vê-se a alta densidade de fibras para todas as amostras, até mesmo a amostra com o menor tempo de fiação (5 min). Nas imagens com ampliação de 15.000x também se nota a mesma densidade de fibras com exceção da membrana eletrofiada durante 100 min. Isso se deve à estrapolação de tempo de fiação, o que pode ter isso gerado uma alta rugosidade na membrana pela deposição de fibras sobre fibras. Com isso, as fibras depositadas primeiro aparecem em perspectiva diferente das fibras superficiais.

Utilizando imagens de aumento de 2.000x e o *software* Image J®, para realizar a estimativa da densidade, pode-se construir um gráfico de densidade superficial de fibras por área. A partir da Figura 25 é possível observar um aumento gradativo na densidade de fibras por área. Esse comportamento já era esperado, uma vez que aumenta o tempo de deposição de fibras de forma linear, partindo de uma densidade superficial de $5,03 \times 10^6$ fibras/cm² para $10,84 \times 10^6$ fibras/cm².

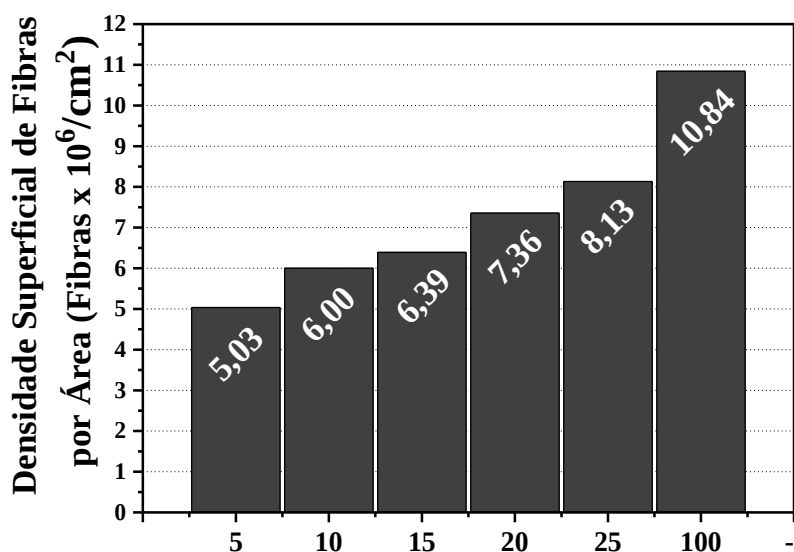


Figura 25 - Densidade Superficial de fibras por área das amostras de 5 a 100 min (Autor).

Assim como a densidade de fibras, a espessura das membranas tende a aumentar devido ao aumento do tempo de produção, porém o aumento não tem o comportamento exponencial (Figura 26). No processo de sobreposição de fibras há uma espécie de pressão sobre as fibras já depositadas abaixo, desta forma, a espessura aumenta de forma randômica.

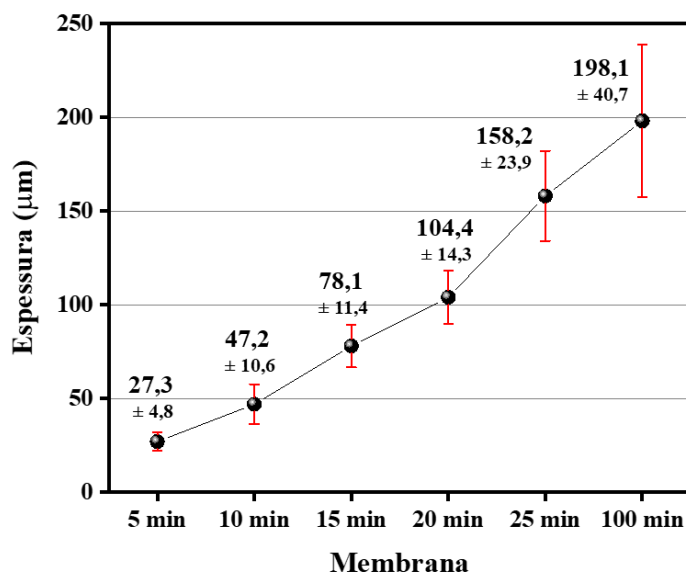


Figura 26 - Espessura das membranas eletrofiadas (Autor).

Para avaliar uma possível mudança de cristalinidade dos polímeros e consequentemente uma mudança nas fibras fiadas, o que pode acontecer com copolímeros de PVDF por meio de tratamentos térmicos e elétricos, foi realizada a análise por meio de DSC. A Figura 27 com as curvas de DSC, os valores de entalpia e cristalinidade estimados estão listados na Tabela 2.

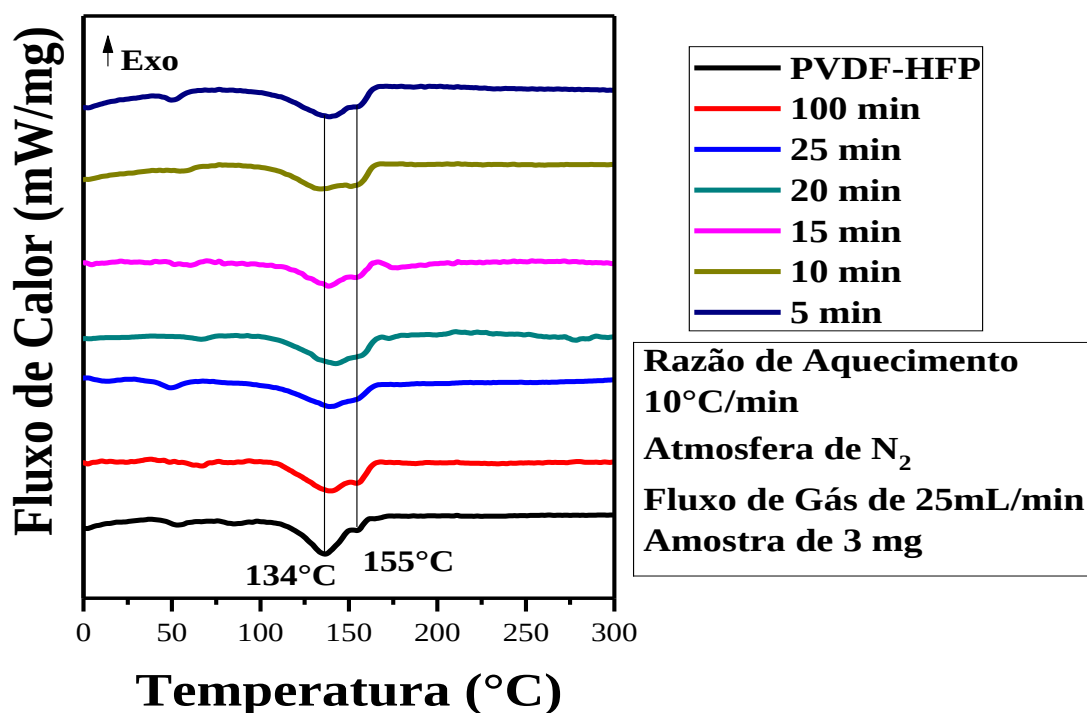


Figura 27 - Curvas de DSC para PVDF-HFP em pó e para as amostras eletrofiadas de 5 a 100 min (Autor).

Nas curvas acima observa-se que as todas têm o mesmo comportamento, não aparecendo nenhum novo evento térmico, mostrando de forma evidente sua temperatura de fusão, não havendo mudanças significativas nesta transição, como visto na Tabela 2. A temperatura de fusão gira em torno do encontrado na literatura por Farooqui e co-autores [52] e Hua-Cao e coautores [55]. Assim, o material exibe um pico principal de fusão com um ombro correspondentes ao PVDF e sua fusão da fase α (135 e 152°C), assim como encontrado por Aravindan e coautores [56]. Além do pico característico de fusão encontramos um leve desnível na linha de base em 60 °C referente a volatilização de solventes utilizados [57].

Tabela 2 - Valores de entalpia e cristalinidade estimados por meio da análise de DSC.

AMOSTRA	TEMP. FUSÃO, T_f (°C)	ENTALPIA DE FUSÃO,	CRISTALINIDADE, X_c (%)
PVDF-HFP	136,6	71,51	68,10
5 min	138,9	74,77	71,21
10 min	138,9	74,20	70,66
15 min	139,8	75,27	71,69
20 min	138,9	74,23	70,69
25 min	134,4	74,37	70,94
100 min	138,4	74,26	70,73

Os valores da tabela acima foram obtidos por meio do *software* Proteus[®], que os calcula de forma automática integrando a área do pico de fusão e encontrando o X_c (% Cristalinidade) segundo a Equação (1) abaixo descrita também por Canevarolo Jr. [57].

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ_f} \cdot x \cdot 100 \quad (1)$$

onde ΔH_f e ΔH°_f representam a entalpia de fusão experimental e do polímero totalmente cristalino (104,7 J/g) respectivamente [52, 57]. Os valores calculados pelo software estão também representados na Figura 28.

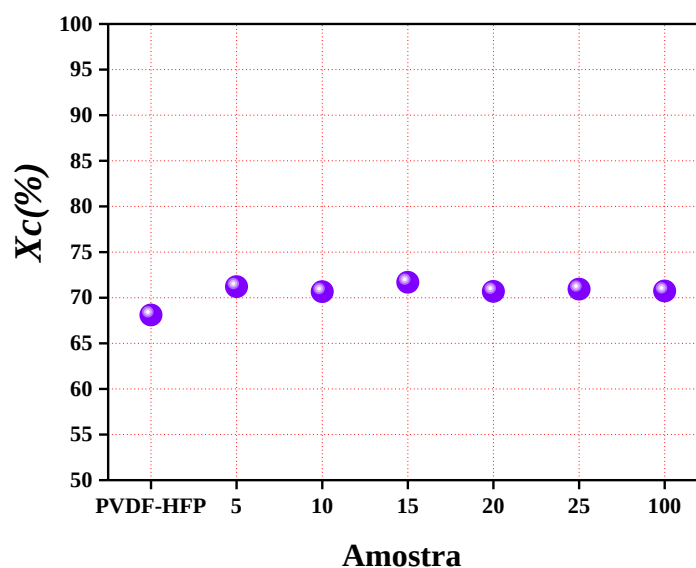


Figura 28 - Grau de Cristalinidade das membranas estimado por meio de análise de DSC (Autor).

Os dados de DSC tanto para o PVDF-HFP quanto para as membranas indicam que o grau de cristalinidade tende a aumentar durante o processo de eletrofiação, o que acontece devido o melhor alinhamento da cadeia polimérica na formação das fibras com o auxílio do campo elétrico aplicado [58,59]. Dados importantes uma vez que o grau de cristalinidade influencia características como a hidrofobicidade do material [60].

Buscando compreender se há alguma mudança de fases do copolímero e complementando a análise de DSC, foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho. Assim, a Figura 29 mostra os espectros para as amostras de 5 a 100 min e do polímero em pó antes da produção das membranas.

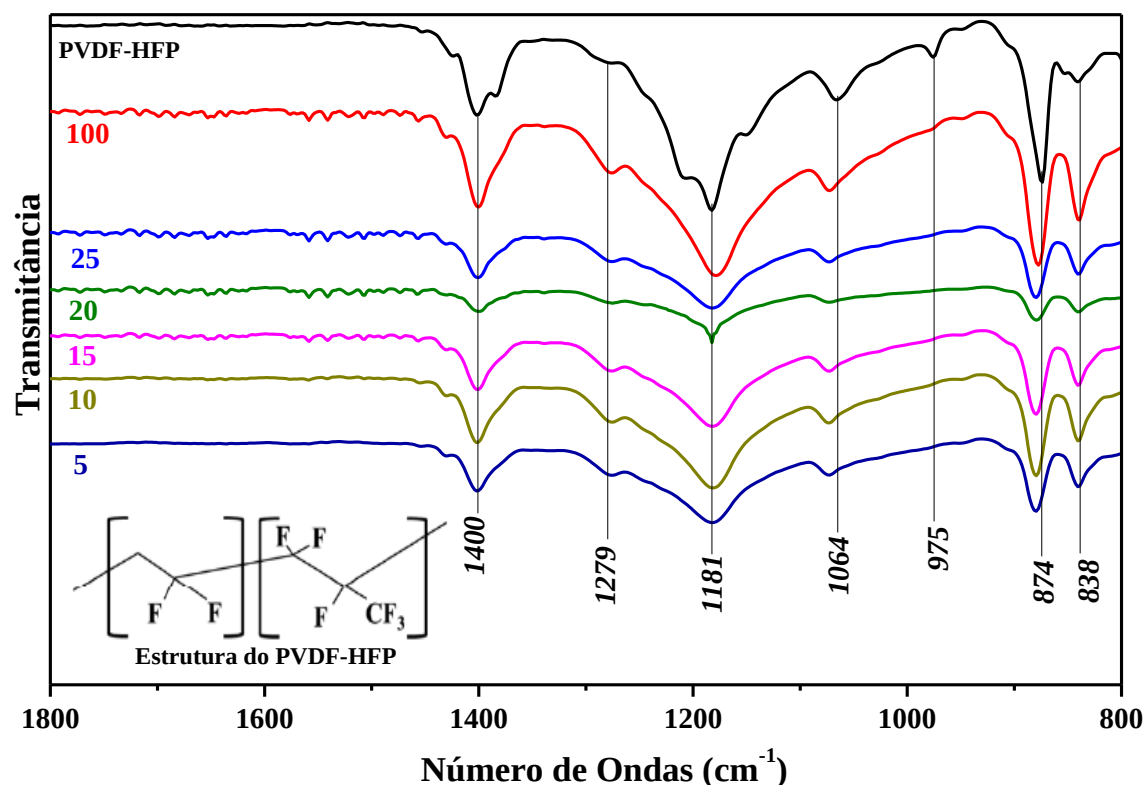


Figura 29 - Espectros no infravermelho para o PVDF-HFP (pó) e para as membranas eletrofiadas com diferentes tempos (Autor).

Observa-se que todas as amostras tiveram comportamento parecido, exibindo as principais bandas de referência do copolímero utilizado. Para todas as membranas em 838 cm^{-1} aparece um pico referente a sua fase β e a vibração do grupo $-\text{CH}_2-$. Em 874 cm^{-1} observe-se bandas correspondentes a fase amorfa do polímero (HFP) e vibrações do grupo vinilideno, o deslocamento deste pico para 879 cm^{-1} após o processo de eletrofiação confirma os resultados do DSC, mostrando uma diferença de cristalinidade entre o PVDF-HFP e as membranas eletrofiadas. Para os picos em 975 cm^{-1} encontra-se que são referentes à fase α do PVDF-HFP, este pico aparece de forma muito discreta para as membranas eletrofiadas, mostrando a predominância da fase β em sua estrutura já eletrofiada com relação ao copolímero em pó, isso pode acontecer devido ao estiramento causado durante a eletrofiação. Em 1064 cm^{-1} é assinalado como estiramento simétrico do grupo $-\text{CF}_2-$ e também a vibrações de $-\text{C}-\text{C}-$ na cadeia principal do copolímero, mostrando sua característica cristalina, assim como para o pico referente à fase amorfa (874 cm^{-1}), este pico tende a deslocar-se pela mudança de cristalinidade entre as membranas e o copolímero. Para picos em 1181 cm^{-1} encontra-se referências de estiramento simétrico dos grupos $-\text{CF}_3$ e $-\text{CF}_2$. Outro pico característico da fase β está

localizado em 1279 cm^{-1} para todas as amostras, correspondente ao estiramento antissimétrico e simétrico do grupo $-\text{CF}_2-$, porém aparece com maior intensidade relativa nas membranas eletrofiadas do que no copolímero em pó, o que pode ser devido ao estiramento causado durante a eletrofição. Outra banda característica deste copolímero aparece em 1400 cm^{-1} que é assinalado como estiramento C-F [52,56,61-63]. Por meio do estudo destes espectros confirmam a presença de ambas as fases cristalinas (α e β) do PVDF-HFP nas amostras, assim confirma-se a alta cristalinidade do polímero, porém com maior concentração da fase β .

Por se tratar de um copolímero semicristalino, o PVDF-HFP tem característica de hidrofobicidade devido principalmente aos grupos hexafluoropropileno de sua estrutura. Essa característica de alta permeabilidade de água é muito importante quando se trabalha com membranas aplicadas em purificação de água [64-66]. Para que se conheça o grau de molhabilidade foi realizada a medida de ângulo de contato, as imagens obtidas são mostradas na Figura 30.

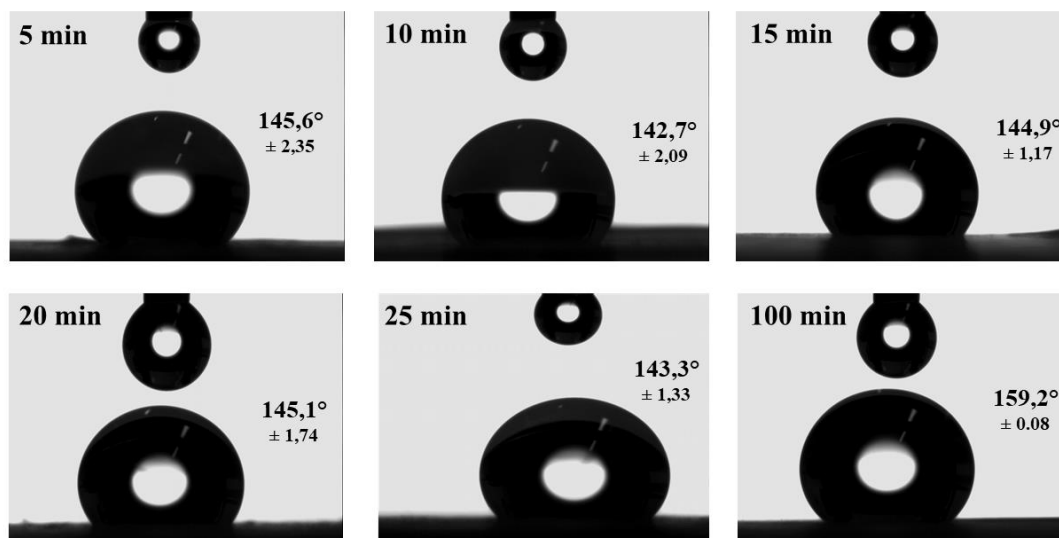


Figura 30 - Medida de ângulo de contato para as membranas eletrofiadas de PVDF-HFP com diferentes tempos de eletrofição (5 a 100 min) (Autor).

Observadas acima, as membranas apresentam-se altamente hidrofóbicas. Isso é devido à estrutura do polímero e ao processo de produção de membranas. É sabido que membranas eletrofiadas aumentam o ângulo de contato do polímero com água, isso está relacionado com o aumento da rugosidade das membranas [19,67]. Assim, as membranas mantiveram valores bem próximos de ângulo com exceção apenas da amostra de 5 min, isso pode ter acontecido devido à baixa espessura do filme e sua baixa rugosidade devido ao tempo de fiação. Como visto, o processo de eletrofição aumenta o ângulo de contato

devido à criação de superfícies muito irregulares com muitas cristas e vales permitindo que a gota de água seja suspensa na superfície da membrana sem infiltração, sendo caracterizado como uma membrana hidrofóbica [65,68].

Outro parâmetro importante a ser estudado quando se trata de membranas para filtração é a porosidade da membrana, onde por meio da deposição randômica de fibras espera-se que haja alta porosidade [25]. Esta propriedade foi inicialmente medida por meio da análise de porosimetria gravimétrica utilizando Álcool Isopropílico PA (*Synth*) e calculado segundo a Equação (2) [69], cujo valores encontrados estão representados na Figura 31.

$$\varepsilon_m = \frac{(w_1 - w_2)/D_i}{\left[\frac{w_1 - w_2}{D_i}\right] + \left(\frac{w_2}{D_p}\right)} \quad (2)$$

onde ε_m é a porosidade da membrana (%), W_1 é a massa da membrana úmida com o álcool, W_2 é a massa da membrana seca, D_i é a densidade do álcool isopropílico e D_p é a densidade do polímero.

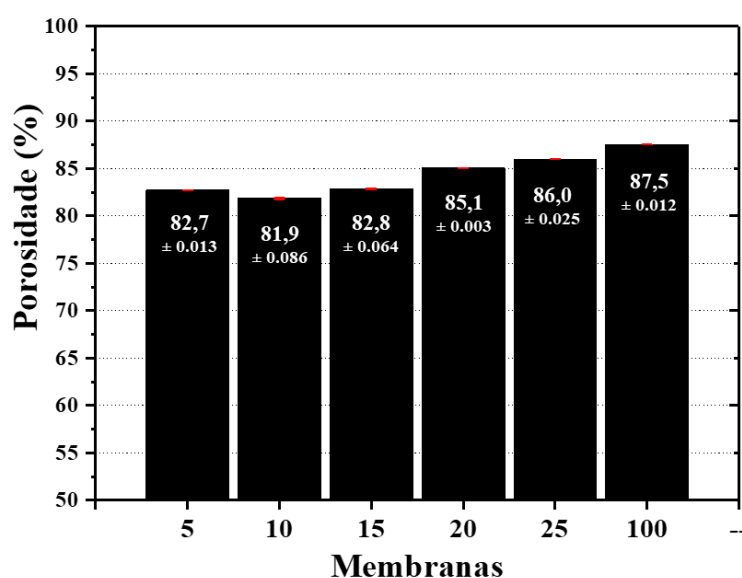


Figura 31 - Análise de porosidade gravimétrica utilizando álcool isopropílico, das membranas eletrofiadas durante diferentes tempos (5 a 100 min) (Autor).

Nota-se uma alta porosidade para todas as membranas, propriedade favorável para sua aplicação em membranas de filtração. A membrana eletrofiada por 5 min já apresenta uma porosidade muito alta. Isso se deve ao tempo de eletrofiação, nesta amostra o período foi pequeno, assim a membrana possui baixa densidade de fibras em volume e consequentemente mais poros.

As membranas seguintes seguiram em aumento linear, onde a membrana produzida por 100 min apresenta a maior porosidade com 87,5%, isso pode ser explicado que apesar da membrana ter maior densidade superficial de fibras ela também tem uma densidade maior de poros em volume de membrana havendo assim grande quantidade de espaços vazios no interior de seu volume. Em comparação com a membrana de 25 min, nota-se a pequena diferença (1,5%), isso pode indicar uma saturação de poros, atingindo os limites de porosidade para este material. Este comportamento é conhecido na literatura como comportamento de esponja [67].

Os altos valores de porosidade das membranas produzidas favorecem a aplicação final destes materiais como membranas de filtração, uma vez que permitirão um maior fluxo de trabalho e melhores valores de permeabilidade [25,64].

Analizando os resultados apresentados até então para as membranas produzidas durante diferentes tempos de eletrofiação (cristalinidade, FTIR, ângulo de contato e porosidade gravimétrica), verifica-se uma grande proximidade dos resultados quando variando 5 min de processo. Desta forma, reduziu-se as amostras para uma série com maior intervalo de tempo a fim de observar melhor a variação deste parâmetro, assim manteve-se as amostras de 5, 15, 25 e 100 minutos de eletrofiação.

Seguindo com as 04 amostras citadas acima, foi realizada a análise de porosidade por intrusão de mercúrio. Esta medida é de princípio muito simples e consiste na secagem do material para que disponibilize totalmente os poros de possíveis fluídos, depois é pesado e posto em uma câmara onde será introduzido o mercúrio em pressão controlada [70,71]. Abaixo na Figura 32 é avaliada a relação entre o volume de poros e seu diâmetro.

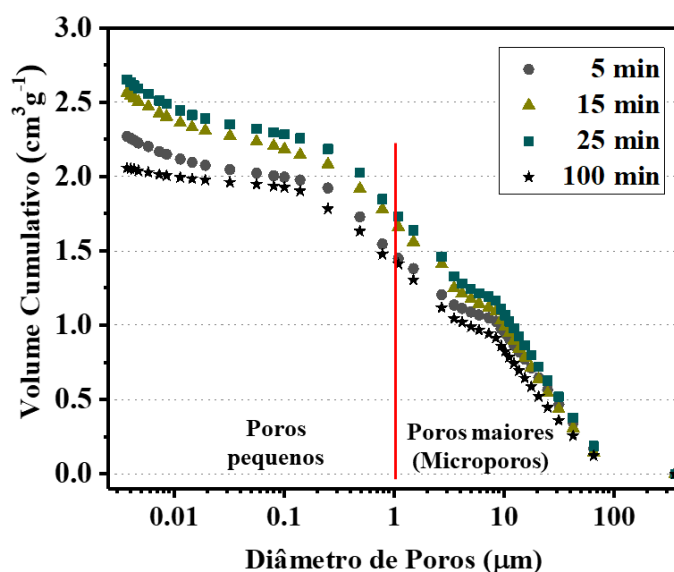


Figura 32 - Análise de porosimetria de mercúrio para as membranas eletrofiadas: Relação Volume x Diâmetro de Poros (Autor).

Nota-se um comportamento semelhante para todas as membranas, onde a distribuição de tamanho cumulativo de poros evidencia um alto volume poros menores que $1 \mu\text{m}$, mas também contam com muitos microporos com tamanhos próximos a $10 \mu\text{m}$ [72]. Porém, destaca-se a quase inexistência de poros acima de $100 \mu\text{m}$, o que possibilita a aplicação desejada para esse material como membrana para filtração de partículas maiores que este diâmetro.

Buscando compreender melhor a morfologia das membranas foi realizada análise de área superficial por meio de adsorção de N_2 , mais conhecida como análise de BET. Na Figura 33 tem-se o gráfico de volume adsorvido em função da pressão relativa.

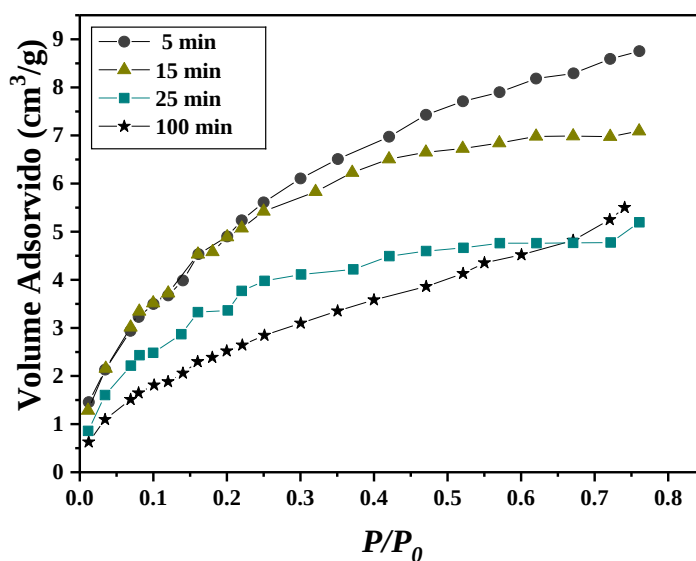


Figura 33 - Volume adsorvido em função da pressão relativa (Autor).

De acordo com a literatura, as curvas de isoterma de adsorção de N_2 podem ser divididas em 5 classes que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet and Teller (classificação BET) dependendo do seu comportamento [73]. Para a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é encontrado o comportamento chamado de isoterma do tipo I que está relacionada à adsorção em microporos [74,75]. É possível observar que para a amostra eletrofiada por 100 min é necessária uma maior pressão relativa para atingir o mesmo volume de N_2 adsorvido das outras amostras menos densas. Ainda por meio da análise de BET, obtém-se o valor da área superficial BET, a qual é apresentada na Figura 34.

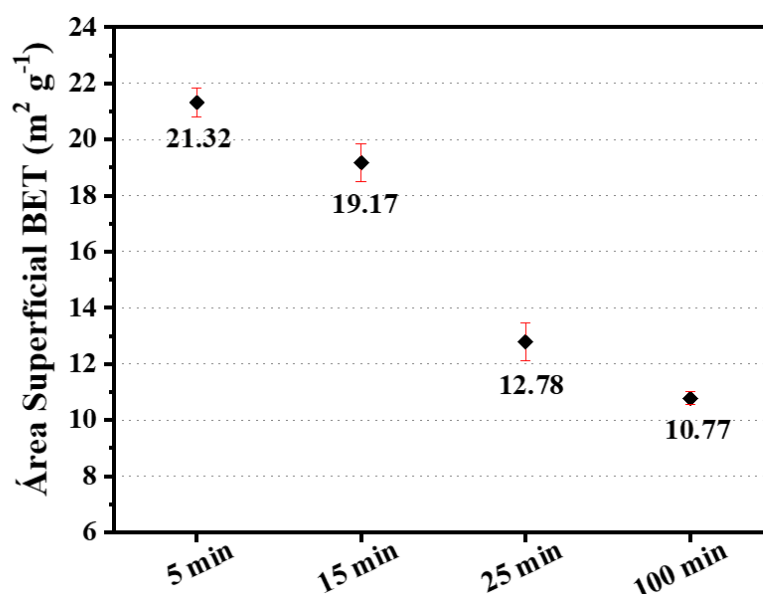


Figura 34 - Área Superficial BET para as membranas eletrofiadas em diferentes tempos (Autor).

Nota-se que a diminuição da área superficial é linear possivelmente devido ao rearranjo das fibras depositadas umas sobre as outras, criando poros menores dentre as fibras, onde o N_2 é adsorvido. Porém todas as membranas apresentaram uma área favorável para o contato de água e seus poluentes, como descrito por Rosnan *et al.* para compósitos nanofibrosos de PVDF [76] e Al-Attabi *et al.* para membranas eletrofiadas de poli(acrilonitrila) [77].

Afim de finalizar a caracterização dos materiais produzidos já direcionando-os para a aplicação como membranas de filtração, os dois pontos extremos observados nas análises de BET e porosidade gravimétrica foram selecionados para que se entenda o real efeito da porosidade, do volume de poros e da área superficial específica na permeabilidade de água e nas propriedades mecânicas das amostras. A Figura 35 ilustra

as mudanças do fluxo permeado pela membrana durante 30 minutos com alimentação de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Apesar do fluxo de água permeado diminuir para as duas membranas de maneira gradual devido à hidrofobicidade dos materiais, a membrana com maior densidade apresentou menores valores de fluxo permeado. Após 30 minutos, as amostras eletrofiadas exibem uma diminuição de fluxo permeado de 3,8 e 5,2% para 5 e 100 minutos, respectivamente. Apesar desta leve diminuição na permeabilidade de água pura, esses materiais podem ser aplicados em microfiltração, membranas de destilação e de desalinização [78].

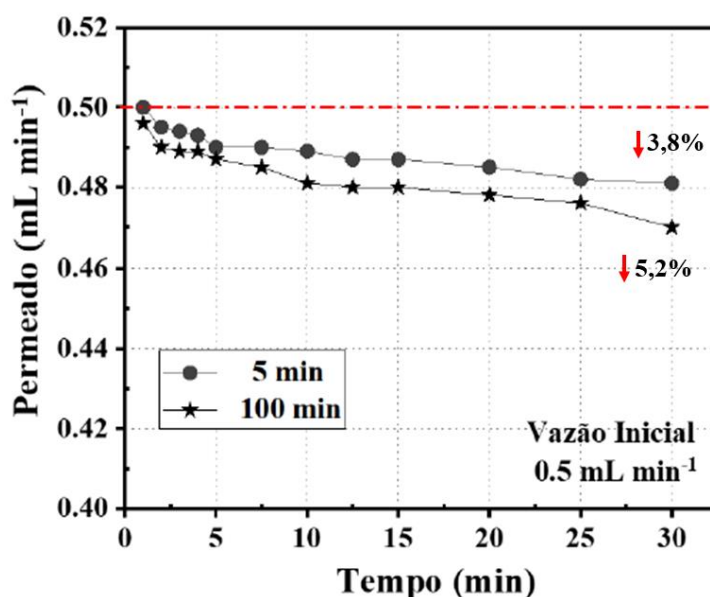


Figura 35 - Fluxo permeado vs. Tempo de exposição para as membranas produzidas em diferentes tempos (Autor).

Para esta aplicação, as curvas de Tensão vs. Deformação apresentadas na Figura 36 são necessárias. As curvas mostram que a porcentagem de deformação na quebra de 35,42 e 43,08 % para as amostras de 5 e 100 min respectivamente. A alta tensão observada para a membrana de 5 minutos indica propriedade mecânica satisfatória quando se pensa em aplicação em filtração de partículas maiores que $100 \mu\text{m}$. Por outro lado, a membrana produzida durante 100 minutos apresenta um comportamento diferente, com um maior valor de deformação na quebra, devido à alta densidade de fibras, na qual formou-se uma estrutura mais espessa de fibras depositadas randomicamente. Porém, sua tensão na quebra foi menor que a amostra menos densa, o que pode acontecer devido à variação do diâmetro de fibras como mostrados por Wong *et al.* [79].

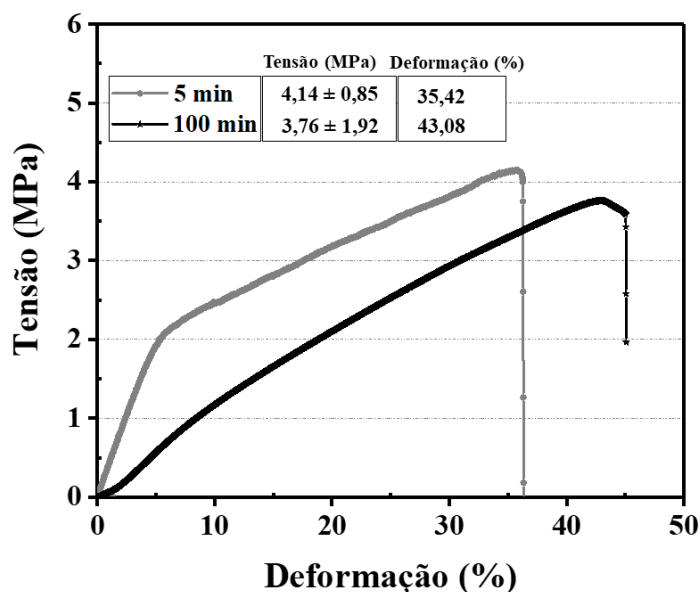


Figura 36 - Curvas de Tensão vs. Deformação para as membranas de PVDF-HFP produzidas durante 5 e 100 min de eletrofiação (Autor).

Os valores de tensão apresentados para as membranas mostram a possibilidade de aplicação destes materiais como membranas para sistemas de filtração como as membranas de PET para nanofiltração [80], PVA recoberto com PVDF [81] e nanofibras de PSu [29]. Para se melhorar estas propriedades mecânicas, têm sido reportados na literatura diferentes métodos, assim como membranas de multicamadas eletrofiadas com diferentes números de camadas [82], variação de diâmetro de fibras [79], produção de nanocompósitos com inserção de cargas reforçantes [83], prensagem a quente [84,85], e até o uso de materiais como suporte para as fibras eletrofiadas (exemplo, fibras não-tecidas de PET) [86].

4 CONCLUSÕES

Foram obtidas membranas com diferentes parâmetros de produção, primeiramente variou-se a tensão aplicada e o fluxo da solução polimérica. Em um segundo passo variou-se o tempo de eletrofiação a fim de compreender a influência da densidade de fibras em membranas de filtração. Os materiais se mostraram com as propriedades desejadas, podendo ser aplicados como membranas filtrantes e/ou membranas de destilação, devido sua regularidade de poros, hidrofobicidade e porosidade. As análises complementares de permeabilidade a água pura e de tensão vs. deformação corroboram com os resultados anteriores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este primeiro capítulo foi submetido à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP como Relatório Científico Parcial (nº 01/03), recebendo do Assessor *Ad hoc* responsável pelo processo o conceito APROVADO (05/10/2017).

Parte dos resultados foram também apresentados no *46th World Chemistry Congress* – IUPAC 2017, por meio do pôster intitulado “Pre-Filter based on functionalized electrospun nanofibers for metal removal” (09 a 14 de julho 2017, São Paulo-SP).

Resultados foram também **publicados** na *Fibers and Polymers* (Springer, ISSN: 1875-0052) conforme referência abaixo.

DOGNANI, G; CABRERA, F.C.; JOB, A.E.; AGOSTINI, D.L.S. “Morphology of electrospun non-woven membranes of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene: Pores and Fibers”. *Fibers and Polymers*, 20:3 (2019), 512-519.

Por fim, além do artigo publicado, uma patente foi **depositada** no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Trata-se de um suporte para membranas filtrantes com um sistema de troca rápida.

DOGNANI, G; TORRES, G.B.; AGOSTINI, D.L.S.; JOB, A.E. Dispositivo de Troca Rápida de Filtros. (2019), Patente: Privilégio de Inovação - Brasil. Número do registro: **BR1020190015179**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

CAPÍTULO 2

REMOÇÃO DE Cr(VI) DE ÁGUA UTILIZANDO MEMBRANAS ELETROFIADAS FUNCIONALIZADAS COM POLIANILINA (PAni)

1. INTRODUÇÃO

O consumo mundial de água tem aumentado em cerca de 1% ao ano desde a década de 1980 devido à combinação do rápido crescimento populacional, do desenvolvimento socioeconômico e das mudanças nos padrões de consumo da população mundial [87]. Os índices de poluição hídrica mostram que a crise atual deixa de ser apenas relacionada à quantidade disponível e passa a ocupar patamares alarmantes em relação à qualidade da água consumida. Números recentes reportados pela UNICEF em parceria com a Organização Mundial da Saúde estimam que apenas 71% da população global (cerca de 5,3 bilhões de pessoas) têm acesso a um serviço de água potável disponível quando necessário e que, portanto, pelo menos 2 bilhões de pessoas usam uma fonte de água potável contaminada por diferentes fontes de contaminação [88].

Embora a busca incessante pelo desenvolvimento de novos materiais, processos e aplicações na sociedade tenham melhorado muito a qualidade de nossa vida diária [89], esse progresso também levou a sérios problemas de poluição ambiental devido ao crescente uso de alguns compostos tóxicos. Estes compostos, embora sejam uma parte indispensável do progresso industrial, podem trazer consequências catastróficas se não forem armazenados e/ou tratados corretamente. Entre eles, o cromo é um dos elementos amplamente utilizados nos processos industriais, como acabamento de metais, tingimento de tecidos, pigmentos, baterias, curtimento de couro, etc [90,91]. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda a concentração máxima permitida para total de cromo em água potável inferior a 0,05 mg/L [92].

O cromo existe tipicamente no ambiente natural em dois estados de oxidação: cromo hexavalente (VI) e cromo trivalente (III). A forma trivalente menos tóxica (Cr(III)) é um nutriente essencial para a vida humana e mais estável no meio ambiente. No entanto, Cr(VI) é altamente tóxico e muito solúvel, portanto, bastante móvel nas águas subterrâneas e superficiais [93-95]. A forma mais comum de Cr(VI) tem sido o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), uma espécie bem conhecida por seus graves efeitos nocivos na saúde humana, e que juntamente com o ácido crômico (HCrO_4^-) são os íons mais presentes na

faixa de pH de 2 a 6. Já os íons cromato (CrO_4^{2-}) estão presentes em faixas de pH acima de 8, ou seja, mais alcalino [96-98].

Para minimizar o risco de impactos ambientais para os seres humanos, o Cr(VI) deve ser removido de corpos de água como rios, lagos e águas subterrâneas. Dentre os métodos atuais de remoção de cromo, a adsorção tem sido o mais utilizado por se tratar de uma técnica de baixo custo, capacidade de regeneração e alta eficiência [96,99-101]. No amplo espectro de materiais de sorção, os polímeros condutores receberam muita atenção devido à sua eficiência. Em particular, a polianilina (PAni) (Figura 37) tem sido considerada um material com grande potencial para esta aplicação, devido à sua facilidade de síntese, seu baixo custo e sua estabilidade ambiental [19,102]. Muitos compósitos à base de polianilina demonstraram grande potencial na redução e remoção de cromo, como filmes de PVA [97], nanofibras de poliestireno [19], sílica gel [100], nanofibras de poliácridonitrila [95], $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ [103], ácido fólico [104], etilcelulose [105], minerais de argila [106], fibras de juta [107], nanocompósitos magnéticos [108] e aerogéis de óxido de grafeno [109].

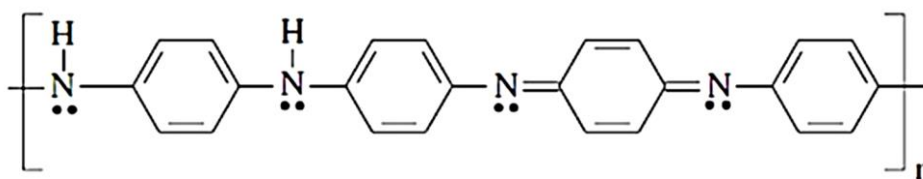


Figura 37 - Estrutura química da polianilina (PAni), em seu estado esmeraldina [110].

Os grupos amina e imina na estrutura de polianilina têm uma forte afinidade por metais pesados, mais especificamente no caso do cromo esses grupos atuam como doadores de elétrons para a redução de Cr(VI) para Cr(III). Em outras palavras, esses sítios ativos oferecem funções quelantes e adsorventes, onde o Cr(VI) é primeiro reduzido em Cr(III) e então adsorvido na superfície da polianilina [104,111]. Além disso, a redução de cromo pode causar uma transferência de elétrons para a cadeia de polianilina e alterar seu estado de oxidação da forma de esmeraldina para a forma de pernigranilina (isto é, um maior estado de oxidação de PAni) [107,112]. No entanto, o componente polianilina geralmente pode-se agregar em solução, resultando em menor área de superfície e menor capacidade de adsorção para remoção de cromo. Como a técnica de eletrofiliação pode produzir membranas nanofibrosas com grandes áreas de superfície e alta porosidades, o objetivo do presente estudo foi demonstrar que a combinação de polianilina e estruturas altamente porosas podem fornecer membranas nanofibrosas altamente permeáveis com

boa capacidade de adsorção que superaria a aglomeração de cadeias de polianilina e seus problemas de redução de área de superfície.

Neste sentido, as membranas de PVDF-HFP, um copolímero com excelente estabilidade química e térmica, foram inicialmente produzidas por eletrofiliação e usado como substrato para preparar uma membrana com a principal habilidade de adsorção, diferentemente do *Capítulo 1* onde o foco foi estudar membranas para filtração de partículas maiores que 100 μm . Em particular, o suporte de nanofibras PVDF-HFP foi revestido por polianilina (PAni) através de polimerização *in situ* de anilina. Verificou-se que a superfície de polianilina revestida funciona como um adsorvente para remover Cr(VI) da água. Os desempenhos estático e dinâmico de adsorção de Cr(VI) das membranas PVDF-HFP revestidas com polianilina foram avaliados. As capacidades de adsorção de Cr(VI) destas membranas em várias condições operacionais também foram investigadas. As membranas foram ainda caracterizadas por espectroscopia de FTIR, porosímetro de fluxo capilar, ângulo de contato com água, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

2 EXPERIMENTAL

Este item descreve os materiais utilizados assim como os processos experimentais utilizados nesta segunda fase do trabalho.

2.1 Materiais

O PVDF-HFP, Kynar Flex 2821-00[®], foi doado pela *Arkema Brazil Inc.* N,N-dimetilformamida (DMF, reagente ACS), acetona (reagente ACS), anilina (grau ACS) e 1,5-Difenilcarbazida (grau ACS) foram adquiridos da *Fisher Scientific*. Persulfato de amônio (PSA) e ácido 5-sulfosalicílico dihidratado (ASS) foram adquiridos da *Millipore Sigma* and *Dinâmica Química LTDA*, respectivamente. Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 99.5%) foi adquirido da *Acros Organics*. Como substrato foi utilizada folhas não-tecidas de PET (politereftalato de etileno) adquirida pela Junyako CO Ind., Japão, com espessura de aproximadamente 190 μm e diâmetro médio de poros de 12 μm .

2.2 Métodos

Para eletrofiliação, o polímero PVDF-HFP foi dissolvido em uma mistura binária de DMF/acetona em uma concentração de 20% em massa. Para isso, PVDF-HFP foi

primeiramente dissolvido em DMF sob agitação vigorosa a 70°C por 90 minutos. A solução foi então resfriada à temperatura ambiente sob agitação. Adicionou-se subsequentemente a acetona (a relação DMF/acetona foi mantida a 60/40% v/v) e agitou-se durante mais 30 minutos. A solução homogênea de PVDF-HFP foi eletrofiada a uma voltagem de 26 kV usando a taxa de fluxo de 1,0 mL/min com a distância ponta-coletor de 15 cm. Os parâmetros desta segunda fase do trabalho foram selecionados dentre uma série de parâmetros estudados por meio de porosímetro de fluxo capilar, os dados são apresentados e discutidos na Tabela 3. O instrumento de eletrofiação foi configurado verticalmente e a solução polimérica foi eletrofiada usando seringa única (Figura 38(a)). O fluxo da solução de polímero foi ajustado por uma bomba de infusão *KD Scientific*. A ponteira foi conectada a uma fonte de alta tensão *Glassman*, como coletor foi utilizado um tambor giratório aterrado, que foi coberto por um substrato de fibras de PET não-tecidas. Membranas eletrofiadas uniformes com uma espessura total média (isto é, substrato PET e camada eletrofiada) de 220 ($\pm 1,58$) μm foram obtidas após 4h de eletrofiação contínua com o coletor de tambor girando a 50 rpm. Durante o processo de eletrofiação, a temperatura e a umidade relativa foram mantidas aproximadamente a 24°C e 40%, respectivamente. As membranas eletrofiadas foram então secas à temperatura ambiente.

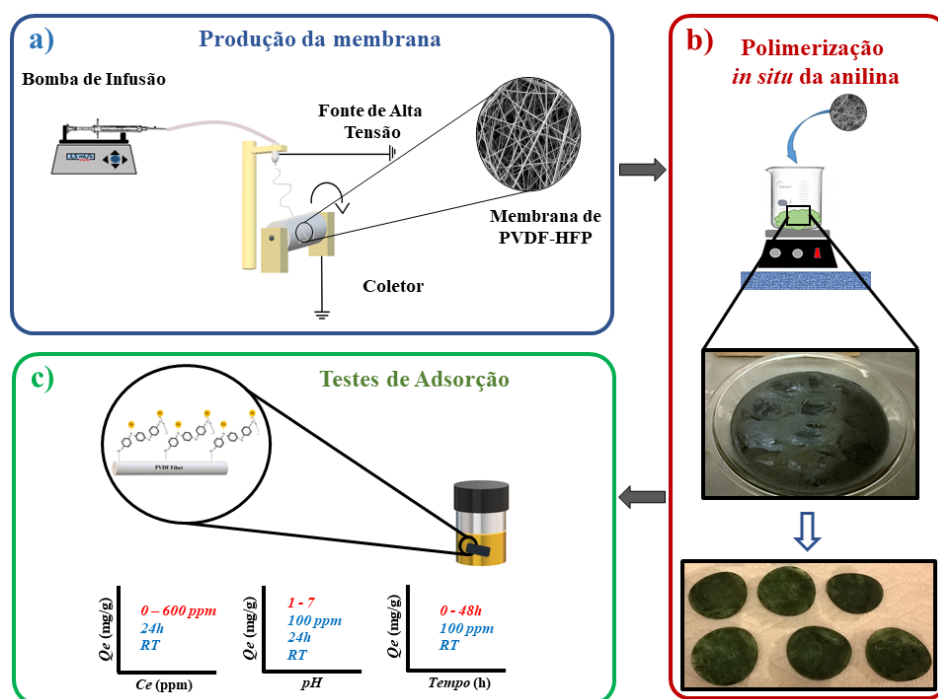


Figura 38 - Esquema mostrando um resumo do experimental realizado no Capítulo 2: a) Produção da membrana pela técnica de eletrofiação; b) Polimerização in situ da anilina na superfície das membranas; c) Após a polimerização as membranas são submetidas aos testes de adsorção (Autor).

Afim de criar grupos funcionais adequados às fibras para remoção de cromo, a membrana de PVDF-HFP eletrofiada produzida como descrito acima foi recoberta por meio da polimerização *in situ* de anilina, utilizando o método descrito por Huang *et al.* [113] (Figura 38(b)). Resumidamente, o persulfato de amônio (0,02 mol) foi primeiro dissolvido em 50 mL de água deionizada para preparar a solução I. Depois, adicionou-se 0,02 mol de anilina em 50 mL de água deionizada sob agitação. Após a anilina estar totalmente diluída, adicionou-se 0,01 mol de ácido sulfossalicílico à esta solução e misturou-se completamente para gerar a solução II, a membrana de PVDF-HFP foi então imersa na solução. Posteriormente, a solução I foi adicionada à solução II (contendo a membrana) e agitada continuamente para obter uma solução homogênea. A reação permaneceu à temperatura ambiente por 5h para criar uma camada de PAni na superfície das nanofibras através da polimerização oxidativa. Finalmente, a membrana resultante foi retirada e lavada três vezes com água deionizada e seca em estufa a 70°C por 30 min.

2.3 Caracterização

Utilizou-se um porosímetro de fluxo capilar CFP-1500A (*Porous Materials Inc.*) para caracterizar o tamanho médio de poros, ponto de bolha, curvas Wet/Dry e distribuição do tamanho dos poros das membranas. O fluído de Galwick com uma tensão superficial padrão de 15,9 dyn foi usado para penetrar os poros da membrana. A diferença entre as taxas de fluxo de gás nos estados seco e úmido da membrana em função da pressão aplicada foi traduzida em tamanho de poro usando a Equação de Young-Laplace (3):

$$r = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cdot \cos \theta \quad (3)$$

onde r é o raio dos poros; γ é a tensão superficial do fluido de umedecimento (Galwick); P é a pressão do gás; e θ é o ângulo de contato do fluido de umedecimento.

Um micrômetro *Mitutoyo* 547-500S foi usado para verificar a espessura das membranas. O ângulo de contato das membranas foi medido usando o método de gota sêssil por um dispositivo de medição de ângulo de contato OCA15EC (*DataPhysics*). Neste teste, uma gota de 4 μL de água deionizada foi depositada na membrana e uma câmera assistida por computador foi usada para capturar a imagem da gota de água. O *software* SCA20 foi utilizado para analisar a imagem e calcular o valor do ângulo de contato. A porosidade da membrana foi definida pelo método gravimétrico, usando álcool

isopropílico como fluido de penetração nos poros da membrana de acordo com a Equação (2). Um espectrômetro *Nicolet iS50 FTIR* com um modo ATR foi usado para determinar os grupos funcionais das membranas. A morfologia das nanofibras eletrofiadas foi observada por um microscópio eletrônico de varredura (FIB-SEM modelo *Zeiss Crossbeam 340*).

2.4 Testes de Adsorção

Uma solução estoque de 1000 mg Cr/L foi preparada (solução aquosa de 2,828 g/L de $K_2Cr_2O_7$). A seguir, soluções com várias concentrações de espécies de cromo variando de 10 a 600 mg/L foram preparadas para estudar a capacidade de adsorção das membranas em diferentes concentrações do metal (Figura 38(c)). Neste teste, uma amostra retangular pesando em torno de 10 mg de membrana foi imersa em 15 mL de solução de dicromato na concentração escolhida, esta foi agitada durante 24h. Para analisar o efeito do pH, foram preparadas soluções com concentrações de 100 mg/L e valores de pH variando de 1,5 a 7,0 (ajustando com soluções de HCl e NaOH, ambas com 0,1 M). O teste de avaliação do tempo de contato também foi realizado com uma solução de 100 mg/L Cr(VI) a um valor de pH de 4,5, onde a amostra foi medida em um intervalo de tempo escolhido. Para o estudo de regeneração, a membrana foi usada para tratar 15 mL de solução de Cr(VI) (100 mg/L) por 2h, e então a membrana foi retirada e regenerada por imersão em 15 mL de NaOH 0,5 mol/L por 2h, seguida de protonação com 15 mL de HCl 0,5 mol/L. Para o teste de adsorção dinâmica, um volume fixo (5 mL) de solução de 50 mg/L Cr(VI) foi primeiramente preparado, onde o efeito do fluxo aplicado variando de 0,5 a 5,0 mL/min foi examinado pela injeção da solução através de uma célula de filtração tipo *dead-end* (Microsyringe Filter Holder -X3002500, *Millipore*) acoplada em uma bomba de infusão *Cole-Palmer* em temperatura ambiente. Além disso, diferentes volumes (1 a 35 mL) de soluções de Cr(VI) a uma concentração fixa de 5 mg/L foram injetados através da membrana a um fluxo constante de 0,5 mL/min.

A concentração de Cr(VI) foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis (*Thermo Scientific*, Genesys 10S) usando a solução de difenilcarbazida em meio acidificado com H_2SO_4 0,2 mol/L (pH ~ 1,0), e então a leitura dos espectros foi realizada em 540 nm, conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [114] e a ABNT-NBR 13738 [115]. Uma curva de calibração foi criada a partir do gráfico de absorbância vs concentrações conhecidas de Cr(VI) para este teste. A quantidade de íons dicromato adsorvidos na membrana (mg/g) foi calculada seguindo a Equação (4):

$$Q = \frac{(C_o - C_f)V}{M} \quad (4)$$

onde Q é a quantidade de Cr(VI) adsorvida (mg/g), C_o e C_f são as concentrações inicial e final de Cr(VI) (mg/L), respectivamente, V é o volume da solução e M é a massa de membrana adsorvente usada. O modelo de isoterma de Langmuir foi aplicado para determinar a capacidade máxima de adsorção da membrana, utilizando a Equação (5).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (5)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção da membrana na concentração de equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio do íon metálico (mg/L), q_m é a capacidade máxima de adsorção da membrana (mg/g), e b é a constante de Langmuir.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Membranas

A Tabela 3 mostra os dados de porosimetria obtidos por meio do porosímetro de fluxo capilar. Nela podemos ver a evolução dos testes realizados para seleção dos parâmetros de trabalho, onde por meio da literatura foi definido que membranas com tamanho médio de poros menores que 0,5 μm e ponto de bolha menor que 1,0 μm seriam materiais ideais para a aplicação desejada. O Ponto de bolha refere-se ao tamanho de poro pelo qual passou a primeira “bolha” do líquido utilizado.

Inicialmente estabeleceu-se parâmetros conhecidos como o tempo, a concentração do polímero, a razão entre solventes e a tensão aplicada. Utilizando um tempo pré-determinado (240 min) variou-se a concentração do polímero para maiores e menores que 20%*m*. Logo após foram fixados os parâmetros de tempo e concentração (240 min e 20%*m*), então variou-se a razão entre solventes até fixar em 6,0:4,0. Variou-se também a tensão aplicada até encontrar a de 26 kV como mais favorável, e por fim estudou-se a variação do tempo para maiores e menores tempos que 240 min. Com as variações estudadas, os parâmetros destacados na tabela abaixo foram os escolhidos.

Tabela 3 – Dados de porosimetria obtidos por meio do porosímetro de fluxo capilar.

Tempo (min)	Concentração PVDF-HFP (% em massa)	Razão de solventes (v/v)	Tensão Aplicada (kV)	Espessura da membrana (μm)	Ponto de bolha (μm)	Tamanho médio de poros (μm)
240	20,0	7,5:2,5	17,0	$220 \pm 6,66$	2,394	0,8243
240	25,0	7,5:2,5	17,0	$221 \pm 7,00$	2,050	1,1230
240	15,0	7,5:2,5	17,0	$207 \pm 1,43$	4,930	0,9690
240	12,0	7,5:2,5	17,0	$204 \pm 1,24$	11,679	1,6559
240	20,0	6,0:4,0	17,0	$224 \pm 5,10$	1,231	0,7083
240	20,0	8,0:2,0	17,0	$223 \pm 5,40$	1,652	0,8352
240	20,0	6,0:4,0	14,0	$219 \pm 5,68$	1,464	0,9833
240	20,0	6,0:4,0	22,0	$219 \pm 5,67$	1,171	0,6546
240	20,0	6,0:4,0	26,0	$220 \pm 4,82$	0,901	0,4888
360	20,0	6,0:4,0	26,0	$237 \pm 4,83$	0,996	0,5243
300	20,0	6,0:4,0	26,0	$232 \pm 6,32$	0,936	0,5052

Após a produção das membranas utilizando os parâmetros pré-estabelecidos acima, foi realizada polimerização *in situ* como descrito na Seção 2.2 deste capítulo. A Figura 39 mostra os espectros de FTIR de membranas PVDF-HFP e PVDF-HFP revestidas com PAni (designadas por PVDF-HFP/PAni daqui em diante). Vários picos de alta intensidade são observados no espectro de membrana de PVDF-HFP. O pico a 1400 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações de oscilação $-\text{CH}_2$ [116]. A banda em 1175 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento simétrico de $-\text{CF}_2$, onde o ombro pequeno em torno de 1200 cm^{-1} é atribuído às vibrações antissimétricas dessa faixa [63,117]. As vibrações de estiramento do $-\text{CF}_3$ são mostradas como o pico em 1073 cm^{-1} [62,117]. Os picos a 874 e 838 cm^{-1} correspondem às absorções das bandas C-F na fase amorfa dos polímeros [52]. Com o recobrimento de polianilina, os picos característicos do substrato inicial PVDF-HFP são preservados, mas vários outros picos referentes ao recobrimento surgiram. Os picos de 1579 e 1494 cm^{-1} correspondem à deformação de alongamento $\text{C}=\text{C}$ nos anéis quinóides e benzênicos, respectivamente [99,118,119]. O pico a 1302 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de estiramento $\text{C}-\text{N}$ no anel benzênico [19,118]. Os picos centrados em 1146 cm^{-1} são atribuídos ao $\text{C}-\text{H}$ do anel benzênico e vibrações do grupo $\text{C}-\text{N}-\text{C}$, indicando a deslocalização eletrônica dos anéis quinóides [95,120].

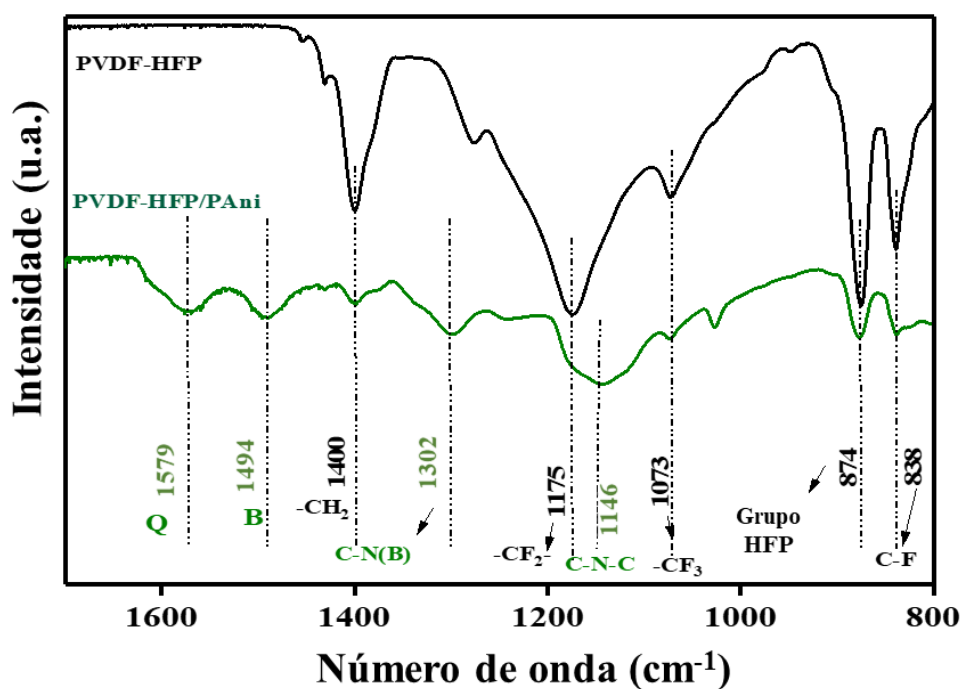


Figura 39 - Espectros de FTIR para a membrana eletrofiada de PVDF-HFP e da membrana recoberta com PAni (Autor).

O tamanho dos poros e/ou a distribuição do tamanho dos poros nas membranas de PVDF-HFP revestidas com PAni foram avaliadas usando a permeabilidade do gás da amostra seca (dry) seguida da amostra molhada (wet). Como mostrado na Figura 40(a), a membrana PVDF-HFP permitiu que mais gás permeasse na mesma faixa de pressão quando comparado com a membrana PVDF-HFP/PAni. Além disso, todo o fluído passou através dos poros da membrana de PVDF-HFP a 14 psi, enquanto que na membrana revestida com polianilina, a pressão aplicada foi de 26 psi. Isto indica que a membrana antes do processo de recobrimento possuía tamanhos de poros maiores e levou pressões de gás mais baixas para empurrar completamente o líquido molhante através da membrana. No entanto, quando a polianilina foi depositada na superfície das nanofibras, os poros efetivos tornaram-se menores, sendo necessária maior pressão. Isto mostrou claramente que a polimerização *in situ* da anilina na superfície das nanofibras de PVDF-HFP reduziu os volumes de poro. Este fenômeno foi também manifestado pela redução do ponto de bolha para a membrana após o revestimento ($\sim 1,6 \mu\text{m}$ para PVDF-HFP vs. $\sim 0,9 \mu\text{m}$ para PVDF-HFP/PAni). Além disso, o processo de secagem da membrana de PVDF-HFP molhada ocorreu em uma faixa de pressão muito estreita (10-14 psi), enquanto a secagem da membrana de PVDF-HFP/PAni molhada começou em 10 psi e continuou até 26 psi. Isto demonstra que a membrana original possuía uma distribuição

de tamanho de poro muito estreita, enquanto que a membrana revestida com polianilina possuía uma ampla gama de tamanhos de poro. A Figura 40(b) exibe a distribuição do tamanho dos poros das duas membranas. Como discutido anteriormente, a membrana de PVDF-HFP mostrou uma distribuição de tamanho de poro uniforme a $\sim 0,5 \mu\text{m}$, enquanto PVDF-HFP/PAni exibiu uma distribuição de tamanho de poro mais ampla com um pico a $\sim 0,3 \mu\text{m}$.

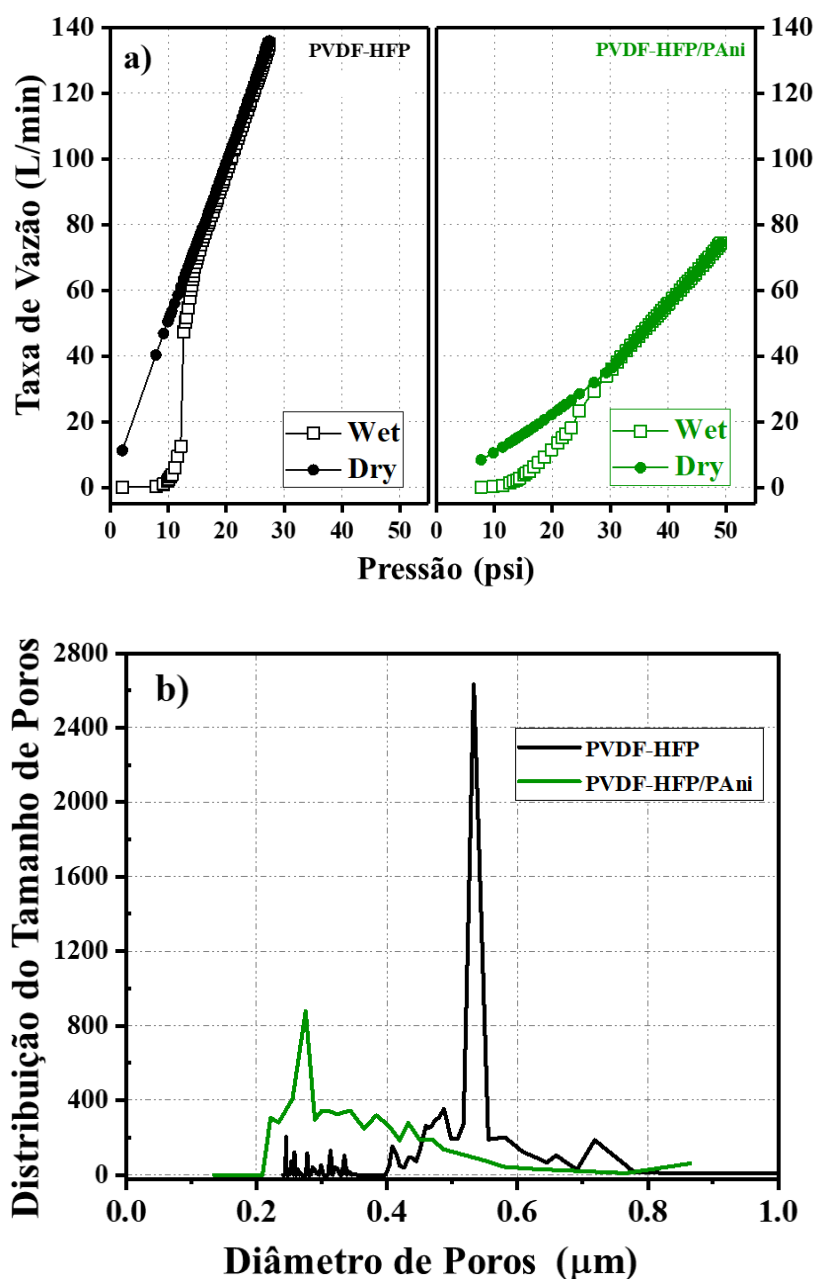


Figura 40 - (a) Curvas Wet-Dry e (b) distribuição de tamanho de poros das membranas antes e depois de recoberta com polianilina (Autor).

Tabela 4 - Propriedades das membranas eletrofiadas.

	Espessura (μm)	Ângulo de Contato ($^{\circ}$)	Diâmetro Médio de Fibras (nm)	Ponto de Bolha (μm)	Tamanho Médio de Poro (μm)	Porosidade (%)
PVDF-HFP	220.3 ± 1.6	132 ± 4	127.0	1.57 ± 0.75	0.54 ± 0.07	86.82 ± 0.01
PVDF-HFP/PAni	232.2 ± 4.2	45 ± 6	140.7	0.87 ± 0.91	0.34 ± 0.46	75.89 ± 0.02

A Figura 41 ilustra os ângulos de contato das membranas PVDF-HFP e PVDF-HFP/PAni. A membrana de PVDF-HFP exibe um ângulo de contato muito alto devido à baixa energia superficial intrínseca do flúor em fluoropolímero. Esta baixa energia superficial foi ainda exacerbada pela carga eletrostática introduzida pelo processo de eletrofição, onde favoreceu a fabricação de superfícies de membranas mais hidrofóbicas. A difusão da água contaminada na membrana adsorvente é uma questão importante para a remoção de contaminantes por adsorção. A membrana eletrofiada de PVDF-HFP com um ângulo de contato de $\sim 132^{\circ}$ tem uma fraca afinidade para com as moléculas de água e, assim, o meio aquoso não consegue interagir nos poros da membrana adsorvente de modo eficiente [19,65-68]. No entanto, o revestimento de PAni reduziu drasticamente o ângulo de contato da água na membrana para $\sim 45^{\circ}$, sugerindo que a superfície das nanofibras de PVDF-HFP foi completamente revestida com uma superfície mais hidrofílica [36]. A diminuição no ângulo de contato com a água pode ser atribuída à introdução dos grupos iminas de PAni ancoradas nas nanofibras, o que aumentou significativamente a afinidade da membrana PVDF-HFP/PAni. Além disso, como os grupos imina são propensos à protonação e fornecem íons amônio, o aumento nas propriedades hidrofílicas da membrana tende a melhorar muito a transferência de íons Cr(VI) para a estrutura fibrosa [105].

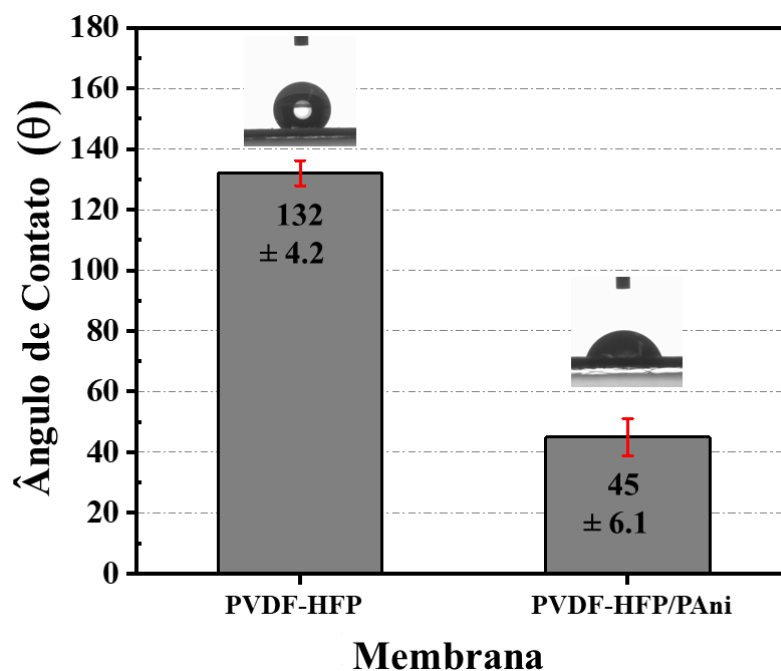


Figura 41 - Ângulo de contato para as membranas de PVDF-HFP e após o recobrimento com PAni (Autor).

As imagens de MEV das membranas antes e depois do revestimento de PAni são mostradas na Figura 42(a) e (b). Verifica-se que a membrana PVDF-HFP têm poros superficiais muito maiores em comparação com a membrana de PVDF-HFP/PAni. Isso confirma os resultados de distribuição de tamanho de poros obtidos anteriormente pelo porosímetro. Além disso, os histogramas do diâmetro da fibra para as duas membranas (Figura 42(c) e (d)) indicam que os diâmetros da fibra aumentam na membrana PVDF-HFP/PAni (o diâmetro médio da fibra aumenta de 127 para 141 nm após o revestimento de polianilina). Isso se deve à polimerização *in situ*, os monômeros de anilina são primeiramente absorvidos nas nanofibras de PVDF-HFP e depois polimerizados, formando uma camada polimérica na superfície da nanofibra.

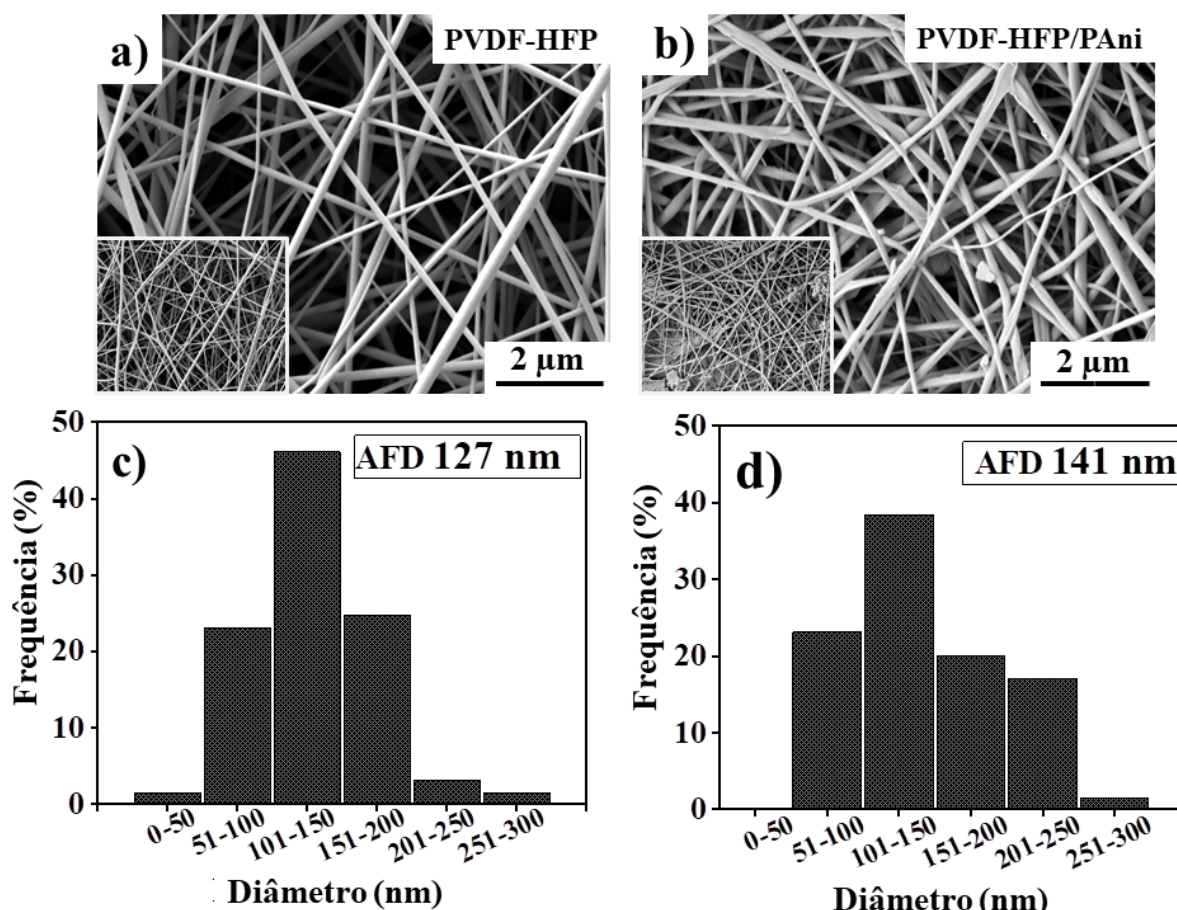


Figura 42 - Imagens de MEV (a) membrana de PVDF-HFP e (b) membrana de PVDF-HFP/PAni. Histogramas mostrando a distribuição do diâmetro de fibras para (c) as membranas de PVDF-HFP; e (d) membranas de PVDF-HFP/PAni (Autor).

3.2 Testes de Adsorção

A polianilina foi previamente avaliada na literatura como um bom adsorvente para a remoção de íons de metais pesados da água, e tem sido utilizada em um formato composto, como nanocompósitos de MoS₂/PAni imobilizados em nanofibras PAN [99]. Nanocompósitos de PAni/MnO₂/TiO₂ [103], etilcelulose revestida por PAni [107], hidrogel híbrido ácido fólico-polianilina [104], fibras de juta revestidas por PAni [107] e nanofibras de poliácridonitrila/polianilina [121]. Afim de comprovar a mesma capacidade de para a PAni sintetizada neste trabalho, verificou-se a oxidação da estrutura do polímero apresentadas na Figura 43, onde é possível observar as diferentes bandas de absorção para a polianilina antes e após reagir com uma solução de dicromato de potássio. O espectro da polianilina no estado esmeraldina apresenta uma banda em 356 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ das unidades benzóides e um ombro a 430 nm devido a protonação do polímero, comprovando seu estado dopado que lhe permite a interação com espécies

negativas. Após a reação da PANi com a solução de dicromato houve uma oxidação da estrutura do polímero, o que é mostrado pela banda de 608 nm responsável pela transferência de carga das unidades benzóides para as quinóides, convertendo o polímero do estado esmeraldina para pernigranilina de modo similar ao encontrado na literatura quando a PANi é oxidada por hidróxido de amônio, mostrando a habilidade dos íons cromato em oxidar a PANi [122-125].

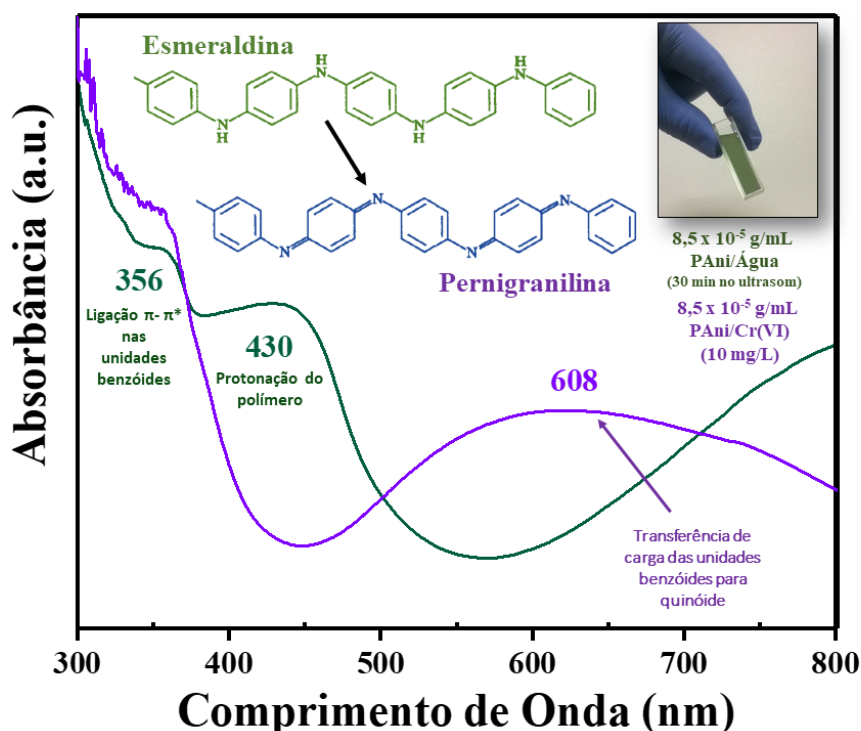
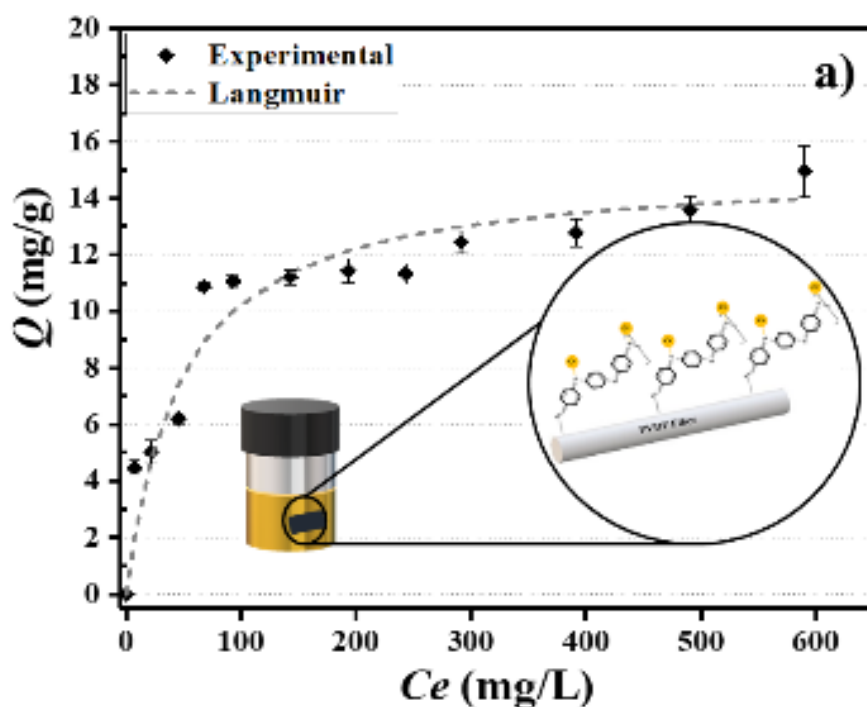


Figura 43 - UV-Vis da polianilina em seu estado esmeraldina e pernigranilina (após reação com espécies de Cr(VI) (Autor).

O teste de adsorção da membrana de PVDF-HFP para remoção de Cr(VI) demonstrou que a membrana não modificada não foi eficaz devido à ausência de sítios com habilidade de adsorção. Como resultado, apenas o desempenho de adsorção da membrana de PVDF-HFP/PAni é relatado. A Figura 44(a) mostra a capacidade de adsorção de PVDF-HFP/PAni contra Cr(VI) em diferentes concentrações. De acordo com a isoterma de adsorção, a capacidade de adsorção de equilíbrio da membrana exibiu um aumento acentuado pelo aumento da concentração de cromo e, em seguida, atingiu um valor de platô. Isto indica que qualquer aumento adicional na concentração de cromo não afetaria significativamente a adsorção de cromo na membrana. A presença dos grupos imina na polianilina foi responsável pela remoção das espécies oxi aniônicas. Acreditasse que o mecanismo de captação de espécies de Cr(VI) carregadas negativamente pela

membrana revestida de PANi ocorra em dois estágios: (i) inicialmente, os íons Cr(VI) na forma de cromato poderiam interagir eletrostaticamente com a carga positiva dos grupos imina presentes na membrana revestida com PANi; e (ii) Cr(VI) foi subsequentemente reduzido a Cr(III) por oxidação simultânea do polímero da forma de sal de esmeraldina (ES) para a forma de pernigranilina (P). Os mecanismos de adsorção e oxidação-redução estão esquematicamente ilustrados na Figura 44(b) [112,120,126].



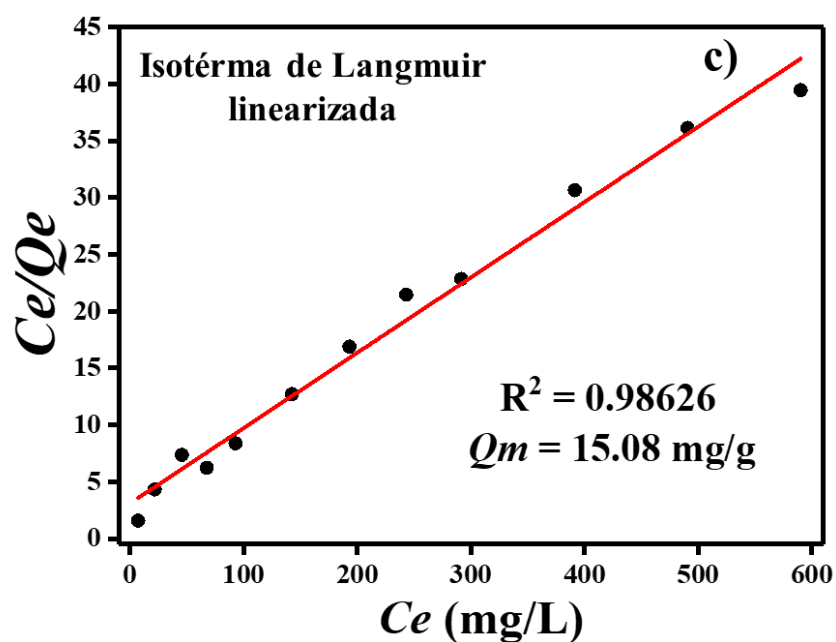
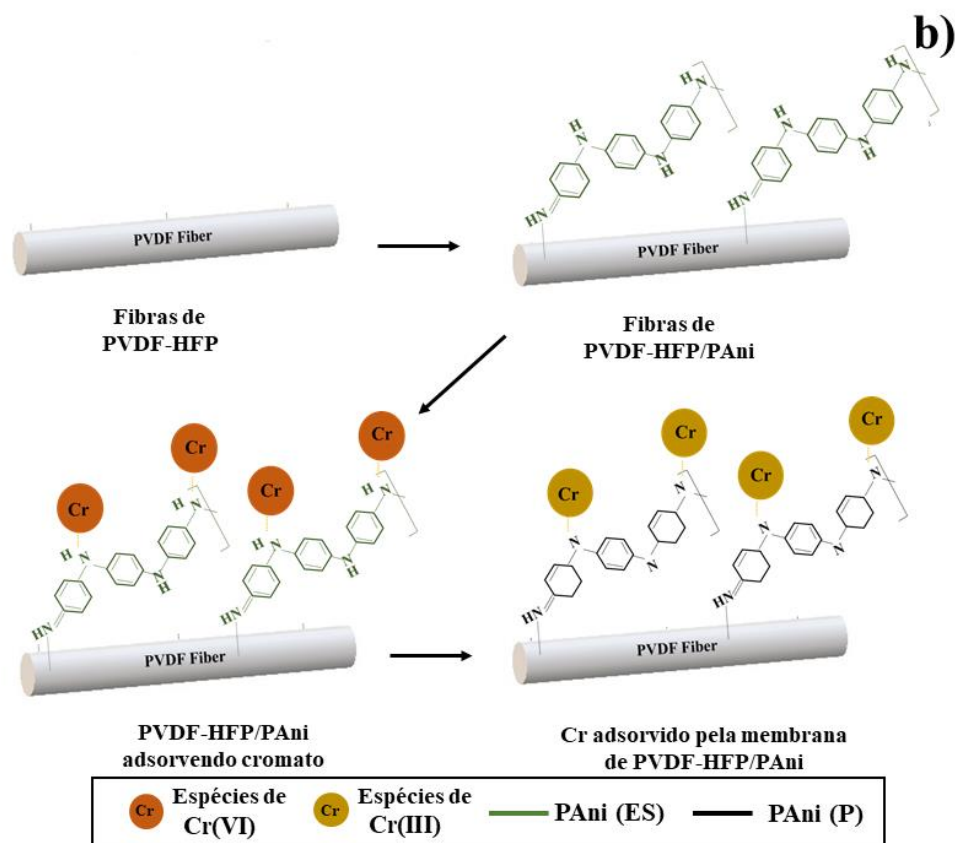


Figura 44 - (a) Isoterma de adsorção de cromo utilizando membrana de PVDF-HFP/PAni como adsorvente. (b) Esquema de adsorção simultânea a reação de oxidação-redução. (c) Isoterma de adsorção linearizada seguindo o modelo de Langmuir (Autor).

A isoterma de adsorção de Cr(VI) pela membrana foi analisada usando o modelo isotérmico de adsorção de Langmuir. Verifica-se um alto coeficiente de correlação linear,

obtendo o R^2 próximo de 1 ($R^2 = 0,98626$) (Figura 44(c)). Isto confirmou um processo de adsorção em monocamada, implicando que a adsorção de Cr(VI) estava ocorrendo em um número limitado de sítios ativos formados por grupos imina na estrutura PANi. Em outras palavras, havia pouca ou nenhuma interação lateral e impedimento estérico entre os adsorbatos [126]. A capacidade máxima de adsorção (q_m) da membrana de PVDF-HFP/PAni para Cr(VI) foi calculada em torno de 15,08 mg/g (pH 4,5), determinada pelo modelo de isoterma de Langmuir.

O fator de separação adimensional, R_L , é um parâmetro crítico para avaliar a favorabilidade de um processo de adsorção [100,127]. R_L pode ser definido pela seguinte Equação (6):

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (6)$$

onde b é a constante isotérmica de Langmuir e C_o é a concentração inicial do adsorbato (neste caso, Cr(VI)). Quando $R_L = 0$, a adsorção é forte e pode ser considerada irreversível; $R_L = 1$ indica uma adsorção linear; quando $0 < R_L < 1$, a adsorção é considerada favorável e reversível; $R_L > 1$ sugere uma adsorção desfavorável que só ocorre em misturas binárias de contaminantes, onde mais de um elemento pode ser adsorvido. O fator de separação (R_L) do Cr(VI) pela membrana PVDF-HFP/PAni foi encontrado em torno de 0,005, o que indicou que o processo de sorção foi altamente favorável.

O efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI) é mostrado na Figura 45(a). Verifica que a eficiência de remoção de Cr(VI) aumenta continuamente ao longo do período de tempo de 24h, subsequentemente, atinge um valor de patamar, onde não ocorre mais adsorção. Verifica que a quantidade de adsorção de Cr(VI) aumenta para 7,60 mg/g nas primeiras 10 horas e atinge um valor de platô de 12,12 mg/g após 24h.

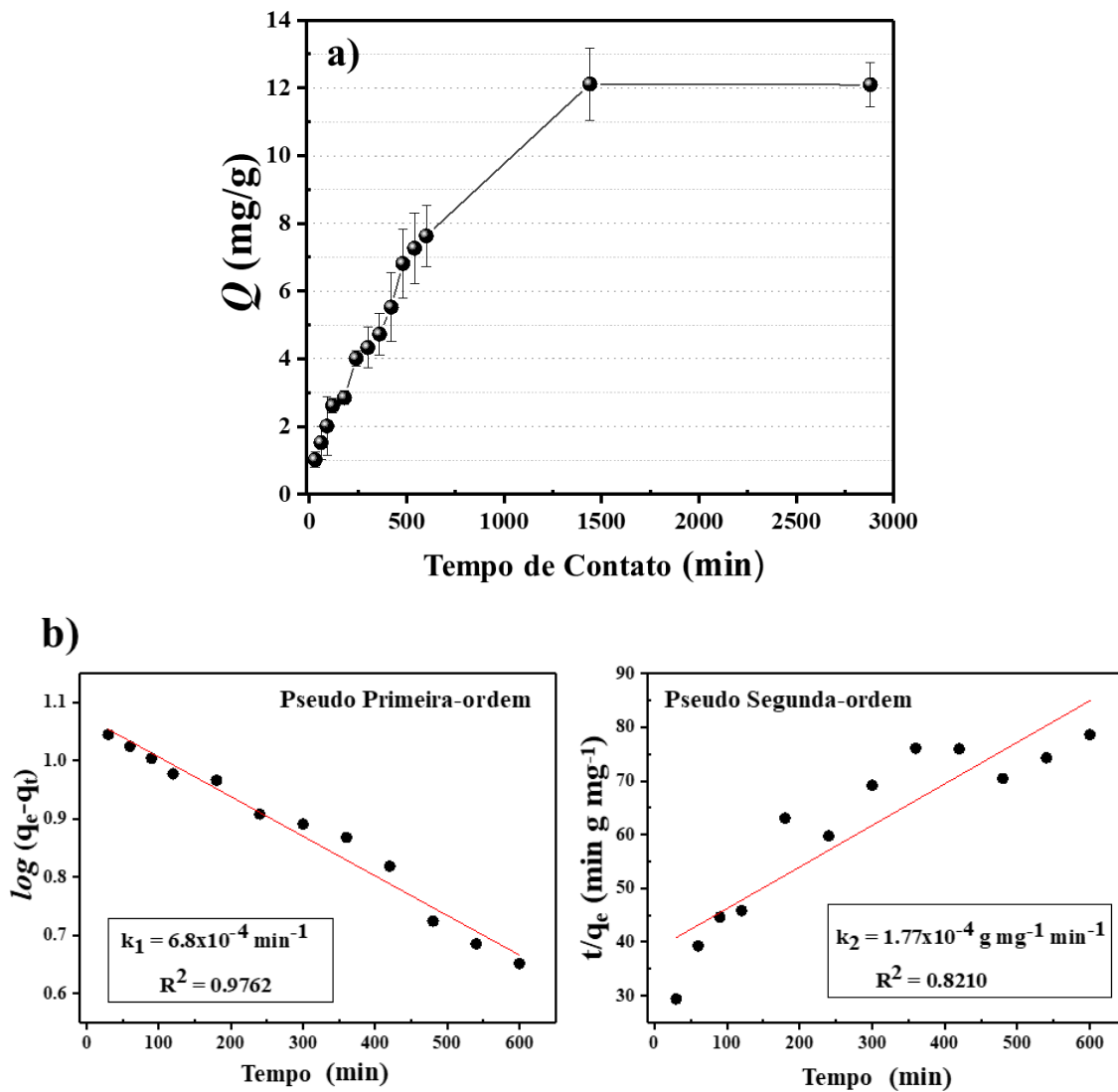


Figura 45 - (a) Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) ($C_0 = 100 \text{ ppm}$); (b) Modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para a cinética de adsorção (Autor).

Dois modelos, pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, foram utilizados para analisar a natureza da cinética e a taxa de adsorção de Cr(VI) pela membrana de PVDF-HFP/PAni. As formas lineares desses dois modelos são dadas nas equações 7 e 8, respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (8)$$

onde q_e e q_t denotam a quantidade de espécies de Cr(VI) adsorvida na membrana no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_1 e k_2 são as constantes de taxa de primeira e segunda ordem, respectivamente. De acordo com a Figura 45(c), a adsorção seguiu uma

reação de pseudo primeira-ordem, manifestada por um maior valor de coeficiente de correlação (R^2) obtido pela forma linear deste modelo. Isso indica que o processo de adsorção de Cr(VI) pode ser considerado um processo de adsorção física pelo menos nos últimos estágios da adsorção. No entanto, esses resultados devem ser interpretados com alguma cautela, pois, nos casos maiores, há uma combinação de fisissorção e quimissorção. Além disso, a intensidade e a taxa desses dois fenômenos podem mudar drasticamente pelo tempo. Portanto, embora o modelo de pseudo-primeira ordem sugira uma fisissorção, não estamos inclinados a excluir conclusiva e estritamente a possível ocorrência do mecanismo de quimissorção.

O efeito do pH na capacidade de adsorção de Cr(VI) é mostrado na Figura 46. Verifica-se que a capacidade de adsorção exibe uma tendência decrescente com o aumento do valor de pH. A maior capacidade de adsorção de Cr(VI) ($\sim 40,50$ mg/g) foi encontrada no menor valor de pH e uma acentuada diminuição na capacidade de adsorção ($\sim 23,60$ mg/g) foi observada quando o pH aumenta para ~ 2 . A notável dependência do pH da capacidade de adsorção de Cr(VI) para a membrana PVDF-HFP/PAni pode estar relacionada à predominância de várias espécies de cromo em diferentes valores de pH. Em valores de pH menores que 2, a maior parte do cromo está na forma de ácido crômico (H_2CrO_4). Quando o valor do pH está entre 2 e 6, a espécie predominante é o hidrogenocromato (HCrO_4^-) coexistindo com íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Nos valores de pH acima de 6, a espécie dominante é o cromato (CrO_4^{2-}) [91,95,100,128]. Por outro lado, em meio ácido, o adsorvente (neste caso, a membrana PVDF-HFP/PAni) também foi protonado e formou uma superfície positivamente carregada com grupos funcionais NH^+ . Portanto, em valores de pH muito baixos, a superfície de membrana altamente protonada favoreceu a adsorção das espécies de cromo como resultado da atração eletrostática entre os íons iminina e os oxianions. Com o aumento do pH, a protonação da superfície da membrana foi relativamente diminuída, o que induziu menor atração eletrostática com o oxianion livre, refletida como menor capacidade de adsorção [90,129].

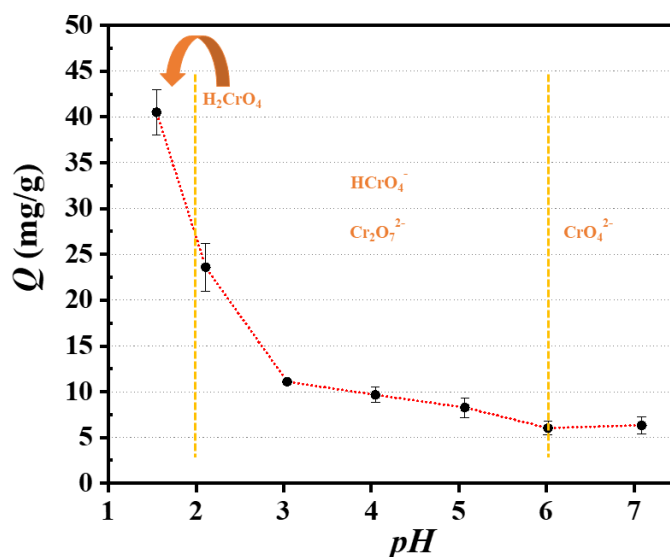


Figura 46 - Efeito do pH na capacidade de adsorção de Cr(VI) nas membranas de PVDF-HFP/PAni (Autor).

A eficiência de regeneração das membranas utilizadas de PVDF-HFP/PAni foi realizada por um método de tratamento em duas etapas, como ilustrado na Figura 47. O cromo foi dessorvido em um ambiente alcalino, seguido pela protonação da superfície da PAni em ambiente ácido. O processo de adsorção-dessorção foi repetido por 5 ciclos, onde os resultados indicam que a membrana de PVDF-HFP/PAni exibe alta capacidade de dessorção, acima de 70%, mesmo após 5 ciclos. Isto indica que a membrana PVDF-HFP/PAni possui um elevado número de sítios de adsorção e a recuperação dos sítios de adsorção ocupados era eficaz.

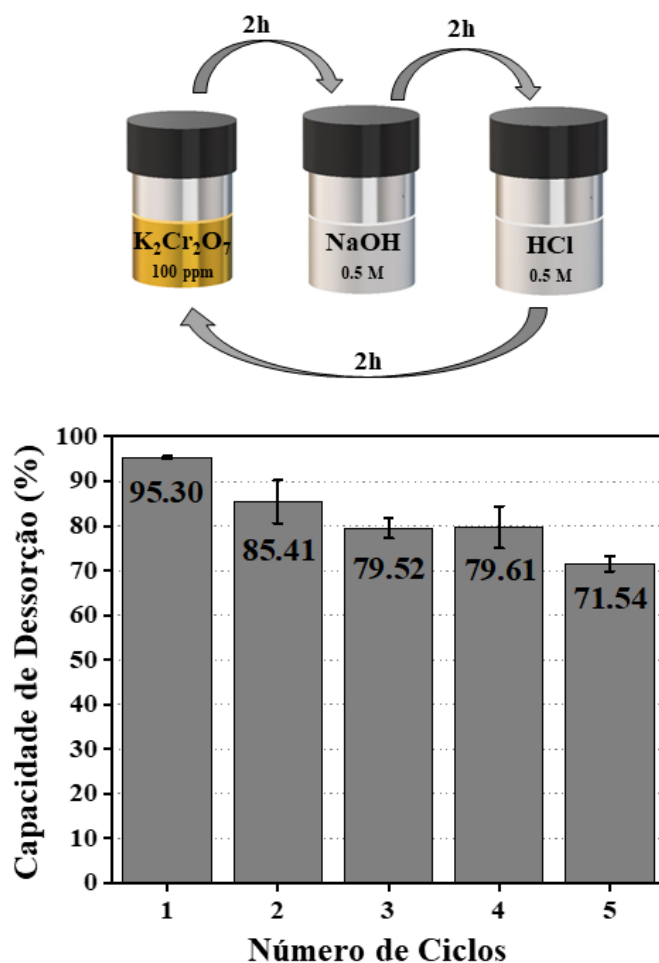


Figura 47 - Capacidade de regeneração/reciclabilidade das membranas de PVDF-HFP/PAni (Autor).

A adsorção dinâmica de cromo para a membrana de PVDF-HFP/PAni obtida em diferentes vazões da solução de alimentação é apresentada na Figura 48(a). Na baixa taxa de fluxo (por exemplo, 0,5 mL/min), a membrana exibe a maior adsorção de cromo, o que poderia ser explicado pelo maior tempo de contato dos íons Cr(VI) com os sítios ativos da superfície da PAni. Quando a taxa de fluxo aumenta para 1,0 mL/min, a adsorção de cromo diminui, no entanto, um aumento adicional na taxa de fluxo não afeta a capacidade de adsorção. A Figura 48(b) ilustra a adsorção de cromo da membrana de PVDF-HFP/PAni a um fluxo fixo de 0,5 mL/min em função do volume de solução de cromo que passa através da membrana. Verifica-se que a capacidade de adsorção da membrana aumenta quando um volume maior de solução passa através da membrana, e a capacidade finalmente alcança um valor de platô. Evidentemente, à medida que a

concentração de cromo aumenta, a capacidade de absorção da membrana também aumenta.

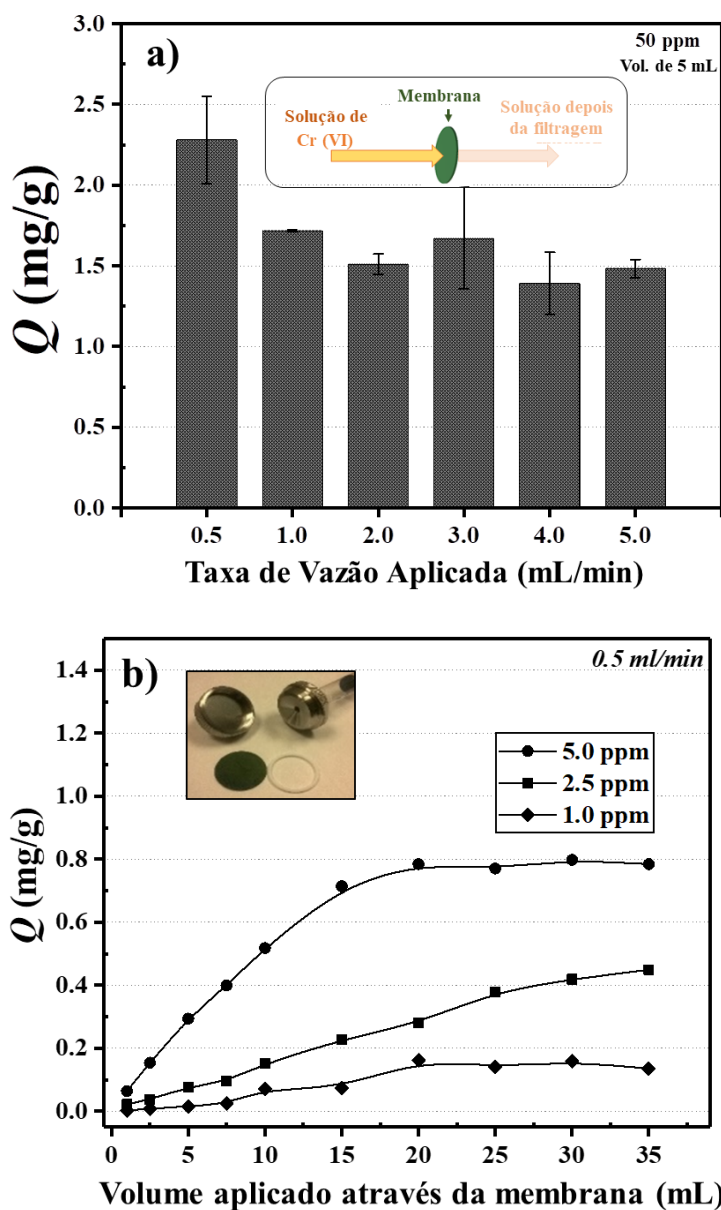


Figura 48 - (a) Efeito da taxa de vazão aplicada na membrana, e (b) capacidade de adsorção das membranas de PVDF-HFP/PAni em relação ao volume injetado (Autor).

O mapeamento do cromo na membrana adsorvida obtido por energia dispersiva de raios X (EDX) é ilustrado na Figura 49. Esta figura mostra que uma grande quantidade de cromo está uniformemente distribuída por toda a membrana após o processo de adsorção. A distribuição uniforme do cromo na estrutura nanofibrosa também indica que a polimerização ocorre homogeneamente em toda a superfície da fibra, e assim os grupos funcionais de adsorção (imida e amina) estão bem distribuídos no substrato.

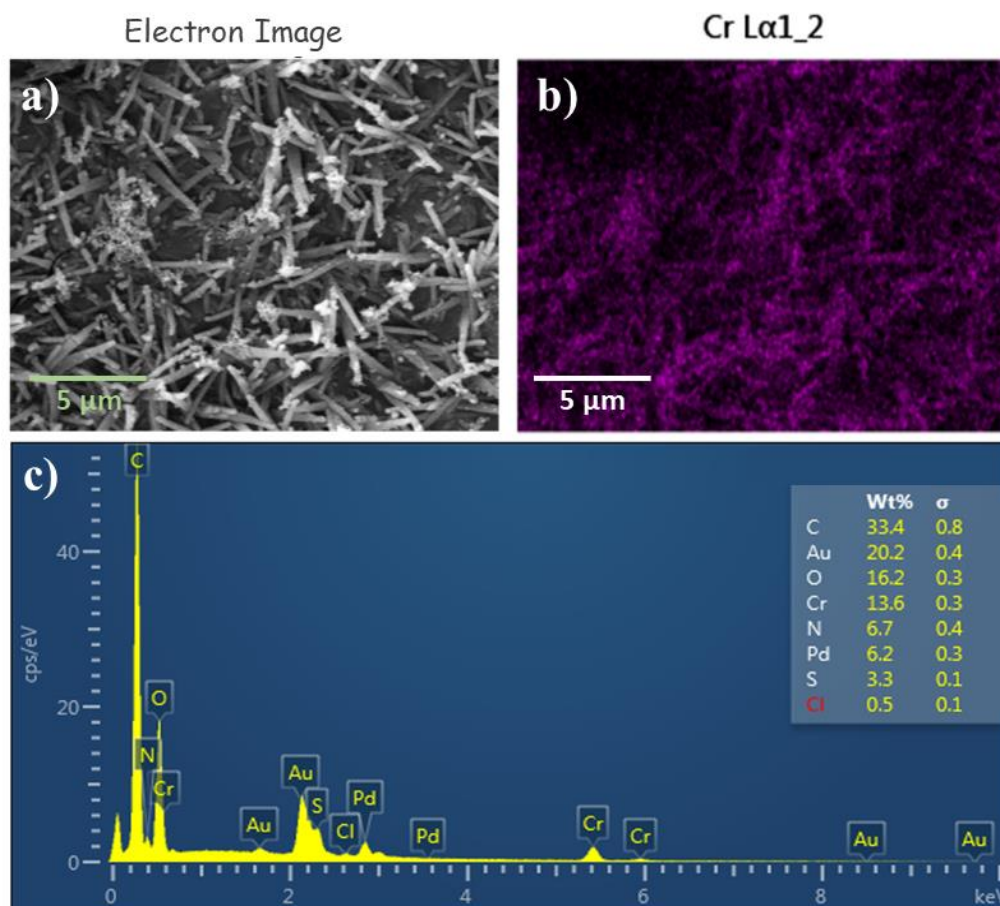


Figura 49 - a) Imagem de MEV, b) Mapeamento elemental do cromo, e c) Espectro EDX da membrana de PVDF-HFP/PAni depois da adsorção (Autor).

Ainda buscando comprovar a presença do metal na superfície da membrana, uma análise de carga superficial foi realizada por meio de potencial zeta (Figura 50). Na figura são mostradas as cargas superficiais para a membrana de PVDF-HFP antes e após a polimerização *in situ* da polianilina em sua superfície e para a membrana após a adsorção das espécies de Cr(VI). É observado que a membrana de PVDF-HFP exibe uma carga superficial parcialmente negativa ($-14,9 \pm 3,7$ mV), após o recobrimento com a polianilina a superfície apresenta-se positivamente carregada ($+37,7 \pm 4,3$ mV) pela introdução dos grupos positivos de imina presentes na polianilina em seu estado esmeraldina. A reação com as espécies de cromo faz com que essas cargas positivas sejam ocupadas pelos ânions em solução, voltado a diminuir a cargas superficiais da membrana, o que contribui com o mecanismo de oxi-redução propostos.

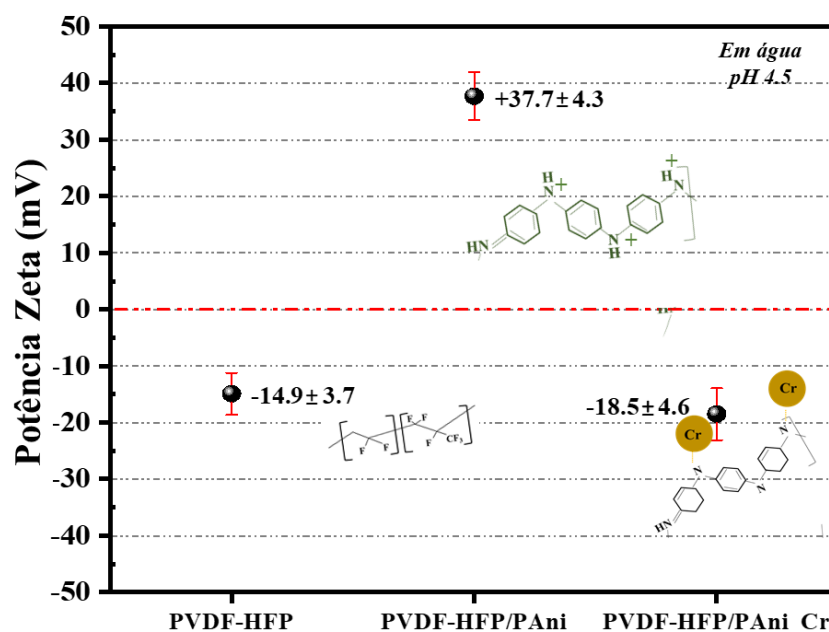


Figura 50 - Carga superficial das membranas de PVDF-HFP, PVDF-HFP/PAni e PVDF-HFP/PAni_Cr (após a adsorção) (Autor).

Por meio de análise de fluorescência de raios X, a Figura 51 mostra uma estimativa da presença de cromo na membrana após os testes. De natureza orgânica, estão dispostos os elementos que constituem as cadeias dos polímeros da membrana (PVDF-HFP e PAni), e como esperado sua quantidade percentual diminuiu após a adsorção do metal que por sua vez começa a ocupar os sítios disponíveis nos grupos funcionais da polianilina. Com isso, após o teste de adsorção o cromo aparece com um percentual de 14,88% na superfície da membrana, corroborando com o EDX onde um valor bem próximo foi encontrado (13,6%). Os elementos enxofre e potássio provenientes do ácido sulfosalicílico (da polimerização da PAni) e do dicromato de potássio, respectivamente, também são mostrados. A falta dos íons de potássio na membrana, confirmam a seletividade na adsorção de ânions no material produzido.

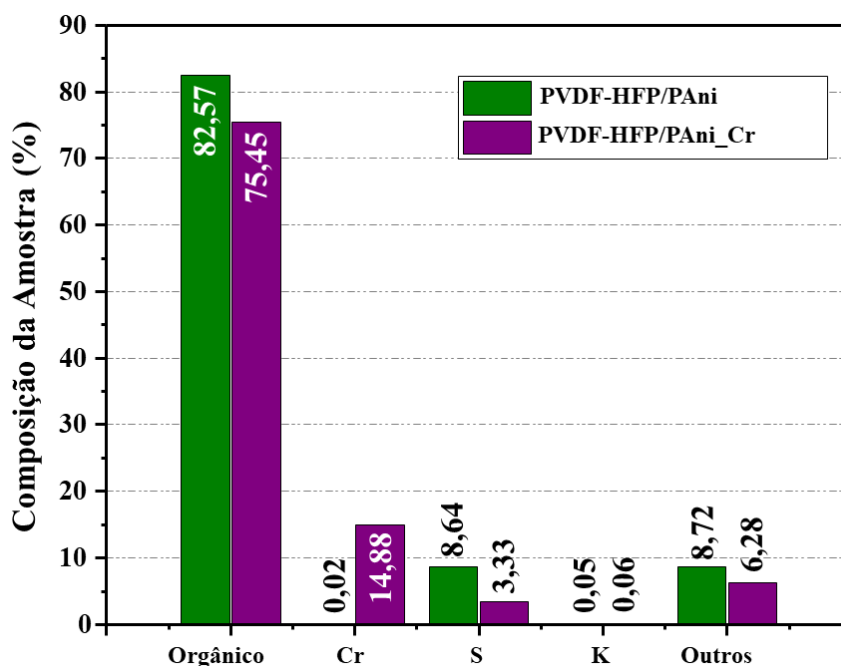


Figura 51 - Composição da superfície da membrana antes e após o teste de adsorção analisada por meio de fluorescência de raios X (Autor).

Os estados de valência do cromo e os tipos funcionais no PVDF-HFP/PAni onde foi adsorvido o cromo foram determinados por XPS, onde os resultados são mostrados na Figura 52. Verificou-se a presença de picos relacionados ao F1s e N1s no espectro de varredura indicando características das nanofibras de PVDF-HFP e PAni, respectivamente. Além disso, o pico de Cr2p evidentemente confirma a adsorção das espécies de cromo na membrana. Os picos Auger de cromo na Figura 52(c) apresentam uma visão sobre o estado de oxidação do cromo adsorvido. Em específico, dois picos Auger em energias de ligação de 592,8 e 583,1 eV são característicos de Cr(III), confirmando que o cromo hexavalente foi reduzido a cromo trivalente durante a adsorção, corroborando com o mecanismo de adsorção explicado anteriormente. A deconvolução do espectro N1s produziu quatro componentes: energias de ligação a 396,3 eV podem ser atribuídas aos átomos de N que estão ligados a dois átomos de carbono nos grupos imina das unidades quinóides (-N=); 398,6 eV correspondem ao nitrogênio das unidades benzóides (-NH), e 400,5 e 404,6 eV podem ser atribuídos a espécies de nitrogênio protonado (N^+), a qual é responsável pela quelação do Cr(III) durante a reação redox entre adsorvido e adsorbato (Figura 52(b)). Além do mais, esse último pico pode também assinalar o processo de dopagem do H^+ na amina quinoide. Isso indica que o nitrogênio é encontrado nos estados protonado e desprotonado na superfície da membrana [130-134].

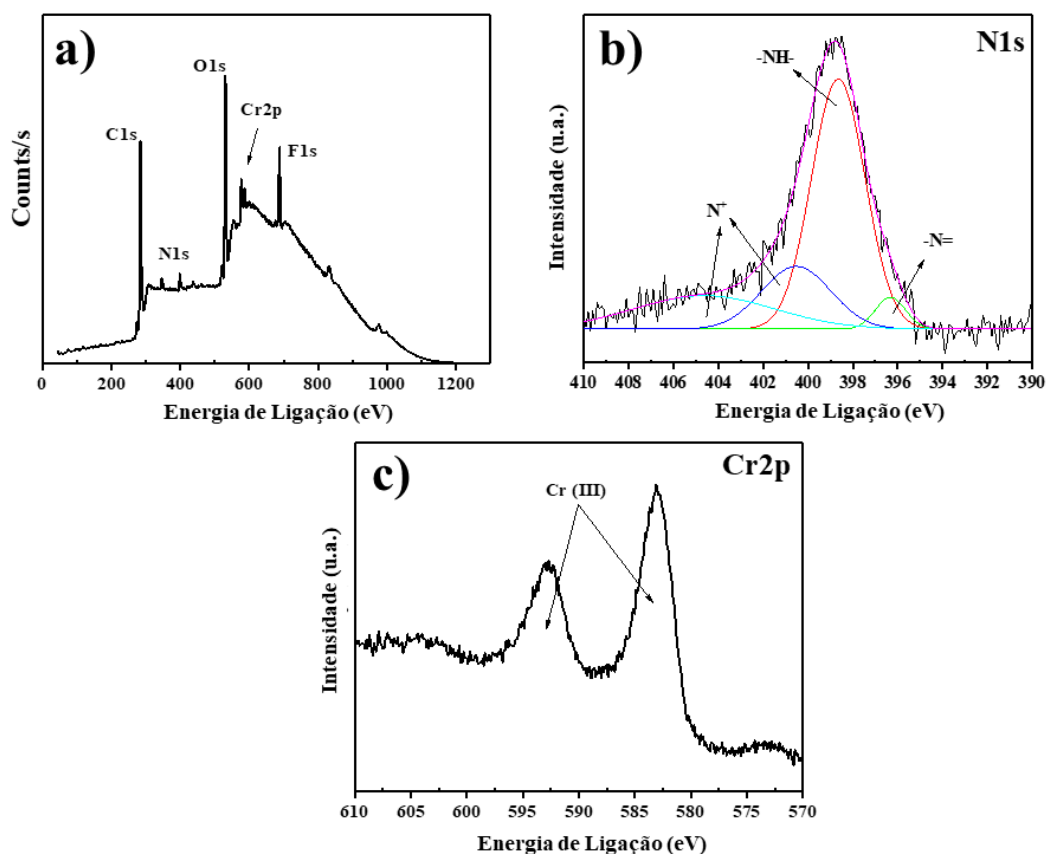


Figura 52 - Espectro de XPS das membranas de PVDF-HFP/PAni após a adsorção de cromo: (a) XPS amplo scan, (b) espectro do N1s, e (c) espectro do Cr2p (Autor).

4 CONCLUSÕES

A membrana PVDF-HFP/PAni foi preparada com sucesso por eletrofiação de PVDF-HFP seguida de polimerização *in situ* proporcionando um recobrimento uniforme de polianilina nas nanofibras. A morfologia, o tamanho dos poros e o ângulo de contato das membranas resultantes com e sem o revestimento de PAni foram avaliados. A partir do teste de remoção de cromo, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) da membrana PVDF-HFP/PAni foi de 15,08 mg/g (pH = 4,5), onde tanto o pH quanto o tempo afetaram a eficiência de adsorção. A partir do teste de adsorção dinâmica, o melhor fluxo realizado foi de 0,5 mL/min. Quando 20 mL de solução de cromo passaram pela membrana, foi observada uma capacidade estável de adsorção em platô. Os resultados de potencial zeta, FRX, EDX e XPS confirmaram a presença de Cr na membrana adsorvida. Este estudo sugeriu que o revestimento de PAni pode ser muito eficaz para se aplicar em outras matrizes nanofibrosas para remoção de Cr(VI) da água.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este segundo capítulo foi submetido à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP como Relatório Científico de Estágio no Exterior (BEPE), recebendo do Assessor *Ad hoc* responsável pelo processo o conceito APROVADO (13/11/2018).

Parte dos resultados foram apresentados no *18th Annual Chemistry Research Day* – Stony Brook University, por meio do pôster intitulado “Electrospun Membranes for Metal Removal from Aqueous Media” (20 de outubro 2017, Stony Brook-NY, USA). Foram também apresentados resultados no *XVIII Brazil MRS Meeting* – SBPMat, por meio de apresentação oral intitulada “Polianiline-coated electrospun PVDF-HFP membrane for removal of chromium from aqueous solutions” (22-26 de setembro de 2019, Balneário Camboriú-SC, Brasil).

Resultados foram também **publicados** no *Chemical Engineering Journal* (Elsevier, ISSN: 1385-8947) conforme referência abaixo.

DOGNANI, G.; HADI, P.; MA, H.; CABRERA, F.C.; JOB, A.E.; AGOSTINI, D.L.S.; HSIAO, B.S. Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane. *Chemical Engineering Journal*, 372 (2019) 341-351.

Durante este período foi também proposto um novo material para adsorção de cromo, trata-se de um material a base de celulose provinda de bagaço de cana-de-açúcar. Esse resíduo agroindustrial foi submetido às reações para se obter a 2,3-dialdil celulose catiônica. Os resultados foram **publicados** na *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (ACS Publications, ISSN: 2168-0485), conforme referência abaixo.

*HUANG, X.; *DOGNANI, G.; HADI, P.; YANG, M.; JOB, A.E.; HSIAO, B. (2020) Cationic Dialdehyde Nanocellulose from Sugarcane Bagasse for Efficient Chromium(VI) Removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 4734-4744. (*XH e GD contribuíram igualmente neste trabalho).

CAPÍTULO 3

ADSORÇÃO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE Cr(VI) (SIMULAÇÃO DE EFLUENTES GERADOS POR INDUSTRIAS).

1. INTRODUÇÃO

O progresso mundial vem trazendo conforto para a sociedade, facilitando nossas vidas e desenvolvendo novos materiais e/ou processos que podem ser usados dia a dia. Com o progresso, algumas desvantagens aparecem, como o descarte inadequado contaminantes por meio de resíduos sólidos e líquidos [135,136]. Entre os contaminantes, íons metálicos como o cádmio [137], o chumbo [138]; o mercúrio [139] e o cromo [140] que têm ganho destaque em diversas indústrias, como galvanoplastia, produção de baterias, curtimento de couro, fertilizantes e indústrias de pintura [140,141]. Em estado natural, o cromo existe em duas formas, cromo trivalente e hexavalente. A forma hexavalente Cr(VI) é altamente tóxica e móvel nas soluções aquosas, sendo responsável por contaminações ambientais [142].

A contaminação por estes íons metálicos pode ocorrer através da ingestão direta de alimentos contaminados, consumo de água contaminada, inalação ou mesmo contato com a pele [143]. Quando em contato com o organismo, os metais pesados tendem a alterar a atividade ou danificar proteínas, enzimas e moléculas de DNA, promovendo mudanças que geram doenças, além de atividades carcinogênicas e mutagênicas [144, 145]. Quando lançados em efluentes esses metais tendem a contaminar as comunidades aquáticas, e podem ser bioacumulados na cadeia alimentar, uma vez que são encontrados em altas concentrações em peixes que vivem em águas contaminadas [146].

Vários caminhos têm sido buscados para a remoção de poluentes de cromo da água, como precipitação química [147], redução eletroquímica [148], redução por fungos [149], fitorremediação [150], adsorção por materiais à base de celulose [105] e membrana adsorvente [141,151,152,].

Deste modo, este terceiro capítulo tem como objetivo investigar a eficiência das membranas previamente produzidas, porém em soluções com baixas concentrações de Cr(VI), simulando sistemas antropogênicos, onde as concentrações representam um efluente de processo industrial despejado em corpo receptor.

2 EXPERIMENTAL

Este item descreve os materiais utilizados assim como os processos experimentais utilizadas neste terceiro capítulo do trabalho.

2.1 Materiais

Dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, 99,5%) e Dimetilsulfóxido P.A. (DMSO) foram adquiridos da *Synth*; o indicador 1,5-Difenilcarbazida (grau ACS) foi adquirido da *Fisher Scientific*. A linhagem de células de zebrafish (*Danio rerio*) foram obtidas da UFRJ-Brasil (ZFL- BCRJ 0256) e foram suspensas em meio Leibovitz L-15 (Gibco®) e RPMI 1640 (Gibco®). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A membrana utilizada neste capítulo é a mesma apresentada anteriormente neste trabalho.

2.2 Testes de Adsorção

Uma solução estoque de 100 mg de Cr/L foi preparada (solução aquosa de 0,2828 g/L de $K_2Cr_2O_7$). A seguir, soluções com várias concentrações de espécies de cromo variando de 0,05 a 5,0 mg/L foram preparadas para estudar a capacidade de adsorção das membranas em diferentes concentrações do metal. Neste teste, uma amostra retangular pesando em torno de 10 mg de membrana foi imersa em 15 mL de solução de dicromato na concentração escolhida, esta foi agitada durante 24h. Para analisar o efeito do pH, foram preparadas soluções com concentrações de 5,0 mg/L e valores de pH variando de 2 a 6 (ajustando com soluções de HCl e NaOH, ambas com 0,1 M). O efeito do tempo de contato foi realizado utilizando uma solução de 5,0 mg/L com pH ajustado para 4,2, durante o intervalo de 10 min a 48 h.

A concentração de Cr(VI) foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis (*Shimadzu 1800*) usando a solução de difenilcarbazida em meio acidificado com H_2SO_4 0,2 mol/L (pH ~ 1,0), em 540 nm, assim como descrito no capítulo anterior [114,115]. Foi calculado também a taxa percentual de remoção (R) do contaminante pela equação 9:

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

Os modelos não-lineares de isoterma para Langmuir (10) e Freundlich (11) foram aplicados seguindo as equações abaixo:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot k_L \cdot C_e^{1-C}}{1 + k_L \cdot C_e^{1-C}} \quad (10)$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^{n \cdot C_e^{-C}} \quad (11)$$

onde q_e é a capacidade de adsorção da membrana no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração do íon metálico em equilíbrio (mg/L), q_m é a capacidade máxima de adsorção da membrana (mg/g), b é a constante de Langmuir, e k_f é a constante de Freundlich.

Para analisar o comportamento cinético e a taxa de adsorção das espécies de cromo, dois modelos foram aplicados, o de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A forma não-linear desses modelos é dada pelas equações 12 e 13, respectivamente.

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{e^{k_1 \cdot t}}\right) \quad (12)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e k_2 \cdot t} \quad (13)$$

onde q_e e q_t são a quantidade de Cr(VI) adsorvido na membrana no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_1 e k_2 são as constantes de primeira e segunda-ordem, respectivamente.

Para concluir se a adsorção ocorre de modo espontâneo ou não, os aspectos termodinâmicos são importantes. Os dados experimentais foram obtidos em diferentes temperaturas (288.15, 298.15, 308.15 e 318.15 K), as quais foram usadas para calcular os parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°). A energia livre de Gibbs é dada pelas equações:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_0 \quad (14)$$

$$k_0 = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (15)$$

onde o k_0 é a constante de equilíbrio termodinâmico, R é a constante universal dos gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura (K), C_{Ae} e C_e são as concentrações (mg/L) de cromo no adsorvente e na solução, respectivamente [153].

2.3 Testes de Viabilidade Celular

O potencial citotóxico da solução descontaminada foi avaliada por testes de viabilidade celular *in vitro* (MTT (3-[4,5-dimetiltiazol-2-il]-2,5-difenil brometo de tetrazólio)) para diferentes concentrações iniciais de Cr(VI). As células de ZFL foram cultivadas em 10,0 mL de meio de cultura (50% de Leibovitz L-15, 40% de RPMI, e 10% de soro fetal bovino, com densidade de 1,2 x 10⁵ células/placa). As células foram então incubadas por 24h a 28 °C.

O meio de cultura foi removido e então adicionou-se o DMSO; a absorbância da amostra foi medida em 540 nm de acordo com Cavalcante *et. al.* [154]. A viabilidade celular foi determinada seguindo a Equação 16:

$$CVK = \frac{AK-AB}{ACTR-AB} \times 100\% \quad (16)$$

onde *CVK* é a viabilidade celular, *AK* é a absorbância encontrada das células expostas à solução após o teste de adsorção, *AB* é a absorbância do meio de cultura, e *ACTR* é a absorbância das células de controle.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar a capacidade de adsorção de Cr(VI) em baixas concentrações simulando um efluente gerado por diferentes indústrias, realizou-se testes de adsorção. Na Figura 53 é mostrado o percentual de remoção de cromo nas concentrações de 0,05 a 5,0 mg/L. A taxa de remoção das espécies de Cr(VI) na superfície da membrana diminuiu com o aumento da concentração inicial partindo de 82,4% para 48,4% quando a concentração de cromo parte de 0,05 para 5,0 mg/L, respectivamente. De acordo com Wang et al. este fenômeno é atribuído ao fato da quantidade de sítios ativos na superfície da membrana ser constante. Desta forma, o contato entre as espécies metálicas em análise e a membrana é favorecido quando a concentração de cromo disponível é menor, o que é visto em soluções de menores concentrações [155].

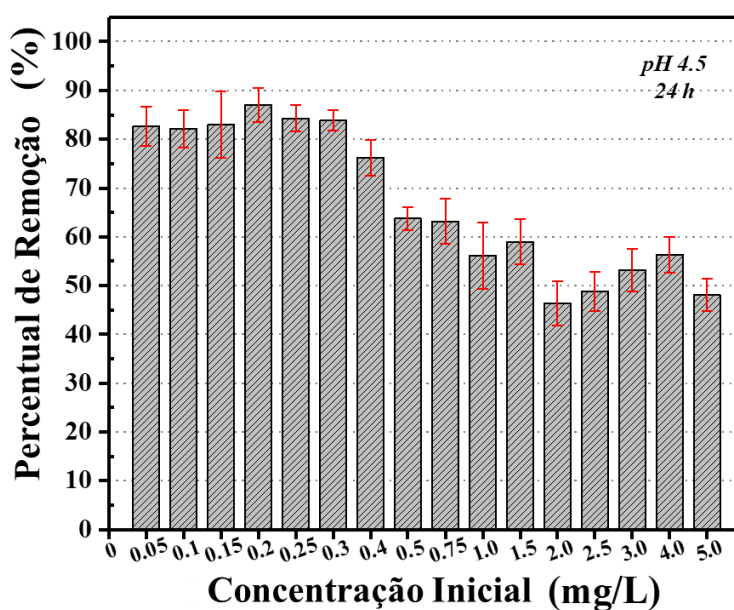


Figura 53 - Efeito da concentração inicial de Cr(VI) no percentual de remoção (Autor).

A fim de estimar a capacidade de adsorção (Q_m) do adsorbente, nas concentrações estudadas neste capítulo, dois modelos de isotermas não-lineares (Langmuir e Freundlich) foram aplicados para descrever matematicamente o equilíbrio de adsorção das espécies de Cr(VI) na membrana. Os resultados obtidos por estes modelos estão mostrados na Figura 54 e na Tabela 5.

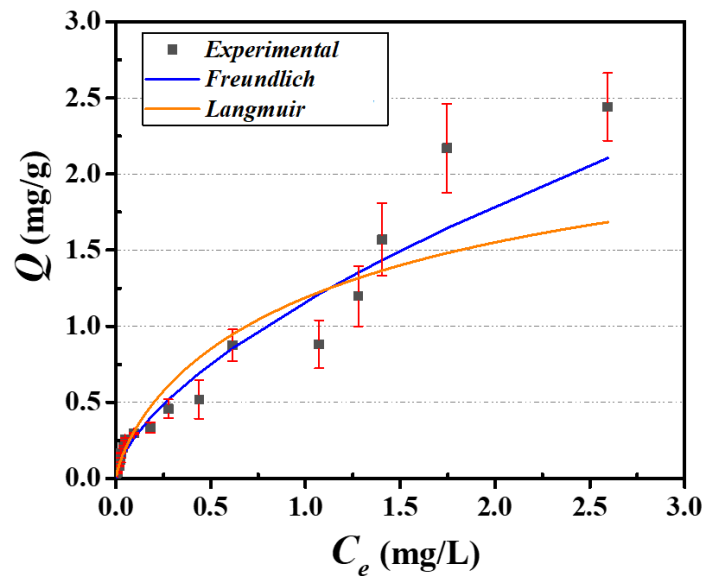


Figura 54 - Modelos não-lineares para a isoterma de Freundlich e Langmuir para baixas concentrações (Autor).

Tabela 5 – Valores do coeficiente de correlação para os modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich.

<i>Langmuir Model</i>		<i>Freundlich Model</i>	
R^2	0.89402	R^2	0.95499

Os resultados demonstram que o modelo de Freundlich descreve melhor o processo de adsorção com um maior R^2 , o qual sugere uma adsorção em multicamadas das espécies de cromo na superfície da membrana, com uma distribuição heterogênea em sua superfície [126]. Isso indica que a polianilina pode não preencher todos os poros da membrana, gerando uma cobertura heterogênea de PANi na superfície do adsorbente. Os resultados foram similares para diferentes adsorventes utilizados na remoção de Cr(VI) como nanocompósitos de quitosana/PVA/amido [156], celulose funcionalizada por líquidos iônicos [157] e quitosana/nylon 6 [158].

A alta solubilidade e mobilidade de Cr(VI) em soluções aquosas geram uma preocupação ambiental, mas essas espécies podem ser reduzidas para espécies de cromo trivalente em determinadas condições [159,160]. Após a redução, o uso da polianilina na adsorção deste contaminante ocorre conforme já explicado no capítulo anterior (páginas 59-62).

Os resultados cinéticos também foram avaliados graficamente seguindo o modelo não-linear de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Figura 55). De acordo com os dados obtidos, a adsorção seguiu uma reação de pseudo-segunda ordem observada pelo coeficiente de correlação das curvas (Tabela 6). Isso indica que o processo de adsorção para essas concentrações pode ser considerado como quimiosorção, implicando em um processo de adsorção envolvendo forças de valência pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorbente-adsorbato [155, 161]. Porém, esses resultados devem ser interpretados com cuidado uma vez que em maiores concentrações (capítulo anterior deste trabalho), a cinética mostra um resultado diferente indicando uma fisiossorção. Mas como já discutido anteriormente, a maioria dos casos tratam-se de uma combinação entre adsorção química e física. Assim, comprova-se a influência da concentração da solução em análise no mecanismo de adsorção que acontece nesta membrana.

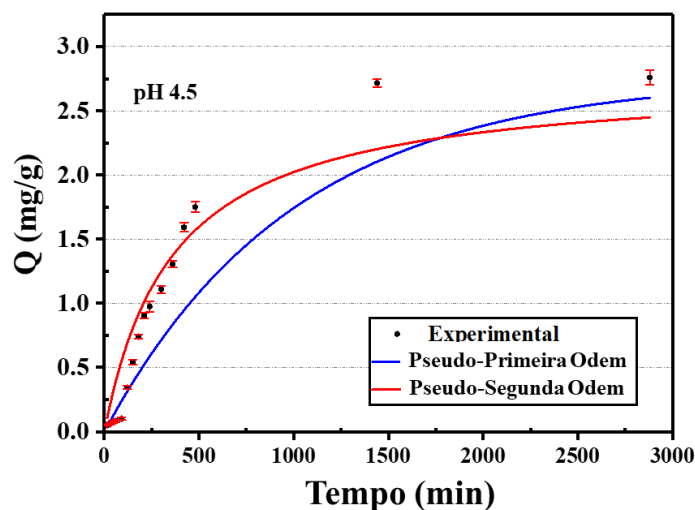
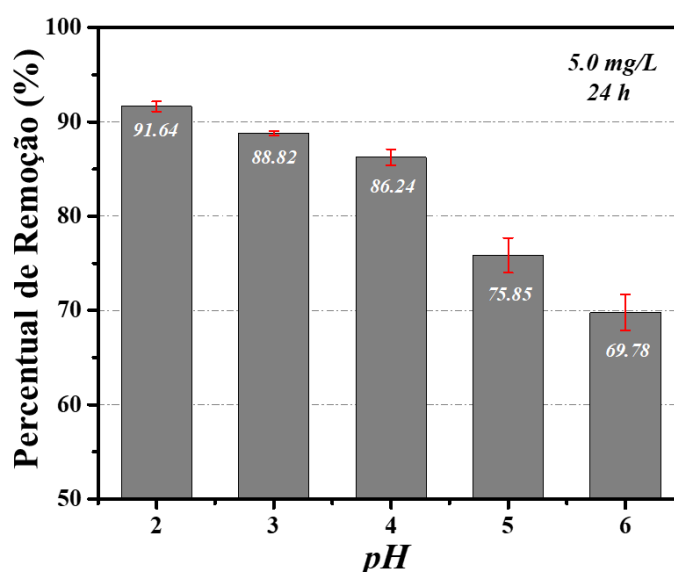


Figura 55 - Curvas cinéticas para a adsorção de espécies de Cr(VI) em baixas concentrações (Autor).

Tabela 6 - Valores do coeficiente de correlação para os modelos não-lineares de Pseudo-primeira e segunda ordem.

<i>Pseudo-primeira ordem</i>		<i>Pseudo-segunda ordem</i>	
R^2	0.82371	R^2	0.91287

Complementando os dados de variação de concentração inicial e de tempo de contato, o efeito do pH também é um fator importante para descrever o comportamento da membrana [162]. Como mostrado na Figura 56, os maiores percentuais de remoção ocorreram em meio ácido como esperado e discutido anteriormente (Capítulo 2). Na concentração de 5.0 mg/L a membrana teve um percentual de 91,64% de remoção em baixo pH, o que pode ser considerado como um valor satisfatório de remoção, porém com o aumento do pH houve uma diminuição linear na eficiência de remoção das espécies de Cr(VI), caindo para 69,78% de remoção quando em pH 6, onde há uma maior variação das espécies de cromo presentes.

**Figura 56** - Efeito do pH na adsorção de baixas concentrações de espécies de Cr(VI) (Autor).

Os parâmetros termodinâmicos, energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) foram calculados usando os dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas e são mostrados na Figura 57 e listadas na Tabela 7. Os valores negativos para energia de Gibbs confirmam que o processo ocorrendo de forma favorável indicando uma natureza espontânea nas temperaturas analisadas, o que potencializa o uso destas membranas como materiais aplicados na descontaminação de

águas [153,163,164]. A variação de entalpia com valor negativo indica que a reação de adsorção ocorreu de maneira exotérmica, o que significa que a interação das espécies de cromo e a superfície da membrana liberam energia para o sistema [153]. Por fim, a diminuição da liberdade do Cr(VI) adsorvido promovem uma interação mais ordenada para esse processo, o que foi concluído pelo valor negativo de variação de entropia [153,165].

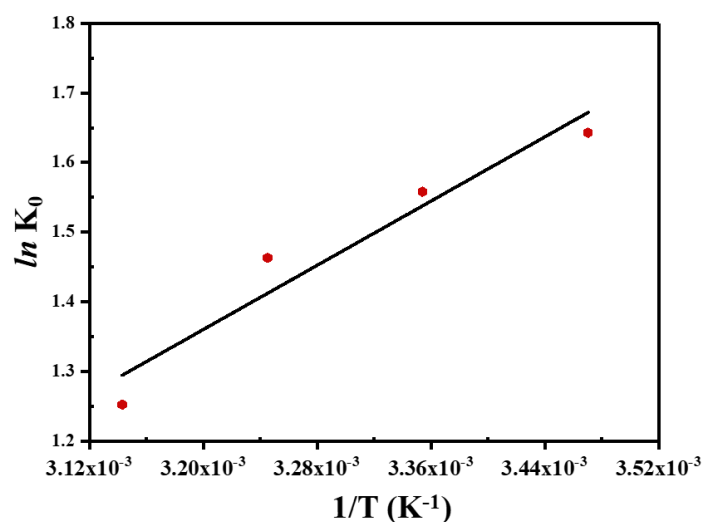


Figura 57 - Reta de Van't Hoff para a adsorção de Cr(VI) (Autor).

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cr(VI) nas temperaturas analisadas.

Temperatura (K)	K_0 ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
288.15	5.17	-3.94		
298.15	4.75	-3.86		
308.15	4.32	-3.75	-9.57	-19.32
318.15	3.50	-3.32		

Olhando do ponto de vista da aplicação final, as Figuras 58 e 59 mostram a eficiência das membranas na remoção do contaminante testada em viabilidade celular de células de peixe *D. rerio* (ZFL-Zebra Fish Liver), uma vez que o descarte de efluentes tratados normalmente ocorrem em córregos e rios próximos das indústrias geradoras. Observando os resultados do teste de MTT (Figura 58), é possível observar que as células

de ZFL expostas às concentrações de 2,0-5,0 mg/L de Cr(VI) comparadas com o controle negativo mostram uma diminuição da viabilidade celular. A toxicidade celular causada pela exposição às espécies de cromo já tem sido relatada na literatura usando sistemas *in vitro* e *in vivo*. Goodale *et. al.* estudou uma linhagem de células de peixe expostas a cromo e concluiu que o metal tende a diminuir a viabilidade de células da espécie estudada [166]. Tan *et. al.* avaliaram a citotoxicidade de cromo para seis diferentes linhagens de peixe pelo teste de MTT, depois de 24 h de exposição há uma diminuição da viabilidade com o aumento da concentração das espécies metálicas [167]. Para Taju, a porcentagem da viabilidade celular para sete linhagens de peixes sob diferentes concentrações de cromo mostrou toxicidade para todas as linhagens estudadas [168]. Assim como citado nos trabalhos, a presença das espécies metálicas tem interferido no desenvolvimento de células de peixes demonstrando o risco do descarte inapropriado de efluentes gerados por diversas indústrias.

Neste trabalho, a viabilidade celular para as células de ZFL expostas às soluções de Cr(VI) comprovaram ser dose-dependente, e quando expostas a maiores concentrações (5,0 mg/L) foi verificada uma alta mortalidade celular de aproximadamente 32%.

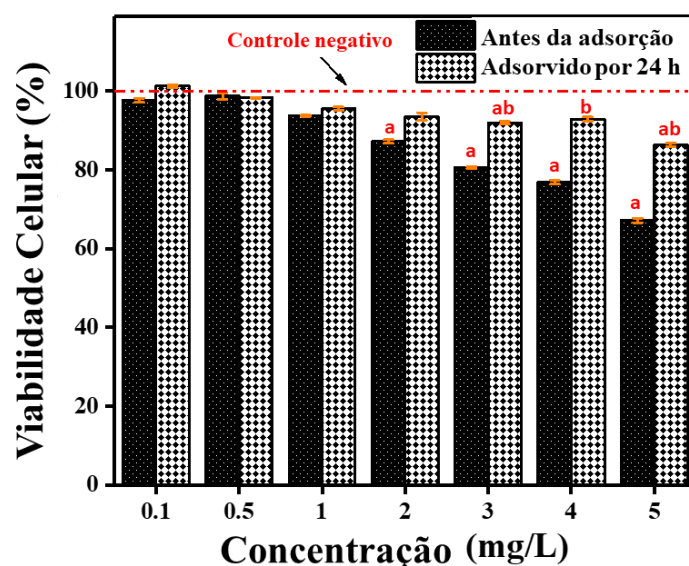


Figura 58 - Viabilidade Celular (%) de células de ZFL expostas a soluções de diferentes concentrações de Cr(VI) (a e b indicam diferença significativa comparada com o controle negativo e com a solução antes do teste, respectivamente) (Autor).

Com o aumento da concentração do metal, a viabilidade das células tende a diminuir devido ao meio tóxico em que as células de ZFL foram expostas. Porém, após 24 h de contato com a membrana adsorvente, as espécies de cromo presentes na solução são retidas na superfície do material, promovendo uma maior viabilidade celular para as

células de ZFL, aumentando em 19,2% para a maior concentração testada (5 mg/L, de 67,1 para 86,3%), o que pode ser melhor observado pela Figura 59.

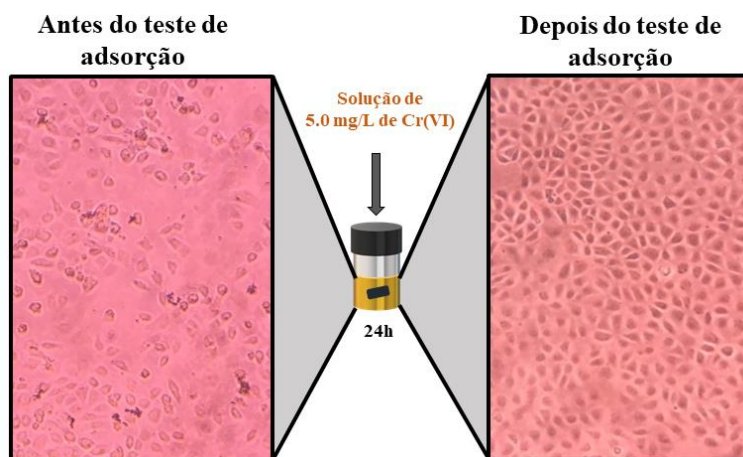


Figura 59 - Fotografia das células de ZFL expostas a uma solução de 5,0 mg/L de Cr(VI) antes (esquerda) e depois (direita) da solução entrar em contato com a membrana de PVDF-HFP/PAni (Autor).

Nas células expostas na concentração de 5,0 mg/L foram observadas células arredondadas, com crescimento celular mais lento, com lise celular e com visualização de fragmentos de camada celular destruídas. Para as células expostas para a mesma concentração (5,0 mg/L) depois do processo de adsorção as mudanças morfológicas visualizadas foram mais leves, causando muito menos danos às células. Portanto, os resultados do teste de MTT indicam que a membrana diminui a concentração da solução inicial aumentando a viabilidade celular para a linhagem de peixe testada. Deste modo, as membranas de PVDF-HFP/PAni se mostram um material com potencial de aplicação em sistemas de descontaminação de águas.

4 CONCLUSÕES

No presente estudo, a adsorção de soluções de baixas concentrações de Cr(VI) nas membranas de PVDF-HFP/PAni foi estudada. A membrana apresentou alta eficiência de remoção para baixas concentrações que simulam efluentes industriais lançados no meio ambiente, com porcentagem de remoção acima de 80% para concentrações de até 0,3 mg/L (pH 4,5). Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos também foram estudados, o efeito do tempo mostrou que a adsorção ocorreu seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem indicando uma maior propensão para um processo de quimiossorção. Já os estudos termodinâmicos mostram que o processo foi espontâneo e exotérmico. Por fim, a

viabilidade celular foi testada depois do processo de adsorção do metal na membrana de PVDF-HFP/PAni, os resultados mostram o aumento de 19,2% da viabilidade de células de ZFL. Portanto, esse material mostra-se como possível alternativa para sistemas de descontaminação de águas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Parte dos resultados foram apresentados no *Segundo Simposio de Nanotecnología* – Universidad Mayor, por meio apresentação oral intitulada “Nanofibers-based adsorbent membranes for hexavalent chromium removal” (02-04 de dezembro de 2019, Santiago, Chile).

Resultados foram deste terceiro capítulo foram **submetidos** (10/2020) na *Materials Research (ABPol, ISSN: 1516-1439)* conforme referência abaixo.

DOGNANI, G.; CABRERA, F.C.; CAVALCANTE, D.G.S.M.; BOINA, R.F.; JOB, A.E.; AGOSTINI, D.L.S. Nanofibrous membranes for low-concentration Cr^{VI} adsorption: Kinect, thermodynamics and the influence on ZFL cells viability.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho foram apresentados os resultados obtidos durante o período de doutorado (2016-2020). A produção e o estudo dos parâmetros de eletrofiação foram mostrados, buscando otimizar o processo de fabricação de membranas porosas pela técnica de eletrofiação mostrando a versatilidade do material produzido que pode ser aplicado como membrana de destilação, de filtração, e adsorvente.

Foram ainda produzidas membranas de PVDF-HFP e posteriormente recobertas com polianilina por meio de polimerização *in situ*; estas membranas foram testadas quanto sua capacidade de remoção de íons cromato e dicromato de meios aquosos, seja em sistemas estáticos ou dinâmicos, mostrando-se um material eficiente para esta aplicação.

Para menores concentrações de cromo, que simulam o descarte de efluentes contaminados pela indústria em córregos e rios, a membrana se mostra ainda mais eficiente na remoção das espécies metálicas. Pensando no descarte desapropriado em rios, a eficiência da membrana foi avaliada de acordo com sua influência na viabilidade celular de células de peixe (*Danio rerio*), onde mostrou o aumento de 19,2% de viabilidade celular em testes *in vitro*.

Em conclusão, o material mostrou-se uma possível alternativa a ser utilizada em sistemas de descontaminação de águas para remoção de espécies de cromo, promovendo um ambiente aquático mais seguro para espécies que vivem ou utilizam de alguma forma estas águas.

REFERÊNCIAS

- [1] BHARDWAJ, N.; KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28 (2010) 325–347.
- [2] DOSHI, J.; RENEKER D.H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J. Electrostatics*, 35 (1995) 151-160.
- [3] XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chem. Rev.*, 119 (2019) 5298-5415.
- [4] CORRADINI, E.; CURTI, P.S.; GONZALEZ, R.S.; PEREIRA, A.G.B.; DRAGUNSKI, D.C.; MARTINS, A.F.; MUNIZ, E.C. *Chapter 4- Preparation of polymeric mats through electrospinning for technological uses*. In: LONGO, E.; LA PORTA, F.A. Recent advances in complex functional materials: from design to application. *Springer Intern. Publishing* (2017) 83-130 – ISBN 978-3-319-53897-6.
- [5] BIAN, S; JAYARAM, S; CHERNEY, E.A. Electrospinning as a new method of preparing nanofilled silicone rubber composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19:3 (2012) 777-785.
- [6] COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P.H.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Eletrofiação de Polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. *Polímeros*, 22:2 (2012) 170-177.
- [7] GUERRINI, L.M.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S. Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16:4 (2006) 286-293.
- [8] YARIN, A.L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D.H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *J. Applied Physics*, 90:9 (2001) 4836-4846.
- [9] DOGNANI, G. Eletrofiação de borracha natural com adição de polianilina. Presidente Prudente – SP, UNESP, 2016. Dissertação (*Mestrado*) - Programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP.
- [10] COSTA, R.G.F. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas. *Polímeros*, 22:2 (2012) 178-185.
- [11] GREINER, A.; WENDORFF, J.H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie – Intern. Edition*, 46 (2007) 5670 – 5703.
- [12] SHIN, Y.M.; HOHMAN, M.M.; BRENNER, M.P.; RUTLEDGE, G.C. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 1149-1158.
- [13] DOERGENS, A.; ROETHER, J.; DIRKDIPPOLD, B.; BOCCACCINI, A.R.; SCHUBERT, D. Identifying key processing parameters for the electrospinning of aligned polymer nanofibers. *Materials Letters*, 140 (2015) 99-102.

-
- [14] ABDAL-HAY, A.; HAMDY, A.S.; KHALIL, K.A. Fabrication of durable high-performance hybrid nanofiber scaffolds for bone tissue regeneration using a novel, simple in situ deposition approach of polyvinylalcohol on electrospun nylon-6 nanofibers. *Materials Letters*, 147 (2015) 25-28.
- [15] HAN, W.; WANG, Y.; SU, J.; XIN, X.; GUO, Y.; LONG, Y.; RAMAKRISHNA, S. Fabrication of nanofibrous sensors by electrospinning. *Sci. China Technol. Sci.*, 62:6 (2019) 886-894.
- [16] YOON, K.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Functional nanofibers for environmental applications. *J. Materials Chemistry*, 18 (2008) 5326-5334.
- [17] FENG, C.; KHULBE, K.C.; MATSUURA, T.; TABE, S.; ISMAIL, A.F. Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment. *Separation and Purification Technology*, 102 (2013) 118-135.
- [18] UNESCO, The United Nations world water development report 2019: leaving no one behind (2019) 186p ISBN 978-92-3-100309-7.
- [19] ESPINOZA, J.J.A.; GUAJARDO, A.E.C.; LLAMAS, J.C.M.; ANDRADE, C.A.S.; MELO, C.P. Hierarchical Composite Polyaniline-(Electrospun Polystyrene) Fibers Applied to Heavy Metal Remediation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (2015) 7231-7240.
- [20] GUIBO, Y.; QING, Z.; YAHONH, Z.; YIN, Y.; YUMIN, Y. The Electrospun Polyamide 6 Nanofiber membranes used as high Efficiency Filter Materials: Filtration Potential, Thermal Treatment, and Their Continuous Production. *J. Applied Polymer Science*, 128:2 (2013) 1061-1069.
- [21] PAN, C.P.; XU, G.R.; XU, K.; ZHAO, H.L.; WU, Y.Q.; SU, H.C.; XU, J.M.; DAS, R. Electrospun nanofibrous membranes in membrane distillation: Recent developments and future perspectives. *Sep. and Purif. Technol.* 221 (2019) 44-63.
- [22] KHAYET, M.; PAYO, C.G.; MATSUURA, T. Superhydrophobic nanofibers electrospun by surface segregation fluorinated amphiphilic additive for membrane distillation. *J. Membrane Science*, 588 (2019) 117215.
- [23] HOU, D.; DING, C.; FU, C.; WANG, D.; ZHAO, C.; WANG, J. Electrospun nanofibrous omniphobic membrane for anti-surfactant-wetting membrane distillation desalination. *Desalination*, 468 (2019) 114068.
- [24] GOPAL, R.; KAUR, S.; FENG, C.Y.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; TABE, S.; MATSUURA, T. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filter: Particulate removal. *J. Membrane Science*, 289 (2007) 210-219.
- [25] WANG, R.; LIU, Y.; LI, B.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *J. Membrane Science*, 392-393 (2012) 167-174.
- [26] LIAO, Y.; WANG, R.; TIAN, M.; QIU, C.; FANE, A.G. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electrospinning for direct contact membrane distillation. *J. Membrane Science*, 425-426 (2013) 30-39.

-
- [27] KAUR, S.; RANA, D.; MATSUURA, T.; SUNDARRAJAN, S.; RAMAKRISHNA, S. Preparation and characterization of surface modified electrospun membrane for higher filtration flux. *J. Membrane Science*, 390-391 (2012) 235-242.
- [28] AUSSAWASATHIEN, D.; TEERAWATTANANON, C.; VONGACHARIYA, A. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membrane as pre-filters. *J. Membrane Science*, 315 (2008) 11-19.
- [29] HUANG, L.; MANICKAM, S.S.; McCUTCHEON, J.R. Increasing Strength of electrospun nanofiber membrane for water filtration using solvent vapor. *J. Membrane Science*, 436 (2013) 213-220.
- [30] THÜRMER, M.B.; POLETTO, P.; MARCOLIN, M.; FERREIRA, D.G.; ZENI, M. Preparação e Caracterização de Membranas Assimétricas de Poli (Fluoreto de Vinilideno) Suportadas em Poliéster – I: Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades das Membranas. *Polímeros*, 20:3 (2010) 170-174.
- [31] BICUDO, R.C.F.; D'ÁVILA, M.A.; SANTANA, M.H.A. Influência da solução polimérica na produção de nanofibras de ácido hialurônico por eletrofiação. 7º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2012.
- [32] ALMEIDA, R.S.; BOERY, M.N.O.; BARRA, G.M.O.; D'ÁVILA, M.A. Processo de eletrofiação por aplicação de CA do polímero poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF. 7º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2012.
- [33] LIU, S.; WHITE, K.L.; RENEKER, D.H. Electrospinning polymer nanofibers with controlled diameters. *IEEE Trans. Ind. Application*, 55:5 (2019) 5239-5243.
- [34] XU, H.; JIN, W.; WANG, F.; LIU, G.; LI, C.; WANG, J.; ZHU, H.; GUO, Y. Formation and characterization of polytetrafluoroethylene nanofiber membranes for high-efficiency fine particulate filtration. *RSC Advances*, 9 (2019) 13631-13645.
- [35] YALCINKAYA, F.; YALCINKAYA, B.; HRUZA, J. Electrospun polyamide-6 nanofiber hybrid membranes for wastewater treatment. *Fibers and Polymers*, 20:1 (2019) 93-99.
- [36] YOON, K.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Formation of functional polyethersulfone electrospun membrane for water purification by mixed solvent and oxidation processes. *Polymer*, 50 (2009) 2893-2899.
- [37] LIU, Z.; MA, W.; ZHANG, M.; ZHANG, Q.; XIONG, R.; HUANG, C. Fabrication of superhydrophobic electrospun polyamide nanofibers modified with polydopamine and polytetrafluoroethylene nanoparticles for oil-water separation. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2019) 47638.
- [38] LI, H.; SHI, W.; ZENG, X.; HUANG, S.; ZHANG, H.; QIN, X. Improved desalination properties of hydrophobic GO-incorporated PVDF electrospun nanofibrous composites for vacuum membrane distillation. *Sep. Pur. Technol.*, 230 (2020) 115889.
- [39] REN, J.; WOO, Y.C.; YAO, M.; LIM, S.; TIJING, L.D.; SHON, H.K. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilization onto graphene oxide (GO)-incorporated electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membrane for groundwater

- remediation via gravity-driven membrane filtration. *Science of the Total Environment*, 688 (2019) 787-796.
- [40] LI, M.; LI, J.; ZHOU, M.; XIAN, Y.; SHUI, Y.; WU, M.; YAO, Y. Super-hydrophilic electrospun PVDF/PVA-blended nanofiber membrane for microfiltration with ultrahigh water flux. *J. Appl. Polym. Sci.*, 137:9 (2020) 48416.
- [41] GORGUN, N.; OZER, Ç.; POLAT, K. A new catalyst material from electrospun PVDF-HFP nanofibers by using magnetron-sputter coating for the treatment of dye-polluted waters. *Adv. Compos. Hybr. Mater.*, 2:3 (2019) 423-430.
- [42] GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. *J. Membrane Science*, 281 (2006) 581-586.
- [43] GAO, K.; HU, X.; DAI, C.; YI, T. Crystal structure of electrospun PVDF membrane and its separator application for rechargeable lithium metal cells. *Materials Science and Engineering B*, 151 (2006) 100-105.
- [44] JI, J.; LIU, F.; HASHIM, A.; ABED, M.; LI, K. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes for fluid separation. *Reactive & Functional Polymers*, 86 (2015) 134-153.
- [45] SIGMA ALDRICH Website. Cod-427-187 https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich427187?lang=pt®ion=BR&gclid=CjwKCAjww5r8BRB6EiwArcckC88Oicqx3pPbIPxPGZtr6Wo4iKcvy270hy-qE8f-WxAHmnG4WjnqzRoCuOYQAvD_BwE Acessado em 14 de outubro de 2020.
- [46] DOGNANI, G.; CABRERA, F.C.; JOB, A.E.; AGOSTINI, D.L.S. Morphology of electrospun non-woven membranes of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene): Pores and Fibers. *Fibers and Polymers*, 20:3 (2019), 512-519.
- [47] AKBARI, B.; LASHANIZADEGAN, A.; DARVISHI, P.; POURANFARD, P. Preparation of hydrophobic flat sheet membranes from PVDF-HFP copolymer for enhancing the oxygen permeance in nitrogen/oxygen gas mixture. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28:6 (2020) 1566-1581.
- [48] WANG, X.; XIAO, C.; LIU, H.; HUANG, Q.; FU, H. Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 135:40 (2018), 46711.
- [49] MERLINI, C. Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão. Florianópolis – SC, UFSC, 2014. Tese (*Doutorado*) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.
- [50] ASTM – American Society for Testing Materials. *ASTM D 882-02 – Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, 2002.
- [51] SIMÕES, R.D. Estudo das propriedades físicas de blendas de PVDF/látex visando aplicação como biomaterial. Presidente Prudente – SP, UNESP, 2005. Dissertação (*Mestrado*) - Programa de pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP.

-
- [52] FAROOQUI, U.R.; AHMAD, A.L.; HAMIN, N.A. Effect of polyaniline (PANI) on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-co-HFP) polymer electrolyte membrane prepared by breath figure method. *Polymer Testing*, 60 (2017) 124-131.
- [53] TANG, X.; MUCHAKAYALA, R.; SONG, S.; ZHANG, Z.; POLU, A.R. A study of structural, electrical and electrochemical properties of PVdF-HFP gel polymer electrolyte films for magnesium ion battery applications. *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 37 (2016) 67-74.
- [54] SPASOVA, M.; MANOLOVA, N.; MARKOVA, N.; RASHKOV, I. Superhydrophobic PVDF and PVDF-HFP nanofibrous mats with antibacterial and anti-biofouling properties. *Applied Surface Science*, 363 (2016) 363-371.
- [55] CAO, J.H.; ZHU, B.K.; JI, G.L.; XU, Y.Y. Preparation and characterization of PVDF-HFP microporous flat membranes by supercritical CO₂ induced phase separation. *J. Membrane Science*, 266 (2015) 102-109.
- [56] ARAVINDAN, V.; VICKRAMAN, P.; KUMAR, T.P. Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVdF-HFP)-based composite polymer electrolyte containing LiPF₃(CF₃CF₂)₃. *J. Non-Crystalline Solids*, 354 (2006) 3451-3457.
- [57] CANEVAROLO Jr., S.V. Técnicas de Caracterização de polímeros: São Paulo SP, Atliber Editora, 2003.
- [58] VINOTH, S.; KANIMOZHI, G.; PRASAD, K.H.; HARISH, K.; SRINADHU, E.D.; SATYANARAYANA, N. Enhanced ionic conductivity of electrospun nanocomposite (PVDF-HFP + TiO₂ nanofibers fillers) polymer fibrous membrane electrolyte for DSSC application. *Polymer Composites*, 40:4 (2019) 1585-1594.
- [59] PONNAMMA, D.; ALJAROD, O.; PARANGUSAN, H.; AL-MAADEED, M.A.A. Electrospun nanofibers of PVDF-HFP composites containing magnetic nickel ferrite for energy harvesting application. *Mater. Chem. Phys.*, 239 (2020), 122257.
- [60] SHI, L.; WANG, R.; CAO, Y.; LIANG, D.T.; TAY, J.H. Effect of additives on the fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes. *J. Membrane Science*, 315 (2008) 195-204.
- [61] YAO, M.; WOO, Y.H.; TIJING, L.D.; CESARINI, C.; SHON, H.K. Improving Nanofiber Membrane Characteristics and Membrane Distillation Performance of Heat-Pressed Membranes via Annealing Post-Treatment. *Applied Science*, 7:1 (2017) 78-86.
- [62] SIM, L.N.; MAJID, S.R.; AROF, A.K. FTIR studies of PEMA/PVdF-HFP blend polymer electrolyte system incorporated with LiCF₃SO₃ salt. *Vibrational Spectroscopy*, 58 (2012) 57- 66.
- [63] DIVYA, S.; HEMALATHA, J. Study on the enhancement of ferroelectric β phase in P(VDF-HFP) films under heating and poling conditions. *European Polymer Journal*, 88 (2017) 136-147.

-
- [64] KE, H.; FELDMAN, E.; GUZMAN, P.; COLE, J.; WEI, Q.; CHU, B.; ALKHUHDHRI, A.; ALRASHEED, R.; HSIAO, B.S. Electrospun polystyrene nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation. *J. Membrane Science*, 515 (2016) 86-97.
- [65] AN, A.K.; GUO, J.; LEE, E.J.; JEONG, S.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; LEIKNES, T. PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. *J. Membrane Science*, 525 (2017) 57–67.
- [66] HOSSEINI, S.H.; MANSOURIZADEH, A. Preparation of porous hydrophobic poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) hollow fiber membrane contactors for CO₂ stripping. *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76 (2017) 156–166.
- [67] LALIA, B.S.; BURRIEZA, E.G.; ARAFAT, H.A.; HASHAIKEH, R. Fabrication and characterization of polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation. *J. Membrane Science*, 428 (2013) 104-115.
- [68] LIU, Z.; WANG, H.; WANG, E.; ZHANG, X.; YUAN, R.; ZHU, Y. Superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membranes with controllable structure and tunable wettability prepared by one-step electrospinning. *Polymer*, 82 (2016) 105-113.
- [69] SU, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, L.Z. Fouling resistance improvement with a new superhydrophobic electrospun PVDF membrane for seawater desalination. *Desalination*, 476 (2020) 114246.
- [70] GIESCHE, H. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. *Part. & Part. Syst. Charact.* 23 (2006) 9–19.
- [71] DIAMOND, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1517-1525.
- [72] ROSA, M.A.A.; MARTINS, L.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, S.V. Sulfated zirconia foams synthesized by integrative route combining surfactants, air bubbles and sol–gel transition applied to heterogeneous catalysis. *RSC Adv.*, 6 (2016) 6686–6694.
- [73] PICKETT, G. Modification of the Brunauer—Emmett—Teller Theory of Multimolecular Adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* 67:11 (1945) 1958–1962.
- [74] ATTARD, G.S.; LACLERE, S.A.A.; MANIGUET, S.; RUSSELL, A.E.; NANDHAKUMAR, I.; GOLLAS, B.R.; BARTLETT, P.N. Liquid Crystal phase templated mesoporous platinum alloy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45 (2001) 159-163.
- [75] SOARES, A.G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina. Campinas – SP, UNICAMP. 2001. Tese (Doutorado) – Programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Estadual de Campinas.

-
- [76] ROSMAN, N.; SALLEH, W.W.N.; AWANG, N.A.; ISMAIL, A.F.; JAAFAR, J.; HARUN, Z. Wettability and Surface Area Characteristic of PVDF Nanofibrous Composite Film. *Materials Today: Proceedings*, 19 (2019) 1413–1419.
- [77] AL-ATTABI, R.; MORSI, Y.; KUJAWSKI, W.; KONG, L.; SCHIITZ, J.A.; DUMEE, L.F. Wrinkled silica doped electrospun nano-fiber membranes with engineered roughness for advanced aerosol air filtration. *Sep. Purif. Technol.*, 215 (2019) 500-507.
- [78] NASREEN, S.A.A.N.; SUNDARRAJAN, S.; NIZAR, S.A.S.; BALAMURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S. Advancement in electrospun nanofibrous membrane modification and their application in water treatment. *Membranes (Basel)*, 3:4 (2013) 266-284.
- [79] WONG, S.C.; BAJI, A.; LENG, S. Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly(ϵ -caprolactone). *Polymer*, 49:21 (2008) 4713-4722.
- [80] MAHDAVI, H.; MOSLEHI, M. A new thin film composite nanofiltration membrane based on PET nanofiber support and polyamide top layer: Preparation and characterization. *J. Polymer Res.*, 23:257 (2016) 1-9.
- [81] SHEIKH, F.A.; ZARGAR, M.A.; TAMBOLI, A.H.; KIM, H. A super hydrophilic modification of poly(vinylidene fluoride) (PVFD) nanofibers: by *in situ* hydrothermal approach. *Appl. Surf. Sci.*, 385 (2016) 417-425.
- [82] PARK, J.H.; KIM, B.S.; YOO, Y.C.; KHIL, M.S.; KIM, H.Y. Enhanced mechanical properties of multilayer nano-coated electrospun nylon 6 fibers via a layer-by-layer self-assembly. *J. Appl. Pol. Sci.*, 107:4 (2008) 2211-2216.
- [83] ZUCCHELLI, A.; FOCARETE, M.L.; GUALANDI, C.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. *Pol. Adv. Technology*, 22:3 (2011) 339-349.
- [84] NA, H.; ZHAO, Y.; ZHAO, C.; ZHAO, C.; YUAN, X. Effect of hot-press on electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes. *Pol. Engin. Sci.* 48:5 (2008) 934-940.
- [85] KAUR, S.; BARHATE, R.; SUNDARRAJAN, S.; MATSUURA, T.; RAMAKRISHNA, S. Hot pressing of electrospun membrane composite and its influence on separation performance on thin film composite nanofiltration membrane. *Desalination*, 279 (2011) 201-209.
- [86] HOMAEIGO HAR, S.S.; BUHR, K.; EBERT, K. Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *J. Membrane Science*, 365 (2010) 68-77.
- [87] UNESCO. The United Nations world water development report 2019: Leaving no one behind 186p. (2019), ISBN 978-92-3-100309-7.
- [88] UNICEF and WHO, Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017. Special focus on inequalities, 71p. (2019).

- [89] OZDEMIR, G.; CEYHAN, N.; OZTURK, T.; AKIRMAK, F.; COSAR, T. Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18. *Chemical Engineering J.*, 102:3 (2014) 249-253.
- [90] GUO, X.; FEI, G.T.; SU, H.; ZHANG, L.D. High-performance and reproducible polyaniline nanowire/tubes for removal of Cr(VI) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 1608-1613.
- [91] LIU, Y.; MA, H.; LIU, B.; HSIAO, B.S.; CHU, B. High-performance nanofibrous membrane for removal of Cr(VI) from contaminated water. *J. Plastic Film and Sheeting*, 31:4 (2015) 379-400.
- [92] WHO, *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3rd ed. (2006) ISBN 978 92 4 154761 1.
- [93] PAN, C.; TROYER, L.D.; LIAO, P.; CATALANO, J.G.; LI, W.; GIAMMAR, D.E. Effect of humic acid on the removal of chromium (VI) and the production of solids in iron electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 51 (2017) 6308-6318.
- [94] LIN, C.J.; WANG, S.L.; HUANG, P.M.; TZOU, Y.M.; LIU, J.C.; CHEN, C.C.; CHEN, J.H.; LIN, C. Chromate reduction by zero-valent Al metal as catalyzed by polyoxometalate. *Water Research*, 43 (2009) 5015-5022.
- [95] REN, J.; HUANG, X.; WANG, N.; LU, K.; ZHANG, X.; LI, W.; LIU, D. Preparation of polyaniline-coated polyacrylonitrile fiber mats and their application to Cr(VI) removal. *Synth. Metals*, 222 (2016) 255-266.
- [96] LIN, Z.J.; ZHENG, H.Q.; ZHENG, H.Y.; LIN, L.P.; XIN, Q.; CAO, R. Efficient capture and effective sensing of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ from water using a zirconium metal-organic framework. *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 14178-14186.
- [97] KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Adsorption study on removal of Cr(VI) ions by polyaniline composite. *Desal. Water Treatment*, 54 (2015), 1-11.
- [98] GARCIA, E.A.; URBINA, E.C. Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solution by avocado shell using batch and continuous system. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26 (2019) 3157-3173.
- [99] QIU, J.; LIU, F.; CHENG, S.; ZONG, L.; ZHU, C.; LING, C.; LI, A. Recyclable nanocomposite of flowerlike MoS_2 @Hybrid acid-dopes PANi immobilized on porous PAN nanofibers for the efficient removal of Cr(VI). *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (2018) 447-456.
- [100] KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S.; Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite. *J. Water Proc. Eng.*, 1 (2014) 37-45.
- [101] PAVITHRA, K.G.; JAIKUMAR, V.; KUMAR, P.S.; RAJAN, P.S.S. A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: Present research and future perspective. *J. Cleaner Production*, 228 (2019) 580-593.
- [102] LI, D.; HUANG, J.; KANER, R.B. Polyaniline nanofibers: A unique polymer nanostructure for versatile applications. *Acc. Chem. Res.*, 42 (2008) 135-145.

-
- [103] VELLAICHAMY, B.; PERIAKARUPPAN, P.; NAGULAN, B. Reduction of Cr^{6+} from wastewater using a novel in situ-synthesized PANi/ $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite: Renewable, selective, stable, and synergistic catalysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 (2017) 9313-9324.
- [104] DAS, S.; CHAKRABORTY, P.; GHOSH, R.; PAUL, S.; MONDAL, S.; PANJA, A.; NANDI, A.K. Folic acid-polyaniline hybrid hydrogel for adsorption/reduction of chromium(VI) and selective adsorption of anionic dye from water. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5 (2017) 9325-9337.
- [105] QIU, B.; XU, C.; SUN, D.; YI, H.; GUO, J.; ZHANG, X.; QU, H.; GUERRERO, M.; WANG, X.; NOEL, N.; LUO, Z.; GUO, Z.; WEI, S. Polyaniline coated ethyl cellulose with improved hexavalent chromium removal. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2 (2014) 2070-2080.
- [106] AL-KINANI, E.M. Studies on removal of hexavalent chromium ion from aqueous solution using polyaniline composite. *Journal of Al-Nahrain Univ.*, 19:2 (2016) 58-68.
- [107] KUMAR, P.A.; CHAKRABORTY, S.; RAY, M. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber. *Chemical Engineering J.*, 141 (2008) 130-140.
- [108] WANG, Z.; WANG, Y.; CAO, S.; LIU, S.; CHEN, Z.; CHEN, J.; CHEN, Y.; FU, J. Fabrication of core@shell structural $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3@\text{PHCP}$ nanochains with high saturation magnetization and abundant amino groups for hexavalent chromium adsorption and reduction. *J. Hazardous Mater.*, 384 (2020) 121483.
- [109] CHEN, J.; LIANG, Q.; PLOYCHOMPOO, S. Functional rGO aerogel as a potential adsorbent for removing hazardous hexavalent chromium: adsorption performance and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) 10715-10728.
- [110] GALIANI, P.D.; MALMONGE, J.A.; SANTOS, D.P.; MALMONGE, L.F. Compósitos de borracha natural com polianilina. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17:2, (2007) 93-97.
- [111] OLAD, A.; NABAVI, R. Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr(VI) in water. *J. Hazar. Mater.*, 147 (2007) 845-851.
- [112] QIU, B.; XU, C.; SUN, D.; WANG, Q.; GU, H.; ZHANG, X.; WEEKS, B.L.; HOPPER, J.; HO, T.C.; GUO, Z.; WEI, S. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal. *Appl. Surf. Sci.*, 334 (2015) 7-14.
- [113] HUANG, R.; LONG, Y.; TANG, C.; ZHANG, H. Fabrication of nano-branched coaxial polyaniline/PVDF-HFP fibers via electrospinning for strain sensor. *Adv. Mater. Research*, 853 (2014) 79-82.
- [114] CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; EATON, A.D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., (1998) Maryland, USA.
- [115] ABNT NBR 13738 – Água - Determinação de cromo hexavalente: Método colorimétrico da difenilcarbazida (1996), 1-2.

-
- [116] BAI, H.; WANG, X.; ZHOU, Y.; ZHANG, L. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. *Prog. Natural Sci.*, 22:3 (2012) 250-257.
- [117] ZHANG, Y.; YANG, B.; LI, K.; HOU, D.; ZHAO, C.; WANG, J. Electrospun porous poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene-co-vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation. *RSC Adv.*, 7 (2017) 56183-56193.
- [118] SEDAGHAT, S.; GOLBAZ, F. In situ oxidative polymerization of aniline in the presence of manganese dioxide and preparation of polyaniline/MnO₂ nanocomposite. *J. Nanostruct. Chem.*, 3 (2013) 65-71.
- [119] JAIN, P.; VARSHNEY, S.; SRIVASTAVA, S. Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling. *Appl. Water Sci.*, 7 (2017) 1827-1839.
- [120] GUO, X.; FEI, G.F.; SU, H.; ZHANG, L.D. High performance and reproducible polyaniline nanowire/tubes for removal of Cr(VI) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. C*, 115 (2015) 1608-1613.
- [121] WANG, J.; PAN, K.; GIANNELIS, E.P.; CAO, B. Polyacrylonitrile/polyaniline core/shell nanofiber mat for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: mechanism and applications. *RSC Advances*, 3 (2013) 8978-8987.
- [122] GALIANI, P.D.; MALMONGE, J.A.; SANTOS, D.P.; MALMONGE, L.F. Compósitos de borracha natural com polianilina. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17:2 (2007) 93-97.
- [123] JOB, A.E.; HERRMANN JR, P.S.P.; VAZ, D.O.; MATTOSO, L.H.C. Comparison between different conditions of the chemical polymerization of polyaniline on top of PET films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 79 (2001) 1220-1229.
- [124] STEJSKAL, J.; KRATOCHVIL, P.; RADHAKRISHNAN, N. Polyaniline dispersions 2: UV-Vis absorption spectra. *Synthetic Metals*, 61 (1993) 225-231.
- [125] DIMITRIEV, O.P.; LAVRIK, N.V. Protonation and charge transfer in polyaniline: an optical absorption study of the mixed solutions. *Synthetic Metals*, 90 (1997) 1-4.
- [126] FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering J.*, 156 (2010) 2-10.
- [127] SHARIFUL, M.I.; SEPEHR, T.; MEHRALI, M.; ANG, B.C.; AMALINA, M.A. Adsorption capacity of heavy metals by chitosan/poly(ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 7 (2018) 45851.
- [128] KAZEMI, M.; JAHANSHAHI, M.; PEYRAVI, M. Hexavalent chromium removal by multilayer membrane assisted by photocatalytic couple nanoparticle from both permeate and retentate. *J. Hazard. Mater.*, 344 (2018) 12 – 22.
- [129] CASARRUBIAS, J.A.A.; DIAZ, M.R.C.; MARTINEZ, J.C.; ARENAZ, J.V.; DOMINGUEZ, F.V.C. Chromium adsorption into a microporous resin based on

- vinylpyridine-divinylbenzene copolymer: thermodynamics, kinetics, and process dynamic in the fixed bed column. *Adsorption*, 24 (2018) 105 – 120.
- [130] WANG, T.; ZHANG, L.; LI, C.; YANG, W.; SONG, T.; TANG, C.; MENG, Y.; DAI, S.; WANG, H.; CHAI, L.; LUO, J. Synthesis of core-shell magnetic Fe₃O₄@poly(m-phenylenediamine) particles for chromium reduction and adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 49 (2015) 5654-5662.
- [131] WU, J.; CHEN, K.; TAN, X.; FANG, M.; HU, X.; TANG, Z.; WANG, X. Core-shell CMNP@PDAP nanocomposites for simultaneous removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering J.*, 349 (2018) 481-490.
- [132] ZHU, H.; WU, J.; FANG, M.; TAN, L.; CHEN, C.; ALHARBI, N.C.; HAYAT, T.; TAN, X. Synthesis of a core-shell magnetic Fe₃O₄-NH₂@PmPD nanocomposite for efficient removal of Cr(VI) from aqueous media, *RSC Advances*, 7 (2017) 36231-36241.
- [133] JOUSSEAUME, V.; MORSLI, M.; BONNET, A. XPS Study of Aged Polyaniline Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 (2003) 3730-3736.
- [134] GE, L.; HAN, C.; LIU, J. In situ synthesis and enhanced visible light photocatalytic activities of novel PAni-g-C₃N₄ composite photocatalysts, *J Mater. Chem.*, 22 (2012) 11843- 11850.
- [135] CIPULLO, S.; SNAPIR, B.; TARDIF, S.; CAMPO, P.; PRPICH, G.; COULON, F. Insights into mixed contaminants interactions and its implication for heavy metals and metalloids mobility, bioavailability and risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 645 (2018) 662-673.
- [136] KIBUYE, F.A.; GALL, H.E.; VEITH, T.L.; ELKIN, K.R.; ELLIOTT, H.A.; HARPER, J.P.; WATSON, J.E. Influence of hydrologic and anthropogenic drivers on emerging organic contaminants in drinking water source in the Susquehanna River Basin. *Chemosphere*, 245 (2020) 125583.
- [137] GALLETTI, C.; DOSA, M.; RUSSO, N.; FINO, D. Zn²⁺ and Cd²⁺ removal from waste using clinoptilolite as adsorbent. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020) doi.org/10.1007/s11356-020-08483-z.
- [138] MAHAR, F.K.; HE, L.; WEI, K.; MEHDI, M.; ZHU, M.; GU, J.; ZHANG, K.; KHATRI, Z.; KIM, I. Rapid adsorption of lead ions using carbon nanofibers. *Chemosphere*, 225 (2019) 360-367.
- [139] LIU, W.; XU, H.; LIAO, Y.; WANG, Y.; YAN, N.; QU, Z. Co-doped ZnS with large adsorption capacity for recovering Hg⁰ from non-ferrous metal smelting gas as a co-benefit of electrostatic demisters. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27 (2020) 20469-20477.
- [140] NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E. Chromium in the natural and human environment. Wiley, (1988) ISBN: 978-0-471-85643-6.
- [141] NASIR, A.M.; GOH, P.S.; ABDULLAH, M.S.; CHEER, N.B.; ISMAIL, A.F. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges. *Chemosphere*, 232 (2019) 96-112.

- [142] TANGAHU, B.V.; ABDULLAH, S.R.S.; BARSI, H.; IDRIS, M.; ANUAR, N.; MUKHLISIN, M. A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *Intern. J. Chem. Eng.*, (2011) 939161.
- [143] MASINDI, V.; MUEDI, K.L. *Chapter 07 - Environmental Contamination by Heavy Metals*. Heavy Metals, *IntechOpen*, (2018) ISBN 978-1-78923-361-2.
- [144] ENGWA, G.A.; FERDINAND, P.U.; NWALO, F.N.; UNACHUKWU, M.N. *Chapter 05 - Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?* *IntechOpen*, (2019) ISBN 978-1-83880-786-3.
- [145] JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7:2 (2014) 60-72.
- [146] MORCILLO, P.; ESTEBAN, M.A.; CUESTA, A. Heavy metals produce toxicity, oxidative stress and apoptosis in the marine teleost fish SAF-1 cell line. *Chemosphere*, 144 (2016) 225-233.
- [147] XIE, B.; SHAN, C.; XU, Z.; LI, X.; ZHANG, X.; CHEN, J.; PAN, B. One-step removal of Cr(VI) at alkaline pH by UV/sulfite process: Reduction to Cr(III) and in situ Cr(III) precipitation. *Chemical Engineering J.* 308 (2017) 791-797.
- [148] WELCH, C.M.; NEKRASSOVA, O.; COMPTON, R.G. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications. *Talanta*, 65 (2005) 74-80.
- [149] KUMAR, V.; DWIVEDI, S.K. Hexavalent chromium reduction ability and bioremediation potential of *Aspergillus flavus* CR500 isolated from electroplating wastewater. *Chemosphere*, 237 (2019) 124567.
- [150] PATRA, D.K.; PRADHAN, C.; PATRA H.K. In situ study of growth of lemongrass *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W.Watson on varying concentration of chromium (Cr⁺⁶) on potential and phytostabilisation of chromium toxicity. *Chemosphere*, 193 (2018) 793-799.
- [151] DOGNANI, G.; HADI, P.; MA, H.; CABRERA, F.C.; JOB, A.E.; AGOSTINI, D.L.S.; HSIAO, B.S. Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane. *Chemical Engineering J.*, 372 (2019) 341-351.
- [152] ADAM, M.R.; HUBADILLAH, S.K.; ESHAM, M.I.M.; OTHMAN, M.H.D.; RAHMAN, M.A.; ISMAIL, A.F.; JAAFAR, J. *Chapter 12-Adsorptive membranes for heavy metals removal from water. Membrane Separation Principles and Applications 1st Ed.* *Elsevier* (2019) ISBN 9780128128169.
- [153] HU, X.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, X.; ZENG, G.; BAO, Z.; ZENG, X.; CHEN, A.; LONG, F. Adsorption of chromium(VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherm, kinetics and thermodynamics. *J. Hazardous Materials*, 185 (2011) 306-314.
- [154] CAVALCANTE, D.G.S., SILVA, N.D.G., MARCARINI, J.C., MANTOVANI, M.S., MORALES, M.A.M., MARTINEZ, C.B.R. Cytotoxic, biochemical and

- genotoxic effects of biodiesel produced by different routes on ZFL cell line. *Toxicology in vitro*, 28 (2014) 1117-1125.
- [155] WANG, X.L.; LI, Y.; HUANG, J.; ZHOU, Y.Z.; LI, B.L.; LIU, D.B. Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium and water by extracellular polymeric substances. *J Environ. Radioactivity*, 197 (2019) 81-89.
- [156] RAJESHWARI, K.; LATHA, S.; GOMATHI, T.; SANGEETHA, K.; SUDHA, P.N. Adsorption of heavy metal Cr(VI) by a ternary biopolymer blend. *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 14628-14638.
- [157] DONG, Z.; ZHAO, L. Covalent bonded ionic liquid onto cellulose for fast adsorption and efficient separation of Cr(VI): Batch, column and mechanism investigation. *Carbohydrate Polymers*, 189 (2018) 190-197.
- [158] KUMMER, G.; SCHONHART, C.; FERNANDES, M.G.; DOTTO, G.L.; MISSIO, A.L.; BERTUOL, D.A.; TANABE, E.H. Development of nanofibers composite of chitosan/nylon 6 and tannin/nylon 6 for effective adsorption of Cr(VI). *J. Polym. Environ.*, 26:10 (2018) 4073-4084.
- [159] LI, H.; DONG, X.; SILVA, E.B.; OLIVEIRA, L.M.; CHEN, Y.; MA, L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178 (2017) 466-478.
- [160] JIANG, Y.; LIU, Z.; ZENG, G.; LIU, Y.; SHAO, B.; LI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, W.; HE, Q. Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review. *Environmental Sci. and Pollution Research*, 25 (2018) 6158-6174.
- [161] WEI, L.L.; LI, L.; NOGUEIRA, D.R.; ZHAO, N.; SONG, Y.; DING, J.; ZHAO, Q.; CUI, F. Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ by extracellular polymeric substances (EPS) in different sluges: effect of EPS fractional polarity on binding mechanism. *J. Hazard. Mat.*, 321 (2017) 473-483.
- [162] DURANOGLU, D.; TROCHIMCZUK, A.W.; BEKER, U. Kinetic and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chemical Engineering J.*, 187 (2012) 193-202.
- [163] SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Adsorption of chromium (III) by waste orange raw and chemically modified. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, 33:1 (2012) 03-16.
- [164] TOLEDO, T.V.; BELLATO, C.R.; PESSOA, K.D.; FONTES, M.P.F. Remoção de Cromo(VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova*, 36:3 (2013) 419-425.
- [165] AYDIN, Y.A.; AKSOY, N.D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering J.*, 151 (2009) 188-194.

- [166] GOODALE, B.C.; WALTER, R.; PELSUE, S.R.; THOMPSON, W.D.; WISE, S.S.; WIM, R.N.; MITANI, H.; WISE, J.P. The cytotoxicity and genotoxicity of hexavalent chromium in medaka (*Oryzias latipes*) cells. *Aquatic Toxicology*, 87 (2008) 60-67.
- [167] TAN, F.; WANG, M.; WANG, W.; LU, Y. Comparative evaluation of the cytotoxicity sensitivity of six fish cell lines to four heavy metals in vitro. *Toxicology in vitro*, 22 (2008) 164-170.
- [168] TAJU, G.; MAJEED, S.A.; NAMBI, K.S.N.; HAMMED, A.S.S. Application of fish cell lines for evaluating the chromium induced genotoxicity, cytotoxicity and oxidative stress. *Chemosphere*, 184 (2017) 1-12.