

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“NANOCOMPÓSITOS NA FORMA DE FIBRAS
POLIMÉRICAS À BASE DE POLICAPROLACTONA COM
HIDROTALCITA IMOBILIZADA PARA A ADSORÇÃO DE
ÁCIDO CLOROGÊNICO”**

Andressa Cristina de Almeida Nascimento*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de MESTRE EM
QUÍMICA. Área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA

Orientadora: Dra Elaine Cristina Paris *
Bolsista CAPES/PROEX

São Carlos - SP

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Andressa Cristina de Almeida Nascimento, realizada em 25/08/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Profa. Dra. Miryam Rincon Joya (UNAL)

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira (UFLA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedicatória

Dedico este trabalho:
Aos meus pais Marcos e Diva
Aos meus irmãos e amigos
Ao meu namorado Rafael

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é, senão, uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos.

À Dra. Elaine Cristina Paris pela orientação, paciência, incentivo, e compartilhamento de conhecimento técnico ao longo deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade de cursar o mestrado e ampliar meus horizontes acadêmicos.

À banca examinadora, pelo tempo dedicado a avaliação deste trabalho e pelas valiosas correções e sugestões para aprimorar este texto.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa João, Maria Luiza, Letícia e Tainara, pela disponibilidade em colaborar nos experimentos e compartilhar ideias.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa que gentilmente e pacientemente me auxiliaram e ofereceram treinamento no uso dos equipamentos, tornando possível a execução deste projeto.

Aos meus pais, amigos e namorado, pelo apoio e incentivo incondicionais ao longo de toda esta jornada.

A todas as pessoas que de alguma forma mantiveram contato e colaboraram para o sucesso desta etapa. Agradeço a cada um de vocês por tornarem esse percurso mais significativo e enriquecedor.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Lista de Abreviaturas

| | |
|-----------|--|
| PCL | Policaprolactona |
| PMMA | Polimetilmetacrilato |
| PS | Poliestireno |
| MAPA | Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| HDLs | Hidróxidos Duplos Lamelares |
| pH(pzc) | Ponto de Carga Zero |
| DRX | Difração de Raios X |
| PC | Policarbonato |
| SBS | <i>Solution Blow Spinning</i> |
| CTAB | Brometo de hexadeciltrimetilamônio |
| SDS | Dodecil Sulfato de Sódio |
| FTIR | Espectroscopia na região Infravermelho com Transformada de Fourier |
| UV-VIS | Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencia |
| DMA | Análise Dinâmica Mecânica |
| MEV-EDS | Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| FEG | <i>Field Emission Gun</i> |
| LDH/BE/AC | Compósito de Hidrotalcita com Bentonita e Carvão Ativado |
| BE/AC | Compósito de Bentonita com Carvão Ativado |
| SDS 1% | Hidrotalcita Modificada com 1% de SDS |
| SDS 10% | Hidrotalcita Modificada com 10% de SDS |
| SDS 50% | Hidrotalcita Modificada com 50% de SDS |

| | |
|-----------|---|
| CalciSDS | Hidrotalcita Comercial Calcinada e Modificada com 50% de SDS |
| CTAB 1% | Hidrotalcita Comercial Modificada com 1% de CTAB |
| CTAB 10% | Hidrotalcita Comercial Modificada com 10% de CTAB |
| CTAB 50% | Hidrotalcita Comercial Modificada com 50% de CTAB |
| CalciCTAB | Hidrotalcita Comercial Calcinada e Modificada com 50% de CTAB |
| ATR | Refletância Total Atenuada |
| fps | Fotos por Segundo |
| mL | Mililitro |
| g | Gramma |
| °C | Graus Celsius |
| cm | Centímetro |
| rpm | Rotações por Minuto |
| ppm | Partes por Milhão |
| mA | Miliampere |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 3.1: Reagentes utilizados na parte experimental | 39 |
| TABELA 3.2: Materiais obtidos | 40 |
| TABELA 4.1: Parâmetros de Cella da hidrotalcita comercial | 52 |
| TABELA 4.2: Parâmetros de Cella dos materiais modificados | 54 |
| TABELA 4.3: Valores de área superficial calculados pelo método BET | |
| TABELA 4.4: Valores obtidos do Estudo Térmico das blendas de PCL/PMMA | 71 |
| TABELA 4.5: Valores obtidos do Estudo Térmico das blendas de PCL/PS | 72 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1.1 – Estrutura do fruto de café | 2 |
| FIGURA 1.2 – Esquema da separação mecânica dos frutos de café | 2 |
| FIGURA 1.3 – Estruturas químicas dos polifenóis | 4 |
| FIGURA 1.4 – Estrutura química do ácido clorogênico | 6 |
| FIGURA 1.5 – Esquema representativo do processo de adsorção | 8 |
| FIGURA 1.6 – Esquema representativo do processo de adsorção física | 9 |
| FIGURA 1.7 – Esquema representativo do processo de adsorção química | 9 |
| FIGURA 1.8 – Representação da estrutura de um HDL | 14 |
| FIGURA 1.9 – Estrutura do monômero do polímero PCL | 18 |
| FIGURA 1.10 – Estrutura do monômero do polímero PMMA | 19 |
| FIGURA 1.11 – Estrutura do monômero do polímero PS | 20 |
| FIGURA 1.12 – Esquema da fiação por sopro em solução | 21 |
| FIGURA 3.1 – Esquema da sequência metodológica | 27 |
| FIGURA 3.2 – Esquema da metodologia de modificação | 29 |
| FIGURA 3.3 – Esquema da metodologia de fiação por sopro em solução | 31 |
| FIGURA 3.4 – Composição das membranas obtidas a partir da solução polimérica das blendas | 32 |
| FIGURA 3.5 – Representação esquemática da obtenção das membranas compósitas | 33 |
| FIGURA 4.1 – Imagem de FEG a) e difratograma b) da hidrotalcita sintética | 44 |
| FIGURA 4.2 – Esquema da estrutura lamelar 3R hidrotalcita | 45 |
| FIGURA 4.3– DRX da hidrotalcita modificada com a) CTAB e com b) SDS | 46 |
| FIGURA 4.4 – FTIR da hidrotalcita modificada com a) CTAB e b) com SDS | 48 |
| FIGURA 4.5 – Ângulo de contato da hidrotalcita modificada com SDS | 49 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.6 – Ângulo de contato da hidrotalcita modificada com CTAB | 50 |
| FIGURA 4.7 – Estabilidade do Ácido Clorogênico após 24 h | 50 |
| FIGURA 4.8 – Adsorção do Ácido Clorogênico utilizando os materiais modificados com CTAB | 51 |
| FIGURA 4.9 – Adsorção do Ácido Clorogênico utilizando os materiais modificados com SDS | 52 |
| FIGURA 4-10 – Comparação do percentual de remoção | 53 |
| FIGURA 4.11 Imagens de MEV das mantas de PCL e distribuição dos diâmetros obtidas a a) e b) 8% 7 mL h ⁻¹ , c) e d) 10% 7 mL h ⁻¹ , e) e f) 10% 9 mL h ⁻¹ , g) e h) 12% 5 mL h ⁻¹ , i) e j) 12% 7 mL h ⁻¹ , 12 9 mL h ⁻¹ | 56 |
| FIGURA 4.12 – Imagens do MEV e distribuição das mantas de PMMA obtidas a 10% a) e b) 5 mL h ⁻¹ , c) e d) 7 mL h ⁻¹ , e) e f) 9 mL h ⁻¹ e 12% g) e h) 5mL h ⁻¹ , i) e j) 7mL h ⁻¹ , k) e l) 9mL h ⁻¹ | 58 |
| FIGURA 4.13 – Imagens do MEV e distribuição dos do diâmetro das mantas de PS 10% obtidas a a) e b) 7 mL h ⁻¹ , c) e d) 9 mL h ⁻¹ | 59 |
| FIGURA 4-14 – FTIR das blendas de PCL/PMMA | 61 |
| FIGURA 4.15 – FTIR das blendas de PCL/PS | 62 |
| FIGURA 4.16 – Imagens do MEV e distribuição do diâmetro das mantas de PCL/PMMA a) e b) 25:75, c) e d) 50:50 e e) e f) 75:25 | 63 |
| FIGURA 4.17 – Imagens do MEV e distribuição do diâmetro das mantas PCL/PS. a) e b) 25:75, c) e d) 50:50 e e) e f) 75:25 | 64 |
| FIGURA 4.18– Comportamento térmico das blendas de PCL/PMMA durante a) o primeiro aquecimento e b) o resfriamento | 65 |
| FIGURA 4.19 – Comportamento térmico das blendas de PCL/PS durante a) o primeiro aquecimento e b) o resfriamento | 66 |
| FIGURA 4.20 – Avaliação mecânica das blendas | 68 |
| FIGURA 4.21 – Comparação da avaliação mecânica das blendas | 68 |
| FIGURA 4.22 Gráfico do ensaio de adsorção com a membrana | 69 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 4.23 – Imagens do MEV das membranas compósitas com 1% de material adsorvente a) e b), 5% d) e e), 10% g) e h), 20% j) e k), 40% m) e n) e 60% p) e q) e distribuição dos diâmetros das fibras das membranas compósitas com 1% de material adsorvente d), 5% f), 10% i), 20% l), 40% o) e 60% r) | 71 |
| FIGURA 4.24 Espectros de FTIR das membranas compósitas | 73 |
| FIGURA 4.25 – Gráfico da análise semiquantitativa obtida MEV-EDS das membranas compósitas | 74 |
| FIGURA 4.26 – Imagens do MEV-EDS das fibras das membranas compósitas com 1% de material adsorvente a), 5% b), 10% c); 20% d), 40% e) e 60% f) | 75 |
| FIGURA 4-27 – Análise térmica a) do HDL, b) da membrana polimérica e das membranas compósitas com c) 40% e d) 60% de hidrotalcita | 77 |
| FIGURA 4.28 – Adsorção do ácido clorogênico utilizando as membranas compósitas a) curvas e b) comparação | 78 |

RESUMO NANOCOMPÓSITOS NA FORMA DE FIBRAS POLIMÉRICAS À BASE DE POLICAPROLACTONA COM HIDROTALCITA IMOBILIZADA PARA A ADSORÇÃO DE ÁCIDO CLOROGÊNICO. A água, vital para a humanidade, é amplamente usada no processamento do café, resultando em efluentes com alta carga orgânica, incluindo polifenóis que podem ser prejudiciais ao ambiente. A adsorção é uma estratégia simples e eficaz para eliminar contaminantes sem gerar subprodutos indesejados. Desenvolver materiais adsorventes é crucial, e incorporá-los em matrizes poliméricas facilita a recuperação e reutilização. Desta forma, este trabalho propôs a obtenção de membranas compósitas à base do polímero policaprolactona (PCL) para a imobilização de hidrotalcita modificada, um material adsorvente, visando a remoção do polifenol ácido clorogênico por adsorção. A hidrotalcita comercial foi tratada termicamente e modificada com dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para aumento da afinidade com o contaminante. Otimizou-se experimentalmente os parâmetros da fiação das mantas de polímeros puros. As membranas compósitas foram obtidas incorporando diferentes concentrações de hidrotalcita modificada à solução polimérica para posterior fiação por sopro em solução. Foram obtidas hidrotalcitas com modificação superficial e com eficiência de adsorção chegando a 96% nos parâmetros estabelecidos, quanto maior o percentual de modificador maior foi o percentual de adsorção e os melhores resultados de remoção foram apresentados pelos materiais que passaram pelo tratamento térmico. A modificação com SDS resultou em materiais com caráter hidrofóbico e com CTAB de caráter hidrofílico, o que não interferiu na adsorção levando a resultados similares. O aumento da concentração de polímero na solução resultou em fibras mais homogêneas, porém também causou um aumento no diâmetro das fibras. Obteve-se blendas de PCL / polimetilmetacrilato (PMMA) e PCL/ poliestireno (PS) com diâmetros médios variando de 812 nm a 1542 nm e 417 nm a 659 nm respectivamente. As mantas das blendas com maior percentual de PCL demonstraram maior resistência à tração quando comparadas com outras blendas. A membrana compósita contendo 60% de material adsorvente mostrou boa eficiência na remoção do ácido clorogênico, alcançando uma remoção de 55% do contaminante nas condições testadas. Portanto, as membranas compósitas demonstraram habilidade como adsorventes para poluentes como o ácido clorogênico, estabelecendo um potencial para aplicações de remediação ambiental.

ABSTRACT NANOCOMPOSITES IN THE FORM OF POLYMERIC FIBERS BASED ON POLYCAPROLACTONE WITH IMMOBILIZED HYDROTALCITE FOR THE ADSORPTION OF CHLOROGENIC ACID.

Water, vital for humanity, is widely used in coffee processing, resulting in effluents with a high organic load, including polyphenols that can be harmful to the environment. Adsorption is a simple and effective strategy to eliminate contaminants without generating unwanted byproducts. Developing adsorbent materials is crucial and incorporating them into polymeric matrices facilitates recovery and reuse. In this way, this work proposed obtaining composite membranes based on polycaprolactone (PCL) polymer to immobilize modified hydrotalcite, an adsorbent material, aiming to remove chlorogenic acid polyphenol through adsorption. The commercial hydrotalcite was thermally treated and modified with sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to increase the affinity with the contaminant. The parameters of spinning pure polymer mats were experimentally optimized. Composite membranes were obtained by incorporating different concentrations of modified hydrotalcite into the polymeric solution for subsequent solution blow spinning. Hydrotalcite with surface modification and adsorption efficiency reaching 96% under established parameters was obtained; the higher the modifier percentage, the higher the percentage of adsorption, and the best removal results were presented by materials that underwent thermal treatment. Modification with SDS resulted in hydrophobic materials and with CTAB hydrophilic in character, which did not interfere with adsorption, leading to similar results. Increasing the polymer concentration in the solution resulted in more homogeneity but also increased the diameter of the fibers. Blends of PCL/polymethyl methacrylate (PMMA) and PCL/polystyrene (PS) were obtained with diameters ranging from 812 nm to 1542 nm and 417 nm to 659 nm, respectively. The mats of blends with a higher percentage of PCL demonstrated greater tensile strength when compared to other blends. The composite membrane containing 60% adsorbent material showed good efficiency in removing chlorogenic acid, achieving a removal rate of 55% of the contaminant under the tested conditions. Therefore, composite membranes demonstrated the ability to act as adsorbents for pollutants like chlorogenic acid, establishing the potential for environmental remediation applications.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA | 1 |
| 1.2. PROCESSO DE ADSORÇÃO | 7 |
| 1.3. HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELARES | 12 |
| 1.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS | 17 |
| 2. OBJETIVOS..... | 25 |
| 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 25 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 26 |
| 3.1. OBTENÇÃO DA HIDROTALCITA MODIFICADA..... | 28 |
| 3.1.1. Modificação da Hidrotalcita com CTAB e SDS | 28 |
| 3.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FIAÇÃO | 30 |
| 3.2.1. Obtenção de Fibras de PCL..... | 31 |
| 3.2.2. Obtenção de Fibras de PMMA..... | 31 |
| 3.2.3. Obtenção de Fibras de PS | 31 |
| 3.3.OBTENÇÃO DAS BLENDA..... | 32 |
| 3.4. OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS..... | 33 |
| 3.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO | 34 |
| 3.5.1. Ensaio de Adsorção com Material Particulado..... | 34 |
| 3.5.2. Ensaio de Adsorção com as Fibras | 34 |
| 3.5.3. Ensaio de Adsorção com o Material Compósito | 34 |
| 3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS | 35 |
| 3.6.1. Difração de Raios X (DRX)..... | 35 |
| 3.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 35 |
| 3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 36 |
| 3.6.4. FEG | 37 |
| 3.6.5. Ângulo de Contato | 37 |

| | |
|---|----|
| 3.6.6. Ensaio Mecânico | 38 |
| 3.6.7. Calorimetria Exploratória Diferencial | 39 |
| 3.6.8. Espectroscopia de UV-VIS (Ultravioleta-Visível)..... | 39 |
| 3.6.9. Análise Termogravimétrica | 40 |
| 3.6.10. Análise por Adsorção de Nitrogênio | 41 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 4.1. MODIFICAÇÃO DA HIDROTALECITA | 43 |
| 4.2. OBTENÇÃO DAS FIBRAS | 54 |
| 4.3. OBTENÇÃO DAS BLENDA | 60 |
| 4.4. OBTENÇÃO DO COMPÓSITO | 69 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 79 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 80 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 82 |

1. INTRODUÇÃO

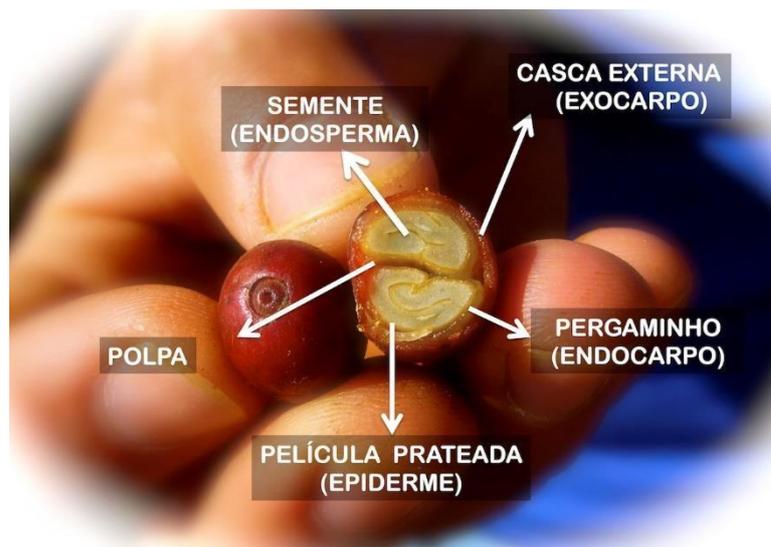
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A indústria cafeeira desempenha um papel fundamental na economia brasileira, sendo uma das principais atividades agrícolas e exportadoras do país. O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo, contribuindo significativamente para o mercado global de café, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), em 2022 o Brasil exportou 2,2 milhões de toneladas de café.¹ A produção de café no Brasil abrange diversas regiões, com destaque para Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo, Bahia e Paraná. O país possui condições climáticas e geográficas favoráveis, que propiciam o cultivo de variedades de café de alta qualidade.

A cafeicultura impulsiona vários setores da economia, como o comércio, o transporte, a indústria de máquinas e equipamentos agrícolas, a indústria de embalagens, entre outros. A indústria cafeeira brasileira também desempenha um papel importante na geração de empregos tanto na etapa de produção agrícola quanto na etapa de processamento do café.

A indústria do café é uma atividade que demanda um considerável uso de água em diferentes etapas do processo de produção e processamento do café. O fruto maduro do café, Figura 1.1, possui a casca (epicarpo ou exocarpo), a polpa (mesocarpo) e o pergaminho (endosperma).²

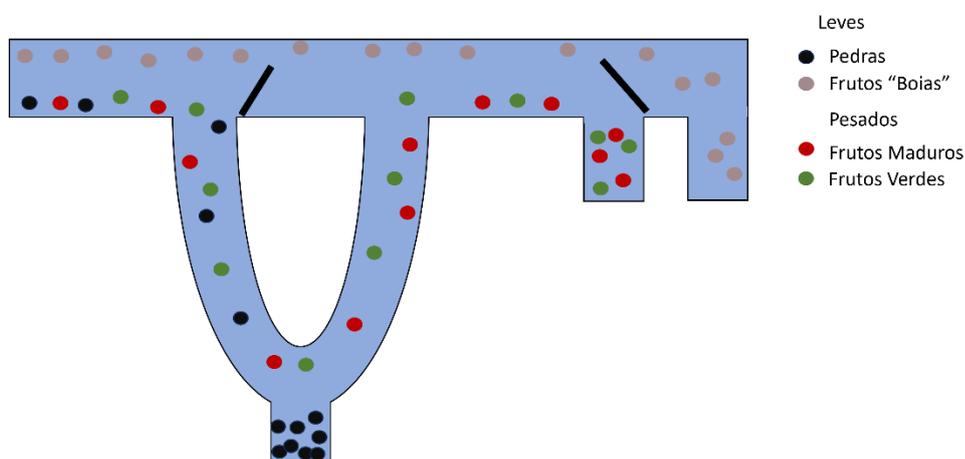
FIGURA 1.1 – Estrutura do fruto de café



Fonte: Retirado de ³

Antes de serem encaminhados para o processamento, os frutos passam por uma etapa de pré-lavagem. Nesta etapa, a água é utilizada com o objetivo de remover as impurezas remanescentes, separar os frutos verdes e maduros dos frutos mais leves, como os frutos secos ou “boias” por exemplo. Essa separação é realizada com base na diferença de peso, uma vez que os frutos maduros apresentam maior teor de umidade e, conseqüentemente, um peso maior, em comparação com a fração composta por frutos mais leves (Figura 1.2).²

FIGURA 1.2 – Esquema da separação mecânica dos frutos de café



Fonte: Autoria Própria

O processamento do café pode ser feito por via seca e por via úmida. Por via seca produz-se o Café Natural, também chamado de café coco ou de terreiro. Os frutos do café são lavados, retira-se as impurezas (galhos secos, pedras, folhas, terra, etc.) e são separados de acordo com os estágios de maturação (verde, cereja, coco e passa). Após a lavagem, o café é levado para a secagem. Devido à falta de homogeneidade na etapa de secagem, e conseqüentemente na umidade presente nos grãos, o produto obtido pelo processamento por via seca pode manifestar variação de qualidade.²

O processamento por via úmida envolve o uso da água nos processos de beneficiamento, lavagem, separação, fermentação e retirada da casca (exocarpo) e da mucilagem (mesocarpo), resultando em grãos descascados, despulpados e desmucilados.⁴

No beneficiamento do café, a água é utilizada para remover as camadas externas dos grãos, separar os grãos em diferentes tamanhos e densidades, além de auxiliar na fermentação e na lavagem dos grãos. Essas etapas são importantes para obter grãos de qualidade e produzem um volume grande de águas residuárias². Estima-se que para cada tonelada de grão processado são produzidas 3 toneladas de subproduto e 4 toneladas de água residuária.⁵

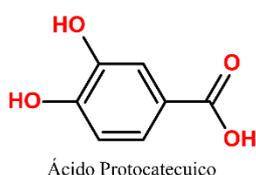
Efluentes gerados nessas etapas são ricos em compostos orgânicos como compostos fenólicos, polifenóis, ácidos orgânicos e outros compostos químicos, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente, se não forem tratados adequadamente. Dentre essas substâncias orgânicas, os polifenóis são uma classe de compostos químicos que pertencem ao grupo dos fenóis e são caracterizados pela presença de múltiplos grupos hidroxila (-OH) ligados a anéis aromáticos.⁴ Eles são amplamente encontrados na natureza, principalmente em plantas, e são responsáveis por várias propriedades biológicas e benefícios à saúde.

Quimicamente, os polifenóis são compostos orgânicos que podem ser classificados em várias subclasses, incluindo flavonoides, ácidos fenólicos

(ácidos hidrodobenzóicos e hidroxicinâmicos), lignanas e estilbenos, dentre outros. A estrutura química dos polifenóis varia significativamente entre as diferentes subclasses (Figura 1.3), resultando em uma ampla diversidade de compostos com diferentes propriedades e atividades biológicas.

FIGURA 1.3 – Estruturas químicas dos polifenóis

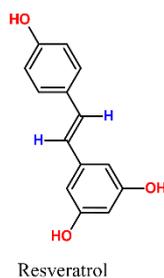
Ácido Hidroxidobenzóico



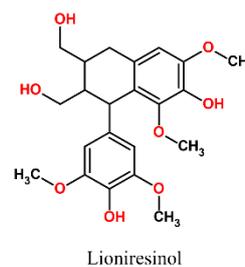
Ácido Hidroxicinâmico



Estilbenos



Lignananas



FONTE: Autoria própria

A principal característica dos polifenóis é a presença de grupos hidroxila em suas estruturas, que lhes conferem propriedades antioxidantes e capacidade de capturar radicais livres. Essa atividade antioxidante está relacionada a capacidade dos polifenóis de doar elétrons para neutralizar espécies reativas, protegendo células e tecidos contra danos causados pelo estresse oxidativo.⁶

A presença de polifenóis em alimentos está relacionada a cor, sabor e aroma desses alimentos, além de contribuir para a defesa das plantas contra patógenos e estresse ambiental. Flavonoides, por exemplo, são uma das classes mais abundantes de polifenóis e estão presentes em uma variedade de alimentos como frutas, vegetais, chás, vinho e chocolate. Os ácidos fenólicos, como

o ácido gálico e o ácido cafeico, também são amplamente encontrados em alimentos e contribuem para o sabor amargo e adstringente de alguns alimentos, como o café, chás e vinho.⁷

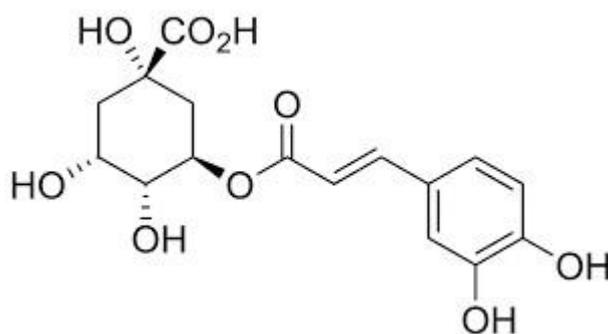
Os resíduos do processamento do café contêm uma concentração significativa de polifenóis, incluindo ácido clorogênico, catequinas, flavonoides e outros compostos fenólicos⁴. Quando os efluentes são liberados no meio ambiente sem tratamento adequado, os polifenóis podem interagir com outros componentes presentes na água, formando subprodutos indesejáveis e contribuindo para a poluição da água.⁸

No entanto, os polifenóis também possuem propriedades benéficas. Além da atividade antioxidante já mencionada, os polifenóis têm sido associados a diversos benefícios à saúde, como ação neuroprotetora⁹, cardioprotetora¹⁰, circulatória e melhora no aspecto da pele¹¹.

Devido ao potencial antioxidante e as propriedades bioativas dos polifenóis, pesquisas estão sendo conduzidas para explorar possíveis aplicações desses compostos presentes nos efluentes do café. Isso inclui a utilização de tecnologias de extração e recuperação dos polifenóis dos resíduos para aproveitá-los em produtos de valor agregado, como suplementos alimentares, cosméticos e produtos farmacêuticos.^{12,13}

O ácido clorogênico, também conhecido como trans-5-O-cafeoil-D-quinato ou ácido cafeoilquínico é um polifenol presente nas águas residuárias do processamento do café, podendo ser encontrado em diversas plantas e frutas como maçãs, cenouras, beringela, folhas de tabaco, dentre outras, e é um dos principais compostos antioxidantes presentes na dieta humana.^{14,15} O ácido clorogênico possui uma estrutura química caracterizada pela presença de um anel de ácido cinâmico ligado a um grupo ácido quínico por uma ligação éster (Figura 1.4).

FIGURA 1.4 – Estrutura química do ácido clorogênico

FONTE: Adaptado de ¹⁶

A estrutura do ácido clorogênico confere ao composto propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, além de outros potenciais benefícios para a saúde. A principal característica deste ácido é a capacidade de atuar como antioxidante, combatendo os radicais livres e protegendo as células do estresse oxidativo.¹⁷ Isso pode ajudar a reduzir o risco de doenças crônicas, como doenças cardíacas, câncer e doenças neurodegenerativas. Estudos tem mostrado os benefícios do ácido clorogênico para a saúde cardiovascular, diminuindo a pressão arterial e níveis de colesterol.¹⁸

Outra propriedade importante do ácido clorogênico é a capacidade de modular os níveis de glicose no sangue. Atuando na inibição da atividade de enzimas envolvidas na digestão e absorção dos carboidratos, resultando em uma liberação mais lenta da glicose na corrente sanguínea. Isso pode ser benéfico para o controle da glicemia e a prevenção do diabetes tipo 2.¹⁹

Apesar de todos os benefícios, o ácido clorogênico quando presente em águas residuárias em grande quantidade é degradado em subprodutos tóxicos, ou pode reagir com outros compostos presentes na água. A toxicidade potencial dos compostos presentes nas águas residuais do processamento do café depende de diversos fatores, como concentração, interação com outros compostos presentes, efeitos sinérgicos, entre outros. Portanto, é importante recuperar o ácido clorogênico dos efluentes, tanto por motivos econômicos relacionados ao

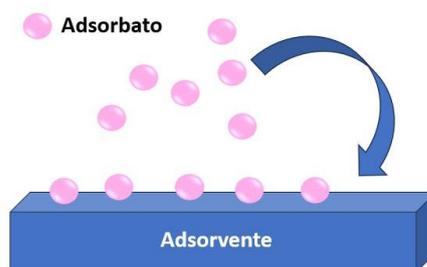
reaproveitamento de matéria-prima quanto por considerações ecológicas.²⁰⁻²² Dessa forma, o tratamento adequado dos efluentes do café, incluindo a remoção e o aproveitamento dos polifenóis, contribui para a sustentabilidade da indústria cafeeira e a preserva.

Existem diversas técnicas de tratamento disponíveis incluindo processos físicos, químicos e biológicos, que podem ser aplicados para remover ou degradar os compostos presentes. O processo de adsorção permite tanto a remoção do poluente pelo processo de adsorção quanto sua recuperação e reaproveitamento pelo processo inverso, a dessorção.²³

1.2. PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico no qual átomos, moléculas ou íons de uma substância, conhecida como adsorbato, são retidos na superfície de um material, denominado adsorvente, formando uma camada ou filme. A adsorção ocorre na interface entre o adsorbato e o adsorvente e é responsável por reter ou concentrar o adsorbato na superfície do adsorvente, como observado na Figura 1.5. A separação por adsorção se fundamenta em três mecanismos distintos: estérico, de equilíbrio e cinético. No contexto do mecanismo estérico, os poros do material adsorvente apresentam dimensões específicas que possibilitam a entrada de determinadas moléculas, excluindo as demais. Quanto aos mecanismos de equilíbrio, se relacionam com a capacidade dos diferentes sólidos em acomodar diversas espécies de adsorbatos, preferencialmente, adsorvendo algumas em detrimento de outras. Por fim, o mecanismo cinético se apoia nas distintas difusividades das várias espécies nos poros adsorventes. Existem dois tipos principais de adsorção: a adsorção física (ou fisissorção) e a adsorção química (ou quimissorção).²³

FIGURA 1.5 – Esquema representativo do processo de adsorção



FONTE: Autoria própria

Na adsorção física, as interações entre adsorvente e o adsorbato são de natureza física como forças de Van der Waals, ou interações dipolo-dipolo, sendo relativamente fracas (Figura 1.6). A adsorção física é geralmente reversível, e o adsorbato pode ser facilmente liberado da superfície do adsorvente com mudanças nas condições ambientais como temperatura e pressão. Outra característica distintiva da adsorção física é que ocorre em toda a superfície adsorvente, portanto, é considerada não localizada. Em contrapartida, a adsorção química está restrita aos sítios ativos, sendo, conseqüentemente, denominada de localizada. Uma abordagem adicional para compreender a adsorção física sugere que esta acontece quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida e a superfície sólida superam as forças atrativas entre as moléculas do fluido. Esse tipo de adsorção é rápida e reversível, resultado das forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. É importante destacar que, como não há formação ou quebra de ligações químicas, a natureza química do adsorbato não é modificada. Além disso, uma peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de se formarem várias camadas de moléculas adsorvidas.^{23,24}

FIGURA 1.6 – Esquema representativo do processo de adsorção física



FONTE: Autoria própria

Já na adsorção química, ocorrem reações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, resultando na formação de ligações químicas entre estes (Figura 1.7). Esse tipo de adsorção é geralmente mais forte, podendo ser irreversível. A adsorção química é essencial em muitos processos catalíticos. A adsorção química é notavelmente específica, e nem todas as superfícies sólidas possuem locais ativos que possam realizar a adsorção química do adsorbato. É importante destacar que nem todas as moléculas presentes no fluido (meio líquido ou gasoso) podem sofrer adsorção química, apenas aquelas que têm a capacidade de se ligar aos sítios ativos. Por outro lado, a adsorção física, ao contrário da adsorção química, é não específica.^{23,24}

FIGURA 1.7 – Esquema representativo do processo de adsorção química



FONTE: Autoria própria

A eficiência da adsorção depende de vários fatores, como a natureza do adsorvente e do adsorbato, a temperatura, área de superfície específica, a pressão, e o potencial hidrogeniônico (pH) e o potencial de carga zero, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato e a concentração do adsorbato. Além disso, a porosidade do material adsorvente também desempenha um papel importante na capacidade de adsorção.²⁴

A natureza físico-química do adsorvente desempenha um papel crucial, uma vez que tanto a capacidade quanto a taxa de adsorção estão intrinsecamente ligadas a diversos fatores. Estes incluem a área superficial específica, porosidade, volume específico dos poros, distribuição do tamanho dos poros, bem como os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a própria natureza do material a partir do qual foi derivado.²³

Quanto à natureza físico-química do adsorbato, o tamanho das partículas desempenha um papel significativo no processo de adsorção, pois a velocidade de adsorção é sempre influenciada pelo transporte dentro das partículas. Além disso, a polaridade do adsorbato também é um fator determinante, uma vez que adsorbatos polares podem apresentar maior afinidade tanto pelo solvente quanto pelo adsorvente, dependendo da polaridade.²³

A temperatura exerce influência crucial nos processos de adsorção. Afeta a constante de velocidade de adsorção, aumentando a energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorbato, além de acelerar a difusão intrapartícula. Isso altera a solubilidade e o potencial químico do adsorbato, modificando a capacidade de adsorção. A temperatura também influencia a taxa de difusão e o equilíbrio de adsorção, devido à diminuição da viscosidade da solução. Aumentar a temperatura pode abrir os poros do adsorvente, permitindo a entrada de moléculas maiores.²³

A capacidade de adsorção está diretamente relacionada à área superficial específica, uma vez que a adsorção é um fenômeno que ocorre na

superfície. Partículas maiores apresentam uma menor resistência à difusão, e uma parcela significativa da superfície interna dessas partículas, pode não estar disponível para o processo de adsorção.²³

O pH exerce um impacto significativo na adsorção, pois influencia o equilíbrio das espécies químicas envolvidas. A magnitude desse efeito pode variar dependendo do adsorvente, uma vez que as cargas na superfície do adsorvente são determinadas pela composição e características de superfície. Um parâmetro útil para entender se uma superfície se torna carregada positiva ou negativamente em resposta ao pH é o valor de pH necessário para que a carga líquida do adsorvente seja neutra, chamado de ponto de carga zero (pH pzc). Em valores de pH inferiores ao pH pzc, a superfície tem carga positiva, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto em valores de pH superiores ao pH pzc, a superfície tem carga negativa, promovendo a adsorção de cátions.²³

O tempo de contato exerce uma influência positiva sobre o processo de adsorção, em geral, à medida que um período maior de contato tende a resultar em uma maior quantidade de adsorção. Essa relação se deve ao fato de que o aumento do tempo de contato possibilita uma interação mais extensa entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente. No entanto, é importante observar que, após um determinado ponto, o aumento contínuo do tempo de contato pode não resultar em um aumento significativo na adsorção, pois o sistema atinge um estado de equilíbrio. No estado de equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são equivalentes, e nesse ponto, a adsorção não aumentará, mesmo que o tempo de contato entre as espécies seja estendido.²³

A concentração de adsorbato na solução também influencia no processo de adsorção de forma positiva. Isso ocorre pois à medida que a concentração de adsorbato aumenta, há mais moléculas disponíveis para serem adsorvidas na superfície do material adsorvente. De forma similar ao tempo de contato, a concentração de adsorbato também atinge um ponto de equilíbrio, no qual a adsorção não aumenta com o aumento da concentração de adsorbato.

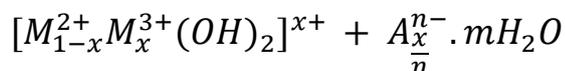
A adsorção é amplamente utilizada no tratamento de água e efluentes para remover contaminantes, como compostos orgânicos ²⁵, metais pesados ²⁶, corantes ²⁷, entre outros ²⁸. Alguns dos principais materiais adsorventes utilizados incluem carvão ativado, zeólitas, sílicas, argilas e hidróxidos duplo lamelares (HDLs).

Os HDLs são materiais com propriedades adsorventes notáveis, devido a sua estrutura lamelar. As lamelas presentes no material favorecem a este uma grande área superfície, que fica disponível para a adsorção de moléculas e íons, tornando os HDLs candidatos promissores a serem utilizados como adsorventes em diversas aplicações, como a remediação ambiental. Os HDLs podem atuar tanto por adsorção física quanto por adsorção química. Essa versatilidade de mecanismos de adsorção dos HDLs possibilita a remoção eficaz de poluentes orgânicos e inorgânicos de meios aquosos e a purificação de efluentes industriais.²⁹

1.3. HIDRÓXIDOS DUPLO LAMELARES

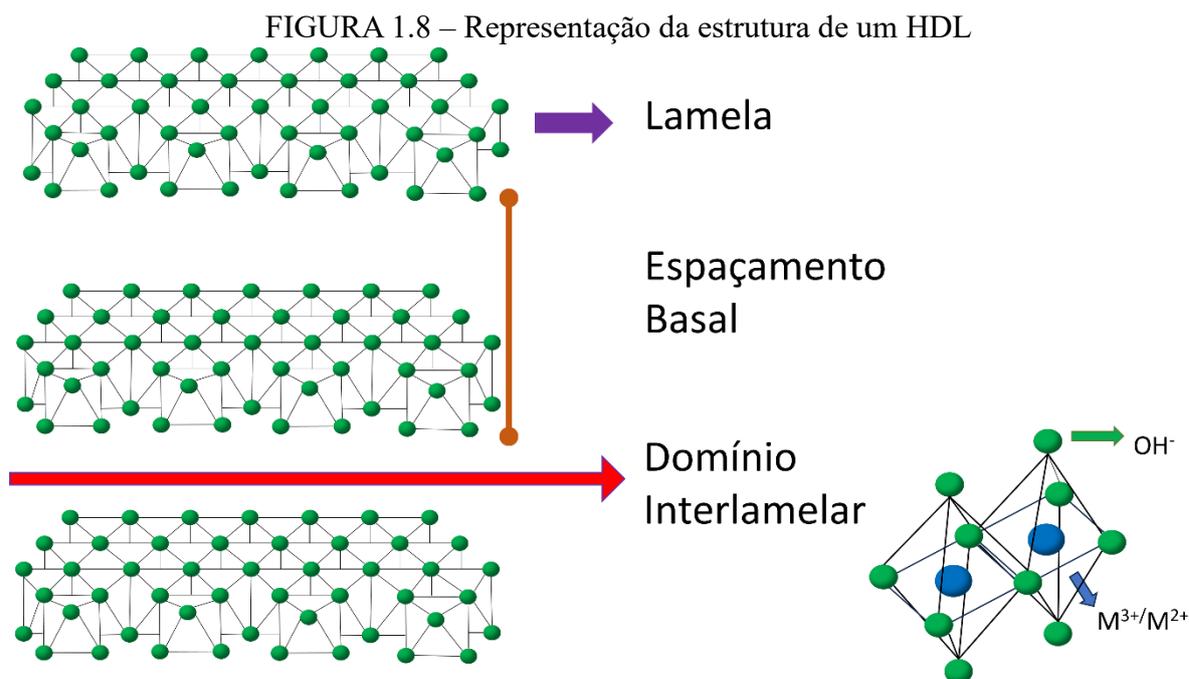
Os (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas, são materiais inorgânicos que possuem uma estrutura em camadas (lamelares). Embora, por muito tempo, o interesse em relação a essas argilas fosse predominantemente mineralógico, recentemente tem-se evidenciado a possibilidade de aplicações tecnológicas desses materiais. A presença de aníons altamente móveis é uma característica de grande importância para a adsorção. A possibilidade de um controle fácil na composição das argilas aniônicas e de aumentar a área de superfície e o volume interlamelar por meio da escolha dos aníons intercalados ou de modificação possibilita a alteração ou melhora nas propriedades desses materiais.³⁰⁻³³

Os HDLs possuem uma estrutura composta por camadas de íons metálicos hidroxilados, dispostas de forma laminar e empilhadas em uma sequência regular. A fórmula geral dos HDLs é:



- M^{2+} é um íon metálico divalente como o magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}) ou zinco (Zn^{2+});
- M^{3+} é um íon metálico trivalente como alumínio (Al^{3+}) ou ferro (Fe^{3+});
- A representa o ânion intercalado de carga n- como carbonato CO_3^{2-} , nitrato NO_3^- ou cloreto Cl^- ;
- X representa a razão entre os cátions ($\frac{M^{3+}}{M^{2+}+M^{3+}}$);
- m representa o número de mols de água.

A estrutura dos HDLs é formada por camadas de octaedro metálicos, nos quais os íons metálicos estão coordenados a seis íons hidroxila em uma geometria octaédrica. Essas camadas são separadas por aníons intercalados, que podem ser aníons simples ou complexos. O espaçamento entre as camadas permite intercalação de diferentes aníons, conferindo aos HDLs a capacidade de modificação e ajuste de propriedades. Os octaedros são conectados pelas arestas, resultando na formação de lamelas infinitas (Figura 1.8). Essas lamelas são positivas devido à presença dos metais trivalentes e são estabilizadas pela presença de ânions no espaço interlamelar.^{34,35} O HDL utilizado neste projeto foi a hidrotalcita, um mineral sintético que possui como cátion divalente o magnésio, como trivalente o alumínio e possui ânions carbonato intercalados e possui a seguinte fórmula molecular: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$.



FONTE: Autoria própria

O material da Figura 1.8 é constituído por uma lamela que possui uma espessura, uma distância entre as lamelas adjacentes e um volume. O espaçamento interlamelar, também denominado distância entre as lamelas, pode ser determinado por meio de análises de difração de raios X (DRX). Isso é realizado calculando os parâmetros de espaçamento basal e subtraindo a espessura da lamela.

Uma das principais características dos HDLs é sua capacidade de intercalação de espécies aniônicas e moléculas orgânicas entre as camadas. Isso ocorre devido à presença de cargas positivas nas camadas metálicas, que são compensadas por anion intercalados entre as camadas. Essa propriedade de intercalação permite que os HDLs sejam utilizados como hospedeiros para diferentes compostos.

Os HDLs têm sido amplamente estudados e aplicados em várias áreas como catalise ³⁶, liberação controlada ³⁷, remediação ambiental ³⁸ e adsorção ^{38,39}. Sua alta área de superfície específica, estabilidade química, capacidade de troca

iônica e propriedades físico-químicas versáteis os tornam materiais promissores para diferentes aplicações.

A literatura aponta que os HDLs são eficientes na adsorção de compostos orgânicos, como pesticidas, herbicidas, hidrocarbonetos e outros poluentes orgânicos presentes em solos e águas contaminadas. LIU et al.⁴⁰ obtiveram um compósito de hidrotalcita de níquel e alumínio com bentonita e carvão ativado (LDH/BE/AC) e utilizaram o material para a adsorver três antibióticos, clorotetraciclina, tetraciclina e cipro-floxacina. Comparado ao material sem o HDL (BE/AC), o (LDH/BE/AC) teve a área de superfície específica e os poros reduzidos, porém, a capacidade de adsorção foi aprimorada, e a capacidade ótima de cada antibiótico foi de aproximadamente 160,4 mg g⁻¹, 122,3 mg g⁻¹ e 91,3 mg g⁻¹. GAO et al.⁴¹ promoveram a remoção do 4-nitrofenol, um poluente orgânico encontrado nas águas residuais das indústrias do coque e da petroquímica, através da adsorção com nanoesferas de hidrotalcita de cobalto e magnésio. Nas condições otimizadas a capacidade máxima de adsorção foi de 131,59 mg g⁻¹, após cinco ciclos de dessorção a capacidade de adsorção permaneceu em 107,6 mg g⁻¹. LAZARIDIS et al.⁴² investigaram a remoção do corante amarelo reativo de soluções aquosas através da adsorção com partículas de hidrotalcita e obtiveram uma capacidade de adsorção alta em praticamente todas as condições experimentais testadas.

Os HDLs podem ser sintetizados por diferentes métodos, incluindo precipitação, coprecipitação, intercalação eletroquímica, troca iônica, síntese indireta entre outros. Além dos métodos citados, os HDLs também podem ser modificados.

A modificação dos HDLs refere-se ao processo de alteração da composição química e/ou propriedades físicas e funcionais desses materiais por meio da incorporação de diferentes íons, moléculas ou espécies químicas. Essa modificação pode ser realizada durante a síntese do HDL ou por meio de tratamentos pós-síntese, como troca iônica ou impregnação.

A modificação dos HDLs é uma estratégia eficaz para ajustar as propriedades desses materiais com as necessidades específicas de diferentes aplicações. Existem várias formas de modificar os HDLs, dependendo das características desejadas para o material:

- Troca Iônica: Esse é um dos métodos mais comuns de modificação de HDL. Consiste em fazer a troca dos íons presentes entre as camadas lamelares dos HDLs por outros íons de interesse.
- Intercalação com Moléculas Orgânicas: Moléculas orgânicas de interesse podem ser intercaladas entre as lamelas. Isso pode ser realizado por meio da dispersão de moléculas orgânicas na solução de síntese ou por troca iônica com compostos orgânicos.
- Modificação de Superfície: Os HDLs também podem ser modificados superficialmente por meio de reações químicas específicas com grupos funcionais que estejam presentes nas camadas externas do material.
- Impregnação: Outra técnica é a impregnação, que se baseia em uma substância ser adsorvida ou depositada na superfície dos HDLs, sem intercalação.⁴³

A modificação dos HDLs pode aumentar a capacidade de adsorção para determinados poluentes ou íons específicos. ZHANG et al.⁴³ modificaram o HDL de Mg-Al com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e observaram um aumento de 18,3% na remoção de íons Pb^{2+} em relação ao material não modificado. LUO et al.⁴⁴ investigaram a adsorção simultânea de um poluente orgânico, o corante preto direto (*direct black g*) e íons de metais pesados (chumbo Pb^{2+} , crômio Cr^{6+} , zinco Zn^{2+} , cobre Cu^{2+}) utilizando hidrotalcita modificada com brometo de cetiltrimetilamonia. Foi observado um aprimoramento na capacidade de adsorção do material modificado comparado com o material sem modificação.

A recuperação eficiente dos materiais adsorventes é um desafio. Ao longo do processo de adsorção, os materiais adsorventes tendem a se dispersar no meio aquoso, tornando a recuperação custosa. Para solucionar esse problema, uma

abordagem promissora é a imobilização desses materiais em suportes, como membranas, para formar compósitos. Essa estratégia permite que os materiais adsorventes fiquem retidos na matriz polimérica do suporte, facilitando o processo de separação sólido-líquido (recuperação do material adsorvente após a adsorção) e possibilitando a reutilização do material. Esses materiais compósitos têm potencial para serem usados em sistemas de filtração e separação, oferecendo uma abordagem eficiente para a remoção de poluentes ou substâncias indesejadas em soluções aquosas.⁴⁵

1.4. MEMBRANAS POLIMÉRICAS

As membranas poliméricas têm sido amplamente exploradas como matriz para a incorporação de materiais adsorventes, formando compósitos para aplicações de adsorção.⁴⁶ A incorporação de materiais adsorventes em membranas poliméricas pode ser feita de várias maneiras, como a impregnação direta, mistura de materiais durante a fabricação da membrana, ou deposição de camadas adsorventes sobre a superfície da membrana.

A incorporação de materiais adsorventes em membranas poliméricas fornece uma estrutura estável suporte para os materiais adsorventes, melhorando sua retenção e durabilidade.

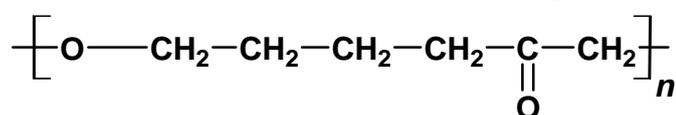
Os compósitos adsorventes baseados em membranas poliméricas têm encontrado aplicações em várias áreas, como tratamento de água e efluentes⁴⁷ e catálise⁴⁸ por exemplo. Esses sistemas oferecem maior eficiência de adsorção, menor consumo de energia, maior durabilidade e menor geração de resíduos em comparação com métodos tradicionais de adsorção.

Para melhorar as propriedades e o desempenho dessas membranas, uma abordagem comum é a utilização de blendas poliméricas, que consistem na combinação de dois ou mais polímeros. Neste contexto, os polímeros PCL, PMMA e PS tem sido frequentemente empregados como componentes de blendas poliméricas.⁴⁹⁻⁵¹ A adição desses polímeros às membranas podem conferir

características desejáveis, como maior permeabilidade, resistência mecânica e capacidade de adsorção seletiva, expandindo assim as possibilidades de aplicação das membranas poliméricas em áreas como tratamento de água, remediação ambiental e produção de materiais para engenharia e biomedicina.

O PCL é um polímero biodegradável amplamente utilizado em diversas aplicações devidas as suas propriedades físicas e químicas favoráveis. É um poliéster semicristalino que pode ser sintetizado a partir da polimerização da caprolactona, um monômero cíclico de seis carbonos (Figura 1.9).

FIGURA 1.9 – Estrutura do monômero do polímero PCL



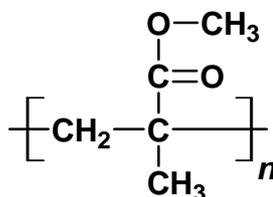
FONTE: Autoria própria

O PCL possui uma estrutura molecular linear, com grupos éster (COO-) em suas cadeias, o que confere uma boa estabilidade química. Ele tem baixa temperatura de fusão, geralmente entre 60 °C e 65 °C, o que facilita seu processamento de diferentes formas, como filmes, fibras e moldagem por injeção. Além disso, é um material flexível, com uma resistência mecânica moderada e boa resistência a fadiga.⁵²

O PCL também possui boa compatibilidade com outros polímeros, o que permite a obtenção de blendas poliméricas com propriedades específicas. No entanto, é importante mencionar algumas limitações do PCL. Ele possui uma taxa de degradação relativamente lenta, o que pode não ser adequado para todas as aplicações. Além disso, sua baixa temperatura de transição vítrea limita sua aplicação em temperaturas mais elevadas. A resistência do PCL também pode ser considerada baixa em comparação com outros polímeros.⁵³

O PMMA é um polímero termoplástico amplamente utilizado em várias aplicações e é conhecido como acrílico ou vidro acrílico. O PMMA é obtido a partir da polimerização do monômero metilmetacrilato de metila (Figura 1.10).

FIGURA 1.10 – Estrutura do monômero do polímero PMMA



FONTE: Aatoria própria

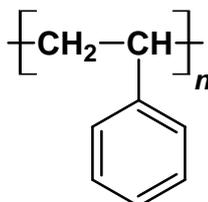
O PMMA apresenta vantagens técnicas distintas quando comparado a outros polímeros rígidos transparentes, como o policarbonato (PC) e o poliestireno (PS). Entre essas vantagens destacam-se a excelente resistência aos raios UV e as intempéries, garantindo maior durabilidade em ambientes externos. Além disso, o PMMA exibe um alto índice de transmissão de luz, tornando-o ideal para aplicações ópticas. Sua versatilidade é notável, proporcionando uma ampla gama de possibilidades de personalização e coloração, o que torna uma escolha atrativa para diversas aplicações em setores industriais, de construção e na produção de objetos com apelo estético.⁵⁴

Uma das características mais marcantes do PMMA é a alta resistência ao impacto. Além disso, o PMMA possui boa resistência química, o que torna adequado para uso em ambientes agressivos. É resistente a muitos produtos químicos incluindo ácidos, bases e solventes comuns. No entanto, deve se ter cuidado ao usar o PMMA com solventes orgânicos, pois pode causar inchamento e deformação do material.

O PMMA é um material de fácil processamento. Pode ser moldado por injeção, extrusão, termoformagem e usinagem, permitindo a produção de uma ampla variedade de peças e produtos.⁵⁴

O PS é um polímero termoplástico amplamente utilizado em várias aplicações. É um polímero sintético produzido a partir do monômero estireno (vinilbenzeno) (Figura 1.11).

FIGURA 1.11 – Estrutura do monômero do polímero PS



FONTE: Autoria Própria

O PS é conhecido por sua leveza, rigidez e transparência. Ele é um polímero transparente e possui alta transmitância de luz, o que o torna uma escolha comum para aplicações em embalagens, copos descartáveis, utensílios de mesa, brinquedos etc.

Uma das características mais notáveis do PS é sua rigidez. É um material rígido e de alta resistência, o que o torna adequado para aplicações que exigem suporte estrutural e estabilidade dimensional. No entanto, sua rigidez também pode torná-lo quebradiço em temperaturas baixas.

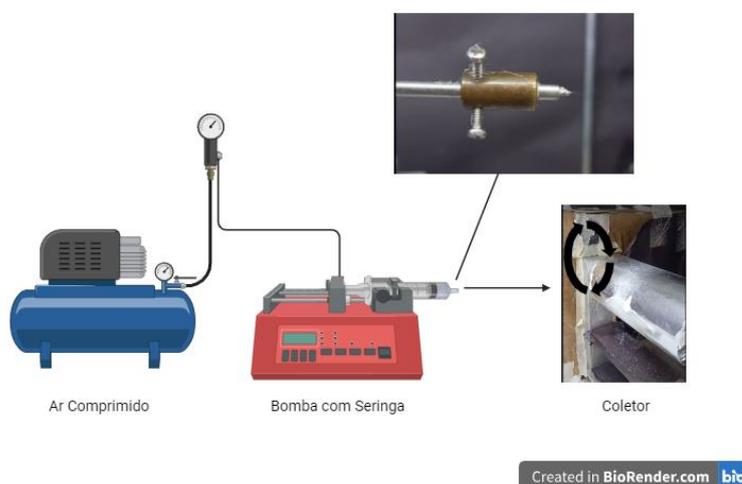
O PS é facilmente moldado por injeção, extrusão e termoformagem, o que permite a produção de uma ampla variedade de produtos em diferentes formas e tamanhos. Outra vantagem do PS é sua boa resistência química, assim como o PMMA.^{55,56}

O processamento de polímeros é uma etapa crucial na produção de peças e produtos a partir de materiais poliméricos. Esse processo envolve diversas técnicas e operações para transformar os polímeros em formas e estruturas específicas, atendendo as necessidades de diferentes aplicações. Algumas das principais técnicas de processamento de polímeros incluem: moldagem por injeção, extrusão, sopro, termoformagem, vulcanização, moldagem por compressão, eletrofiação e fiação por sopro em solução.

A fiação por sopro em solução (*Solution Blow Spinning* -SBS) é uma técnica de processamento de polímeros que permite a fabricação de fibras finas a partir de soluções poliméricas. Essa técnica foi desenvolvida como uma variante do processo de eletrofiação e tem se mostrado uma alternativa promissora em escala industrial de micro e nanofibras.⁵⁷

O processo de fiação por sopro envolve três etapas principais. A primeira etapa consiste na preparação da solução polimérica. Inicialmente, a solução polimérica é preparada dissolvendo o polímero em um solvente adequado. A escolha do polímero e do solvente é fundamental para garantir a formação adequada de fibras. Após o preparo da solução a segunda etapa consiste na emissão da solução. A solução é colocada em uma seringa ou em um reservatório e alimentada através de uma agulha ou orifício fino. Um fluxo contínuo e controlado da solução é direcionado para o bocal de saída. A terceira etapa consiste no sopro da solução. Após sair do bocal, a solução é submetida a um fluxo de ar quente ou gás inerte, que acelera o processo de evaporação do solvente. Conforme o solvente evapora, as fibras de polímero são formadas e depositadas em uma superfície receptora (como uma esteira transportadora ou um coletor).⁵⁸ Na Figura 1.12 está esquematizado uma representação do processo descrito acima.

FIGURA 1.12 – Esquema da fiação por sopro em solução



FONTE: Criado com BioRender

As fibras obtidas por SBS apresentam algumas características. As fibras possuem diâmetros finos, geralmente na faixa de nanômetros a micrômetros. Isso faz com que as fibras sejam adequadas para aplicações em nanotecnologia, tecidos funcionais, materiais biomédicos, dentre outros. Além disso, possuem morfologia ajustável, o diâmetro e morfologia das fibras podem ser ajustados controlando os parâmetros do processo. Ademais, a técnica de SBS possui alto rendimento de produção, o que a torna viável para aplicações em larga escala.

As características citadas podem ser significativamente afetadas e controladas por meio da variação dos parâmetros de fiação. Alguns dos principais parâmetros que podem ser ajustados para modular as propriedades das fibras incluem:

- **Concentração da solução polimérica:** A concentração do polímero na solução afeta diretamente o diâmetro e a morfologia das fibras.
- **Viscosidade da Solução:** A viscosidade da solução tem influência na estabilidade do jato e na formação das fibras. Soluções mais viscosas podem gerar fibras com menor tendência a instabilidade e a formação de gotas.
- **Velocidade do Fluxo de Ar:** A velocidade do fluxo de ar que atua sobre a solução pode ser ajustada para influenciar o processo de evaporação do solvente. Velocidades mais altas podem resultar em fibras mais finas.
- **Distância entre o Bocal e o Coletor (Distância de Trabalho):** A distância entre o bocal de saída da solução e o coletor pode afetar o tempo de evaporação do solvente e, conseqüentemente, o tamanho das fibras. Distâncias maiores tendem a resultar em fibras mais finas.
- **Tipo de Solvente:** A escolha do solvente pode impactar a solubilidade do polímero e, assim, influenciar o processo de evaporação e formação das fibras.

- Taxa de Fluxo da Solução: A taxa de fluxo da solução polimérica através do bocal pode ser controlada para ajustar a quantidade de material depositada e, conseqüentemente a espessura das fibras.
- Propriedade do Polímero: As características intrínsecas do polímero, como sua massa molar e estrutura química, também desempenham um papel na formação das fibras e em suas propriedades finais.⁵⁸

A capacidade de controle na técnica SBS a torna uma ferramenta versátil e promissora para a fabricação de fibras com propriedades sob medida, permitindo sua aplicação em uma variedade de campos como tecidos inteligentes, sensores, dispositivos eletrônicos flexíveis, fibras curativas e biomédicas, filtros e membranas para separação e filtração e liberação controlada.

O processo de fiação de blendas por SBS é similar ao descrito para as fibras poliméricas dos polímeros isolados. A diferença fundamental está na preparação da solução polimérica, que agora envolve a mistura de dois ou mais polímeros em proporções adequadas para formar a blenda desejada. A mistura de polímeros pode ser realizada por meio de diferentes técnicas, como mistura mecânica, processamento em extrusora ou dissolução conjunta.

A obtenção de membranas compósitas a partir do processo de SBS envolve a incorporação de materiais adicionais, como nanopartículas, nanofibras, ou outros polímeros a solução polimérica usada no processo. Essa estratégia visa melhorar ou conferir novas propriedades as fibras obtidas, tornando-as mais adequadas para determinadas aplicações. DEVI et al.⁵⁹ obtiveram um compósito na forma de andaimes nanofibrosos (*nanofibrous scaffold*) de polihidroxibutirato e hidrotalcita com incorporação de um fármaco aniônico para regeneração cutânea. As fibras obtidas eram da ordem de 100-140 nm e estudos antimicrobianos revelaram a atividade potencial contra infecções microbianas.

O processo de obtenção de membranas compósitas por SBS pode ser realizado por diversas formas, dependendo da natureza dos materiais adicionados e da composição da solução polimérica. Alguns métodos comuns incluem:

- **Incorporação Direta:** Neste método, o material é adicionado diretamente a solução polimérica antes do processamento de sopro em solução. A mistura é homogeneizada e, em seguida, submetida ao processo de SBS para obter as fibras compósitas.
- **Processamento em Duas Etapas:** Neste caso, os materiais adicionais são primeiramente dispersos em uma solução separada, que pode conter um solvente adequado. Em seguida, a solução polimérica e a solução contendo o material a ser adicionado são combinados para formar uma mistura compósita. A mistura é então submetida ao processo de SBS para produzir as fibras compósitas.

A produção de membranas compósitas a base de PCL/PMMA e PCL/PS para a imobilização de hidrotalcita modificada apresenta um potencial promissor para a remoção eficiente do polifenol ácido clorogênico por adsorção.

Diante do apresentado, as blendas poliméricas, combinando as propriedades do PCL, PMMA e PS, tem o potencial de proporcionar uma matriz sólida e resistente capaz de suportar e imobilizar a hidrotalcita modificada. Essa abordagem que integra a versatilidade das blendas poliméricas com a eficácia adsorvente da hidrotalcita, pode oferecer uma solução sustentável e eficiente para o tratamento de águas contaminadas, bem como outras aplicações em processos de purificação e remediação ambiental.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve por objetivo a obtenção de membranas compósitas à base de PCL para a imobilização de hidrotalcita modificada, visando a remoção e recuperação do polifenol ácido clorogênico por ser encontrado em efluentes da indústria cafeeira.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificação do HDL hidrotalcita com surfactantes visando uma maior afinidade com o contaminante e aumento da eficiência do processo de adsorção.
- Obtenção das membranas fibrosas a base de blendas de PCL tendo como segundo componente PMMA e PS em diferentes concentrações por fiação por sopro com boa resistência mecânica e elasticidade.
- Obtenção das membranas compósitas por incorporação direta do material adsorvente nas soluções poliméricas para posterior fiação visando a remoção do polifenol ácido clorogênico com possibilidade de uso em vários ciclos e recuperação do contaminante.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

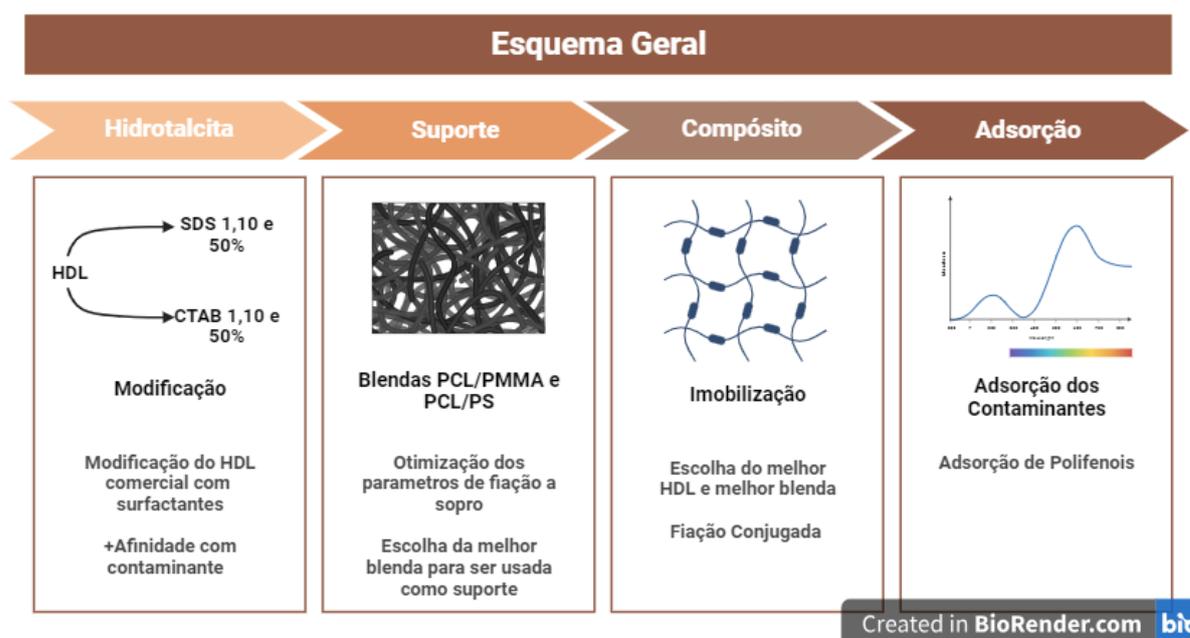
A sequência metodológica deste trabalho baseou-se na modificação do HDL hidrotalcita com os surfactantes brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) em diferentes concentrações seguido da caracterização estrutural dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e DRX, a hidrofobicidade foi estudada por medidas de ângulo de contato e foi realizada a avaliação destes como adsorventes do polifenol ácido clorogênico utilizando a técnica de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). A partir desta última etapa foi escolhido o melhor material particulado para ser incorporado na matriz polimérica. Este material teve sua área de superfície específica calculada por BET (Brunauer-Emmett-Teller)

A etapa de obtenção da matriz polimérica teve início na otimização experimental dos parâmetros de fiação dos polímeros PCL, PMMA e PS puros. As fibras dos polímeros puros foram obtidas variando os parâmetros de vazão e concentração de polímero em solução. A morfologia destas fibras foi estudada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi avaliada a formação das fibras, presença de defeitos e utilizando o *software Image J* determinou-se a distribuição do diâmetro das fibras obtidas.

A seguir, determinou-se os parâmetros a serem usados para a obtenção das fibras das blendas. As fibras das blendas de PCL/PMMA e PCL/PS foram obtidas variando a massa dos polímeros. A morfologia foi estudada por MEV, e o comportamento térmico foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A presença dos grupos funcionais foi estudada por FTIR. A resistência mecânica a tração e elasticidade foram estudadas por análise dinâmica mecânica (DMA), esse estudo colaborou para a escolha da composição da blenda que foi usada no compósito. As fibras dessa blenda também foram avaliadas frente a adsorção do ácido clorogênico por UV-VIS.

As membranas compósitas foram obtidas pela fiação conjugada. Os materiais foram obtidos a partir da fiação de soluções poliméricas contendo diferentes quantidades de hidrotalcita modificada. As membranas compósitas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva MEV-EDS e análise termogravimétrica (TGA), e foram avaliadas na adsorção do polifenol ácido clorogênico através da técnica de UV-VIS. Uma representação esquemática da sequência metodológica que foi adotada encontra-se na Figura 3.1

FIGURA 3.1 – Esquema da sequência metodológica



FONTE: Criado com BioRender

A seguir são listados todos os reagentes empregados para a realização deste trabalho (Tabela 3.1).

TABELA 3.1: Reagentes utilizados na parte experimental.

| Reagente | Marca |
|------------------------------------|------------------|
| Hidrotalcita sintética | Sigma Aldrich |
| Clorofórmio | Synth |
| Dodecil sulfato de sódio | Sigma Aldrich |
| Brometo de hexadeciltrimetilamônio | Sigma Aldrich |
| Ácido clorogênico | Toronto Research |
| PMMA (350000) | Sigma Aldrich |
| PCL (50000) | Perstorp |
| PS (280000) | Sigma Aldrich |
| Etanol | Chemicals |

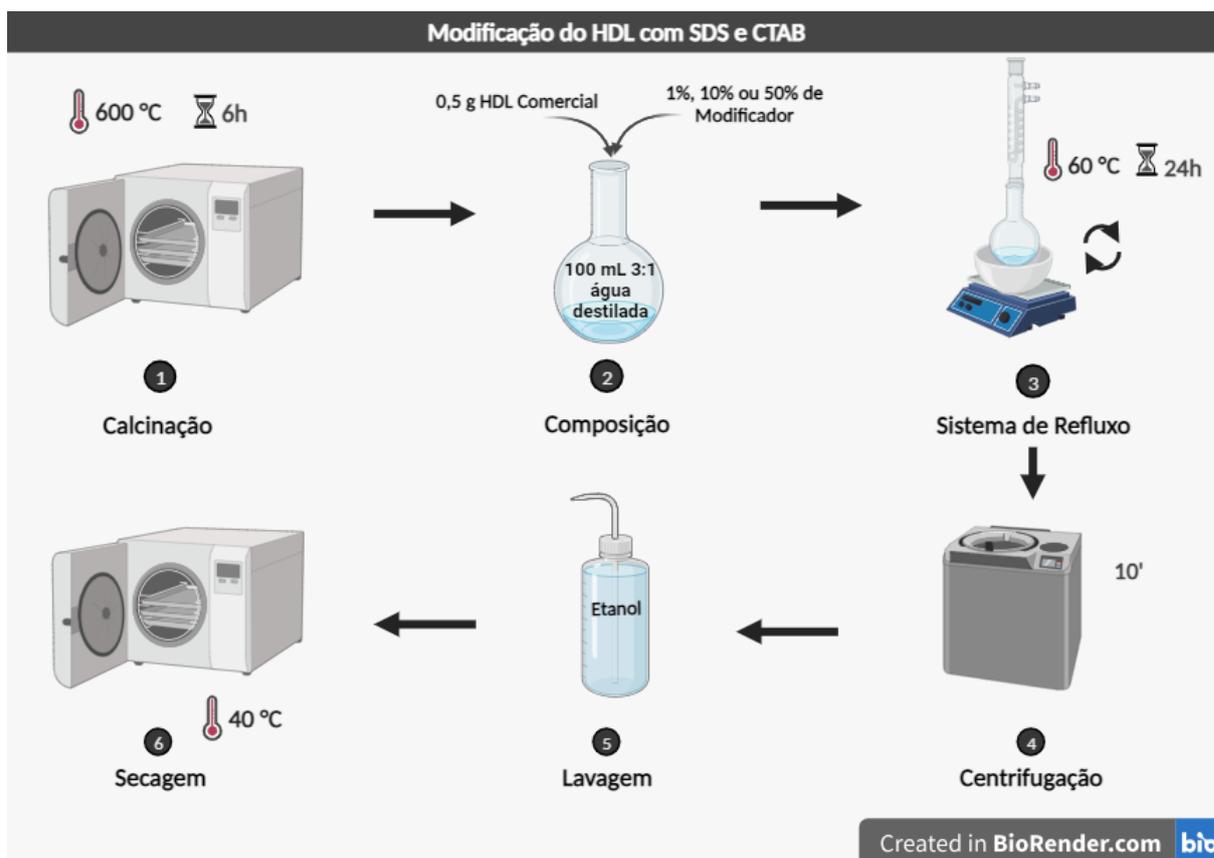
3.1. OBTENÇÃO DA HIDROTALCITA MODIFICADA

A modificação da HDL foi realizada utilizando um material sintético, a hidrotalcita de fórmula $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ sem nenhum tratamento e com tratamento térmico. A metodologia de modificação com os surfactantes CTAB e SDS foi baseada no artigo de SU, J. X., et al.⁶⁰ variando o percentual de modificador.

3.1.1. Modificação da Hidrotalcita com CTAB e SDS

Inicialmente foi preparada uma solução adicionando 0,5 g de HDL não calcinado ou calcinado (a 600°C por 6 h) e diferentes massas dos modificadores em 100 mL de água deionizada. As soluções ficaram em refluxo sob agitação vigorosa a 60°C por 24 horas, transcorrido esse tempo as soluções foram centrifugadas e os materiais obtidos lavados com etanol e em seguida levados para secagem na estufa a 40°C. Na Figura 3.2 observa-se um esquema da metodologia empregada.

FIGURA 3.2 – Esquema da metodologia de modificação



FONTE: Criado com BioRender

A composição e nomenclatura dos materiais obtidos encontram-se na Tabela 3.2.

TABELA 3.2: Materiais obtidos

| Material | HDL | % de Modificador | Modificador |
|-----------------|---------------|-------------------------|--------------------|
| SDS 1% | Não Calcinado | 1 | SDS |
| SDS 10% | Não calcinado | 10 | SDS |
| SDS 50% | Não calcinado | 50 | SDS |
| CalciSDS | Calcinado | 50 | SDS |
| CTAB 1% | Não calcinado | 1 | CTAB |
| CTAB 10% | Não calcinado | 10 | CTAB |
| CTAB 50% | Não calcinado | 50 | CTAB |
| CalciCTAB | Calcinado | 50 | CTAB |

3.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FIAÇÃO

As fibras foram obtidas utilizando o método de fiação por sopro em solução. As soluções foram preparadas dissolvendo os polímeros em clorofórmio a uma temperatura ambiente sob agitação magnética rigorosa e constante por 1 hora. Após o período de solubilização as soluções foram transferidas para uma seringa de 20 mL da marca ArtGlass a qual foi conectada em um sistema de fiação por sopro contendo uma bomba de seringa modelo NE-300 da marca New Era. As fibras foram obtidas a pressão de 1,5 Bar, distância de trabalho de 16 cm e velocidade de rotação do coletor em 150 rpm. O percentual de polímero em solução e a taxa de injeção/vazão foram experimentalmente otimizadas para as soluções dos polímeros puros e para as blendas. Uma representação esquemática da metodologia de fiação está apresentada na Figura 3.3.

FIGURA 3.3 – Esquema da metodologia de fiação por sopro em solução



FONTE: Criado com BioRender

3.2.1. Obtenção de Fibras de PCL

As soluções de PCL foram preparadas pela dissolução do polímero em clorofórmio nas concentrações de 8, 10 e 12% (m/V). A taxa de vazão foi variada em 5, 7 e 9 mL h⁻¹. As fibras obtidas foram caracterizadas quanto a sua morfologia e distribuição do diâmetro através da técnica de MEV e análise de 100 fibras por imagem utilizando o software gratuito *Image J*.

3.2.2. Obtenção de Fibras de PMMA

As soluções de PMMA foram preparadas pela dissolução do polímero em clorofórmio nas concentrações de 10 e 12% (m/V). A taxa de vazão foi variada em 5, 7 e 9 mL h⁻¹. As fibras obtidas foram caracterizadas da mesma forma que as fibras de PCL descritas em 3.2.1.

3.2.3. Obtenção de Fibras de PS

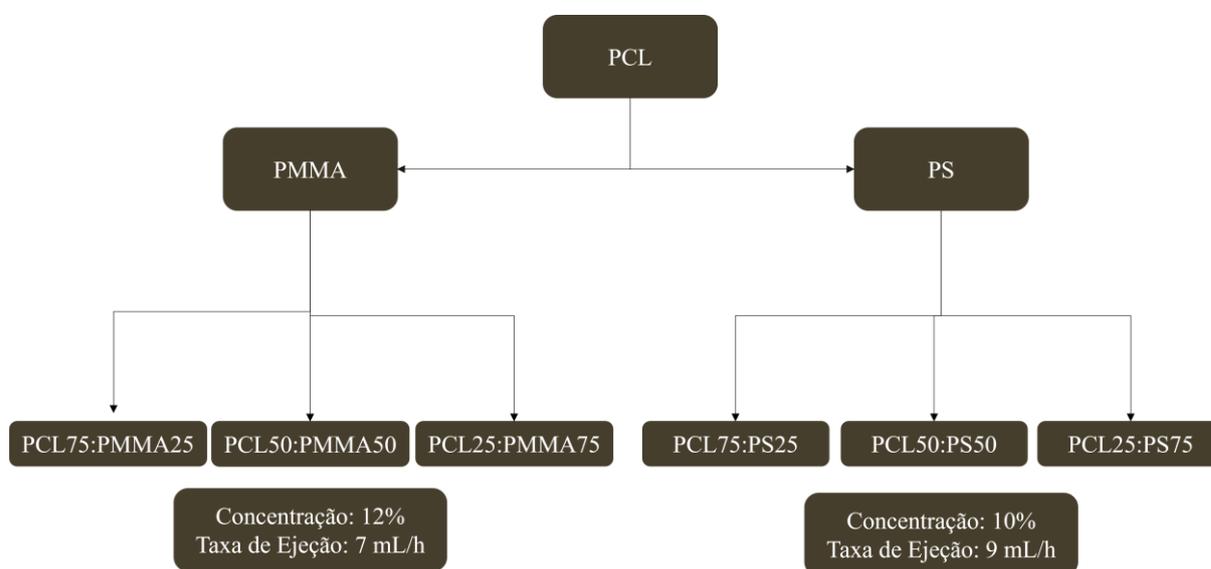
As soluções de PS foram preparadas pela dissolução do polímero em clorofórmio na concentração de 10% (m/V) variando a taxa de vazão em 7 e 9 mL

h^{-1} . As fibras obtidas foram submetidas à mesma caracterização realizada nas fibras de PCL e PMMA, conforme descrito na seção 3.2.1.

3.3. OBTENÇÃO DAS BLENIDAS

A concentração de polímero em solução e a taxa de injeção foram determinadas após o estudo morfológico e de distribuição dos diâmetros feito na etapa anterior. As blendas de PCL/PMMA foram obtidas utilizando como parâmetros a concentração de 12% (m/V) e a taxa de injeção de 7 mL h^{-1} . As massas de PCL e de PMMA foram variadas em 25/75, 50/50 e 75/25. As blendas de PCL/PS foram obtidas utilizando como parâmetros a concentração de 10% (m/V) e a taxa de injeção de 9 mL h^{-1} . As massas de PCL e de PS foram variadas em 25/75, 50/50 e 75/25. Ao final desta etapa foram obtidas 6 blendas que estão listadas no fluxograma da Figura 3.4.

FIGURA 3.4 – Composição das membranas obtidas a partir da solução polimérica das blendas



FONTE: Autoria própria

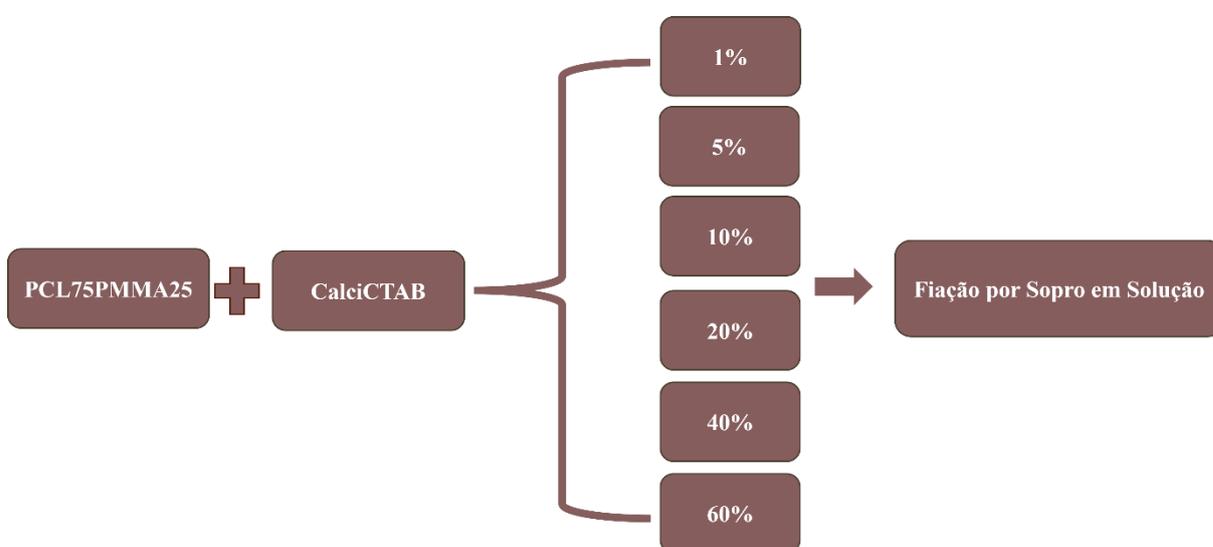
As fibras foram caracterizadas por medidas de MEV, FTIR, DSC. Determinou-se a composição a ser usada no compósito a partir dos estudos de resistência mecânica a tração e elasticidade realizados pela técnica de DMA. As

fibras da blenda escolhida (PCL75PMMA25) também foram avaliadas frente a adsorção do ácido clorogênico para fins de comparação.

3.4. OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS

As membranas compósitas foram obtidas a partir da fiação de 20 mL de uma solução 12% (m/V) de polímero com composição de 75% PCL e 25% PMMA. Adicionou-se 1%, 5%, 10%, 20%, 40% e 60% de hidrotalcita calcinada modificada com 50% de CTAB pelo método descrito no item 3.1.1. As membranas foram obtidas a 2 Bar, 16 cm de distância de trabalho, 7 mL h⁻¹. As membranas foram caracterizadas por MEV-EDS, TGA, FTIR e foram utilizadas no ensaio de adsorção do ácido clorogênico. Na Figura 3.5 encontram-se uma representação esquemática da obtenção das membranas compósitas.

FIGURA 3.5 – Representação esquemática da obtenção das membranas compósitas



FONTE: Autoria própria

3.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.5.1. Ensaio de Adsorção com Material Particulado

Adicionou-se 0,1 g de material adsorvente em um tubo tipo Falcon de 20 mL contendo 10 mL de uma solução de 20 mg L⁻¹ de ácido clorogênico. Os tubos permaneceram 24 h em agitação mecânica a 150 rpm. Após o tempo decorrido os tubos passaram por centrifugação a 10000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, foram recolhidas alíquotas que seguiram para análise através da espectrofotometria de UV-VIS. As concentrações do polifenol no sobrenadante foram avaliadas no máximo da banda em $\lambda = 323$. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Também se realizou o estudo de estabilidade da solução em um tubo Falcon® de 20 mL contendo 10 mL de uma solução de 20 mg L⁻¹ de ácido clorogênico que permaneceu sob as mesmas condições descritas anteriormente, retirou-se uma alíquota e avaliou-se por UV-VIS.

3.5.2. Ensaio de Adsorção com as Fibras

O ensaio de adsorção com as fibras foi realizado da mesma forma descrita no item 3.5.1, no lugar de 0,1 g de material particulado utilizou-se 0,1 g de fibras. Esse ensaio foi realizado apenas com as fibras da blenda escolhida para integrar o compósito (PCL75PMMA25), a fim de determinar sua contribuição no processo de adsorção. Não foi necessário a etapa de centrifugação, as fibras foram retiradas com auxílio de uma pinça e as alíquotas foram analisadas por espectrometria de UV-VIS. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.5.3. Ensaio de Adsorção com o Material Compósito

O ensaio de adsorção com as membranas compósitas foi realizado como descrito no item 3.5.2, substituindo as membranas puras pelas membranas compósitas.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.6.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de (DRX) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estrutura cristalina de um material. Ela é baseada na difração de raios X por um cristal, onde a interação dos raios X com os átomos do cristal resulta na difração em vários ângulos, produzindo um padrão de difração característico do material. O padrão de difração pode ser utilizado para identificar os componentes do material, bem como determinar sua estrutura cristalina. Os picos do padrão obtido permitem determinar os parâmetros de rede, simetria cristalina e posição dos átomos na célula unitária.⁶¹ Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-K α de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, operando em 30 kV de tensão e 30 mA de corrente. Foram empregadas as seguintes condições de análise: θ -2 θ variando de 3 a 80° em tempo fixo de 1,2 s.

3.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é uma técnica de análise que utiliza a interação da radiação infravermelha com moléculas de um material para determinar sua estrutura molecular. Envolve a geração de um espectro de absorção infravermelha, que é obtido medindo-se a quantidade de radiação infravermelha absorvida por uma amostra em função do comprimento de onda da radiação. O espectro resultante é então analisado para determinar as bandas de absorção característicos do material que são associados a modos vibracionais moleculares específicos. A técnica de FTIR também pode ser usada para identificar a presença de grupos funcionais específicos nas moléculas, o que pode ser útil para identificar polímeros, compostos orgânicos e outros. Além disso a técnica pode ser usada

para monitorar alterações físicas ou químicas que ocorrem em um material como interações moleculares e reações químicas.⁶² O espectrofotômetro de infravermelho Bruker® modelo Vertex 70 foi utilizado no modo transmitância com o módulo ATR (reflectância total atenuada) para obtenção de espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 *scans*.

3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O MEV-EDS é um equipamento utilizado como técnica de caracterização de materiais que combina a capacidade de imagem de alta resolução do microscópio eletrônico de varredura com a análise química quantitativa do espectrômetro de energia dispersiva de raios X.

O MEV-EDS permite a observação detalhada da morfologia e topografia da superfície de uma amostra com uma resolução de alguns nanômetros, O MEV utiliza um feixe de elétrons para escanear a superfície da amostra e produzir uma imagem em alta ampliação com alta resolução. Isso permite a visualização de detalhes micro e nanoscópicos da amostra, revelando informações importantes sobre sua estrutura e textura.

Além da imagem de alta resolução, o MEV-EDS também permite a análise química qualitativa e quantitativa da composição elementar da amostra. O espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado ao MEV detecta os raios X emitidos pela interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra. Esses raios X são característicos de elementos específicos presentes na amostra e são usados para identificar e quantificar os elementos químicos presentes. A técnica também pode ser usada para mapear a distribuição espacial dos elementos na amostra, revelando informações sobre a homogeneidade ou heterogeneidade da composição.⁶³

As amostras analisadas por MEV foram fixadas em um porta amostra e recobertas com ouro e as caracterizadas por MEV-EDS, recobertas com carbono. O diâmetro médio das fibras foi estipulado analisando as imagens obtidas com o software *Image J* fornecido pela *National Institutes of Health*. Foram consideradas 100 medidas para cada amostra.

3.6.4. FEG

FEG, ou Gun (FE-SEM), é uma abreviação para o termo “Field Emission Gun” ou “Gun de Emissão de Campo”, que se refere a uma das fontes de elétrons utilizadas no (MEV). O FEG é uma fonte de elétrons altamente eficiente e potente, capaz de produzir um feixe de elétrons muito intenso e focado, o que resulta em uma resolução de imagem excepcionalmente alta no MEV. Ao contrário da fonte de elétrons convencional, que usa um filamento de tungstênio aquecido para emitir elétrons, o FEG utiliza um material emissor de campo, geralmente tungstênio ou uma liga de tungstênio-rênio, que tem uma ponta extremamente afiada.⁶⁴

A principal vantagem do FEG é sua capacidade de produzir um feixe de elétrons muito fino e intenso, o que resulta em uma maior resolução espacial e uma maior capacidade de coleta de sinais secundários ou retroespalhados do MEV. Essa maior resolução permite a visualização de detalhes nanoscópicos em alta ampliação, proporcionando uma imagem mais detalhada da superfície da amostra. As imagens foram obtidas pelo microscópio 6701F da marca JEOL®.

3.6.5. Ângulo de Contato

A técnica de ângulo de contato é utilizada para medir a molhabilidade de um líquido em uma superfície sólida. Essa técnica é baseada na observação do ângulo formado entre a interface do líquido e da superfície sólida (conhecido como ângulo de contato). O ângulo de contato é influenciado pela tensão

superficial do líquido, pela energia de superfície sólida e pelas interações líquido-sólido.

Ao medir o ângulo de contato de uma gota de um líquido em uma superfície sólida é possível determinar a molhabilidade da superfície e, conseqüentemente, sua afinidade com o líquido em questão. Por exemplo, uma superfície hidrofóbica (que repele água) terá um ângulo de contato elevado com a água, enquanto uma superfície hidrofílica (que atrai água) terá um ângulo de contato baixo.⁶⁵ As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um tensiômetro ótico Theta Lite® contendo uma câmera digital USB3 2680 fotos por segundo (fps) no máximo e resolução de 1280 x 1024 pixels. As amostras foram preparadas pesando 100 mg de cada material e prensando (10 toneladas) em forma de pastilha. Sob as pastilhas foi gotejado água deionizada com um dispensador automático de líquido único C311. O comportamento da gota e os ângulos de contato com as amostras foram avaliados mediante a captura de imagens durante 1 minuto a 1 fps. A média dos ângulos foram calculadas com base nos ângulos ao final de 60 segundos da triplicata de cada um dos materiais.

3.6.6. Ensaio Mecânico

O DMA pode ser usado em ensaios de resposta à tração para determinar as propriedades mecânicas de materiais quando submetidos a forças de tração em frequências e amplitudes específicas. Essas propriedades incluem modulo de elasticidade, ponto de fluência, resistência a tração, entre outros. No ensaio de resposta à tração utilizando o DMA, uma amostra do material é fixada em um dispositivo que aplica uma força de tração alternada a uma frequência e amplitude específicas. A resposta do material a essa força é medida em termos de deformação e força aplicada permitindo a determinação de propriedades mecânicas.⁶⁶ As análises foram realizadas em um DMTA modelo Q800 da marca TA Instruments® no modo controle de força (*clamp tension film*) pelo método de tensão deformação a 25 °C com uma rampa de força de 0,5 N/min até 18 N. Foram

utilizadas amostras retangulares (12,8 mm x 6,3 mm) com diferentes espessuras. As tensões e deformações na ruptura foram determinadas através da média de 10 amostras de cada um dos polímeros ou blendas.

3.6.7. Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica de DSC é uma técnica termoanalítica utilizada para estudar transições térmicas em materiais, como a fusão, cristalização, transições vítreas e de fase, reações químicas, entre outras. O equipamento consiste em duas células termicamente isoladas que contêm amostra e referência, onde ambas são aquecidas simultaneamente, mas a taxa de aquecimento da referência é ajustada para manter sua temperatura sempre igual à amostra. Isso permite que qualquer energia térmica absorvida ou liberada pela amostra seja medida em relação a referência. Durante o aquecimento ou resfriamento podem ocorrer alterações no comportamento térmico da amostra, que podem ser monitoradas pela variação do fluxo de calor que é registrado pelo equipamento. A partir dos dados obtidos é possível determinar temperatura de transição, calor de transição, entalpia e estabilidade térmica do material.⁶⁷ As medidas de calorimetria foram realizadas em cadinhos de alumínio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na temperatura de -70°C a 396°C e fluxo de N_2 no equipamento de modelo DSC Q100 da *TA Instruments*®.

3.6.8. Espectroscopia de UV-VIS (Ultravioleta-Visível)

A espectroscopia de UV-VIS é uma técnica analítica que utiliza radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta e visível para obter informações sobre a absorção de luz por uma amostra. A técnica é amplamente utilizada para análise quantitativa e qualitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. Ela pode ser usada para avaliar a concentração de espécies em solução, determinar o grau de conjugação e, compostos orgânicos, e identificar a presença de grupos funcionais específicos. O princípio básico da

espectroscopia de UV-VIS é que quando uma amostra é exposta à radiação eletromagnética na faixa do UV-VIS, ocorre a absorção de energia pelos elétrons dos átomos ou moléculas da amostra, resultando em transições eletrônicas para estados de energia mais elevados. As energias de transições eletrônicas estão relacionadas aos comprimentos de onda da radiação absorvida, que são detectados pelo equipamento. Os dados obtidos podem ser usados para construir um espectro de absorção.⁶⁸ A adsorção do ácido clorogênico foi acompanhada em um espectrofotômetro ultravioleta-visível modelo UV-PC 1601 da marca Shimadzu® acompanhado por computador com software UVProbe 2.31. As leituras foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com medidas de 200 a 800 nm. A análise da eficiência de remoção do ácido clorogênico foi avaliada no máximo de intensidade da banda, que ocorre em 323 nm.

3.6.9. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica, TGA (do inglês *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica de caracterização térmica usada para estudar a decomposição térmica e as mudanças de massa de um material sob diferentes condições de temperatura. É amplamente aplicada em pesquisa científica, desenvolvimento de materiais e controle de qualidade. O princípio básico da TGA é medir a variação de massa de uma amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada em uma atmosfera controlada. A amostra é colocada em uma balança de alta precisão que registra a mudança de massa em função da temperatura ou do tempo. A análise é realizada em um forno termogravimétrico, onde a amostra é aquecida ou resfriada em uma taxa controlada. Durante o aquecimento, a TGA permite identificar as faixas de temperatura em que ocorrem perdas ou ganhos de massa. Essas mudanças podem ser devidas a diferentes fenômenos, como a volatilização de componentes, a decomposição térmica, a oxidação ou a redução química. Ao analisar a taxa de perda ou ganho de massa em diferentes temperaturas, é possível determinar a estabilidade térmica de um material,

identificar seus produtos de decomposição e avaliar a pureza da amostra. Além disso, a TGA também é útil para determinar parâmetros termodinâmicos, como energia de ativação, cinética de reação e teor de umidade. Pode ser combinada com FTIR ou análises de gases acoplado com um espectrômetro de massas (CG/MS) para obter informações mais detalhadas sobre os produtos liberados durante a decomposição térmica.⁶⁹ O estudo térmico foi realizado em equipamento TGAQ 500 da *TA Instruments*® utilizando 3 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio (40 mL min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 20 °C a 1000 °C.

3.6.10. Análise por Adsorção de Nitrogênio

A técnica de BET é uma importante ferramenta usada para determinar a área de superfície específica de materiais. Foi desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller em 1938.

A base do método do BET é a adsorção física de moléculas de um gás em uma superfície sólida. O gás adsorvido é geralmente nitrogênio, mas outros gases como argônio também podem ser usados. A técnica funciona medindo a quantidade de gás absorvido em uma ampla faixa de pressões e calculando a área superficial específica do material a partir dos dados de adsorção.

O princípio por trás do método de BET é que, à medida que a pressão do gás adsorvido aumenta, as moléculas de gás preenchem gradualmente as regiões das cavidades e poros do material. Com o aumento da pressão, a camada de moléculas de gás se torna mais espessa. No entanto, em materiais porosos, a camada de gás adsorvido também começa a se formar na superfície externa do material à medida que a pressão aumenta.

A análise dos dados usando a equação de BET permite obter a área superficial específica do material. Além de determinar a área superficial, a técnica

também pode fornecer informações sobre o tamanho e distribuição dos poros no material.⁷⁰ Utilizou-se um equipamento da *Micrometrics*, modelo ASAP 2020.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

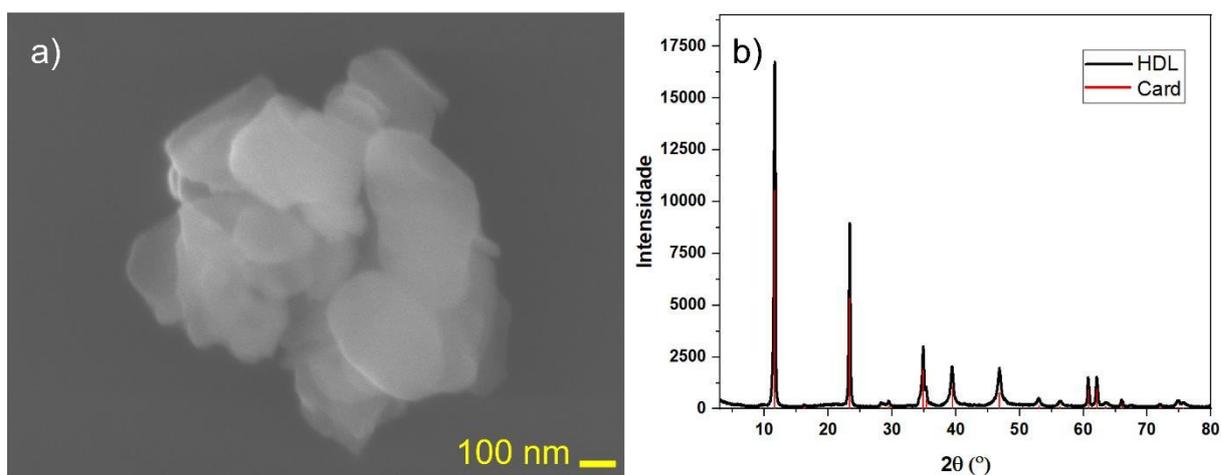
Nos tópicos a seguir serão discutidos os resultados referentes a modificação e caracterização da hidrotalcita, a obtenção e caracterização das fibras dos polímeros puros e das blendas e a obtenção e caracterização das membranas compósitas e aplicação na remoção do polifenol ácido clorogênico por adsorção.

4.1. MODIFICAÇÃO DA HIDROTALCITA

A Figura 4.1 mostra os resultados de análise de FEG a) e DRX b) do HDL comercial. O difratograma da amostra apresenta um padrão de picos característicos da hidrotalcita em 2θ iguais a 11° , 23° , 34° , 39° , 46° , 60° e 62° (ficha ICDD 70-2151), que correspondem aos planos basais de (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113), equivalente a simetria romboédrica grupo espacial 3R, assim como reportados por diversos autores^{71,72}, comprovando desta maneira a identidade do material comercial. Nota-se picos bem definidos indicam um espaçamento basal também bem definido, desta forma, os ânions intercalados devem ser apenas o CO_3^{2+} , como esperado.⁷²

Os compostos do tipo hidrotalcita possuem camadas com estrutura do tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. As lamelas de brucita sofrem substituição do Mg por cátions trivalentes, obtendo-se uma lamela positiva, as lamelas podem ser observadas na imagem obtida pela análise de FEG. Essa morfologia é típica da estrutura da hidrotalcita com tamanho entre 200 e 300 nanômetros.

FIGURA 4.1 – Imagem de FEG a) e difratograma b) da hidrotalcita sintética



FONTE: Autoria própria

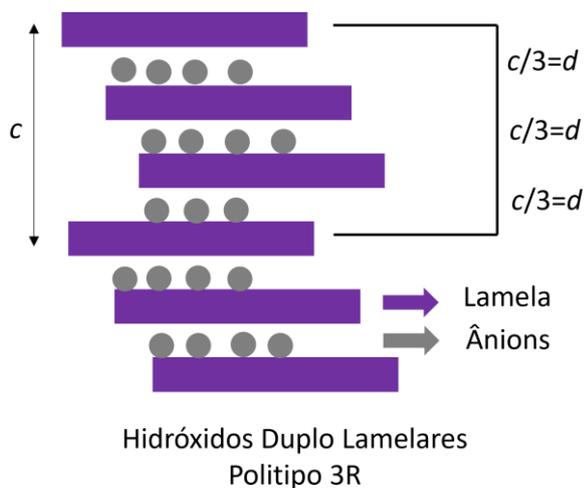
A Tabela 4.1 apresenta os valores de 2θ dos principais picos e as distancias interplanares d para o difratograma da Figura 4.1 e valores de referência entre parênteses estimados com base na configuração romboédrica do grupo 3R.

O pico de maior intensidade correspondente ao plano (003) representa o valor d (soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar conhecido como espaçamento basal). O parâmetro c corresponde à altura da célula unitária e é calculado multiplicando d por três. O parâmetro a correspondente a distância entre os cátions na camada brucita é o parâmetro d do pico correspondente ao plano (110) multiplicado por dois. Essas relações estão descritas a seguir:

- d (espaçamento basal): calculado utilizando os dados do pico do plano (003) na Lei de Bragg
- c (volume de célula): $3d_{(003)}$
- a (espessura da lamela): $2d_{(110)}$

Essas relações entre os parâmetros podem ser observadas na Figura 4.2.

FIGURA 4.2 – Esquema da estrutura lamelar 3R hidrotalcita



FONTE: Autoria Própria

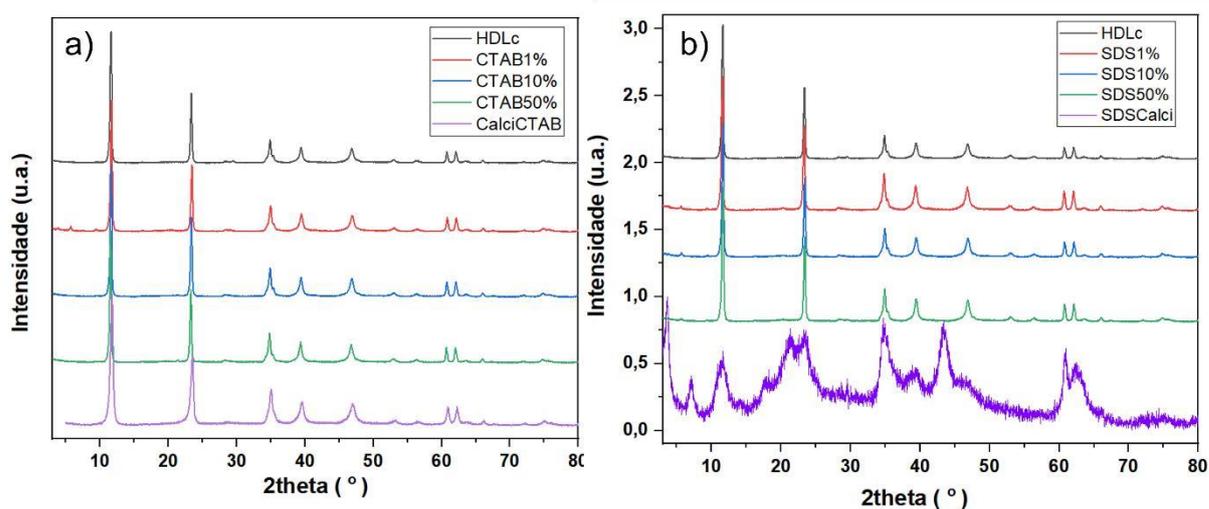
TABELA 4.1: Parâmetros de Cella da hidrotalcita comercial

| 2θ | 2θ VR | d (Å) | d VR (Å) | Intensidade Relativa (%) | hkl | a (Å) | c (Å) |
|-----------|--------------|---------|------------|--------------------------|-------|---------|---------|
| 11,62° | 11,60° | 7,6 | 7,6 | 100 | (003) | 15,2 | 22,8 |
| 23,36° | 23,35° | 3,8 | 3,8 | 53,45 | (006) | 7,6 | 11,4 |
| 34,86° | 34,87° | 2,6 | 2,6 | 17,83 | (012) | 5,1 | 7,7 |
| 39,40° | 39,41° | 2,3 | 2,3 | 12,21 | (015) | 4,6 | 6,8 |
| 46,80° | 46,84° | 2,0 | 1,9 | 11,55 | (018) | 3,9 | 5,8 |
| 60,74° | 60,77° | 1,5 | 1,5 | 9,06 | (110) | 3,0 | 4,6 |
| 62,06° | 62,10° | 1,5 | 1,5 | 9,16 | (113) | 3,0 | 4,5 |

VR- Valor de Referência

A modificação foi avaliada pelas técnicas de DRX e FTIR. A técnica de DRX foi utilizada para avaliar se houve modificação nos parâmetros da cela, principalmente no espaçamento interlamelar com o intuito de verificar se houve intercalação dos modificadores entre as lamelas da hidrotalcita. Praticamente todos os picos apresentados nos padrões de difração são correspondentes aos picos do HDL, o que indica que o SDS e o CTAB não foram efetivamente integrados à estrutura cristalina do HDL, com provável modificação superficial predominante das amostras (Figura 4.3). Observa-se, porém, uma alteração nos picos do material calcinado e modificado com SDS e um leve deslocamento no pico em 11° corresponde ao plano (003) do material calcinado e modificado com CTAB indicando nos dois casos uma possível intercalação.

FIGURA 4.3– DRX da hidrotalcita modificada com a) CTAB e com b) SDS



FONTE: Aatoria própria

Os valores dos parâmetros da cela unitária foram estimados com base na configuração romboédrica do grupo 3R. Os dados encontram-se na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Parâmetros de rede dos materiais modificados

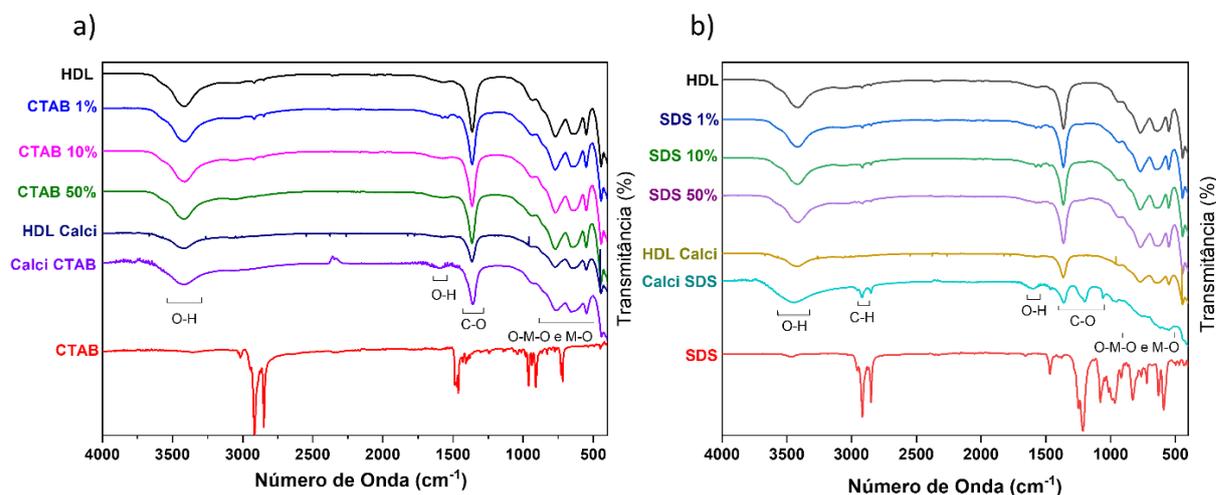
| Amostra | d (Å) | c (Å) | a (Å) |
|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| HDL comercial | 7,6 | 22,8 | 1,5 |
| SDS 1% | 7,6 | 22,9 | 1,5 |
| SDS 10% | 7,6 | 22,8 | 1,5 |
| SDS 50% | 7,6 | 22,7 | 1,5 |
| SDS Calci | 7,6 | 22,8 | 1,5 |
| CTAB 1% | 7,6 | 22,7 | 1,5 |
| CTAB 10% | 7,6 | 22,8 | 1,5 |
| CTAB 50% | 7,6 | 23,0 | 1,5 |
| CTAB Calci | 7,5 | 22,5 | 1,5 |

Através dos valores de d obtidos pela aplicação da lei de Bragg aos ângulos do pico (110) é possível concluir que não há diferença significativa quando comparado os materiais modificados e o sem modificação, apontando que possivelmente não houve intercalação. Esse resultado já era esperado pois a modificação não foi realizada em atmosfera livre de CO_2 promovendo assim a incorporação de íons CO_3^{2+} . A modificação foi realizada desta forma visando uma diminuição nos custos e nas etapas do processo com a menor perda de eficiência possível. Com o resultado obtido observa-se que a modificação realizada foi superficial, sendo esta possível de se avaliar por meio da técnica de FTIR.

Na Figura 4.4 encontram-se os resultados de FTIR dos materiais obtidos. Bandas vibracionais típicas de HDL foram observadas em torno de 444, 550, 662 e 760 cm^{-1} , que se referem às ligações O-M-O e M-O (M = Mg, Al) presentes entre camadas de hidrotalcita. Uma banda presente em 1373 cm^{-1} foi atribuída ao CO_3^{2-} , presente tanto no espaço interlamelar quanto adsorvida na superfície do HDL das amostras modificadas. A banda em 3500 cm^{-1} é devido à vibração de alongamento O-H da camada e moléculas de água intermediárias.

Essas bandas já foram reportadas como típicas de materiais do tipo hidrotalcita por diversos autores.^{72,73} O forte pico em 2920 cm^{-1} pode ser atribuído às cadeias de alquil, confirmando assim a presença do SDS.

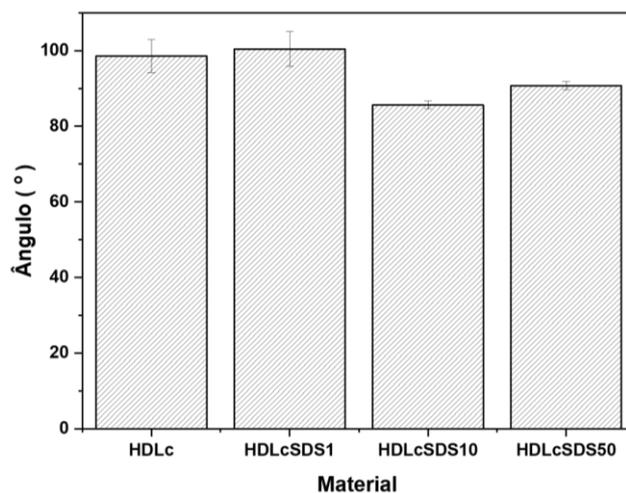
FIGURA 4.4 – FTIR da hidrotalcita modificada com a) CTAB e b) com SDS



FONTE: Autoria própria

As amostras de hidrotalcita modificada com SDS em concentrações de 1%, 10% e 50% apresentaram ângulos de contato de $100^\circ (\pm 5,0)$, $86^\circ (\pm 1,0)$ e $91^\circ (\pm 1,0)$, respectivamente (Figura 4.5). Esses valores indicam uma textura superficial similar em termos de hidrofobicidade para todas as amostras. Surpreendentemente, a menor concentração de SDS (1%) exibiu um resultado de hidrofobicidade comparável ao obtido com maior concentração (50%) do surfactante. Esse comportamento pode ser atribuído ao processo de modificação, que foi realizado sem tratamento térmico prévio do HDL, restringindo a intercalação do surfactante, ou, devido à má homogeneização durante o preparo da amostra. Além disso, todas as amostras demonstraram uma resposta hidrofóbica, evidenciando que as modificações com SDS produziram um material com propriedades favoráveis para a adsorção de moléculas orgânicas, como o ácido clorogênico.

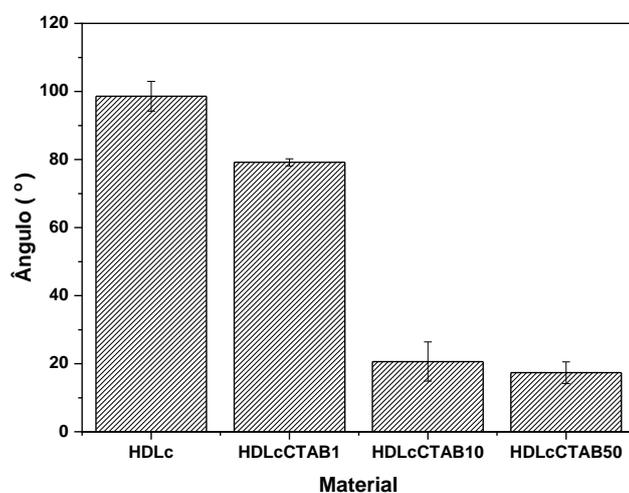
FIGURA 4.5 – Ângulo de contato da hidrotalcita modificada com SDS



FONTE: Autorial própria

As amostras de hidrotalcita modificada com CTAB em concentrações de 1%, 10% e 50% apresentaram ângulos de contato de $79^\circ (\pm 1,0)$, $20^\circ (\pm 5,0)$ e $17^\circ (\pm 3,0)$, respectivamente (Figura 4.6). Esses valores indicam um aumento na hidrofiliabilidade com o aumento no percentual de modificador. A diminuição do ângulo de contato com um aumento no grau de modificação da hidrotalcita com CTAB pode ser atribuído ao aumento da hidrofiliabilidade, ou molhabilidade, resultante da adsorção de um tensoativo catiônico CTAB. Esse mesmo resultado foi observado por ÇIFTÇI et al.⁷⁴ ao modificarem a argila bentonita com CTAB e por ZHANG et al.⁷⁵ ao utilizar o CTAB para estabilizar emulsões de montmorolita.

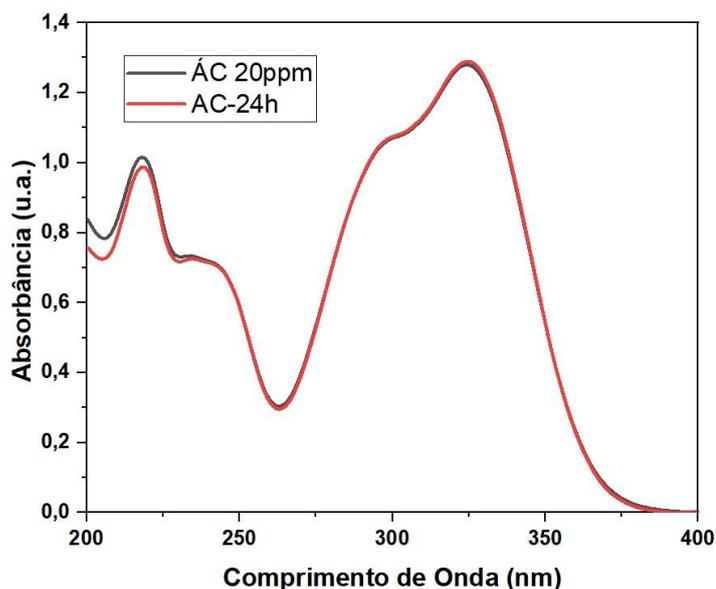
FIGURA 4.6 – Ângulo de contato da hidrotalcita modificada com CTAB



FONTE: Autoria própria

Inicialmente, antes de realizar o teste de adsorção do ácido clorogênico com os materiais obtidos, realizou-se o teste de estabilidade do ácido clorogênico nas mesmas condições dos ensaios de adsorção. No gráfico da Figura 4.7 é possível verificar que não houve diferença significativa na absorbância após 24 h decorridas nas mesmas condições dos ensaios de adsorção indicando a estabilidade do ácido clorogênico nessas condições.

FIGURA 4.7 – Estabilidade do Ácido Clorogênico após 24 h

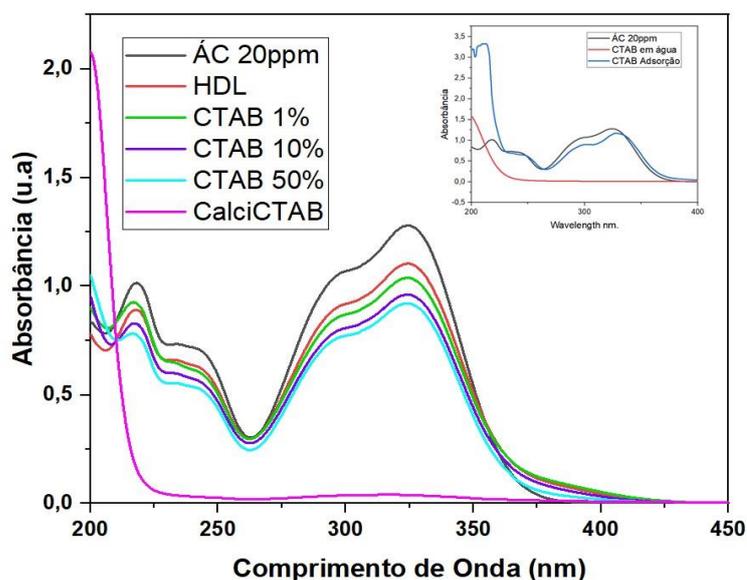


FONTE: Autoria própria

Antes de conduzir os ensaios de adsorção com os materiais obtidos, foram realizados testes de adsorção utilizando o modificador CTAB em sua forma pura. Além disso, foi realizada uma análise da concentração de CTAB em solução aquosa para determinar se ele apresenta absorção em alguma faixa espectral específica (gráfico *in set* da Figura 4.8). Constatou-se que o modificador puro, nas mesmas condições dos materiais modificados não apresentou potencial de adsorção de ácido clorogênico. Ademais, o CTAB possui uma banda de absorção que começa em 230 nm. Apesar da presença dessa banda poder influenciar nos espectros dos materiais que contêm o CTAB, ela não atrapalha o cálculo da eficiência do processo que é feito através do pico da banda de maior intensidade, que ocorre em 324 nm.

Observa-se que ao aumentar o percentual de CTAB houve uma melhora no processo de adsorção, porém, não houve diferença significativa no processo de adsorção com materiais modificados com 10 e 50% que pode ser devido a não incorporação efetiva de modificador no HDL de 50%. Além disso, o material que passou pelo tratamento prévio de calcinação alcançou melhores resultados (gráfico da Figura 4.8).

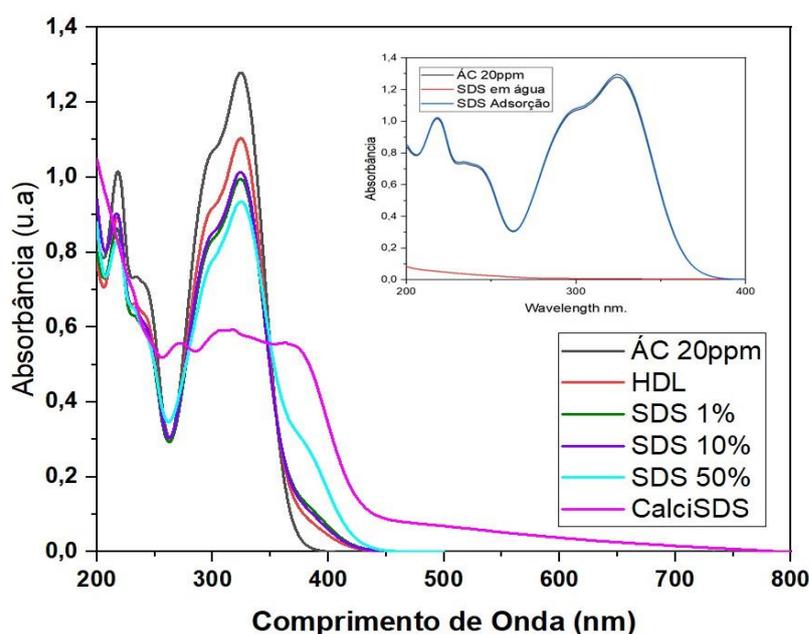
FIGURA 4.8 – Adsorção do Ácido Clorogênico utilizando os materiais modificados com CTAB



FONTE: Autoria própria

Assim como foi realizado com os materiais modificados com CTAB realizou-se previamente testes de adsorção com o modificador SDS puro e a análise do SDS em água para averiguar se este possui absorção em alguma região (gráfico *inset* da Figura 4.9). O surfactante SDS puro não apresentou adsorção do ácido clorogênico e assim como o CTAB possui em água uma banda próxima a 200 nm que não interfere nos estudos de adsorção. Não foi observada diferença significativa entre os materiais com 1 e 10% de SDS, dentre os materiais sem tratamento prévio o modificado com 50% apresentou o maior desempenho. Assim como observado com os materiais de CTAB, o material que obteve melhor desempenho no processo de adsorção foi o que passou pelo tratamento térmico prévio.

FIGURA 4.9 – Adsorção do Ácido Clorogênico utilizando os materiais modificados com SDS



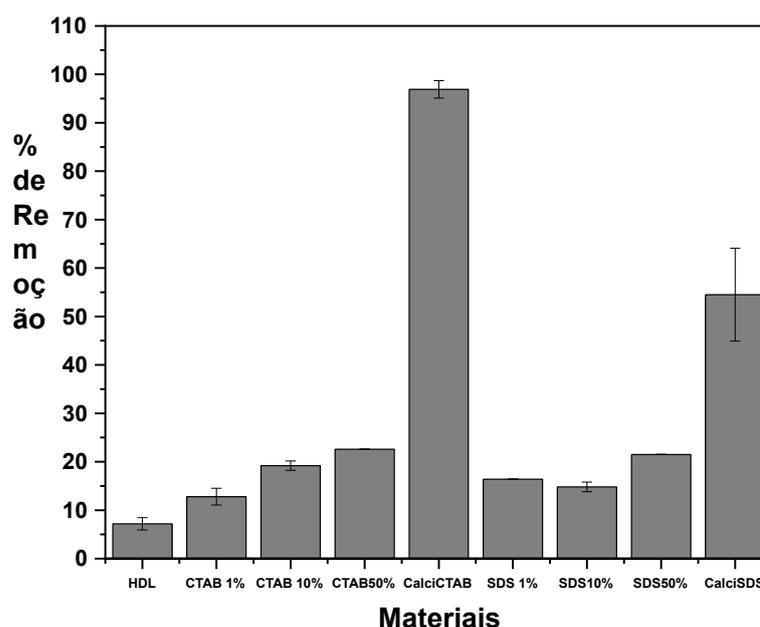
FONTE: Autoria própria

O percentual de remoção com cada material foi calculado usando da seguinte forma:

$$\% \text{ de remoção} = \frac{\text{Absorbancia após 24h}}{\text{Absorbancia Inicial}} \times 100$$

Além das tendências descritas anteriormente, observa-se que o material que passou pelo tratamento térmico prévio e foi modificado com 50% CTAB demonstrou melhor desempenho no processo de adsorção do ácido clorogênico do que o material modificado com SDS (Figura 1.10)

FIGURA 4-10 – Comparação do percentual de remoção



FONTE: Autoria própria

Após a seleção do material particulado que seria incorporado à membrana compósita, realizou-se a técnica de fisissorção de nitrogênio com esse material para determinação da área de superfície específica. Os valores da área superfície específica BET tanto para o HDL comercial quanto para o material escolhido (CalciCTAB) estão apresentados na Tabela 4-3.

TABELA 4.3: Valores de área superficial calculados pelo método BET

| Amostra | S ($\text{mg}^2 \text{g}^{-1}$) |
|---------------|-----------------------------------|
| HDL comercial | $7,44 \pm 0,12$ |
| Calci CTAB | $21,66 \pm 0,29$ |

Verificou-se que a alteração realizada resultou em um aumento de quase três vezes na área superficial do material. Os resultados obtidos concordam com os resultados de adsorção visto que a área de superfície específica influencia a adsorção de forma positiva.

4.2. OBTENÇÃO DAS FIBRAS

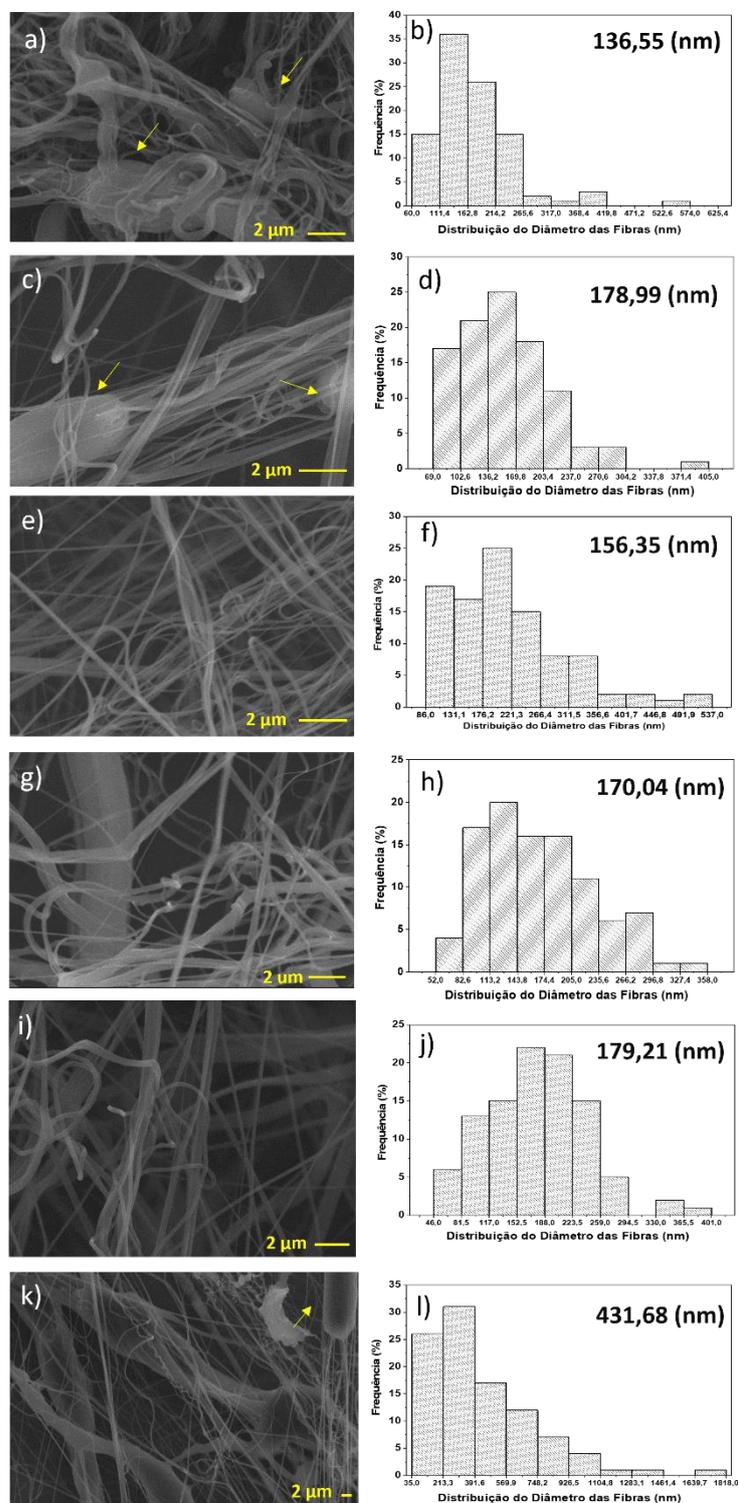
A etapa de otimização da obtenção das fibras de PCL, PMMA e PS foi realizada com a intenção de obter uma blenda homogênea para que fosse realizada a inserção da hidrotalcita modificada e posterior aplicação da membrana compósita na remoção do polifenol ácido clorogênico por adsorção. A fiação por sopro foi realizada utilizando sempre a pressão em 1,5 bar e a distância de trabalho de 16 cm.

A morfologia, o diâmetro médio, a distribuição do diâmetro mantas obtidas através do SBS são diretamente afetadas pelas variáveis do processo. Fixados os parâmetros de pressão e distância de trabalho estudou-se a influência da concentração do polímero em solução e da taxa de vazão na formação das fibras. As fibras de PCL foram obtidas em 8, 10 e 12% (m/V) a 5, 7 e 9 mL h⁻¹.

É amplamente reconhecido que a concentração de polímero em solução influencia na formação de fibras uniformes^{76,77}. O emaranhamento das cadeias poliméricas varia de acordo com a diluição destes no solvente. Em concentrações baixas há baixa ou nenhuma interação entre as cadeias levando a formação de gotículas na superfície do coletor. Em concentrações altas, aumenta-se a uniformidade das fibras, diminui-se a presença de defeitos, porém tem-se um maior diâmetro médio, o que pode ser observado ao aumentar a concentração de PCL em clorofórmio de 8% a), para 10% c) e posteriormente para 12% i). As

fibras obtidas possuem diâmetros menores do que os encontrados na literatura. METWALLY et al.⁷⁸ obtiveram fibras de PCL por eletrofiação com diâmetros de $4,0 \pm 1,7$ e $3,5 \pm 0,9$ μm . Em outro trabalho CROISIER et al.⁷⁹ obtiveram fibras por eletrofiação com diâmetros similares ao deste trabalho, entre 250 e 700 nm. HELL et al.⁸⁰ obtiveram fibras de PCL pelos métodos de aerografia (*airbrushing*) e fiação por sopro em solução automatizada. As fibras obtidas pelos processamentos citados possuem diâmetros similares entre si e aos diâmetros deste trabalho, os valores foram de 132-1607 nm para as fibras obtidas por *airbrushing*, e 132-1268 nm com o sistema automatizado, a maior diferença foi notada em relação a distribuição dos diâmetros sendo essa mais homogênea no sistema automatizado. Ressalta-se que o diâmetro das fibras é influenciado por uma série de fatores, como a viscosidade da solução que é diretamente influenciada pela concentração do polímero em solução e pela interação com o solvente escolhido, pela taxa de ejeção da solução, da pressão do gás etc.

FIGURA 4.11 Imagens de MEV das mantas de PCL e distribuição dos diâmetros obtidas a) e b) 8% 7 mL h⁻¹, c) e d) 10% 7 mL h⁻¹, e) e f) 10% 9 mL h⁻¹, g) e h) 12% 5 mL h⁻¹, i) e j) 12% 7 mL h⁻¹, 12 9 mL h⁻¹

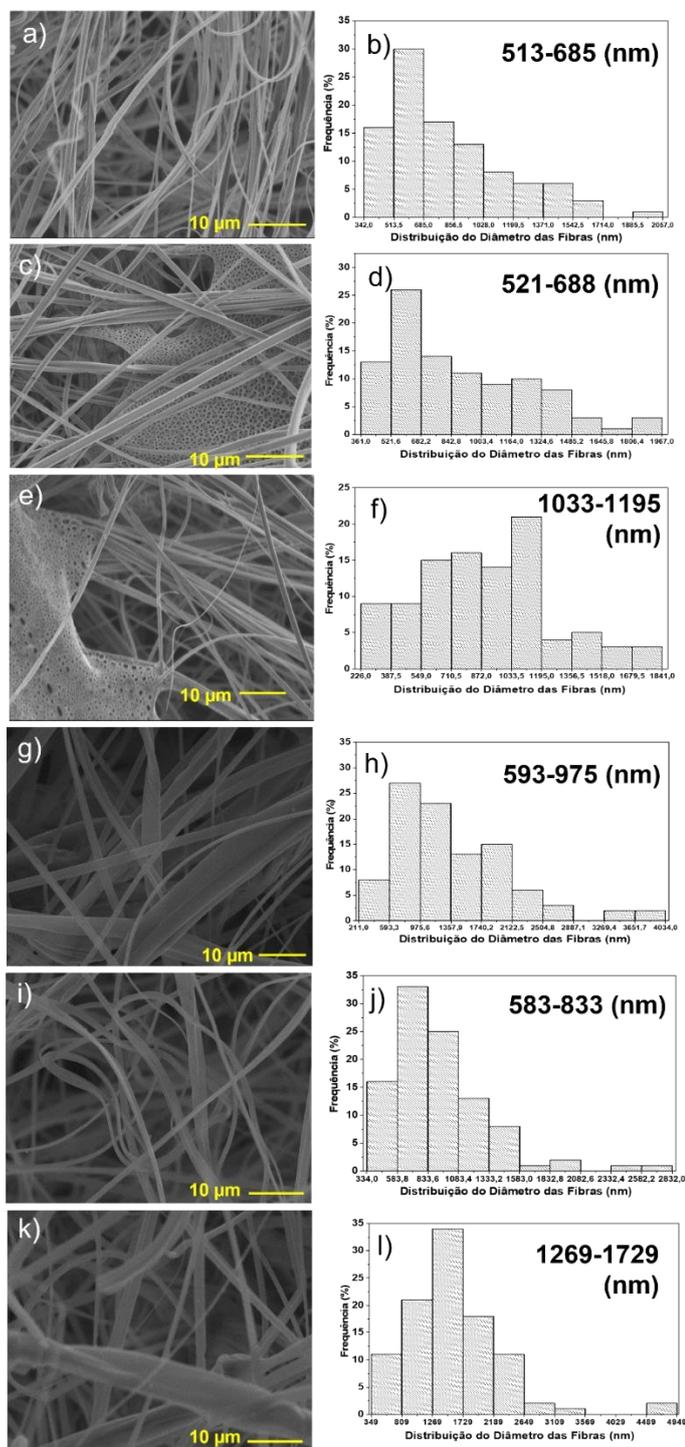


FONTE: Autoria própria

Vale ressaltar ainda, que as mantas não foram obtidas em concentrações abaixo de 8%, devido à instabilidade do jato da solução durante a fiação, não sendo possível fiar. Acima de 12% a solução se tornou-se bastante viscosa e não foi possível a fiação devido ao entupimento da agulha. O diâmetro das fibras está relacionado com a taxa de ejeção de forma que, ao aumentar a taxa aumenta-se o diâmetro. Nas fibras de 10% obtidas a 7 mL h⁻¹ c) observa-se a presença de bolsões, esses bolsões não são observados, na região estudada, nas fibras obtidas 9 mL h⁻¹ e) (Figura 4.12). Nas mantas de PCL 12% g), i) e k), observam-se o mesmo padrão da de 10%. Ao se aumentar a vazão o diâmetro médio aumenta e os tamanhos são mais bem distribuídos, porém, observa-se a presença de bolsões. A manta com melhor relação entre diâmetro e distribuição foi a obtida a 7 mL h⁻¹, i). As fibras de PMMA foram obtidas em 10 e 12% (m/V) a 5, 7 e 9 mL h⁻¹. Ao avaliar o efeito da concentração do polímero em soluções nas fibras de PMMA, observa-se a mesma tendência vista com as fibras de PCL. Ao aumentar o percentual de polímero obtém-se fibras com maiores diâmetros, como esperado. Além disso, não foram observados contos e bolsões (Figura 4.12). Fixando a concentração do polímero em solução e variando a vazão são observados valores próximos para as fibras obtidas a 5 mL h⁻¹ e 7 mL h⁻¹ enquanto as fibras obtidas a 9 mL h⁻¹ apresentam um aumento no diâmetro (Figura 4.12). Também é observada a presença de áreas onde o solvente não foi propriamente evaporado nas mantas de PMMA 10% obtidas a 7 mL h⁻¹ e 9 mL h⁻¹.

Os diâmetros observados são similares aos encontrados na literatura. BUSOLO et al.⁸¹ obtiveram fibras de PMMA por eletrofiação com diâmetro variando de $1,56 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e $1,6 \pm 0,24 \mu\text{m}$. MERCANTE et al.⁸² obtiveram fibras de PMMA através da fiação por sopro em solução, utilizando clorofórmio e acetona como solventes e concentração do polímero em solução de 10% com diâmetros médios de $642 \pm 169 \text{ nm}$.

FIGURA 4.12 – Imagens do MEV e distribuição das mantas de PMMA obtidas a 10% a) e b) 5 mL h⁻¹, c) e d) 7 mL h⁻¹, e) e f) 9 mL h⁻¹ e 12% g) e h) 5 mL h⁻¹, i) e j) 7 mL h⁻¹, k) e l) 9 mL h⁻¹



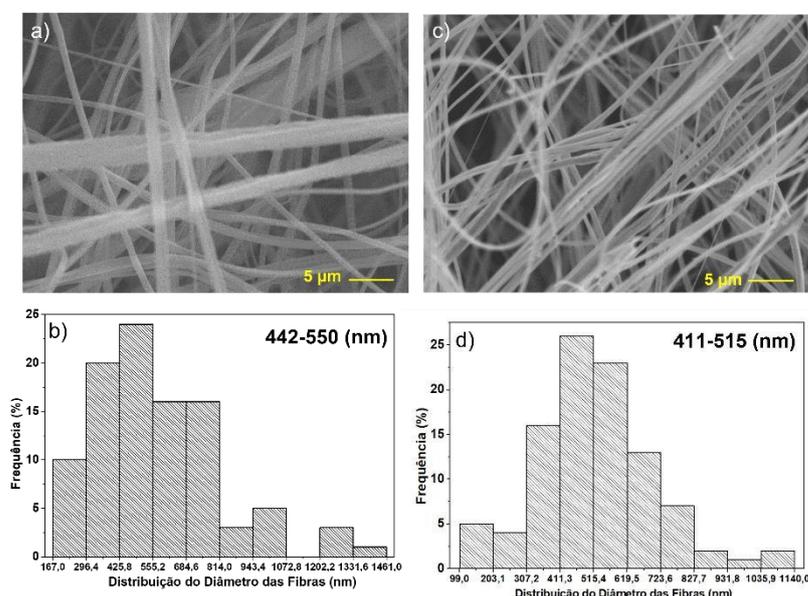
FONTE: Autoria própria

As fibras de PS foram obtidas em 10% (m/v) a 7 mL h⁻¹ e 9 mL h⁻¹. Não foi observada a presença de contas ou bolsões. A diferença entre os diâmetros

é pouca e ao contrário do que foi observado nas mantas anteriores, ao aumentar a taxa de vazão obteve-se menores diâmetros, nota-se também uma melhor distribuição dos diâmetros na manta de 9 mL h⁻¹ comparada à de 7 mL h⁻¹ (Figura 4.13). Os diâmetros são similares ou um pouco menores aos relatados na literatura. AKANBI et al.⁸³ obtiveram fibras de PS por eletrofiação com diâmetros na faixa de 3,02 μm.

Enquanto KASIRI et al.⁸⁴ obtiveram fibras de PS por SBS com diâmetros na faixa de 400 a 1600 nm. Neste trabalho os autores variaram algumas condições da fiação como concentração do polímero em solução, vazão, pressão. Os autores conseguiram obter as fibras com concentrações de 8 a 12% utilizando uma mistura dos solventes tetraidrofurano (THF) e acetona, solventes diferentes do usado neste trabalho, o clorofórmio.

FIGURA 4.13 – Imagens do MEV e distribuição dos do diâmetro das mantas de PS 10% obtidas a a) e b) 7 mL h⁻¹, c) e d) 9 mL h⁻¹



FONTE: Autoria própria

A escolha dos parâmetros para obtenção das blendas foi realizada levando em consideração vários fatores, dentre eles a presença ou não de contas, bolsões e áreas onde não houve secagem completa do solvente, o diâmetro e a combinação desses fatores entre os polímeros. Considerando que as mantas de PS

só puderam serem obtidas na concentração de 10%, esta concentração foi fixada para as blendas de PCL/PS. Tanto a manta de PCL 10% quanto a de PS 10% apresentaram melhores resultados quando obtidas a 9 mL h^{-1} e esta foi a vazão escolhida para obtenção das blendas de PCL/PS. As mantas de PMMA 10% 7 mL h^{-1} e 9 mL h^{-1} apresentaram regiões onde o solvente não foi propriamente evaporado, portanto, a manta que poderia ser escolhida é a de 5 mL h^{-1} , porém, a manta de PCL obtida nesses mesmos parâmetros não foi obtida com boa formação e homogeneidade das fibras levando a preferência pelas mantas de 12%. Observando as mantas de 12% de PCL observa-se uma melhor formação e homogeneidade das fibras na manta obtida a 7 mL h^{-1} , por conta disso essa foi a vazão escolhida para as blendas de PCL/PMMA.

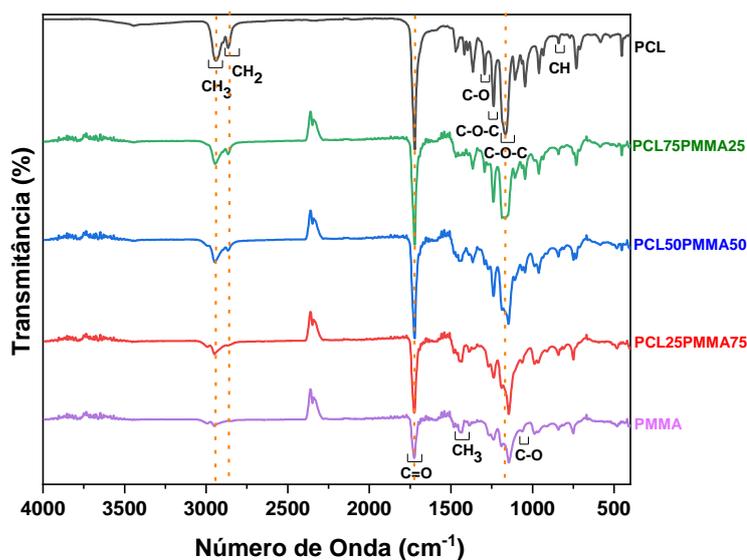
4.3. OBTENÇÃO DAS BLENIDAS

Inicialmente as membranas das blendas foram estudadas por FTIR. Na Figura 4.14 é apresentado o espectro de FTIR das blendas de PCL/PMMA, nota-se as bandas características do PCL em 2942 cm^{-1} (alongamento assimétrico $-\text{CH}_2$), 2861 cm^{-1} (alongamento simétrico $-\text{CH}_2$), 1729 cm^{-1} (estiramento da carbonila), 1294 cm^{-1} (alongamento C-O e C-C), 1247 cm^{-1} (alongamento assimétrico C-O-C) 1165 cm^{-1} (alongamento simétrico C-O-C). As bandas características de PMMA também são observadas em 2942 cm^{-1} e 2861 cm^{-1} , porém com menor intensidade relativa que as de PCL, em 1729 cm^{-1} (estiramento da carbonila), em 1428 cm^{-1} (alongamento CH_3), 1063 cm^{-1} (alongamento C-O). As bandas observadas são características dos polímeros foram relatadas por diversos autores.^{49,85-87}

Observa-se (Figura 4.14) nas blendas uma diminuição na intensidade relativa das bandas em 1729 cm^{-1} , 2942 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} e em 1170 cm^{-1} característicos de PCL ao diminuir o percentual de PCL na blenda, essa

tendência está evidenciada no gráfico pelas linhas pontilhadas em laranja. Essas alterações são indicações da compatibilidade da blenda, como reportado anteriormente.⁴⁹

FIGURA 4-14 – FTIR das blendas de PCL/PMMA

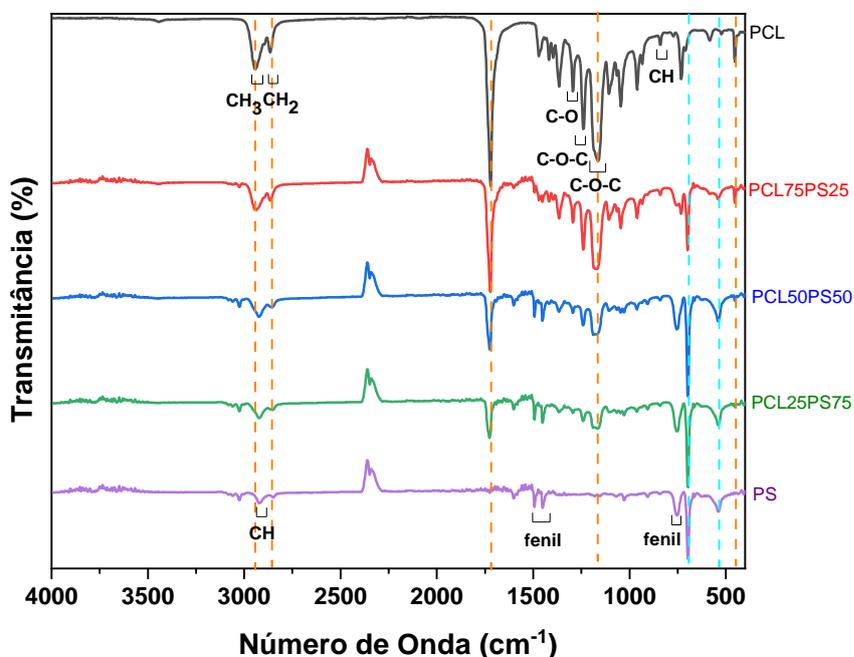


FONTE: Autoria própria

Na Figura 4.15 é apresentado o espectro de FTIR das blendas de PCL/PS. As bandas características do PCL verificadas na Figura 4.15 também são observadas. As bandas do poliestireno são observadas em 2923 cm^{-1} referente a vibração do estiramento C-H, e as vibrações do estiramento do anel do grupo fenila em 1497 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 754 cm^{-1} . Também é observada a diminuição nas intensidades relativas das bandas 2942 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} e 458 cm^{-1} indicadas pela linha pontilhada laranja de PCL à medida que o percentual de PCL diminui na blenda. As bandas em 697 cm^{-1} e 539 cm^{-1} típicas do PS apresentaram maior intensidade relativa com o aumento de percentual de PS na blenda, indicadas pela linha pontilhada azul. Assim como nas blendas de

PCL/PMMA, a alteração nas intensidades relativas das bandas indica a compatibilidade dos polímeros.^{49,88}

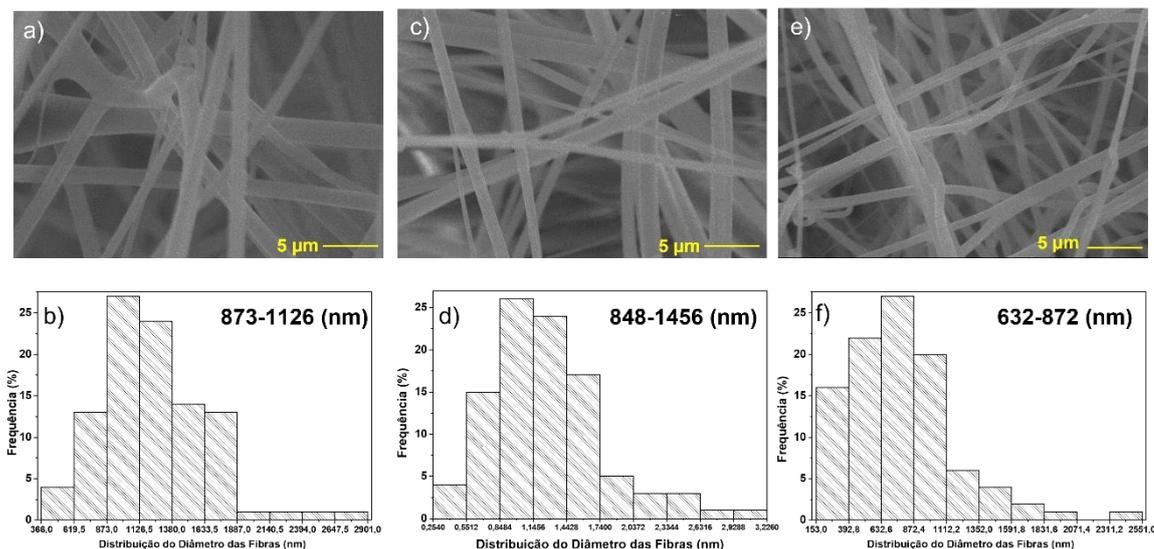
FIGURA 4.15 – FTIR das blendas de PCL/PS



FONTE: Autoria própria

Na Figura 4.16 observa-se as fibras de PCL/PMMA obtidas variando a concentração de cada um dos polímeros na solução. Nota-se um aumento no tamanho médio dos diâmetros das fibras. As mantas obtidas a partir das blendas apresentam um diâmetro variando de 600 nm a 2 μm enquanto as mantas de PCL puro possuem diâmetros variando até no máximo 400 nm, em relação as mantas de PMMA puro, os valores são similares, visto que as mantas de PCL possuem diâmetros variando até 2 μm . Entre as mantas da blenda observa-se um aumento no diâmetro da manta que possui 25% de PCL para a que possui 50%. E uma diminuição da de 50 para a de para a de 75%. Não são observados contos, bolsões e regiões de acúmulo de solvente na região estudada. SON et al.⁸⁵ obtiveram fibras similares ou maiores de blendas de PCL/PMMA obtidas por eletrofiação com diâmetros variando de 1 a 5 μm .

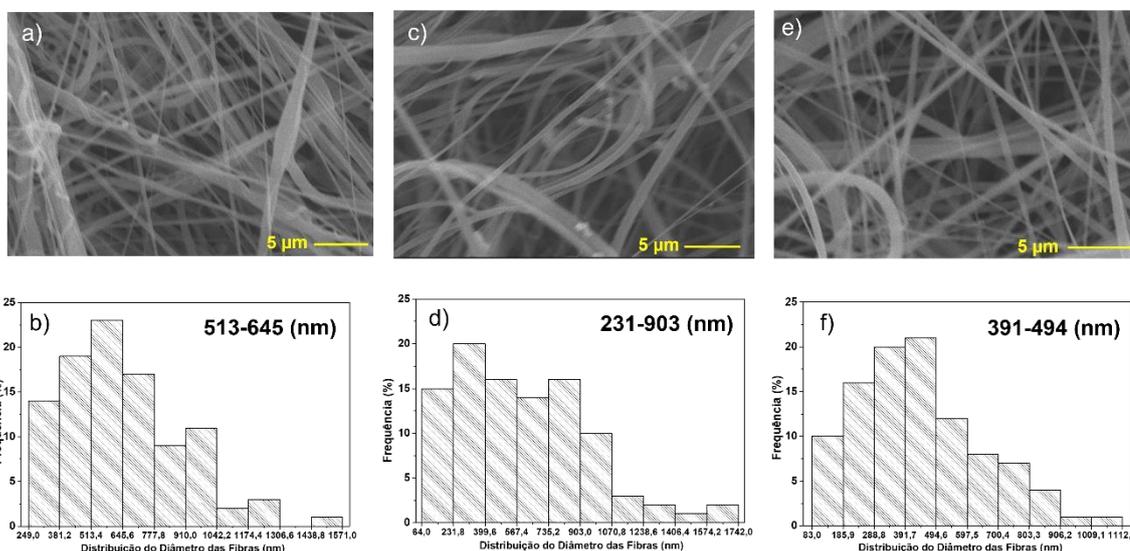
FIGURA 4.16 – Imagens do MEV e distribuição do diâmetro das mantas de PCL/PMMA a) e b) 25:75, c) e d) 50:50 e e) e f) 75:25



FONTE: Autoria própria

Nas mantas da blenda PCL/PS (Figura 4.17) é observado um comportamento similar ao das mantas de PCL/PMMA (Figura 4.16). As fibras obtidas da mistura dos dois polímeros possuem diâmetro variando de 600 nm a 2 µm, maiores do que as de PCL puro (que chegam a 400 nm) e de PS puro (que chegam a 1,4 µm), no geral elas possuem entre si diâmetros e distribuições similares. MOTEALLEH et al.⁸⁸ obtiveram fibras de PCL/PMMA com incorporação de camomila com diâmetros aproximadamente 175 nm para a liberação controlada, utilizando clorofórmio e dimetilformamida (DMF) como solventes. SALIM et al.⁴⁹ obtiveram fibras de PCL/PMMA por eletrofiação para a aplicações médicas e biológicas com diâmetros variando de 0,4 a 0,8 µm de acordo com o percentual dos polímeros nas blendas.

FIGURA 4.17 – Imagens do MEV e distribuição do diâmetro das mantas PCL/PS. a) e b) 25:75, c) e d) 50:50 e e) e f) 75:25

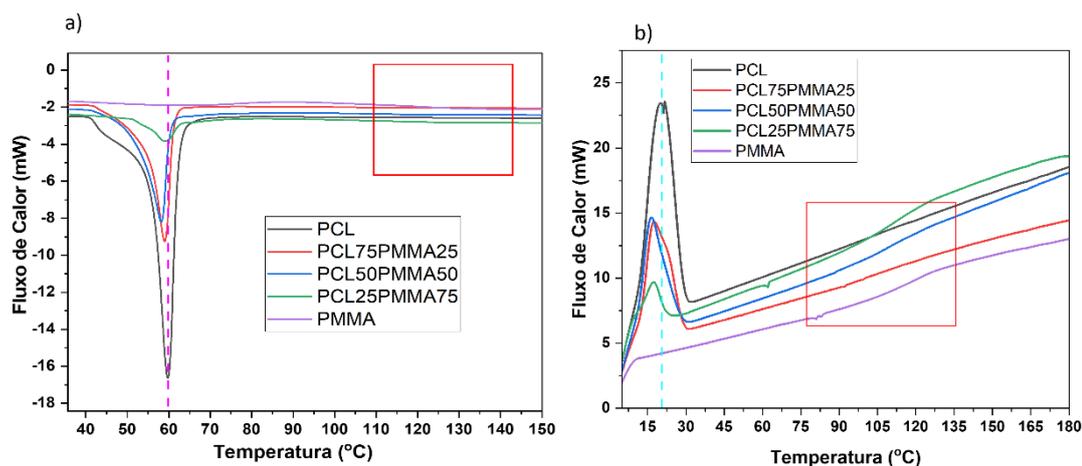


FONTE: Autoria própria.

O comportamento térmico dos polímeros puros e das blendas foi estudado por DSC. As temperaturas de fusão (T_f) do primeiro aquecimento e a temperatura de cristalização (T_c) do resfriamento foram investigadas. A temperatura de transição vítrea do PCL, um polímero semicristalino, não foi estudada pois a análise não foi realizada na região em que ela geralmente ocorre ($-50\text{ }^\circ\text{C}$), devido ao limite de operação do equipamento. A Figura 4.19 mostra as curvas o primeiro aquecimento a) e b) do das blendas de PCL/PMMA. A Tabela 4.3 apresenta as temperaturas de fusão e cristalização T_f e T_c no início, no máximo e no final dos eventos. No gráfico a) da Figura 4.18 observa-se os eventos endotérmicos atribuído a fusão do primeiro aquecimento, e no gráfico b) o evento exotérmico do resfriamento atribuído a cristalização do polímero PCL visto que este é um polímero semicristalino. Observa-se que não há alterações significativas nos valores das temperaturas de fusão e de cristalização de acordo com a mudança na composição das mantas, apresentados na Tabela 4.6. Os valores das temperaturas de fusão da Tabela 4.6 são próximos aos encontrados na literatura.⁸⁹

Também é possível visualizar a transição vítrea do PMMA na área destacada pelo quadrado vermelho, que ocorre em torno de 122 °C na manta de PMMA puro e na manta que possui 75% de PMMA. Além disso, as temperaturas de fusão e cristalização do polímero PMMA não estão na tabela pois são superiores a temperatura máxima utilizada no ensaio.⁹⁰

FIGURA 4.18– Comportamento térmico das blendas de PCL/PMMA durante a) o primeiro aquecimento e b) o resfriamento



FONTE: Autoria própria

TABELA 4.6: Valores obtidos do Estudo Térmico das blendas de PCL/PMMA

| Manta | T _{fi} | T _{fm} | T _{ff} | T _{ci} | T _{cm} | T _{cf} |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| PCL | 40,78 | 59,79 | 65,12 | 0,77 | 20,51 | 31,26 |
| PCL75PMMA25 | 41,61 | 59,00 | 64,39 | 0,70 | 17 | 30,28 |
| PCL50PMMA50 | 43,16 | 58,17 | 61,46 | 0,66 | 16 | 30,61 |
| PCL25PMMA75 | 50,13 | 59,23 | 62,65 | 8,70 | 17 | 8,30 |
| PMMA | - | - | - | - | - | - |

T_{fi} - Temperatura de fusão do primeiro aquecimento no início do evento

T_{fm} - Temperatura de fusão do primeiro aquecimento no máximo do evento

T_{ff} - Temperatura de fusão do primeiro aquecimento no final do evento

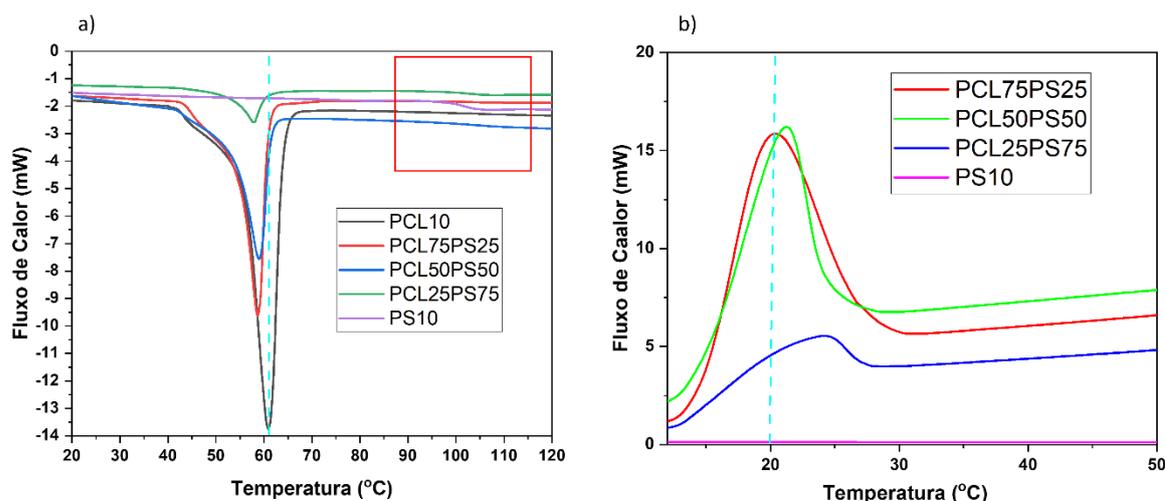
T_{ci} - Temperatura de cristalização no início do evento

T_{cm} - Temperatura de cristalização no máximo do evento

T_{cf} - Temperatura de cristalização no fim do evento

Os gráficos do primeiro e segundo aquecimento e do resfriamento das blendas de PCL/PS são observados na Figura 4.19. Os valores extraídos do gráfico estão na Tabela 4.7. Observa-se que há alteração mínima nas temperaturas de fusão e cristalização e uma alteração considerável nas entalpias, área sob a curva. O poliestireno possui temperatura de transição vítrea próxima de 110 °C, essa transição é notada na alteração da linha de base das curvas de aquecimento a), mais expressivamente para as mantas de PS puro, e com menor intensidade nas mantas que contêm maior percentual de PS, PCL25PS75 e PCL50PS50, não sendo observadas na manta que possui apenas 25% de PS e na manta de PCL puro (gráfico *in set* em a e b).⁹¹⁻⁹³

FIGURA 4.19 – Comportamento térmico das blendas de PCL/PS durante a) o primeiro aquecimento e b) o resfriamento



FONTE: Autoria própria

TABELA 4.7: Valores obtidos do Estudo Térmico das blendas de PCL/PS

| Manta | T _{fi} | T _{fm} | T _{ff} | T _{ci} | T _{cm} | T _{cf} |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| PCL | 42,78 | 60,83 | 66,03 | NA | NA | NA |
| PCL75PS25 | 45,63 | 58,50 | 62,14 | 10,60 | 20,20 | 30,28 |
| PCL50PS50 | 42,77 | 59,02 | 62,30 | 10,64 | 21,42 | 27,52 |
| PCL25PS75 | 52,52 | 58,07 | 60,76 | 12,56 | 27,95 | 24,02 |
| PS | - | - | - | - | - | - |

T_{fi} - Temperatura de fusão do primeiro aquecimento no início do evento

T_{fm} - Temperatura de fusão do primeiro aquecimento no máximo do evento

T_{ff} - Temperatura de fusão do primeiro aquecimento no final do evento

T_{ci} - Temperatura de cristalização no início do evento

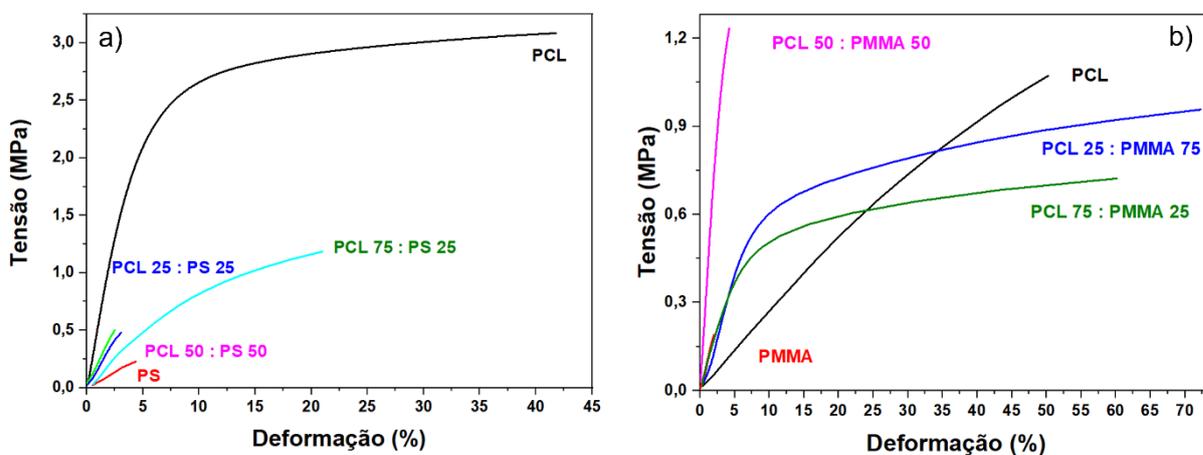
T_{cm} - Temperatura de cristalização no máximo do evento

T_{cf} - Temperatura de cristalização no fim do evento

NA - Medida não realizada

Na Figura 4.20 encontram-se os gráficos do ensaio de resistência à tração das mantas. Observa-se que nas mantas de PCL/PS, o PCL atua de forma a reforçar a fibra, aumentando a resistência e a elasticidade. A manta de PS puro se mostra quebradiça rompendo no início do ensaio sem muita deformação. Já a fibra de PCL pura deforma significativamente antes de romper. As blendas apresentam comportamento intermediário de acordo com a composição, quanto maior o percentual de PCL, mas resistente e elástica é a fibra. Ao contrário do comportamento linear observado para as blendas de PCL/PS, as blendas de PCL/PMMA apresentaram um comportamento menos linear. As mantas de PMMA apresentaram comportamento similar as mantas de PS, com pouca deformação. Há uma diferença no comportamento das mantas de PCL obtidas em 10 e 12%. A manta de PCL10% possui regiões plástica e elástica bem definidas.

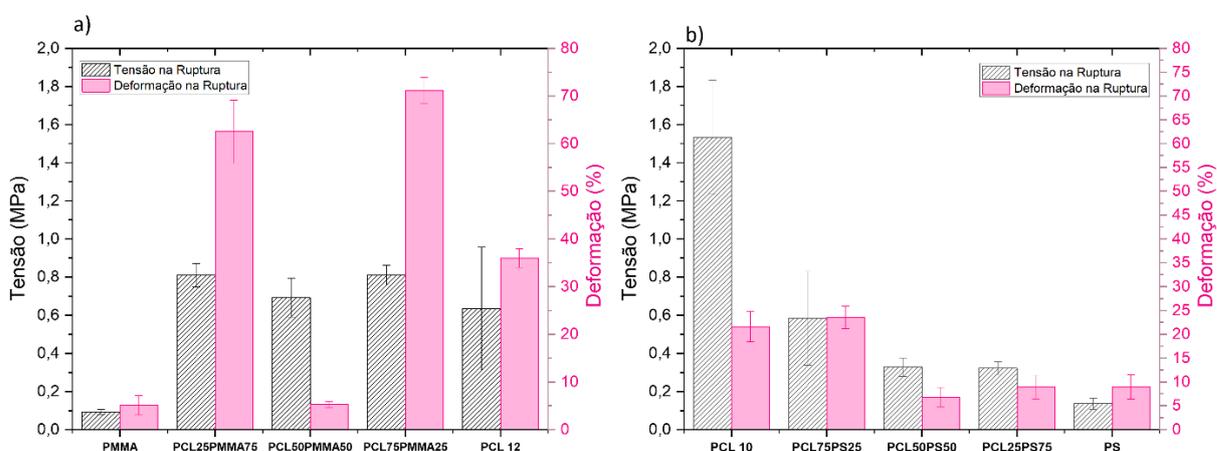
FIGURA 4.20 – Avaliação mecânica das blendas



FONTE: Autoria própria

O comportamento de todas as mantas pode ser observado com melhor precisão no gráfico da Figura 4.21 que foi obtido a partir da média do comportamento de pelo menos 10 fibras de cada composição. Considerando a tensão e a deformação na fratura, bem como o percentual de PCL, um polímero biodegradável, a composição escolhida para integrar a membrana compósita foi PCL75:PMMA25.

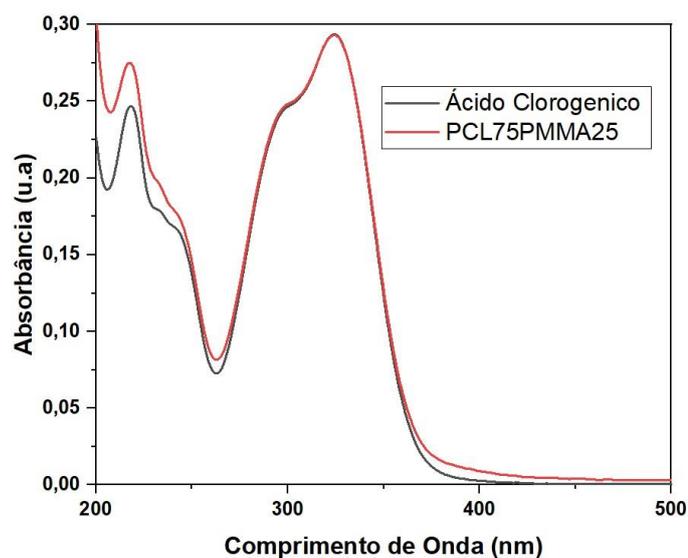
FIGURA 4.21 – Comparação da avaliação mecânica das blendas



FONTE: Autoria própria

Para averiguar a influência das fibras poliméricas no resultado de adsorção com as membranas compósitas, realizou-se o ensaio de adsorção com a manta, nas mesmas condições dos ensaios com o material particulado. No gráfico da Figura 4.22 observa-se que não há adsorção após 24 horas de ensaio.

FIGURA 4.22 Gráfico do ensaio de adsorção com a membrana



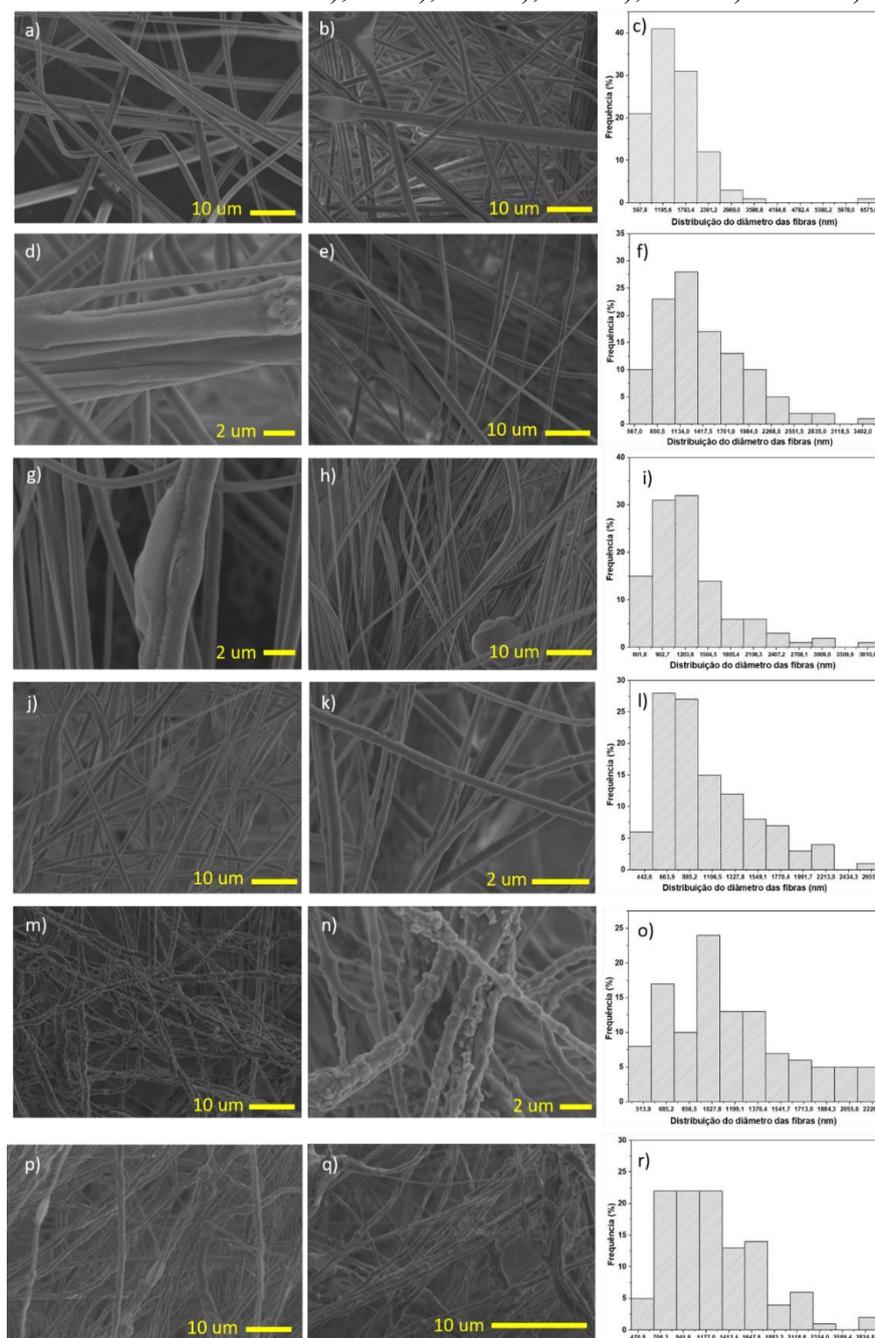
FONTE: Autoria própria

4.4. OBTENÇÃO DO COMPÓSITO

Na Figura 4.23 observa-se as imagens obtidas pelo MEV e a distribuição dos diâmetros das membranas compósitas com 1% de material adsorvente a), b) e c); 5% d), e) e f); 10% g), h) e i); 20% j), k) e l); 40% m), n) e o); 60% p), q) e r). As duas imagens apresentadas de cada uma das membranas foram obtidas de regiões diferentes da manta, observa-se a formação das fibras homogêneas acima da concentração de 20% (j e k). Observa-se também, que há um aumento no diâmetro das fibras devido à presença do HDL. Nota-se alguns aglomerados na Figuras 4.23 d), h) e j) que podem ser aglomerados de polímero ou de partícula. Na Figura 4.24 m), n), p) e q) observa-se as partículas do HDL

presentes na superfície das fibras. Além disso, percebe-se que ao aumentar o percentual de HDL as fibras deixam de possuir uma superfície lisa e passam a ter uma superfície rugosa. Vale ressaltar novamente que o diâmetro das fibras é influenciado por uma série de fatores, como a concentração de polímero em solução, o solvente, a vazão e a pressão. No trabalho mencionado. HOFFMAN et al. ⁹⁴ obtiveram membranas compósitas de poliácido lático (P-DL-LA) e PCL com incorporação de fosfato de zinco por eletrofição para regeneração tecidual óssea. Os autores relataram a inexistência de alterações nos diâmetros das fibras com a incorporação de até 20% de material particulado.

FIGURA 4.23 – Imagens do MEV das membranas compósitas com 1% de material adsorvente a) e b), 5% d) e e), 10% g) e h), 20% j) e k), 40% m) e n) e 60% p) e q) e distribuição dos diâmetros das fibras das membranas compósitas com 1% de material adsorvente d), 5% f), 10% i), 20% l), 40% o) e 60% r)

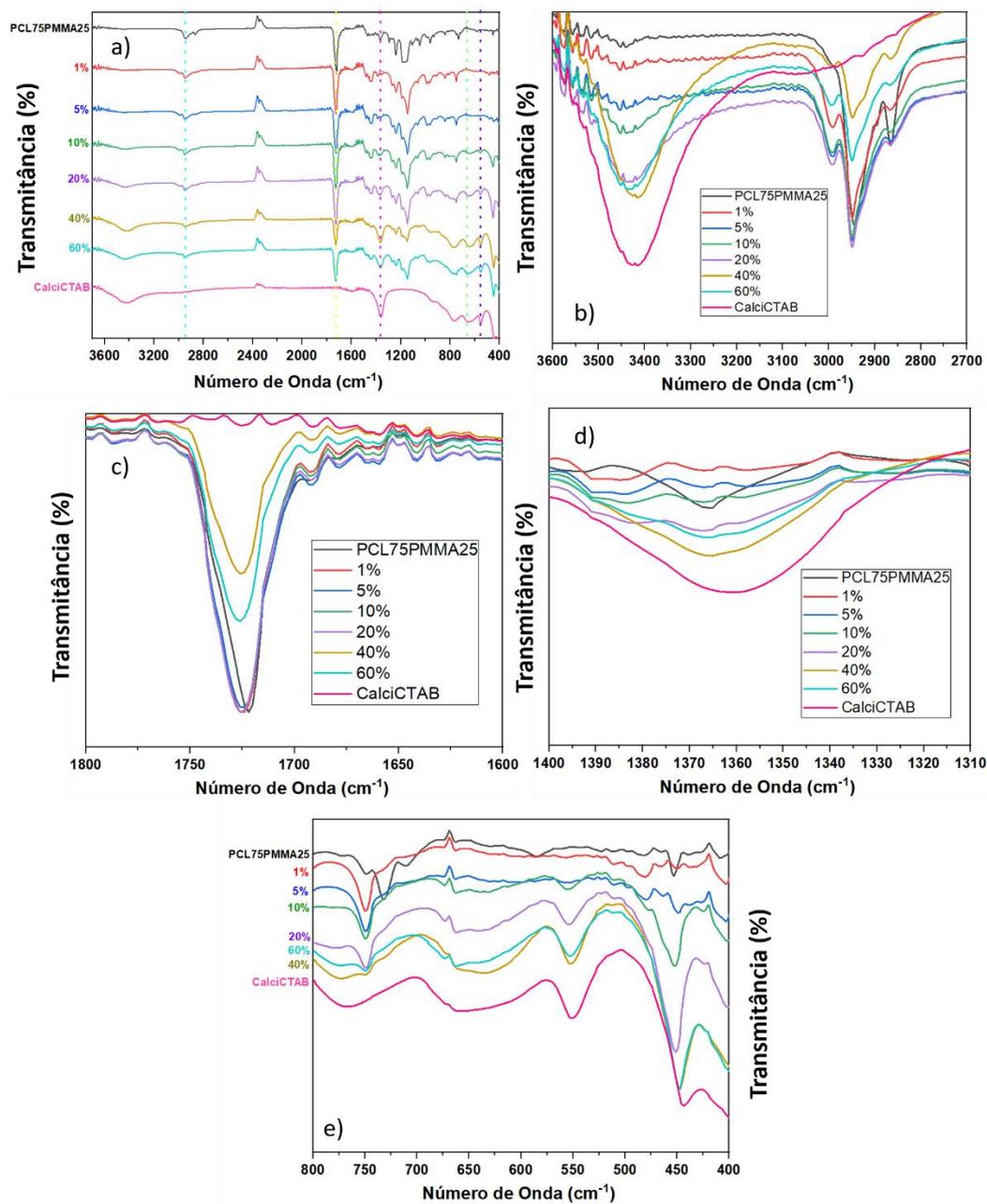


FONTE: Autoria própria

Os espectros de FTIR das membranas compósitas evidenciam a coexistência da matriz polimérica com o HDL (Figura 24 a)). Os espectros

mostram a mesma tendência de bandas observadas anteriormente para a hidrotalcita, com a adição das bandas características da matriz polimérica de PCL/PMMA. A Figura 24 b) é mostra a região ampliada representada pela linha pontilhada azul no gráfico a), nessa região observa-se um aumento na intensidade relativa da banda em $3100-3600\text{ cm}^{-1}$ característica do HDL, com o aumento do percentual dele. O contrário ocorre com a banda em $2880-2980\text{ cm}^{-1}$, as bandas membranas compósita contendo 1, 5, 10 e 20% possuem intensidade relativas próxima à da matriz polimérica enquanto as com maior percentual de HDL possuem esta banda com menor intensidade relativa. Isso também ocorre na banda mostrada no gráfico c) da Figura 25, referente a região da linha pontilhada amarela do gráfico a). Os gráficos d e e), relativos as regiões das linhas pontilhadas rosa, verde e roxo, mostram bandas em $1300-1440\text{ cm}^{-1}$ e $400-800\text{ cm}^{-1}$ típicas do HDL e sua intensidade relativa diminuindo com a diminuição do percentual de material incorporado na matriz polimérica.

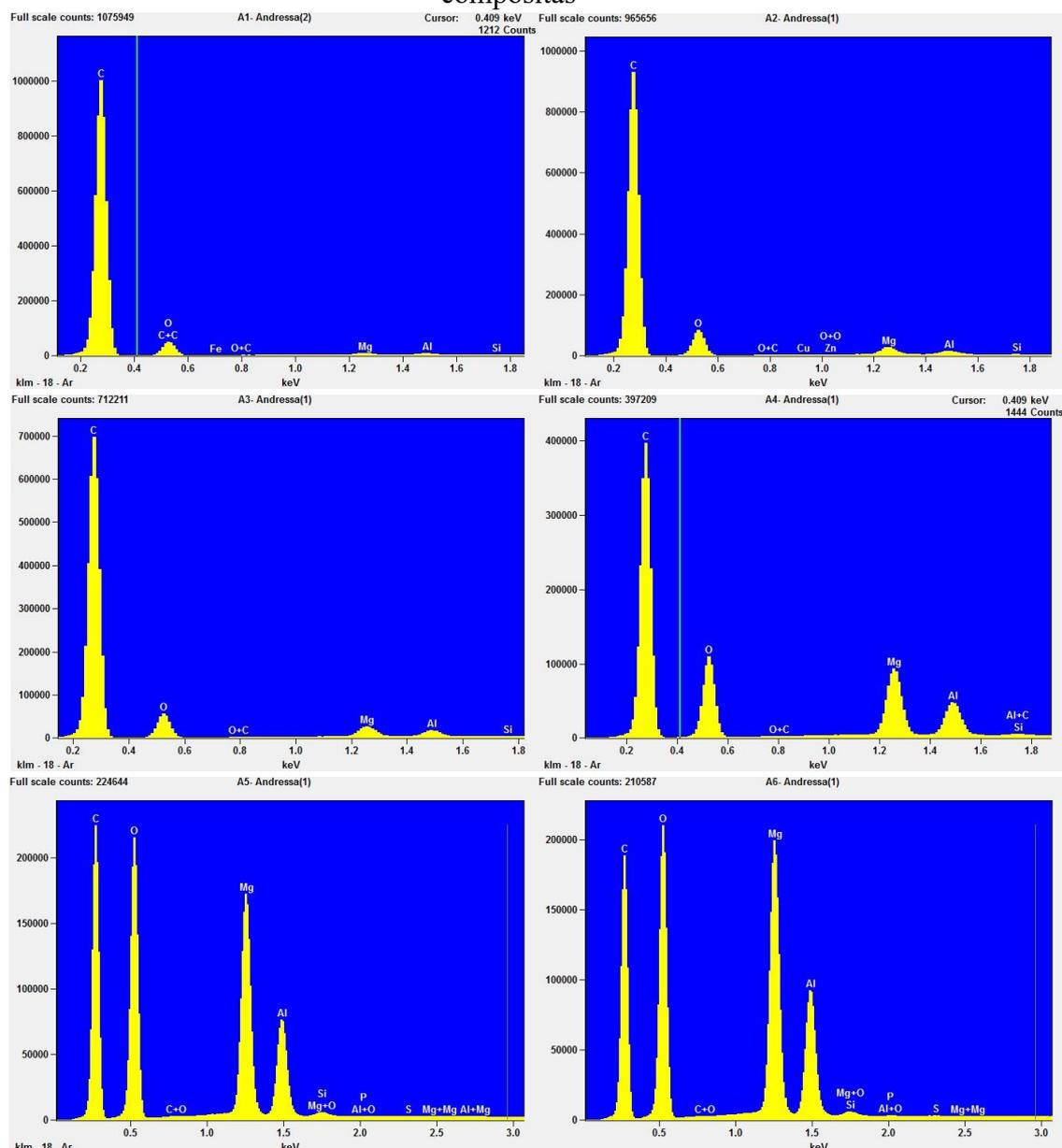
FIGURA 4.24 Espectros de FTIR das membranas compósitas



FONTE: Autoria própria

Na análise obtida pelo MEV-EDS nota-se o aumento de magnésio e alumínio com o aumento de hidrotalcita nas mantas em 1% a), 5% b), 10% c), 20% d), 40% e) e 60% f) (Figura 4.25).

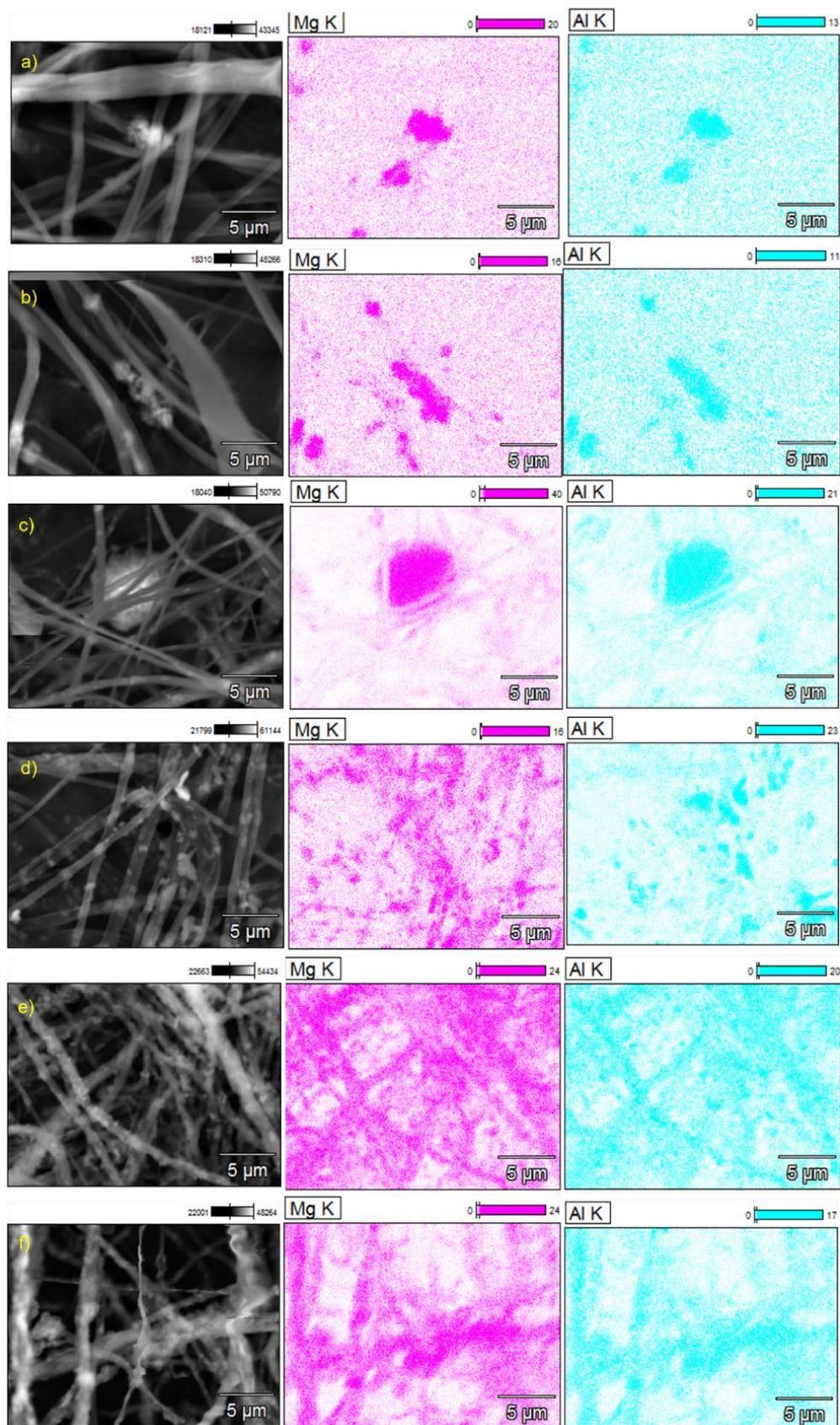
FIGURA 4.25 – Gráfico da análise semiquantitativa obtida MEV-EDS das membranas compósitas



FONTE: Autoria própria

Na Figura 4.26 observa-se a presença das partículas nas fibras evidenciadas pela presença de Mg e Al. Nota-se que a partir da membrana com 20% de HDL, d), há uma boa dispersão de partículas pelas fibras. A maior dispersão é esperada tendo em vista que a quantidade de HDL na membrana está aumentando.

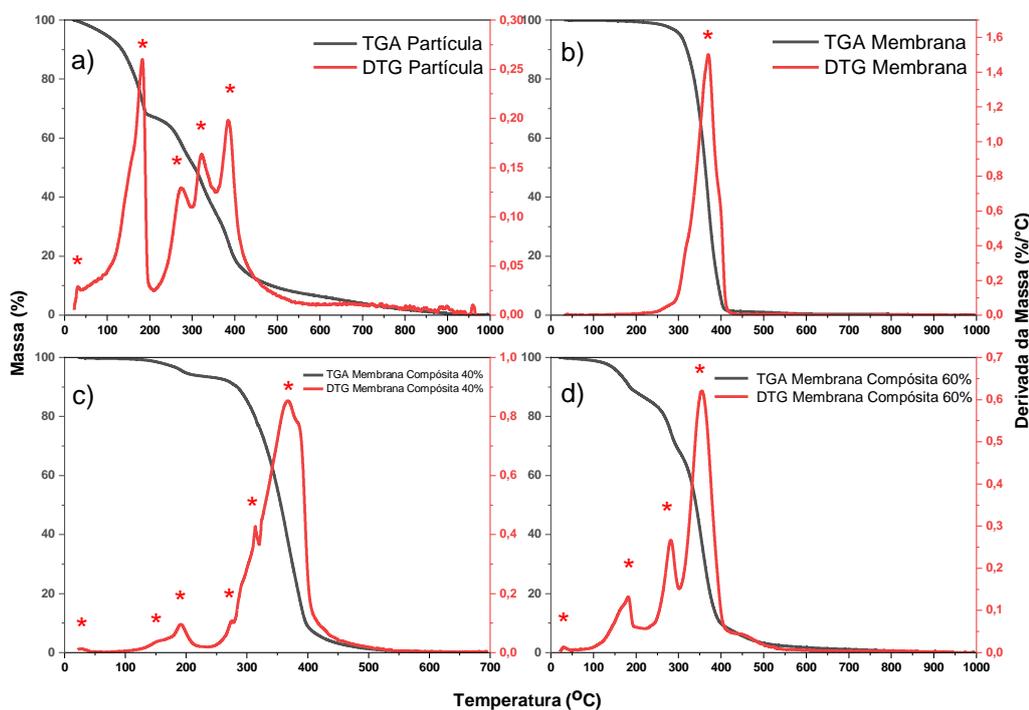
FIGURA 4.26 – Imagens do MEV-EDS das fibras das membranas compósitas com 1% de material adsorvente a), 5% b), 10% c); 20% d), 40% e) e 60% f)



FONTE Autoria Própria

Através da análise de TGA das membranas com 40% e 60% de material adsorvente, nota-se que a membrana compósita possui comportamento intermediário ao dos materiais de partida. Na Figura 4.27 a), c) e d) observa-se o primeiro evento, que ocorre a 30 °C e corresponde a perda de água adsorvida na superfície do HDL, e é observado tanto no material particulado quanto nas membranas compósitas. O segundo evento começa próximo a 100 °C e corresponde a perda de água do espaço interlamelar, sendo observado no material particulado (HDL a)) e nas membranas compósitas em c) e d). Após esses dois eventos nota-se tem-se multi eventos devido a desidroxilação do HDL. A primeira desidroxilação ocorre em torno de 215 °C a 290 °C, a segunda 290 °C a 350 °C e a terceira em 490 °C. Esses valores são próximos dos encontrados por outros autores.⁹⁵⁻⁹⁷ Nas membranas compósitas, o evento ocorrendo na temperatura de 400 °C também é relativo à perda de massa devido a degradação dos dois polímeros da blenda que possuem temperatura inicial de degradação próximas a 300 °C, esse evento é observado com bastante intensidade em b), c) e d). Além disso, não foi observada nenhuma perda de massa próximo a 60 °C, a temperatura de ebulição do clorofórmio, indicando que não havia resquício de solvente na membrana e na membrana compósita.

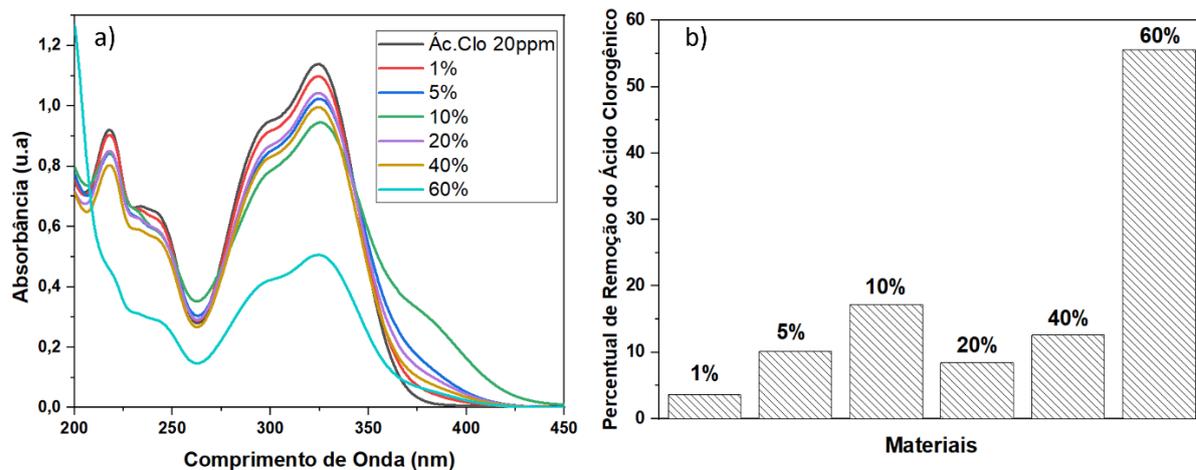
FIGURA 4-27 – Análise térmica a) do HDL, b) da membrana polimérica e das membranas compósitas com c) 40% e d) 60% de hidrotalcita



FONTE: Autoria própria

Os resultados dos ensaios de adsorção utilizando as membranas compósitas estão expostos na Figura 4.28. Observa-se que a membrana contendo o 60% de material adsorvente apresentou o melhor resultado de adsorção, o que já era esperado. Esta membrana adsorveu 55% da ácido clorogênico. Além disso, nota-se a ausência de uma correlação linear entre a quantidade de material adsorvente adicionado à solução da fiação e o percentual de remoção. Esse fato pode ser atribuído ao fato de que nem todo material adicionado é efetivamente incorporado.

FIGURA 4.28 – Adsorção do ácido clorogênico utilizando as membranas compósitas a) curvas e b) comparação



FONTE: Autoria própria

Tendo em vista os resultados apresentados, as membranas compósitas de HDL suportado em matriz polimérica demonstraram habilidade como adsorventes para poluentes, como o ácido clorogênico, estabelecendo um potencial para aplicações de remediação ambiental.

6. CONCLUSÕES

Todas as modificações realizadas resultaram em materiais com maior potencial de adsorção quando comparado ao material de partida, o HDL comercial.

A modificação de superfície com SDS resultou em materiais com caráter hidrofóbico e ao aumentar o percentual de modificador de 1 para 10 e 50%, não houve diferença significativa na remoção do contaminante entre os materiais com 1 e 10% de modificador (16,4 e 14,8% de remoção respectivamente), enquanto o modificado com 50% apresentou 21,5% de remoção. O melhor resultado foi obtido com o material que passou pelo tratamento térmico prévio e foi modificado com 50%, alcançando a remoção de 54,5%

A modificação de superfície com CATB resultou em materiais com caráter hidrofílico. Era esperado que devido este fato, a afinidade com o contaminante orgânico fosse reduzida, porém, observou-se um aumento no percentual de remoção ao aumentar o percentual de modificador no material adsorvente de 12,8 % para 19,2% e 22,6% com 1%, 10% e 50% de modificador, respectivamente. Assim como ocorreu com materiais modificados com SDS, o material que passou pela etapa de calcinação, antes da modificação, apresentou maior percentual de remoção, chegando a 96,9%. Por conta deste resultado, esse material foi o escolhido para ser incorporado à membrana compósita.

Ao otimizar experimentalmente os parâmetros de fiação obtiveram-se fibras de PCL com diâmetros variando de 110 a 230 nm, de PMMA de 500 nm a 1200 nm e de PS variando de 410 nm a 550 nm. Observou-se que o aumento da concentração de polímero em solução resultou em fibras mais homogêneas e com menos defeitos, porém com maiores diâmetros. Após a análise desses resultados, fixou-se os parâmetros de concentração do polímero em solução e vazão em 10% e 9 mL h⁻¹ para as blendas de PCL e PS e 12% e 7 9 mL h⁻¹.

As blendas foram obtidas utilizando os parâmetros citados, variando a concentração de cada um dos dois polímeros. A boa miscibilidade das blendas foi confirmada por FTIR e DSC, em que notou-se as bandas características dos polímeros com intensidades relativas variando de acordo com a composição e eventos únicos referentes a apenas um dos polímeros, indicando a miscibilidade. As fibras das blendas de PCL/PMMA e PCL/PS apresentaram diâmetros variando de 640 nm a 1450 nm e 230 nm a 900 nm. As blendas que apresentaram melhor relação entre tensão e deformação na ruptura foram as blendas contendo mais PCL, PCL75PMMA25 com $0,81 \pm 0,05$ mPa de tensão e $71,17 \pm 2,71\%$ de deformação e PCL75PS25 com $0,58 \pm 0,25$ mPa de tensão e $23,52 \pm 2,37\%$ de deformação. Devido a estes resultados, a composição escolhida para a membrana compósita foi PCL75PMMA25.

As membranas compósitas foram obtidas com boa dispersão do HDL pela matriz polimérica. Notou-se que a incorporação do material particulado resulta em fibras com diâmetros maiores. Na análise por TGA observou-se os eventos térmicos relativos tanto ao HDL quanto aos polímeros da matriz. As membranas apresentaram respectivamente 3,7, 10,1, 17,1, 8,5, 12,6 e 55,7% de remoção, sendo o maior valor corresponde à membrana contendo 60% de HDL.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para aprimorar os estudos aqui expostos sugere-se a realização de ensaios de cinética e de reuso, bem como a dessorção para verificar a recuperação do ácido clorogênico. Também seria relevante realizar ensaios mecânicos com as membranas poliméricas para estudar o efeito da presença do material adsorvente membranas. A análise de absorção atômica das soluções resultantes da adsorção com as membranas poliméricas para verificar se ocorre lixiviação do material adsorvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brasil é o maior produtor mundial e o segundo maior consumidor de café [Online]. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-e-o-maiorprodutor-mundial-e-o-segundo-maior-consumidor-de-cafe>. Acesso em: 27 de julho de 2023.
2. MESQUITA, , M. FABRI JUNIOR, M. A., MORAES, M. C., DIAS, P. T., CARVALHO, R. M., C, REZENDE, J. E., CARVALHO, J.S & ARAÚJO, W. G. Manual do café: colheita e preparo (Coffea arábica L.). Belo Horizonte: EMATER-MG, 2016. 52 p. il.
3. The Coffee Traveler. (2023). Fox Bean: A Journey into the World of Coffee. The Coffee Traveler. <https://www.thecoffeetraveler.net/new-blog-3/tag/Fox+Bean>
4. CAMPOS, C. M. M., PRADO, M. A. C. e PEREIRA, E. L. Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida. Bioscience Journal [online], 2010 vol. **26**, no. 4, pp. 514–524. [Acesso em 18 de julho de 2023]. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/view/7129>.
5. EMERICK, M. B. D. 2013. Utilização da água do processamento dos grãos de café: potássio no solo, na planta e produção de capim angola. Dissertação (Mestrado em Tecnologias e Inovações Ambientais) - Universidade Federal de Lavras.
6. SAMSONOWICZ, M., REGULSKA E., KARPOWICZ, D & LEŚNIEWSKA, B. Antioxidant properties of coffee substitutes rich in polyphenols and minerals. Food Chemistry, **278**, 101-109 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.057>
7. ANGELO, P. M. & JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. Revista do Instituto Adolfo Lutz, [S. l.], v. **66**, n. 1, p. 1–9, 2007. DOI: 10.53393/rial.2007.v66.32841. Disponível em: <https://periodicos.saude.sp.gov.br/RIAL/article/view/32841>. Acesso em: 4 ago. 2023.
8. ALEMAYEHU, Y. A., ASFAW, S. L., & TIRFIE, T. A. (2020). Management options for coffee processing wastewater. A review. Journal of Material Cycles and Waste Management. Springer. **22**, 454–469 (2020) <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00953-y>
9. ISHIDA, K., YAMAMOTO, M., MISAWA, K., NISHIMURA, H., MISAWA, K., OTA, N. & SHIMOTOYODOME, A. Coffee polyphenols prevent cognitive dysfunction and suppress amyloid β plaques in APP/PS2 transgenic mice. Neuroscience Research, **154**, 35-44. (2020) <https://doi.org/10.1016/j.neures.2019.05.001>
10. MIRANDA, A. M., STELUTI, J., FISBERG, R. M. & MARCHIONI, D. M. (2017). Association between coffee consumption and its polyphenols

- with cardiovascular risk factors: A population-based study. *Nutrients*, **9**(3). <https://doi.org/10.3390/nu9030276>
11. FUKAGAWA, S., HARAMIZU, S., SASAOKA, S., YASUDA, Y., TSUJIMURA, H. & MURASE, T. Coffee polyphenols extracted from green coffee beans improve skin properties and microcirculatory function. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, **81**(9), 1814-1822. (2017) <https://doi.org/10.1080/09168451.2017.1345614>
 12. SANTANA-GÁLVEZ, J., CISNEROS-ZEVALLOS, L., & JACOBO-VELÁZQUEZ, D. A. Chlorogenic Acid: Recent advances on its dual role as a food additive and a nutraceutical against metabolic syndrome. *Molecules*, **22**, 358. (2017) <https://doi.org/10.3390/molecules22030358>
 13. STEFANELLO, N., SPANEVELLO R. M., PASSAMONTI, S., PORCIÚNCULA, L., BONAN, C. D., OLABIYI A. A., ROCHA, J. B. T., ASSMANN, C. E., MORSCH, V. M. & SCHETINGER, M. R. C. Coffee, caffeine, chlorogenic acid, and the purinergic system. *Food and Chemical Toxicology*, **123**, 298-313. (2019) <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.10.005>
 14. ROJAS-GONZÁLEZ, A., FIGUEROA-HERNÁNDEZ, C. Y., GONZÁLEZ-RIOS, O., SUÁREZ-QUIROZ, M. L., GONZÁLEZ-AMARO, R. M., HERNÁNDEZ-ESTRADA, Z. J. & RAYAS-DUARTE, P. Coffee Chlorogenic Acids Incorporation for Bioactivity Enhancement of Foods: A Review. *Molecules*. **27**, 3400 (2022) <https://doi.org/10.3390/molecules27113400>
 15. FARAH, A., & LIMA, J. de P. Consumption of chlorogenic acids through coffee and health implications. *Beverages*, **5**(1). (2019) <https://doi.org/10.3390/beverages5010011>
 16. Chlorogenic acid. [Online]. Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorogenic_acid. Acesso em: [04 de julho de 2023]
 17. SINGH, S. K., THAKUR, K., SHARMA, V., SAINI, M., SHARMA, D., VISHWAS, S., KAKOTY, V., PAL, R. S., CHAITANYA, M., BABU, R., GUPTA, S., REHMAN, Z. U., SMRITI S., SINGLA, M., GUPTA, G., JAKHMOLA, V., PINTO, T. DE J. A., KUMBHAR, P., DISOUZA, J., PATRAVALE, V. DUA, K. & GADEWAR, M. M. Exploring the multifaceted potential of chlorogenic acid: Journey from nutraceutical to nanomedicine. *South African Journal of Botany*, v. **159**, p. 658-677, 2023. ISSN 0254-6299. DOI: 10.1016/j.sajb.2023.06.038. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254629923003587>>. Acesso em: [07 de julho de 2023].
 18. RODRIGUEZ DE SOTILLO, D. V., & HADLEY, M. Chlorogenic acid modifies plasma and liver concentrations of: Cholesterol, triacylglycerol, and minerals in (fa/fa) Zucker rats. *Journal of Nutritional Biochemistry*, **13**(12), 717–726. (2002) [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(02\)00231-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00231-0)

19. YAN, Y., ZHOU, X., GUO, K., ZHOU, F. & YANG, H. (2020). Use of Chlorogenic Acid against Diabetes Mellitus and Its Complications. *Journal of Immunology Research*. Hindawi Limited. **2020**
<https://doi.org/10.1155/2020/9680508>
20. WANG, R., ZHANG, Q., QU, C., WANG, Q., WANG, J. & LUO, C. Toxicity, baseline of susceptibility, detoxifying mechanism and sublethal effects of chlorogenic acid, a potential botanical insecticide, on *Bemisia tabaci*. *Frontiers in Plant Science*, **14**. (2023)
<https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1150853>
21. BONCLER, M., GOLANSKI, J., LUKASIAK, M., REDZYNIA, M., DASTYCH, J. & WATALA, C. A new approach for the assessment of the toxicity of polyphenol-rich compounds with the use of high content screening analysis. *PLOS ONE*, **12**, e0180022. (2017)
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180022>
22. ROJO, M. Á., GARROSA, M., JIMÉNEZ, P., GIRBÉS, T., GARCIA-RECIO, V. & CORDOBA-DIAZ, D. (2020). Unexpected Toxicity of Green Tea Polyphenols in Combination with the Sambucus RIL Ebulin. *Toxins*, **12**(9), 542. (2020) doi:10.3390/toxins12090542
23. MELO, D., NASCIMENTO, R. F., RAULINO, G. S. C. & VIDAL C. B. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais (2ed).
24. Atkins, P., & de Paula, J. (2008). *Físico-Química (Vol. 2)*. (2020). Rio de Janeiro: LTC. ISBN 978-85-216-1601-6.
25. ATTALLAH, O. A. & RABEE, M. A pectin/chitosan/zinc oxide nanocomposite for adsorption/photocatalytic remediation of carbamazepine in water samples. *RSC Advances*, **10**(67), 40697–40708. (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ra08010a>
26. VAKILI, M., DENG, S., CAGNETTA, G., MENG, P., LIU, D. & YU, G. Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V. V. **224**, 373-387 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
27. YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S. & ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier. V **209**, 172-184 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
28. BHATNAGAR, A., KUMAR, E. & SILLANPÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*. V **171**(3), 811-840. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>
29. HUANG, Y., LIU, C., RAD, S., HE, H., & QIN, L. A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment. *Processes*. MDPI. V **10**, 617 (2022)
<https://doi.org/10.3390/pr10040617>
30. BERNARD, E., ZUCHA, W. J., LOTHENBACH, B., & MÄDER, U. Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of

- different anions. *Cement and Concrete Research*, **152**. (2022)
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106674>
31. ASHOK, J., SUBRAHMANYAM, M., & VENUGOPAL, A. Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**(11), 2704–2713. (2008). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.028>
 32. LEONT'EVA, N. N., CHEREPANOVA, S. V., STEPANOVA, L. N., DROZDOV, V. A., & LAVRENOV, A. V. Structural Aspects of “Memory Effect” for MgGa LDHs: New Data Obtained by Simulation of XRD Patterns for 1D Disordered Crystals. *Crystals*, **12**(5). (2022).
<https://doi.org/10.3390/cryst12050629>
 33. CHÂTELET, L., BOTTERO, J. Y., YVON, J., & BOUCHELAGHEM, A. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: Anion exchange and adsorption sites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **111**(3), 167–175. (1996) [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03542X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03542X)
 34. BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid-State Chemistry*, **269**, 494–506. (2019)
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>
 35. CARDOSO, P. H. L., ARRUDA, C. C., DI LORENZO, P. L. & SALOMÃO, R. (2014). **Preparação e aplicações de hidrotalcita (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃).4H₂O) em sistemas refratários**. Em: **58º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 18 a 21 de maio de 2014, Bento Gonçalves, RS, Brasil. G. Pesquisa "Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos" (SIMMaC).
 36. ZHANG, Z. H., SUN, Z. & YUAN, T. Q. Recent Advances in the Catalytic Upgrading of Biomass Platform Chemicals Via Hydrotalcite-Derived Metal Catalysts. *Transactions of Tianjin University*. Tianjin University. **28**, 89-111(2022) <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00307-6>
 37. VELÁZQUEZ-HERRERA, F. D., LOBO-SÁNCHEZ, M. L., CARRANZA-CUAURLE, G. M., SAMPIERI, A., BUSTILOS-CRISTALES, M. R. & FETTER, G. Novel bio-fertilizer based on nitrogenfixing bacterium immobilized in a hydrotalcite/alginate composite material. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**(21), 32220–32226. (2022) <https://doi.org/10.1007/s11356-02117943-z>
 38. WALL, N. A. & MINAI, Y. Adsorption of 99TcO₄⁻ onto hydrotalcite and calcined hydrotalcite under basic conditions: Influence of humic acids and anions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **301**(1), 221–225. (2014). <https://doi.org/10.1007/s10967014-3112->
 39. LIU, H., HUANG, P., LIANG, Z., ZHAO, Z. & CUI, F. Selective adsorption of anions on hydrotalcite-like compounds derived from drinking water treatment residuals. *Chemosphere*, **300**. (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134508>

40. LIU W, SUN, J., LI, X., YUAN, K., ZUO, S., YAO, C. & LI, X. Preparation of Ni Al hydrotalcite/clay/activated carbon and its adsorption of antibiotics in aqueous solution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **33**, 26892–26904. (2022) <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09354-8>
41. GAO, F., XU, X. & YANG, J. Removal of p-nitrophenol from simulated sewage using MgCo-3D hydrotalcite nanospheres: capability and mechanism. *RSC Advances*, **12**, 27044–27054. (2022). <https://doi.org/10.1039/d2ra01883g>
42. LAZARIDIS, N. K., KARAPANTSIOS, T. D., & GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, **37**(12), 3023–3033. (2003) doi:10.1016/s0043-13-54(03)00121-043
43. ZHANG W., ZENG H., YANG Y., XIAO H., WEI Y., LIAO M. & XU S. Modification mechanism of Mg-Al hydrotalcites and adsorption performance. *Cailiao Yanjiu Xuebao/Chinese Journal of Materials Research*, **26**(4), 437–442. (2012). <https://www.cjmr.org/EN/>
44. LUO, D, YUAN J., PENG Y., MO L., XU J., XI R., ZHOU J. & ZENG C. Study on organic modification and adsorption properties of hydrotalcite. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, **52**(1), 01161–01166. (2021). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2021.01.023>
45. AGBOOLA, O., FAYOMI, O. S. I., AYODEJI, A., AYENI, A. O., ALAGBE, E. E., SANNI, S. E. & ONI, B. A. A review on polymer nanocomposites and their effective applications in membranes and adsorbents for water treatment and gas separation. *Membranes*. MDPI AG. **11**, 139. (2021) <https://doi.org/10.3390/membranes11020139>
46. KHULBE, K. C., & MATSUURA, T. (2018, March 1). Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied Water Science*. Springer Verlag. **8**, 19. (2018) <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0661-6>
47. EZUGBE, E. O., & RATHILAL, S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes*. MDPI AG. **10**(5), 89. (2020) <https://doi.org/10.3390/membranes10050089>
48. LIN, Q, ZENG, G., YAN, G., LUO, J., CHENG, X., ZHAO, Z. & LI, H. Self-cleaning photocatalytic MXene composite membrane for synergistically enhanced water treatment: Oil/water separation and dyes removal. *Chemical Engineering Journal*, **427**, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131668>
49. SALIM, S. A., KAMOUN, E. A., EVANS, S., EL-MOSLAMY, S. H., EIFAKHARANY, E. M., ELMAZAR, M. M. & SALAHELDIN, T. A. Mercaptopurine-loaded sandwiched tri-layered composed of electrospun polycaprolactone/poly (Methyl methacrylate) nanofibrous scaffolds as anticancer carrier with antimicrobial and antibiotic features: Sandwich

- configuration nanofibers, release study and in vitro bioevaluation tests. *International Journal of Nanomedicine*, **16**, 6937–6955. (2021).
<https://doi.org/10.2147/IJN.S332920>
50. ABDELRAZEK, E. M., HEZMA A.M., EL-KHODARY A. & ELZAYAT A.M. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, **3**(1), 10–15. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>
 51. MORAIS, D. D. S., FRANÇA, D. C., ARAÚJO, E. M., CARVALHO, L. H., WELLEN, R. M. R., OLIVEIRA, A. D. & MELO, T. J. A. Tailoring PS/PCL blends: Characteristics of processing and properties. *Revista Escola de Minas*, **72**(1), 87–95. (2019). <https://doi.org/10.1590/0370-44672017720137>
 52. ARCHER, E., TORRETTI, M., & MADBOULY, S. (2021). Biodegradable polycaprolactone (PCL) based polymer and composites. *Physical Sciences Reviews. De Gruyter Open Ltd.* vol. **8**, no. 11, pp. 4391-4414. (2023) <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0074>
 53. GUILHERME, G. E., DE SOUZA, C. W. O., BERNARDO, M. P., ZENKE, M., MATTOSO, L. H. C., & MOREIRA, F. K. V. (2021). Antimicrobially active gelatin/[Mg-AlCO₃]-LDH composite films based on clove essential oil for skin wound healing. *Materials Today Communications*, **27**. (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102169>
 54. ALI U., JUHANNI K., KARIM, A., & BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA), *Polymer Reviews*, **55**:4, 678705, (2015) DOI: [10.1080/15583724.2015.1031377](https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377)
 55. ABEDALWafa, M., WANG, F., WANG, L., & LI, C. Biodegradable polyepsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, **34**(2), 123–140. (2013).
 56. BULANDA, K., OLEKSY, M., & OLIWA, R. Hybrid Polymer Composites Based on Polystyrene (PS) Used in the Melted and Extruded Manufacturing Technology. *Polymers*, **14**(22). (2022).
<https://doi.org/10.3390/polym14225000>
 57. DARISTOTLE, J. L., BEHRENS, A. M., SANGLER, A. D. & KOFINAS, P. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **8**(51), 34951–34963. (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>
 58. ATIF, R., COMBRINCK, M., KHALIQ, J., HASSANIN, A. H. SHEHATA, N. ELNABAWY, J. & SHYHA, I.. Solution Blow Spinning of High-Performance Submicron Polyvinylidene Fluoride Fibres: Computational Fluid Mechanics Modelling and Experimental Results. *Polymers*, **12**. (2020) <https://doi.org/10.3390/polym12051140>.
 59. VIMALA DEVI, M., LIJI SOBHANA, S. S., SHINY, P. J., RAMANATHAN, G., GRACE FELCIYA, S. J., POORNIMA, V. &

- SIVAGNANAM, U. T. Durable nanofibrous matrices augmented with hydrotalcite-like compounds for cutaneous regeneration of burn wounds. *Applied Clay Science*, **187**. (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105476>
60. SU, J. X., YIN, J., QU, W. & MA, L. Y.. Assembly of SDS intercalated hydrotalcite and the adsorption of p-nitrotoluene. *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*, **29**(5), 518– 523. (2009)
61. C2 Lab. (2022). Difratometria de raios-X: conheça a técnica. Disponível em: <<https://c2lab.com.br/blog-difratometria-de-raios-x-conheca-a-tecnica/>>.
62. Thermo Fisher Scientific. (2022). FTIR Basics. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotopeanalysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopyinformation/ftir-information/ftir-basics.html>>.
63. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). (2022). Laboratório Multiusuários FEG-MEV 3371. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/lapol/ensaios/meveds/>>.
64. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP). (2022). Apresentação do laboratório FEG-MEV3371. Disponível em: <<https://www.iq.unesp.br/#!/laboratorios-multiusuarios/feg-mev3371/apresentacao/>>.
65. DP Union. (2022). Ângulo de Contato: O que é e como medir? Disponível em: <<https://dpunion.com.br/angulo-de-contato-o-que-e-e-como-medir/>>.
66. LORANDI, N., CIOFFI, M. O. & ORNAGHI, H. (2016). Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. *Scientia cum Industria*, **4**, 48. <https://doi.org/10.18226/23185279.v4iss1p48>.
67. Jornal da Matéria (UFSCar). (2022). Análises de DSC e DRX para Polímeros. Disponível em: <<https://www.jornalamateria.ufscar.br/news/explicando-a-materia-analisesde-dsc-e-drx-para-polimeros>>.
68. Afinko Polímeros. (2022). O que é Ensaio de Espectroscopia UV-VIS? Disponível em: <<https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-ensaio-de-espectroscopia-uv-vis/>>.
69. Mettler Toledo. (2022). Thermogravimetric Analysis (TGA). Disponível em: <<https://www.mt.com/br/pt/home/library/on-demand-webinars/lab-analyticalinstruments/Thermograv>>
70. MILHOMEM, Mateus Pereira de Sousa. **Estudos de isothermas no processo de adsorção - Revisão**. Monografia (Graduação em Química Ambiental) - Universidade Federal do Tocantins, Campus Universitário de Gurupi, Gurupi, 2018.
71. LIMA-CORRÊA, R. A. B., CASTRO, C. S. DAMASCENO, A. S. & ASSAF, J. M. The enhanced activity of base metal modified MgAl mixed oxides from sol-gel hydrotalcite for ethylic transesterification. *Renewable*

- Energy. **146**, 1984-1990, (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.047>
72. CREPALDI, E. L., & VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Química Nova*, **21**, 300-311. (1998). <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>
73. CIPOLLI, F. A (2012). (Dissertação de mestrado). **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em hidrotalcita oligovandatos pilarizadas**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo
74. ÇİFTÇİ, H., ERSOY, B. & EVCİN, A. Purification of Turkish bentonites and investigation of the contact angle, surface free energy and zeta potential profiles of organobentonites as a function of CTAB concentration. *Clays and Clay Minerals*, **68**, 250-261. (2020).
<https://doi.org/10.1007/s42860-020-00070-0>
75. ZHANG, J., LI, L., XU, J. & SUN, D. Effect of cetyltrimethylammonium bromide addition on the emulsions stabilized by montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, **292**, 441-447. (2014).
<https://doi.org/10.1007/s00396-013-3089-4>
76. DEITZEL, J. M., KLEIMEYER, J., HARRIS, D. & BECK TAN, N. C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, **42**, 261-272. (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00250-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00250-0)
77. CZARNECKA, K., WOJASÍNKI, M., CIACH, T. & SAJKIEWICZ, P. Solution Blow Spinning of Polycaprolactone—Rheological Determination of Spinnability and the Effect of Processing Conditions on Fiber Diameter and Alignment. *Materials*, **14**, 1463. (2021). DOI:[10.3390/ma14061463](https://doi.org/10.3390/ma14061463)
78. METWALLY, S., KARBOWNICZEK, J. E., SZEWCZYK, P. K., MARZEC, M. M., GRUSZCZYŃSKI, A., BERNASIK, A., & STACHEWICZ, U. Single-Step Approach to Tailor Surface Chemistry and Potential on Electrospun PCL Fibers for Tissue Engineering Application. *Advanced Materials Interfaces*, **6**(2). (2019).
<https://doi.org/10.1002/admi.201801211>
79. CROISIER, F., DUWEZ, A. S., JÉRÔME, C., LÉONARD, A. F., VAN DER WERF, K. O., DIJKSTRA, P. J., & BENNINK, M. L. Mechanical testing of electrospun PCL fibers. *Acta Biomaterialia*, **8**(1), 218–224. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.08.015>
80. HELL, A. F., SIMBARA, M. M. O., RODRIGUES, P., KAKAZU, D. A., & MALMONGE, S. M. Production of fibrous polymer scaffolds for tissue engineering using an automated solution blow spinning system. *Research on Biomedical Engineering*, **34**(3), 273–278. (2018).
<https://doi.org/10.1590/2446-4740.180039>
81. BUSOLO, T., URA, D. P., KIM, S. K., MARZEC, M. M., BERNASIK, A., STACHEWICZ, U., & KAR-NARAYAN, S. Surface potential tailoring of PMMA fibers by electrospinning for enhanced triboelectric

- performance. *Nano Energy*, **57**, 500–506. (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.037>
82. MERCANTE, L. A., FACURE, M. H. M., LOCILENTO, D. A., SANFELICE, R. C., MIGLIORINI, F. L., MATTOSO, L. H. C., & CORREA, D. S. Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent. *New Journal of Chemistry*, **41**(17), 9087–9094. (2017).
<https://doi.org/10.1039/c7nj01703k>
83. AKANBI, M. J., JAYASINGHE, S. N., & WOJCIK, A. Characterisation of electrospun PS/PU polymer blend fibre mat for oil sorption. *Polymer*, **212**. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123129>
84. KASIRI, A., DOMÍNGUEZ, J. E., & GONZÁLEZ-BENITO, J. Morphology optimization of solution blow spun polystyrene to obtain superhydrophobic materials with high ability of oil absorption. *Polymer Testing*, **91**. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106859>
85. SON, S. R., LINH, N. T. B., YANG, H. M., & LEE, B. T. In vitro and in vivo evaluation of electrospun PCL/PMMA fibrous scaffolds for bone regeneration. *Science and Technology of Advanced Materials*, **14**(1). (2013). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/015009>
86. MORGADO, V., GOMES, L., BETTENCOURT DA SILVA, R. J. N., & PALMA, C. Validated spreadsheet for the identification of PE, PET, PP and PS microplastics by micro-ATR-FTIR spectra with known uncertainty. *Talanta*, **234**. (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122624>
87. FENG, X., HU, X., YU, J., ZHAO, M., YANG, F., WANG, X. & HAN, J. A Hydrotalcite-Based PET Composites with Enhanced Properties for Liquid Milk Packaging Applications. *Materials*, **16**(5). (2023).
<https://doi.org/10.3390/ma16051857>
88. MOTEALLEH, B., ZAHEDI, P., REZAEIAN, I., MOGHIMI, M., ABDOLGHAFFARI, A. H., & ZARANDI, M. A. Morphology, drug release, antibacterial, cell proliferation, and histology studies of chamomile-loaded wound dressing mats based on electrospun nanofibrous poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene blends. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, **102**(5), 977–987. (2014).
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33078>
89. PAHLEVANZADEH, F., BAKHSHESHI-RAD H.R. & HAMZAH E. In-vitro biocompatibility, bioactivity, and mechanical strength of PMMA-PCL polymer containing fluorapatite and graphene oxide bone cements. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. **82**, p. 257–267, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.03.016>
90. MONTEIRO, M. S. de S. B., & TAVARES, M. I. B. The Development and Characterization of Polycaprolactone and Titanium Dioxide Hybrids. *Advances in Nanoparticles*, **07**(01), 11–27. (2018).
<https://doi.org/10.4236/anp.2018.71002>

91. TABIA, Z., AKHTACH, S., BRICHA, M., & EI MABROUK, K. Tailoring the biodegradability and bioactivity of green-electrospun polycaprolactone fibers by incorporation of bioactive glass nanoparticles for guided bone regeneration. *European Polymer Journal*, **161**. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110841>
92. LI, Y., & GUO, H. Crosslinked poly(methyl methacrylate) with perfluorocyclobutyl aryl ether moiety as crosslinking unit: Thermally stable polymer with high glass transition temperature. *RSC Advances*, **10**(4), 1981–1988. (2020). <https://doi.org/10.1039/c9ra10166g>
93. SOROLLA-ROSARIO, D., LLORCA-PORCEL, J., PÉREZ-MARTÍNEZ, M., LOZANO-CASTELLÓ, D., & BUENO-LÓPEZ, A. Study of microplastics with semicrystalline and amorphous structure identification by TGA and DSC. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(1). (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106886>
94. HOFFMAN, K, SKIRTC, D, SUN, J & TUTAK, W. (2015) “Airbrushed Composite Polymer Zr-ACP Nanofiber Scaffolds with Improved Cell Penetration for Bone Tissue Regeneration.” *Tissue engineering. Part C, Methods* 21.3, 284–291. *Tissue engineering. Part C, Methods*. DOI:10.1089/ten.tec.2014.0236284
95. MENEGHETTI e QUTUBUDDIN (2006) ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DA BLENDA DE POLI(CLORETO DE VINILA) E POLICAPROLACTONA.
96. MOHAMED, A., FINKENSTADT, V. L., & GORDON, S. H., “Thermal properties of PCL/gluten bioblends characterized by TGA, DSC, SEM, and infrared-pas”, *Journal of applied polymer science*, v. 110, n. 5, pp. 3256-3266, 2008.
97. PAPA, E., MEDRI, V., PAILLARD, C., CONTRI, B., NATALI MURRI, A., VACCARI, A., & LANDI, E. (2019). Geopolymer-hydrotalcite composites for CO₂ capture. *Journal of Cleaner Production*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117738>