



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia



**“NANOFIBRAS DE POLIAMIDA 6 PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR
SOPRO EM SOLUÇÃO MODIFICADAS COM MATERIAIS
CARBONÁCEOS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA
REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS”**

Augusto Duarte Alvarenga

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR em Biotecnologia do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos.

Orientador:

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa

*O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento Capes-88882.426501/2019-01

São Carlos - SP

2021

Augusto Duarte Alvarenga

**“NANOFIBRAS DE POLIAMIDA 6 PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR
SOPRO EM SOLUÇÃO MODIFICADAS COM MATERIAIS
CARBONÁCEOS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA
REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS”**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR em Biotecnologia do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos.

Orientador:

Prof. Dr. Daniel de Souza Corrêa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio José Felix de Carvalho
EESC - USP

Prof. Dra. Luiza Mercante
DQ - UFBA

Prof. Dra. Monica Lopes Aguiar (DEQ UFSCar)
DEQ - UFSCar

Prof. Dr. Marcos Lorevice (IQ UNICAMP)
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Daniel Souza Correa
PPGBiotec e IQ - UFSCar

**São Carlos
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Augusto Duarte Alvarenga, realizada em 29/06/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa (EMBRAPA)

Profa. Dra. Luiza Amim Mercante (UFBA)

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho (USP)

Profa. Dra. Mônica Lopes Aguiar (UFSCar)

Prof. Dr. Marcos Vinicius Lorevice (UFSCar)

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

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

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todas as pessoas que eu pude interagir permitindo ampliar minha visão. Uma dedicação especial a meus familiares próximos Venicio Guerra Alvarenga, Lucia Rabelo Duarte Alvarenga, Henrique Duarte Alvarenga e Gustavo Duarte Alvarenga pelo apoio e contribuição direta na minha formação.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Daniel Souza Corrêa pela oportunidade e todos os ensinamentos.

De um modo geral ao grupo de pesquisa pelas amizades e ensinamentos no dia a dia de trabalho.

A Embrapa pela sua ótima infraestrutura e seu corpo de funcionários que permite que a empresa funcione com um alto nível de eficiência.

A UFSCAR pela diversidade de conhecimentos proporcionados.

Aos amigos antigos e os novos pelas risadas e companheirismo.

A Débora de Souza Madiolo pelo companheirismo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (Processo 88882.426501/2019-01)

Alvarenga, Augusto. NANOFIBRAS DE POLIAMIDA 6 PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO MODIFICADAS COM MATERIAIS CARBONÁCEOS: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES. 2021. Tese (Programa de Pós-graduação em Biotecnologia) – UFSCar, São Carlos, 2021.

RESUMO

Poluentes emergentes encontrados em recursos hídricos tem se tornado uma preocupação mundial devido à sua potencial toxicidade e efeitos deletérios tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente. Este cenário tem impulsionado a busca de alternativas visando à remediação destes compostos com alta eficiência e baixos custos para aplicações em situações reais. Neste projeto propõe-se o desenvolvimento de mantas de nanofibras de poliamida 6 (PA6) produzidas pelo método fiação por sopro em solução (*Solution blow spinning*) modificadas com diferentes materiais carbonáceos, incluindo: i) fuligem de poliestireno (PA6-Fuligem), ii) óxido de grafeno (PA6GO), iii) óxido de grafeno reduzido (PA6rGO), iv) cinzas volantes de bagaço de cana (PA6-CVBC) e v) cinzas volantes de bagaço de cana ativadas termicamente em atmosfera de CO₂ (PA6-CVBCA), e avaliação dos seus respectivos desempenhos na adsorção de poluentes orgânicos. Os materiais produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS), análise dinâmica mecânica (DMA), análises termogravimétricas (TGA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise de área superficial (BET), ângulo de contato, potencial zeta e tamanho de partículas. As mantas de nanofibras produzidas por SBS foram coletadas por um coletor vazado de hastes que propiciou maior taxa de coleta, facilidade na recuperação da manta e contribuiu na evaporação do solvente residual. Os diâmetros médios das fibras produzidas variaram em 139 e 456 nm. Em relação à capacidade de adsorção, os sistemas foram avaliados em adsorções em lotes e em leito fixo, e indicaram boa correlação com o modelo cinético de pseudo 2^o ordem e modelo isotérmico de Langmuir para as plataformas PA6 Fuligem, PA6GO e PA6rGO e boa correlação com o modelo de Freundlich para a plataforma PA6-CVBCA. A plataforma PA6-CVBCA apresentou um elevado desempenho na adsorção de azul de metileno (AM), atingindo um valor de 186,46 mg g⁻¹ de eficiência relativa em lotes, e de 34,79 mg g⁻¹ em leito fixo, indicando potencial para aplicação em situações reais de remoção de contaminantes em meios aquáticos. Também foi observado que o condicionamento das cinzas volantes de bagaço de cana em etanol foi capaz de elevar sua eficiência relativa em 30%. Por fim, as plataformas PA6GO, PA6rGO, PA6-CVBC e PA6CVBCA mantiveram sua eficiência até o 15^o ciclo de reutilização.

Palavras-chave: nanofibras, fiação por sopro em solução, adsorção, grafeno, carvão ativado, fuligem.

Alvarenga, Augusto. **POLYAMIDE 6 NANOFIBERS PRODUCED BY SOLUTION BLOW SPINNING MODIFIED WITH CARBONACEOUS MATERIALS: CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS**. Tese (Programa de Pós-graduação em Biotecnologia) – UFSCar, São Carlos, 2020.

ABSTRACT

Emerging pollutants found in water resources have become a worldwide concern due to their potential toxicity and deleterious effects on both human health and the environment. This scenario has driven the search for alternatives aiming at the remediation of these compounds with high efficiency and low costs for applications in real situations. In this project we propose the development of polyamide 6 (PA6) nanofiber mats produced by the solution blow spinning method (solution blow spinning) modified with different carbonaceous materials, including: i) polystyrene soot, ii) graphene oxide, iii) reduced graphene oxide and iv) sugarcane bagasse fly ash and sugarcane bagasse fly ash thermally activated in CO₂ atmosphere, and evaluation of their respective performance in the adsorption of organic pollutants. The materials produced were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS), mechanical dynamic analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA), x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), surface area analysis (BET), contact angle, zeta potential and particle size. The produced nanofiber mats were collected by a hollow rod collector, which provided a higher collection rate, ease recovery of the as-produced mats and contributed to the evaporation of the residual solvent. The average diameter of produced fibers varied from 139 to 456 nm. In relation to the adsorption capacity, the systems were evaluated in batch and in fixed bed adsorptions and indicated good correlation with the kinetic model of pseudo 2nd order kinetic model and Langmuir isothermal model for the platforms PA6 Soot, PA6GO and PA6rGO and good correlation with Freundlich model for the PA6 CVBCA platform. The PA6 CVBCA platform showed excellent performance in the adsorption of methylene blue reaching 186,46 mg g⁻¹ relative efficiency in batches and 34,79 mg g⁻¹ in fixed bed, indicating potential for application in real situations of contaminants removal from aquatic environments. It was also observed that the conditioning of sugarcane bagasse fly ash in ethanol could increase its relative efficiency by 30%. Finally, the PA6GO, PA6rGO, PA6 CVBC and PA6 CVBCA platforms maintained their efficiency up to the 15th reuse cycle.

Keywords: Nanofibers, Solution Blow Spinning, adsorption, graphene, activated carbon, soot.

Lista de Figuras

Figura 1: Risco global da má qualidade da água. Reproduzido com permissão de (DAMANIA et al., 2019). Direitos autorais 2019 The World Bank Group	14
Figura 2: Estrutura química do a) óxido de grafeno, b) óxido de grafeno reduzido, c) carbono com estrutura não grafetizada e d) carbono com estrutura grafetizada.....	22
Figura 3 - Representação esquemática da técnica de FSS utilizada para produção de fibras. (a) Bomba de infusão; (b) gás pressurizado; (c) manômetro; (d) bico; (e) nanofibras de polímero que saem do bocal e são direcionadas para o coletor (f); (g) manta de nanofibras depositada no coletor, (h) manta de nanofibras depositadas in situ. Em (d) também é exibida uma vista em corte transversal ampliada do bico, exibindo o interior e externa. Figura reproduzida com autorização de (Martins. <i>et al</i> , 2020). Direitos autorais 2020 <i>American Chemical Society</i>	27
Figura 4: Fuligem coletada em bandeja metálica	28
Figura 5: Fluxograma da produção das CVBC e do processo de ativação (CVBCA).....	30
Figura 6: Esquema ilustrativo da adsorção em lotes (descontínua) (a); adsorção em leito fixo (contínua) e estrutura química do azul de metileno (AM).	33
Figura 7: Manta de nanofibras de PA6 produzida por FSS no: (a) coletor de tambor, (b) e coletor vazado de hastes, (c) recuperação da manta no papel alumínio que recobre o coletor de tambor, (d) e coletor vazado de hastes desenvolvido no trabalho, que dispensa uso de papel alumínio e que melhora a recuperação das fibras.	36
Figura 8:MEV das nanofibras de PA6 produzidas por FSS em solução de (a) 100% ácido fórmico e (b) 3:2 ácido fórmico:diclorometano.....	37
Figura 9:MEV de mantas de nanofibras de PA6 produzidas com pressão de (a) 0,1 bar, (b) 2 bar e (c) 4 bar.	38
Figura 10: MEV de mantas de nanofibras de PA6 produzidas com vazões de (a) 5 ml h ⁻¹ , (b) 7 ml h ⁻¹ , (c) 10 ml h ⁻¹ , (d) 15 ml h ⁻¹ , (e) e (f) 20 ml h ⁻¹	39
Figura 11: Teste de tração das mantas de nanofibras de PA6.....	41
Figura 12: Fotografia das mantas de nanofibras de PA6-Fuligem 1% a), 3% b), EDS da fuligem de poliestireno c) e o ângulo de contato da manta PA6-Fuligem 1% d).	43
Figura 13: MEV das mantas de PA6-Fuligem 1 e 3%.....	44
Figura 14: TGA das mantas de PA6-Fuligem 1 e 3%.	44
Figura 15: FTIR das mantas de PA6, PA6 Fuligem 1% e PA6 Fuligem 3%	45
Figura 16: Modelos cinéticos (a) e isotérmicos (b) da adsorção de AM na plataforma PA6-Fuligem 3%.	46
Figura 17: Curva de ruptura em solução de 5 ppm de AM em (a) diferentes vazões de solução e (b) diferentes massas de plataforma PA6 Fuligem 3%.	47
Figura 18: MEV das mantas de PA6 funcionalizadas com soluções de GO de concentrações (a, b) 0,25 mg ml ⁻¹ , (c, d) 0,5 mg ml ⁻¹ , (e, f) 1 mg ml ⁻¹ e (g, h) 1,5 mg ml ⁻¹	48
Figura 19: TGA da manta de PA6, PA6GO, PA6rGO e do GO puro.	49
Figura 20: Análises DRX da manta de PA6GO (a), PA6rGO (b), GO puro (c) e manta de PA6 (d).	50
Figura 21: Análises de DMA da manta de PA6 (a), PA6GO (b) e PA6rGO (c).	51
Figura 22: Modelos cinéticos de pseudo 1° ordem e pseudo 2° ordem da plataforma PA6GO na adsorção de AM.	52
Figura 23: Modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich das plataformas PA6GO na adsorção de AM.	53
Figura 24: (a) Adsorção em leito fixo a 0,6 mlmin ⁻¹ de diferentes concentrações de AM na plataforma PA6GO. (b) MEV da plataforma PA6GO após a adsorção em leito fixo.	54
Figura 25: Eficiência de adsorção em leito fixo das plataformas PA6, PA6GO e PA6rGO.....	54
Figura 26: Modelo Bohart Adams de curva ruptura para as plataformas PA6GO e PA6rGO.	55
Figura 27: Reutilização das plataformas (a) PA6GO e (b) PA6rGO em leito fixo.	56
Figura 28: Esquema ilustrativo da produção da manta de nanofibras de PA6 por FSS, modificação com CVBC e o processo de adsorção em leito fixo. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	56
Figura 29: MEV das amostras (a) CVBC, (b) CVBCA, (c) PA6-CVBC, (d) PA6-CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier. ...	57
Figura 30: TGA das mantas de PA6, CVBC e CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	58

Figura 31: EDS das CVBC (a) e CVBCA (b). Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	59
Figura 32: Análises DRX das CVBC. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	60
Figura 33: Análises FTIR das CVBC (i), CVBCA (ii) antes e depois da adsorção (CVBC-AM (iii), CVBCA-AM (iv)). Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	60
Figura 34: Eficiência de adsorção em lote de (a) CVBC, (b) CVBCA em 5 ppm MB em solução de água deionizada (20 ml) por até 120 minutos. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	61
Figura 35: Modelos de cinética de adsorção de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para CVBC e CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	62
Figura 36: (a) Freundlich e (b) Modelos de isoterma de adsorção de Langmuir para as amostras CVBC e CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	63
Figura 37: (i) Eficiência de filtração (%) em função de (ii) taxa de fluxo e (iii) quantidade de adsorvente para (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA. (c) Imagem digital do experimento de adsorção em leito fixo. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	65
Figura 38: Bohart Adams curva de ruptura (a) PA6-CVBC e PA6-CVBCA em 20 ppm de AM a 1 mlmin-1, (b) PA6-CVBCA em solução de 20 ppm de AM a 1 ml min-1 e 1,5 ml min-1 e (c) PA6-CVBCA a 1,5 ml min-1 em solução de 5 e 20 ppm de AM. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	66
Figura 39: Efeito do condicionamento das amostras (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA em água deionizada (azul (3 mg) e amarela (5 mg)) e etanol (verde (3 mg) e vermelho (5 mg)) na eficiência de filtração (%) em diferentes taxas de fluxo (ml min-1). Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	67
Figura 40: Reutilização de 10 mg de (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA para adsorção em leito fixo. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier. ...	68
Figura 41: Curva de rupturas na adsorção em leito fixo das plataformas PA6Soot, PA6GO, PA6rGO, PA6-CVBC e PA6-CVBCA	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modelos cinéticos e isotérmicos empregado nos estudos.....	25
Tabela 2: Relação das caracterizações realizadas para cada plataformas	30
Tabela 3: Resumo de parâmetros na produção de nanofibras de PA6.....	40
Tabela 4: Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção CVBC e CVBCA.	62
Tabela 5: Comparação da cinza volante do bagaço de cana-de-açúcar (CVBC e CVBCA) com outros tipos de adsorbatos relatados na literatura: parâmetros de isoterma de Langmuir e Freundlich. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.	63
Tabela 6: Resumo de características físico-químicas e eficiência de adsorção das plataformas	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PA6	<i>Poliamida 6 (PA6)</i>
AA	<i>Ácido ascórbico</i>
AM	<i>Azul de metileno</i>
PA6GO	<i>Manta de nanofibras de PA6 funcionalizadas com óxido de grafeno</i>
PA6rGO	<i>Manta de nanofibras de PA6 funcionalizadas com óxido de grafeno reduzido</i>
CVBC	<i>Cinzas volantes de bagaço de cana</i>
CVBCA	<i>Cinzas volantes de bagaço de cana ativada</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
TGA	<i>Análise termogravimétrica</i>
DRX	<i>Difração de Raios- X</i>
FTIR	<i>Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier</i>
DMA	<i>Análise Mecânica Dinâmica</i>
DCM	<i>Diclorometano</i>
FSS	<i>Fiação por sopro em solução</i>
EDS	<i>Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X</i>
BET	<i>Análise superficial</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	13
Capítulo 2 - Objetivos	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
Capítulo 3 - Revisão da Literatura	18
3.1 Produção de Nanofibras por Fiação por Sopro em Solução	18
3.2 Materiais Carbonáceos na Adsorção	19
3.3 Tratamentos de água	23
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	26
4.1 Materiais	26
4.2 Métodos	26
4.2.1 Produção de mantas de nanofibras de PA6	26
4.2.2 Produção de espécies a base de carbono	27
4.2.3 Caracterizações das mantas de PA6	30
4.2.4 Adsorção	33
Capítulo 5 – Resultados e Discussão	36
5.1 Produção das nanofibras	36
5.2 Materiais a base de carbono, funcionalização das mantas de nanofibras de PA6 e avaliação de adsorção em lotes e em leito fixo	42
5.2.1 Produção de mantas de nanofibras de PA6 contendo fuligem de poliestireno pelo método FSS	42
5.2.1.1 Caracterizações	42
5.2.1.2 Adsorção de azul de metileno	45
5.2.2 Modificação de mantas de PA6 com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, suas caracterizações e adsorções	47
5.2.2.1 Caracterizações	47
5.2.2.2 Adsorção em lotes com as plataformas PA6GO	51
5.2.2.3 Adsorção em leito fixo das plataformas PA6GO e PA6rGO	53
5.2.3 Cinzas volantes do bagaço de cana (CVBC) e Cinzas volantes do bagaço de cana ativada (CVBCA)	56
5.2.3.1 Caracterizações	57
5.2.3.2 Adsorção em lotes das CVBC e CVBCA	61
5.2.3.3 Adsorção em leito fixo das plataformas PA6-CVBC e PA6-CVBCA	64
Capítulo 6: Comparação entre as plataformas	69
Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas futuras	71
Produção bibliográfica	73
Referências	74
Anexo I	93

Capítulo 1 – Introdução

O controle da poluição da água é um problema mundial de grandes proporções. Pesquisas recentes mostram um crescimento no número e da quantidade de poluentes emergentes encontrados em águas subterrâneas e superficiais (DAMANIA *et al.*, 2019). Esses poluentes, na sua maior parte, têm origem antropológica, incluindo fontes agrícolas, industriais e urbanas (BUNKE *et al.*, 2019; QUESADA *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2018; TIJANI *et al.*, 2016; VILELA; BASSIN; PEIXOTO, 2018). Os poluentes emergentes são substâncias sintéticas ou naturais com potenciais tóxicos e pouco monitorados, havendo ainda pouco conhecimento dos seus efeitos e distribuição no meio ambiente (GEISSEN *et al.*, 2015). Esses poluentes podem ser resíduos de agrotóxicos lixiviados de lavouras, de medicamentos administrados em animais e seres humanos, resíduos industriais etc. Muitos desses poluentes causam problemas ambientais e na saúde animal e humana (BUNKE *et al.*, 2019; FIORE *et al.*, 2019). O sistema de tratamento de água convencional, e que usualmente envolve os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração (LI, Wei *et al.*, 2018), não é eficiente na remoção completa de muitos desses resíduos (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

O consumo de água na agricultura, indústria e municípios tem crescido em todo o mundo (CHANG, 2019). A Figura 1 mostra um mapa indicando os riscos da má qualidade da água pelo mundo, evidenciando que esse é um problema global, e que demanda ações coordenadas de governos e da população para mitigá-lo (DAMANIA *et al.*, 2019). Deste modo, novas metodologias que sejam capazes de remover poluentes dos recursos hídricos de forma eficiente e com baixo custo são altamente demandadas (QUESADA *et al.*, 2019). Neste contexto, muitos são os trabalhos que buscam desenvolver materiais de baixo custo para serem utilizados na remediação por adsorção deste tipo de poluente (DOTTO *et al.*, 2016; HOU, Qingjie *et al.*, 2018; LUCACI *et al.*, 2020; PENG *et al.*, 2018; QUESADA *et al.*, 2019; SIQUEIRA *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2018; WU; LIU, 2018).

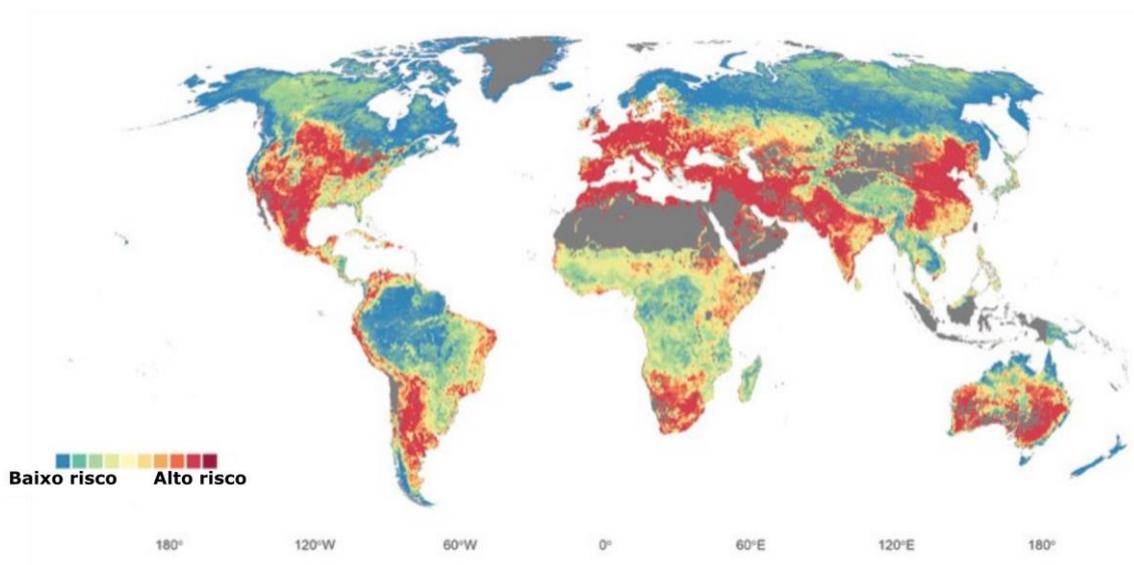


Figura 1: Risco global da má qualidade da água. Reproduzido com permissão de (DAMANIA *et al.*, 2019). Direitos autorais 2019 The World Bank Group

O processo de adsorção é visto como um processo viável na tecnologia de tratamento de água. A adsorção é muito utilizada no tratamento de águas de superfícies e de lenções freáticos, residuais e industriais, incluindo na obtenção de água potável (HE *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2020). Diversos tipos de materiais tem sido empregados como biopolímeros (MOKHENA; JACOBS; LUYT, 2015), polímeros convencionais (HOMAEIGO HAR; ELBAHRI, 2014), compósitos (JASPAL; MALVIYA, 2020), materiais avançados como óxido de grafeno (MERCANTE *et al.*, 2017), dissulfeto de molibdênio (SCHNEIDER *et al.*, 2021), materiais carbonáceos (HAN; WANG; MA, 2011; MASHKOOR; NASAR; INAMUDDIN, 2020). Esse processo possui fácil operação em diferentes cenários, versatilidade, baixo consumo de energia e custos. Apesar disso, o processo de adsorção depende de fatores como o tipo de adsorvente, adsorbato, propriedades do fluido, condições de operação, regeneração do adsorvente e disposição do adsorbato (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Nos últimos anos, vários tipos de materiais (ou combinação deles) com altas capacidade de adsorção tem sido reportados, com destaque para o óxido de grafeno (MERCANTE *et al.*, 2017), compósitos de polímeros (WANG, Mengmeng *et al.*, 2018), entre outros (JASPAL; MALVIYA, 2020).

Dessa variedade de materiais, os materiais carbonáceos se destacam pela sua variedade de conformações, combinações, propriedades físico-químicas e possibilidade

de modulações química superficial fazendo com que esses materiais por si só sejam capazes de remover poluentes com propriedades distintas. Por exemplo, materiais carbonáceos são capazes de separar água do óleo (SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019), adsorver poluentes catiônicos (SINGH, V. P.; VAISH, 2020) e aniônicos (MARRAKCHI *et al.*, 2017).

Uma forma de otimizar a eficiência desses materiais adsorventes é empregá-los na nanoescala (QU; ALVAREZ; LI, 2013). O uso de mantas de nanofibras é uma abordagem interessante devido à sua alta área superficial, sendo empregadas em diversas áreas como biomédicas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; KALANTARI *et al.*, 2019), sensores (MIGLIORINI *et al.*, 2020), biosensores (DE CEZARO *et al.*, 2020; SANFELICE *et al.*, 2017), baterias (MAO *et al.*, 2017), remediação de contaminantes (MERCANTE *et al.*, 2017), entre outros (THENMOZHI *et al.*, 2017). O desempenho de mantas de nanofibras na filtração de poluentes tem potencial para minimizar o uso de energia, de químicos e de geração de resíduos (ALVAREZ *et al.*, 2018; MAUTER *et al.*, 2018).

O método de produção de nanofibras mais utilizado é a eletrofiação, a qual se baseia na aplicação de um campo elétrico intenso em uma solução polimérica com vazão controlada que é estirada até um coletor metálico aterrado pela diferença de potencial elétrico, provocando a evaporação do solvente e a formação da fibra (MIGLIORINI *et al.*, 2020; MOKHENA; JACOBS; LUYT, 2015; THENMOZHI *et al.*, 2017). Já o método de fiação por sopro em solução (FSS), que vem do inglês *Solution Blow Spinning*, é um método proposto em 2009, que, ao invés de estirar a solução pela diferença de potencial elétrico, utiliza da força do arraste do ar pressurizado para estirar a solução polimérica (MEDEIROS, Eliton de Souto; MATTOSO, 2009). A FSS possui maior produtividade que a eletrofiação, e permite a produção de fibras sem necessidade de aplicação de altas voltagens (DARISTOTLE *et al.*, 2016; KOLBASOV *et al.*, 2016; MEDEIROS, Eliton S. *et al.*, 2009; SALVA *et al.*, 2018; STOJANOVSKA *et al.*, 2016), e cujos detalhes são explorados no próximo capítulo.

A aplicação de nanofibras em processos de adsorção tem mostrado resultados promissores (PEREAO *et al.*, 2019), e que podem ser potencializados com utilização de materiais carbonáceos (GONG *et al.*, 2015; MERCANTE *et al.*, 2017) podendo representar uma nova geração de adsorventes (SWEETMAN *et al.*, 2017). Assim, nesta tese buscou-se investigar a eficiência de adsorção dos materiais carbonáceos fuligem,

óxido de grafeno e cinzas volantes de bagaço de cana associados a mantas de nanofibras de PA6 para aplicação na adsorção de poluentes orgânicos em lotes e em leito fixo. Essas plataformas foram caracterizadas em MEV, BET, EDS, DRX, TGA, FTIR, potencial zeta, ângulo de contato e DMA.

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver plataformas baseadas em mantas de nanofibras produzidas por FSS funcionalizadas com diferentes espécies de materiais carbonáceos para adsorção de poluentes orgânicos.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram otimizar a produção de mantas de nanofibras de poliamida 6 (PA6) pelo método FSS.

Avaliar as propriedades físico-químicas de fuligem de poliestireno, óxido de grafeno e de cinzas volantes de bagaço de cana.

Realizar a modificação das mantas de nanofibras de PA6 com fuligem, óxido de grafeno e cinzas volantes de bagaço de cana, e realizar suas caracterizações físico-químicas e morfológicas.

Por fim, avaliar o desempenho das mantas de fibras modificadas na adsorção em lotes e em leito fixo de poluentes orgânicos como o azul de metileno.

Capítulo 3 - Revisão da Literatura

3.1 Produção de Nanofibras por Fiação por Sopro em Solução

Em 2009 foi depositada a patente do aparato e técnica da FSS que produz nano/microfibras sem a necessidade de se empregar uma corrente elétrica (MEDEIROS, Eliton de Souto; MATTOSO, 2009). Parte desse aparato tem muitas semelhanças com o da eletrofiação. A FSS utiliza da força de atrito do ar pressurizado para cisalhar uma solução polimérica ou compósita e assim produzir as nano/microfibras. A produção de fibras por FSS trouxe os benefícios da possibilidade de deposição *in vivo*, maior produtividade que a eletrofiação, simplicidade e baixos custos por não utilizar corrente elétrica como a eletrofiação (MEDEIROS, Eliton S. *et al.*, 2009). As fibras produzidas pela FSS são influenciadas tanto por características da solução, por parâmetros do processo e ambientais. É importante ressaltar que como a taxa de produção das fibras por FSS é elevada, podendo chegar a mais de 100 vezes a da eletrofiação, existe a dificuldade na evaporação dos solventes.

As principais características das soluções que influenciam a produção das fibras são suas propriedades físico-químicas como massa molar do polímero, ponto de ebulição dos solventes, viscosidade e tensão superficial da solução. A formação das fibras requer um emaranhamento de um número considerável das cadeias poliméricas. Esse emaranhamento é influenciado pela concentração da solução e pela massa molar do polímero. O aumento da concentração e da massa molar leva a um aumento do emaranhamento e assim, um aumento da viscosidade. A tensão superficial é influenciada principalmente pelo solvente. A produção das fibras só acontece quando a força de arraste do ar pressurizado vence a força da tensão superficial e estira a solução formando as fibras (OKUTAN; TERZI; ALTAY, 2014). Além disso, devido à alta taxa de produção das fibras, é desejável que as taxas de evaporação dos solventes sejam otimizadas. Para isso, a inclusão de solventes ou proporções de não solventes que assegurem a solubilização do polímero com baixos pontos de ebulição pode ser uma alternativa (BEHLER; HAVEL; GOGOTSI, 2007). O balanço destas características deve ser encontrado para a formação das fibras (DARISTOTLE *et al.*, 2016).

Os parâmetros dos processos envolvidos na FSS são a taxa de vazão da solução, a distância entre o bico ejetor da solução e o coletor (distância de trabalho) e o tipo do coletor. Quanto maior a taxa de vazão, maior deve ser a taxa de evaporação do solvente

para garantir que as fibras cheguem ao coletor com o mínimo de solvente e assim evitar a coalescência das fibras (SHI *et al.*, 2013). O aumento da taxa de evaporação do solvente pode se dar pelo aumento da distância de trabalho, pela diminuição da umidade, aumento da temperatura, na diminuição da vazão da solução ou na formulação da solução (BEHLER; HAVEL; GOGOTSI, 2007). Adicionalmente, os parâmetros ambientais como temperatura e umidade influenciam diretamente na taxa de evaporação dos solventes (DARISTOTLE *et al.*, 2016).

3.2 Materiais Carbonáceos na Adsorção

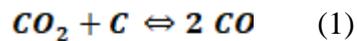
Os materiais carbonáceos são materiais provenientes da degradação térmica incompleta de compostos orgânicos. Essa degradação térmica pode ser controlada em fornos ou reatores ou descontrolada por chamas (SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019; WATSON; VALBERG, 2001). Existe uma variedade de materiais carbonáceos, os quais podem ser divididos quanto à sua origem, composição e conformação química, conferindo-lhes características e propriedades distintas. Essa variedade faz com que haja conflitos de nomenclatura e definições. A origem desse material influencia na composição final do carbonáceo e propriedades a esses correlacionadas. Os materiais carbonáceos provenientes da biomassa normalmente possuem 55% de carbono orgânico, de 10 a 30% de carbono associado a H, O e N, 10% de inorgânicos e 8% de carbono elemental. Já materiais provenientes da queima de polímeros possuem a concentração de carbono próximo de 97% (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). E ainda existem os materiais carbonáceos avançados sintetizados como o grafeno, nanotubos de carbono e fulereno (ZHANG, Zeyao *et al.*, 2015). Materiais carbonáceos com alta pureza apresentam hidrofobicidade. Por outro lado, a presença de inorgânicos ou agrupamentos contendo oxigênio contribuem melhorando a hidrofobicidade dos materiais ricos em carbonos. (SHARMA; SINGH; VAISH, 2019).

O processo de incineração é uma alternativa para o tratamento de resíduos sólidos, e que apresenta alta eficiência de redução e capacidade de recuperação de energia, apesar de suas emissões como fuligem e gases do efeito estufa serem um problema (DONG, Jun *et al.*, 2018). Em paralelo, a poluição ocasionada pelo descarte inadequado de plásticos associado à baixa biodegradabilidade de muitos deles gera um passivo ambiental. Assim, a possibilidade de se incinerar resíduos plásticos com altas

taxa de redução e recuperação de energia alinhado a um eficiente tratamento de gases e fuligem pode ser uma alternativa (WANG, Yuan *et al.*, 2016). As fuligens são materiais carbonáceos que passaram por uma queima incompleta e possuem cerca de 90% de carbono em sua estrutura. Essas fuligens podem se aglomerar em diferentes tamanhos e podem ficar suspensos no ar (Figura 2 a). Apesar disso, sua característica hidrofóbica pode limitar sua eficiência na adsorção. Por outro lado, existem trabalhos nos quais a fuligem é capturada para posteriormente ser aplicada na adsorção de poluentes (SINGH, V. P.; VAISH, 2020; SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019).

Essas fuligens tendem a ir se compactando devido às interações intermoleculares (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). Materiais com alto ordenamento de carbono molecular possuem uma estrutura altamente grafitizada (Figura 2 d), e que é o caso de materiais carbonáceos de origem de biomassa. Já materiais carbonáceos proveniente da queima de diesel e polímeros tendem a ter uma baixa estrutura grafitizada (Figura 2 a). A composição e conformação química vai influenciar nas propriedades físico-química destes materiais refletindo na eficiência de adsorção de diferentes substâncias. Por exemplo, o carvão ativado é uma forma processada do carvão com estrutura grafitizada que possui elevada porosidade, resistência mecânica, hidrofobicidade e propriedades de adsorção (Figura 2 b) (JEIRANI; NIU; SOLTAN, 2017; LIU *et al.*, 2017). Sua grande capacidade de adsorção está relacionada à sua alta área superficial que pode chegar a mais de $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (PURNOMO; SALIM; HINODE, 2012). Muitos são os trabalhos reportados que buscam fontes de carbono de baixo custo para serem empregados em sistemas de adsorção (LI, Hui *et al.*, 2018; MOREIRA; NOYA; FEIJOO, 2017; OLIVEIRA; CUNHA; RUOTOLO, 2019; SHARMA; SINGH; VAISH, 2019; SINGH, V. P.; VAISH, 2020; SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019; SIQUEIRA *et al.*, 2020). Uma fonte de materiais carbonáceos são os subprodutos da agroindústria, como as cinzas volantes do bagaço de cana (ZHENG *et al.*, 2020). O Brasil foi responsável por produzir cerca de 752 milhões de toneladas, correspondendo a 38,61% do total produzido no mundo (KNOEMA, 2019). Este processamento da cana para a geração de bioenergia, tem como subproduto as cinzas volantes de bagaço de cana (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), 2019; PRYOR *et al.*, 2017). Uma forma de agregar valor a esse subproduto é realizando ativação com CO_2 , cujo processo gera poros no material, aumentando sua superfície de contato e conseqüentemente sua eficiência na adsorção. Especificamente,

o processo de ativação com CO₂ pode ser descrito através da reação de Boudouard (BLACKWOOD; INGEME, 1929). Nessa reação o CO₂ age como agente oxidante removendo carbono da estrutura do material/substrato, tornando este mais poroso. Esse processo é chamado de gaseificação e é favorável em temperaturas acima de 680 °C (SPEIGHT, 2019) mas normalmente é utilizado entre 790 e 900 °C (ALJUMIALY; MOKAYA, 2020; BLACKWOOD; INGEME, 1929). Especificamente, nessas condições, sob atmosfera de CO₂, o dióxido de carbono se torna um oxidante que reage com o carbono do carvão, levando à formação do monóxido de carbono, conforme a Equação 1:



Esse processo pode ocorrer em condições mais amenas com a utilização de agentes químicos oxidantes como H₃PO₃, KOH e ZnCl₂ (ALJUMIALY; MOKAYA, 2020).

Outros materiais carbonáceos vêm sendo explorados para adsorção de poluentes, como folhas de grafeno (Figura 2 c) (RATHOUR; BHATTACHARYA, 2018). A estrutura 2D do óxido de grafeno (Figura 2 d) lhe confere uma alta área superficial. Além disso, os grupamentos de oxigênio melhoram sua interação com a água e com compostos catiônicos. A forma reduzida do GO (Figura 2 e) expõe os anéis aromáticos da cadeia carbônica permitindo interações π - π com compostos que possuem anéis aromáticos ou interações π -cátion com compostos catiônicos (MERCANTE *et al.*, 2017). Materiais de carbono como o óxido de grafeno possuem alta capacidade de adsorção, mas sua produção em larga escala está apenas no início e estudos sobre a sua viabilidade econômica na adsorção de poluentes ainda são necessários (LINGAMDINNE; KODURU; KARRI, 2019; MERCANTE *et al.*, 2017).

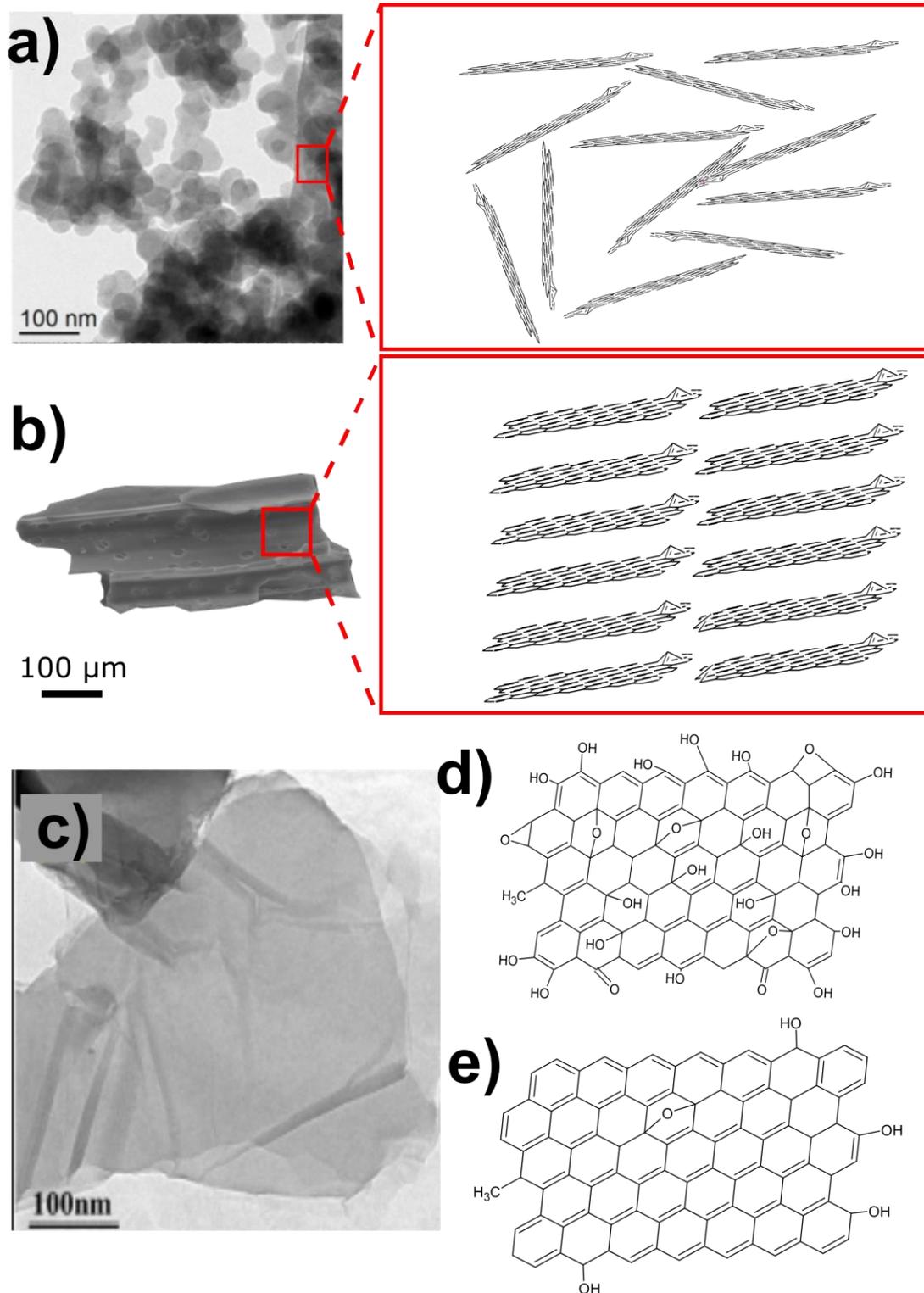


Figura 2: a) MEV e estrutura químicas da fuligem com estrutura não grafitzada, Adaptado com permissão de (GAO *et al.*, 2019). Direitos autorais Elsevier 2019. b) MEV e estrutura química de cinzas de bagaço de cana com estruturas grafitzadas, c) MEV de folha de grafeno, Adaptado com permissão de (RATHOUR; BHATTACHARYA, 2018) Direitos autorais Elsevier 2018. d) estrutura química do óxido de grafeno e e) estrutura química do óxido de grano reduzido.

Apesar dos estudos para o desenvolvimento de novos adsorventes com alta capacidade de adsorção, o carvão ativado continua a ser uma alternativa com alto custo/benefício e disponibilidade (AHMED, 2017; DE GISI *et al.*, 2016; HWANG; SAHIN; CHOI, 2017; JASPAL; MALVIYA, 2020; PUI; YUSOFF; AROUA, 2019; ZHANG, Yinqiao *et al.*, 2018). Sua utilização é impulsionada pela sua abundância, baixos custos, versatilidade química e na capacidade de adsorver diferentes compostos (CHIANG; JUANG, 2017).

3.3 Tratamentos de água

O tratamento de água convencional envolve os processos de coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção. Esses processos são eficientes na retirada de matéria orgânica e bactérias, mas sua eficiência na retirada de compostos orgânicos, como os poluentes emergentes, não é adequada (LI, Wei *et al.*, 2018). Isso acontece pela natureza química dos poluentes emergentes que apresentam baixa reatividade aos compostos químicos envolvidos no tratamento convencional e podem ser persistentes no ambiente (CAMPANHA *et al.*, 2015). Por esta razão, a busca por alternativas tecnológicas que sejam capazes de remover essas substâncias emergentes ao mesmo tempo que não demandem mudanças excessivas nas operações já estabelecidas em estações de tratamento de água são altamente desejáveis. A adsorção se destaca pela sua alta eficiência, facilidade de processo, baixo custo e capacidade de reutilização, alto custo-benefício e fácil pós-tratamento (RASHEED *et al.*, 2019).

Os testes de adsorção descontínua ou em lotes são importantes para avaliar a eficiência da transferência de massa do meio para o adsorvente e investigar mecanismos cinéticos e modelos de adsorção (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; LI *et al.*, 2018b). A cinética de adsorção é expressa na taxa de transferência de massa do adsorbato da fase fluida para o adsorvente. Os modelos cinéticos ajudam a avaliar detalhadamente o mecanismo de adsorção, características, possíveis aplicações e desempenhos em sistemas contínuos e descontínuos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). As isotermas de equilíbrio revelam quanto de adsorbato pode ser adsorvido no adsorvente em relação ao equilíbrio de concentração do adsorbato na solução. Tais curvas ajudam a compreender

fenômenos de afinidade, tipos de interação, além de revelar informações de natureza física dos adsorventes e adsorbatos e em alguns casos possibilita dimensionar a área superficial (AFROZE; SEN, 2018).

Os modelos cinéticos mais utilizados são os de pseudo 1° ordem (Tabela 1 - Equação 2) e pseudo 2° ordem (Tabela 1 - Equação 3). O pseudo 1° ordem indica que o processo de adsorção tem predominância de forças físicas enquanto o pseudo 2° ordem indica a predominância de forças químicas. Entre os modelos isotérmicos se destacam os modelos de Freundlich (Tabela 1 - Equação 4) e Langmuir (Tabela 1 - Equação 5) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). As premissas do modelo de Freundlich consideram que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea e que a quantidade adsorvida aumenta infinitamente com o aumento da concentração do adsorbato (AFROZE; SEN, 2018). Quando $0 < 1/n < 1$, a quimissorção é predominante. Além disso, uma inclinação menor sugere uma interação mais forte entre o adsorvente e o adsorbato (AFROZE; SEN, 2018; CHINGONO *et al.*, 2018; LI, Hui *et al.*, 2018; MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; OLIVEIRA; CUNHA; RUOTOLO, 2019; SIQUEIRA *et al.*, 2020). As premissas do modelo de Langmuir, por outro lado, são: a adsorção ocorre por meio de uma única monocamada; cada sítio pode conter apenas uma molécula adsorvida, e todos são energeticamente equivalentes; e a capacidade de ocupação de um sítio não depende da ocupação do sítio vizinho. Além disso, é possível calcular (Tabela 1 - Equação 6) a natureza essencial da isoterma de Langmuir: $RL > 1$, indica adsorção desfavorável; $RL = 1$, razão de adsorção linear; $0 < RL < 1$, indica relação de adsorção favorável, enquanto $RL = 0$, indica adsorção irreversível (AFROZE; SEN, 2018; DOTTO *et al.*, 2016; KUMAR; RAMAMURTHI; SIVANESAN, 2005; MOR; NEGI; RAVINDRA, 2019). O modelo de Freundlich, por outro lado, considera que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea e que a quantidade adsorvida aumenta infinitamente com o aumento da concentração do adsorbato (AFROZE; SEN, 2018). Quando $0 < 1/n < 1$, a quimissorção é predominante. Além disso, uma inclinação menor sugere uma interação mais forte entre o adsorvente e o adsorbatos (AFROZE; SEN, 2018; CHINGONO *et al.*, 2018; LI, Hui *et al.*, 2018; MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; OLIVEIRA; CUNHA; RUOTOLO, 2019; SIQUEIRA *et al.*, 2020).

Os testes de adsorção em leito fixo são importantes para avaliar o seu desempenho em aplicações contínuas de aumento de escala. Eles se baseiam na

eficiência de adsorção em função do volume, concentração e velocidade do fluxo da solução em relação ao adsorvente imobilizado. Esse teste gera uma “curva de ruptura” de adsorção em leito fixo que contribuem no entendimento dos mecanismos de interação e possíveis aplicações, possibilitando a projeção de operações de equipamentos. Essa “curva de ruptura” se refere ao intervalo em que o efluente da coluna de adsorção passa a possuir mais que 5% da concentração do poluente até o seu esgotamento de sítios ativos com cerca de 95% (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). O modelo mais estudado e aceito é o de Bohart Adams (BOHART; ADAMS, 1920). Esse modelo é baseado na teoria da reação de superfície que assume que o equilíbrio não é instantâneo e a taxa de adsorção é proporcional a concentração do soluto e a capacidade de adsorção. A curva de ruptura é representada por uma função sigmoide (Tabela 1 - Equação 7) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Esses testes de adsorção em leito fixo são normalmente aplicados em materiais que já mostraram uma eficiência de adsorção em testes em lotes na literatura e geralmente em dimensões na ordem de milímetros ou micrometros e em colunas maiores que 10 cm (SHENG *et al.*, 2018).

Tabela 1: Modelos cinéticos e isotérmicos empregado nos estudos

Modelo	Equação	Forma Linear	
Pseudo ordem*	1° $q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t$	2
Pseudo ordem*	2° $h_0 = k_2 q_e^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	3
Freundlich**	$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	4
Langmuir**	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} k_L}$	5
Langmuir parâmetro RL	$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$		6
Bohart Adams*	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{BA} N_0 L}{u} - k_{BA} C_0 t\right)}$		7

Obs: * modelos cinéticos. **modelos isotérmicos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017)

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para produzir as plataformas com capacidade de adsorção, combinou-se fibras de poliamida 6 (PA6) com materiais carbonáceos. A PA6 foi escolhido devido à sua facilidade de formação de fibras, capacidade de interação com a água e boas propriedades mecânicas (LE GAC *et al.*, 2017). Já os materiais carbonáceos foram escolhidos pela sua versatilidade e capacidade de adsorver compostos variados (LIU *et al.*, 2017).

Poliamida 6 (PA6), ácido ascórbico (AA) e o azul de metileno (AM) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Ácido fórmico (85%) foi adquirido da Synth Chemical, Brasil. Diclorometano (DCM) foi adquirido da LSChemical, Brasil. Grafite em flocos, ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) permanganato de potássio (KMnO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) foram obtidos da Dinamica, Brasil. Cinzas volantes de bagaço de cana foram doadas por uma usina de bioetanol local (São Paulo, Brazil). O polietileno foi obtido de resíduos da construção civil. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum pré-tratamento.

4.2 Métodos

4.2.1 Produção de mantas de nanofibras de PA6

O diagrama esquemático da técnica de FSS está mostrado na Figura 3 (Martins. *et al.*, 2020). A produção de mantas de nanofibras de PA6 foi realizada pela técnica de FSS dentro de uma capela com exaustão superior. Foram utilizados uma bomba de ejeção (modelo NE-300, *SyringerPump*) (Figura 3 a), uma seringa de vidro, uma agulha de 25 gauge (0,5mm) acoplada a um sistema junto com a entrada do gás pressurizado por um compressor (Figura 3 d) e um coletor giratório associado a um motor (Figura 3 f). Foram preparadas soluções de 25% w/v em 3:2 de ácido fórmico e diclorometano sob

agitação por 2 horas. As soluções foram ejetadas a uma vazão de 5 ml h⁻¹ sob uma pressão de 2 bar a uma distância do coletor de 35 cm. Foi utilizado um coletor hastes giratório a 180 rpm. A temperatura da capela era mantida entre 20 e 35 °C e umidade entre 25 e 45 %. O diagrama esquemático da técnica de FSS está mostrado na Figura 3.

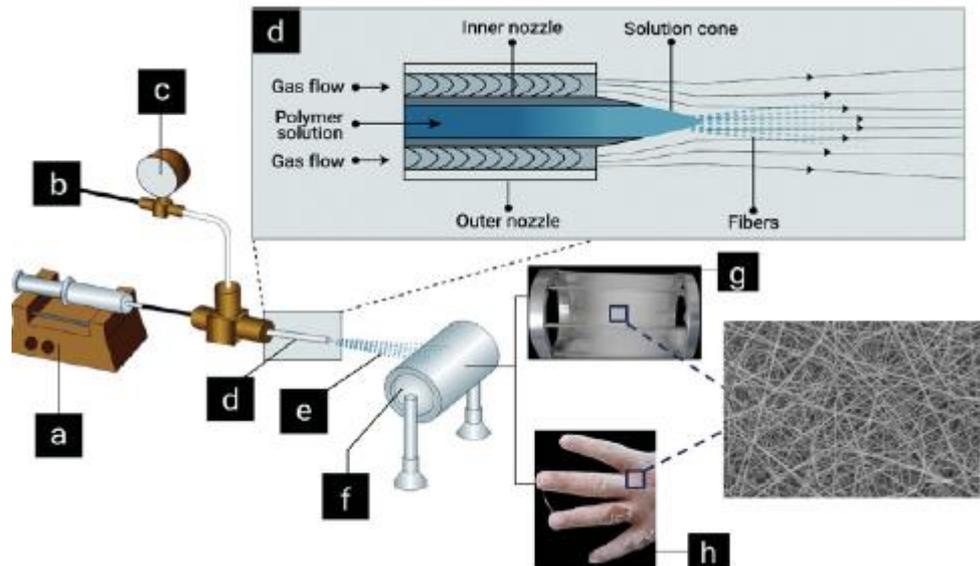


Figura 3 - Representação esquemática da técnica de FSS utilizada para produção de fibras. (a) Bomba de infusão; (b) gás pressurizado; (c) manômetro; (d) bico; (e) nanofibras de polímero que saem do bocal e são direcionadas para o coletor (f); (g) manta de nanofibras depositada no coletor, (h) manta de nanofibras depositadas in situ. Em (d) também é exibida uma vista em corte transversal ampliada do bico, exibindo o interior e externa. Figura reproduzida com autorização de (Martins. *et al*, 2020). Direitos autorais 2020 American Chemical Society

4.2.2 Produção de espécies a base de carbono

Diferentes tipos de materiais carbonáceos foram imobilizados em mantas de PA6 para aplicação na adsorção de poluentes orgânicos. Os materiais carbonáceos utilizados foram fuligem de poliestireno, óxido de grafeno e cinzas volantes de bagaço de cana, conforme descrito a seguir:

4.2.2.1 Produção de fuligem de poliestireno

Poliestireno oriundo de resíduos da construção civil foram incinerados e a fuligem foi coletada com uma placa metálica e armazenado até seu uso (Figura 4).

Foram preparadas soluções poliméricas de 25% m/v de PA6 com 3:2 de ácido fórmico e diclorometano contendo 1 e 3% m/v de fuligem e submetidas a FSS sob agitação por 3 horas. Essa solução foi submetida a FSS com uma taxa de vazão de 5 ml h^{-1} , pressão do ar de 1,5 bar, 32 cm de distância de trabalho, coletor de hastes com rotação de 180 rpm, temperatura ambiente entre 25 e 30 °C e umidade relativa do ar entre 35 e 50%. As mantas foram cortadas em discos de 13 mm de diâmetro contendo cerca 10 mg dessas amostras para realização dos testes de adsorção em lotes e em leito fixo.



Figura 4: Fuligem coletada em bandeja metálica

4.2.2.2 Produção de óxido de grafeno (GO)

O GO foi sintetizado utilizando o método Hummers modificado a partir de flocos naturais grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Para isso, 3g de grafite foram misturados a 70 ml de H_2SO_4 97 % sob agitação em um banho de gelo. Sob vigorosa agitação foi adicionado KMnO_4 lentamente para que a temperatura não excedesse 20 °C. Em seguida o sistema foi transferido para um banho de óleo mantido a 40 °C sob vigorosa agitação por 30 minutos. Posteriormente, foram adicionados 40 ml de água deionizada mantida sob agitação a 95 °C por 15 minutos. Outros 500ml de água deionizada foram adicionados seguidos por uma lenta adição de 15 ml de H_2O_2 (30%), alterando a cor de marrom para amarelo. A mistura foi então filtrada e lavada com HCl 1:10 aquoso (250 ml) para a remoção de ácidos e íons metálicos. O sólido resultante foi seco a temperatura ambiente (MERCANTE *et al.*, 2017).

Foram realizados testes preliminares para se determinar o tempo de imersão e a concentração da solução de GO a ser utilizada na modificação das mantas de nanofibras de PA6. A solução de GO estoque foi diluída em 1 mg ml^{-1} em água deionizada, e foram testados os tempos de 30 minutos, 1, 2 e 3 horas na imersão da manta de PA6. Foi observado que mais de 2 horas não favorecia o aumento de GO nas mantas. Após a otimização do tempo foi investigada a influência da concentração de 0,25, 0,5, 1 e $1,5 \text{ mg ml}^{-1}$. Após o tempo de imersão, as mantas foram retiradas da solução e o excesso de solução foi removido com papel filtro para posteriormente serem acondicionadas em dessecadores.

Para a produção da manta de PA6 com GO reduzido (PA6rGO), a manta PA6GO foi submetida à imersão em solução contendo 0,3 mg de ácido ascórbico para cada mg da manta PA6GO por 48 horas e lavadas com água miliQ. Após a redução do GO, as mantas passavam de uma coloração marrom claro para cinza, indicando a redução do GO (MERCANTE *et al.*, 2017). As mantas foram cortadas em discos de 13 mm de diâmetro contendo cerca 5 - 10 mg dessas amostras para realização dos testes de adsorção em lotes e em leito fixo.

4.2.2.3 Produção das Cinzas volantes de Bagaço de Cana Ativadas (CVBCA)

Primeiramente, as cinzas volantes de bagaço de cana foram secas e peneiradas (18 - 20 mesh: 1 - 0,84 mm) para coletar partículas menores que 1 mm para a ativação. As cinzas volantes de bagaço de cana que não foram submetidas à ativação passaram por uma segunda peneira de 50 mesh para coleta de partículas menores que $300 \mu\text{m}$. Essas amostras foram chamadas de CVBC. Para a ativação, foi realizado o processo em forno tubular (Lindberg/Blue M Thermo Scientific) com rampa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} até 800°C sob atmosfera de N_2 (150 ml min^{-1}), 2 horas em 800°C sob atmosfera de CO_2 (150 ml min^{-1}) e resfriamento sob atmosfera de N_2 (150 ml min^{-1}). A ativação contribui com a formação de poros levando a um aumento da área superficial (PURNOMO; SALIM; HINODE, 2012). Por fim, essas amostras foram peneiradas (50 mesh) para serem coletadas partículas menores que $300 \mu\text{m}$ (Figura 5). Elas foram chamadas de CVBCA.

Foram avaliados o desempenho de adsorção das CVBC e CVBCA em adsorção em lotes. Para os testes de adsorção em leito fixo, as CVBC e CVBCA foram dispersas em soluções de água deionizada ou EtOH e então submetidas à filtração (1 ml min^{-1}) em um suporte de filtros contendo a manta de nanofibras de PA6 onde as fuligens ficavam retidas por filtração. Logo após eram realizados os testes de adsorção em leito fixo. Essas amostras foram chamadas de PA6-CVBC e PA6-CVBCA.

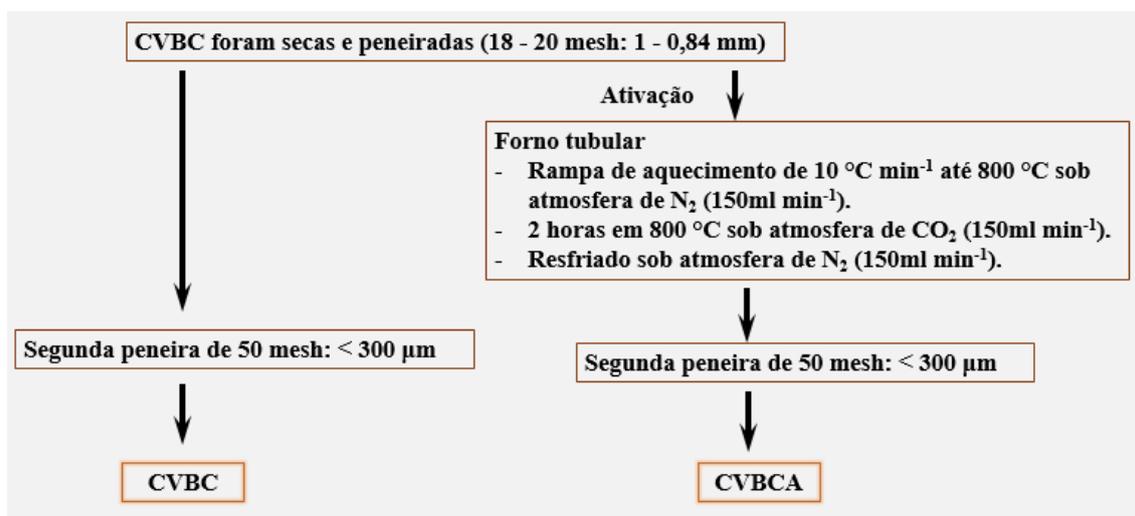


Figura 5: Fluxograma da produção das CVBC e do processo de ativação (CVBCA)

4.2.3 Caracterizações das mantas de PA6

Não foi possível realizar todas as caracterizações em todas as plataformas propostas. Assim, a Tabela 2 resume as caracterizações apresentadas para cada plataforma. Todos os experimentos foram realizados na Embrapa Instrumentação.

Tabela 2: Relação das caracterizações realizadas para cada plataformas

	PA6	PA6 Fuligem	PA6 GO e rGO	PA6 CVBC e CVBCA
MEV	X	X	X	X
TGA	X	X	X	X
EDS		X		X
BET				X
FTIR	X	X	X	X

DRX	X		X	X
Energia superficial				X
Ângulo de contato	X	X	X	

4.2.3.1 Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi medido em um sistema realizado com a câmera CCD (KGV-5000) pingando cerca de 5 μ l de água nas mantas e o ângulo foi calculado pelo software KSV CAM 2008 (system (CAM 101 model KSV Instruments). As medidas foram feitas nas mantas armazenadas em dessecadores puras e funcionalizadas. Para as imagens, o ângulo de contato foi calculado usando o software (KSV CAM 2008)

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das fibras puras e funcionalizadas, assim como das cinzas, foram analisadas por MEV utilizando o microscópio JEOL JSM-6510. As amostras foram recobertas com cerca de 20 nm de ouro antes de serem analisadas utilizando uma metalizadora. Foi utilizado o software de análise de imagens *Image J* (*National Institutes of Health, EUA*) para medir o tamanho das fibras e das fuligens. Além disso foram feitas análises MEV-EDS para investigar a composição elementar das amostras.

4.2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram submetidas a análises de TGA no equipamento Q500 (*TA Instruments*) para avaliar a estabilidade térmica e a concentração de materiais ativos de carbono presentes nas nanofibras funcionalizadas. As amostras foram previamente mantidas em dessecadores. Cerca de 8mg foram colocados em porta amostras de platina e submetidas a uma rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C min⁻¹ sob atmosfera de uma mistura de (60:40) de nitrogênio e ar ou de apenas nitrogênio com taxa de fluxo de 10 ml min⁻¹.

4.2.3.4 Potencial Zeta

Foram realizadas análises de potencial zeta para avaliar as cargas superficiais e a estabilidade da solução e os tamanhos das partículas nas amostras. Para isso, elas foram dispersas em água deionizada com o auxílio de um ultrassom de ponteira. O equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments. Foram realizadas 5 leituras com 5 repetições

4.2.3.5 BET Micromeritics ASAP-2020

As análises de área superficial foram realizadas no Micromeritics ASAP-2020.

4.2.3.6 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de raios-X foram realizadas utilizando o Shimadzu XRD-6000 operando a 30 kV e 30 mA com feixe de radiação de Cu K α .

4.2.3.7 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de FTIR nas amostras das nanofibras puras, funcionalizadas e das cinzas com o espectrofotômetro de infravermelho Bruker Vertex 70. As amostras eram armazenadas em dessecadores antes das análises. O espectro foi coletado de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ com um total de (64 scans) varreduras de 2 cm⁻¹ de resolução.

4.2.3.8 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Foram realizados testes de tração com as mantas de nanofibras puras e funcionalizadas previamente armazenadas em dessecadores. Os testes foram realizados no equipamento Q800 (*TA Instruments*) no modo de tração de filmes finos. As amostras foram cortadas em cerca de 6,14mm de largura e 8 mm de comprimento, sendo que o comprimento de trabalho era de 5,2 mm. Os ensaios foram realizados com tensão

uniaxial com rampa de $700 \mu\text{m min}^{-1}$ e amplitude de deformação de 0,1% a temperatura ambiente.

4.2.4 Adsorção

4.2.4.1 Testes de adsorção em lotes e em leito fixo

As plataformas produzidas foram submetidas a testes de adsorção em lotes (descontínuas) (Figura 6 - a) (PENG *et al.*, 2018) e adsorção em leitos fixos (contínua) (Figura 6 - b) (MAEDA *et al.*, 2019) de azul de metileno (AM). O AM é um corante catiônico normalmente utilizado como molécula modelo, pelo seu baixo custo e fácil detecção (Figura 6 - c). Para os testes cinéticos, as alíquotas de cerca de 2 ml foram retiradas para imediata análise em um espectrômetro UV-Vis shimadzu (monitoramento em 665 nm) e depois devolvidas ao becker. Para os testes isotérmicos foram retiradas alíquotas de 0,1 ml para diluição em água deionizada para posterior análise no espectrômetro UV-Vis.

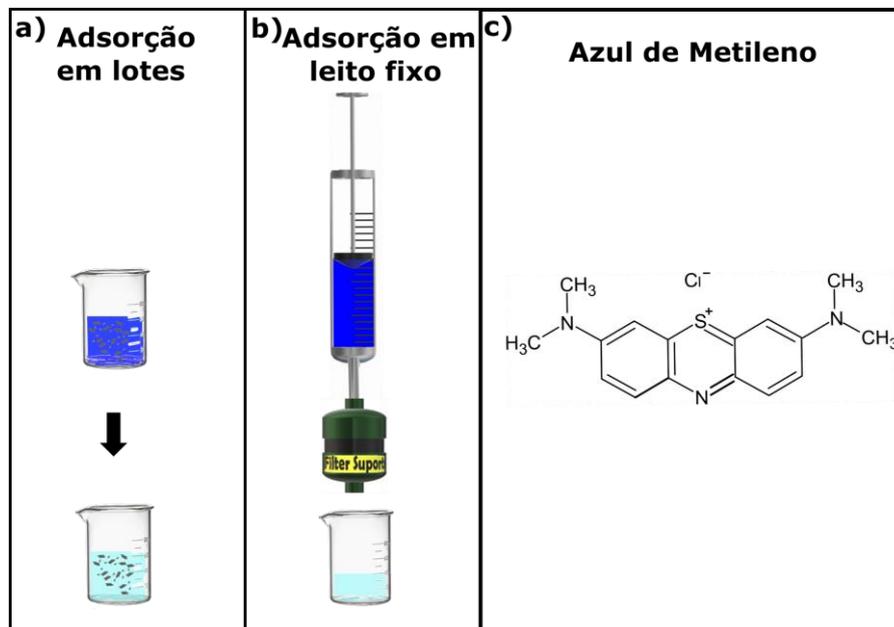


Figura 6: Esquema ilustrativo da adsorção em lotes (descontínua) (a); adsorção em leito fixo (contínua) e estrutura química do azul de metileno (AM).

Os testes de adsorção em lotes foram feitos a temperatura entre 20 e 30°C sob agitação de 150 rpm. Para avaliar a eficiência de adsorção em porcentagem foi utilizado a Equação 8:

$$R_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (8)$$

, onde C_0 (mg/L) é a concentração inicial da solução e C_t (mg/L) é a concentração em equilíbrio ou no tempo 't'. Para avaliar a eficiência do adsorbato (mg/g) foi utilizado a Equação 9:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (9)$$

, onde V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorbato. Os testes experimentais para avaliar q_e tiveram duração de 12 horas para garantir que o equilíbrio da reação fosse atingido conforme recomendado em (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Foram realizados testes cinéticos empregando as equações de pseudo 1° ordem e pseudo 2° ordem. Para estudos de isotermas foram aplicados os modelos de Freundlich e Langmuir (Tabela 1) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Os testes de adsorção em leitos fixos foram realizados utilizando um suporte para filtros de 13 mm de diâmetro sendo 10 mm de região ativa (78,5 mm²). A vazão da solução foi controlada por uma bomba (modelo NE-300, *SyringerPump*) variando a vazão de 0,6, 1, 1,5, 2 e 3 ml min⁻¹. As espessuras das mantas funcionalizadas foram medidas com micrômetro. As massas das amostras das diferentes plataformas foram padronizadas e medidas previamente em balança de 4 casas decimais.

As eficiências de adsorção em porcentagem (R) em leitos fixos foram calculadas a partir da equação 10:

$$R = \int_0^{t \text{ total}} \frac{(1 - \frac{C_t}{C_0}) dt}{t \text{ total}} * 100 \quad (10)$$

A capacidade máxima (Q_{eq}) de adsorção em leito fixo foi calculada pela equação 11:

$$Q_{eq} = QC_0 \int_0^{t_{total}} \frac{(1 - \frac{C_t}{C_0}) dt}{m} \quad (11)$$

, onde C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução e C_t (mg L^{-1}) é a concentração em equilíbrio ou no tempo 't' e m é a massa do adsorvente. A integral da equação (q_{eq}) é a área entre as curvas ruptura $C_t/C_0 = 0$ e $C_t/C_0=1$. Ou seja, é a eficiência de adsorção do adsorvente até a saturação ou equilíbrio, que ocorre quando a concentração da solução antes da filtração é igual a concentração após a filtração. A cinética de adsorção em leito fixo foi avaliada pelo modelo de Bohart Adams (Tabela1 - Equação 7) (CHU, 2020).

4.2.4.2 Reutilização das mantas

As reutilizações das plataformas foram realizadas no sistema de adsorção em leito fixo devido à sua facilidade. Além disso, é importante investigar o comportamento de reutilização em sistemas contínuos que se assemelham mais com práticas de adsorção em situações reais. Os testes de reutilização das mantas ocorreram após a limpeza dos adsorventes com 2 ml de etanol comercial a 1 ml min^{-1} no próprio suporte onde ocorreu a filtração. Logo após uma nova filtração com a solução de corante ocorria.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

5.1 Produção das nanofibras

A produção de nanofibras por FSS tem similaridades em relação ao sistema da eletrofiação, incluindo o coletor. O coletor mais utilizado na eletrofiação é o coletor de tambor que se caracteriza em um cilindro metálico (Figura 7 - a). A aplicação deste coletor de tambor na FSS traz prejuízos relacionados à dificuldade de recuperação da manta de nanofibras devido à sua aderência no papel alumínio que envolve o coletor, além da baixa taxa de coleta. Desta forma, procurou-se desenvolver um coletor vazado de hastes (Figura 7 - b, d) que aumentasse a eficiência de coleta, facilitasse a recuperação da manta e contribuísse com a evaporação de solventes residuais que podem ser um problema para FSS quando utilizados solventes de alto ponto de ebulição (ALVARENGA, Augusto Duarte; S. CORREA, 2020).



Figura 7: Manta de nanofibras de PA6 produzida por FSS no: (a) coletor de tambor, (b) e coletor vazado de hastes, (c) recuperação da manta no papel alumínio que recobre o coletor de tambor, (d) e coletor vazado de hastes desenvolvido no trabalho, que dispensa uso de papel alumínio e que melhora a recuperação das fibras.

A produção de nanofibras de PA6 pela técnica FSS já havia sido otimizada utilizando o ácido fórmico para produzir soluções empregando concentrações de 16% e 18% (LEE *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2013, 2014). Entretanto, quando as condições foram

repetidas, não foi possível a obtenção de mantas com boas propriedades mecânicas como resistência e maleabilidade. Devido à dificuldade de evaporação do AF, foram formados aglomerados que conferiram rigidez e fragilidade as mantas. Assim, buscou-se desenvolver um coletor que facilitasse a evaporação de solventes e alternativas de solventes mais voláteis. A adição de DCM (BEHLER; HAVEL; GOGOTSI, 2007) mostrou-se uma possibilidade interessante devido à sua alta volatilidade e a capacidade de formar soluções homogêneas combinado com o AF e o PA6. Apesar do DCM não ser um solvente do PA6, é possível produzir soluções homogêneas até a proporção de 3:2 de AF:DCM. Maiores concentrações de DCM não produzem soluções homogêneas (BEHLER; HAVEL; GOGOTSI, 2007). No processo de produção das fibras o DCM evapora primeiro devido ao seu baixo ponto de ebulição ($39,6^{\circ}\text{C}$). O AF (ponto de ebulição de $100,8^{\circ}\text{C}$) demora mais para evaporar e interage melhor com o PA6 permitindo o estiramento da fibra antes de sua completa evaporação. As mantas obtidas estão mostradas nas imagens de MEV mostradas na Figura 8. As mantas produzidas com essa mistura de solventes apresentaram maior resistência mecânica e elasticidade, tornando-a mais fácil de ser manuseada.

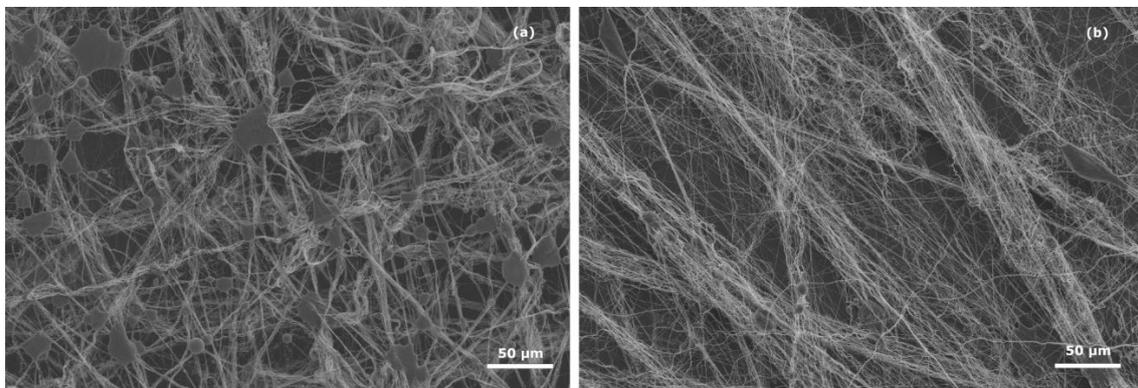


Figura 8:MEV das nanofibras de PA6 produzidas por FSS em solução de (a) 100% ácido fórmico e (b) 3:2 ácido fórmico:diclorometano.

A concentração das soluções variou em 18, 20, 25 e 30 % m/v. Foi observado que baixas concentrações reduzem o diâmetro médio das fibras, mas proporciona uma baixa produtividade. O aumento da concentração tende a aumentar o diâmetro médio das fibras (Tabela 3). Além disso, concentrações extremas tendem a criar mais defeitos como *beads* e aglomerados de PA6. Assim, a concentração de 25% m/v foi escolhida.

A pressão do gás de arraste foi variada entre 0,1 e 4 bar. Foi observado que 0,1 bar já possibilita a evaporação da mistura dos solventes contendo AF e DCM. As fibras estiradas com essa pressão possuem aspectos enrolado. O aumento da pressão tende a um maior direcionamento e diminui os espaços entre fibras influenciando na porosidade da manta. Entretanto, pressões altas faz com que menos fibras sejam aderidas no coletor utilizado. As fibras obtidas nestas condições estão mostradas nas imagens de mostradas na Figura 9.

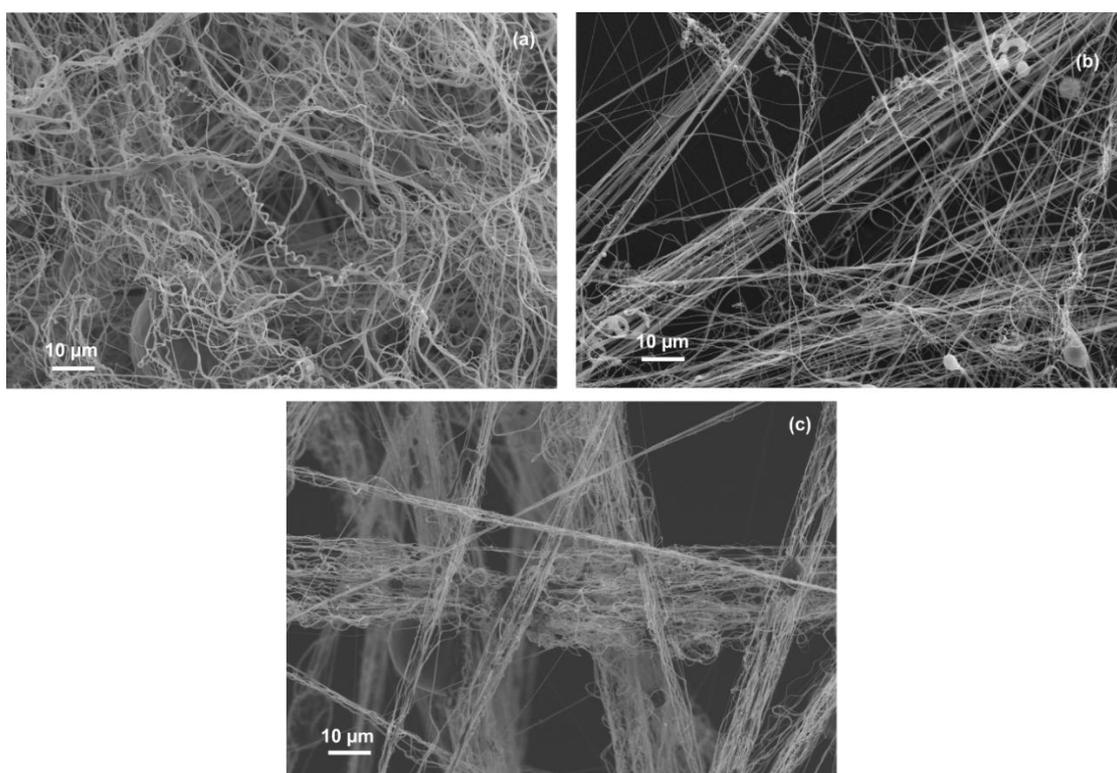


Figura 9:MEV de mantas de nanofibras de PA6 produzidas com pressão de (a) 0,1 bar, (b) 2 bar e (c) 4 bar.

A taxa de ejeção foi investigada fixando a pressão em 2 bar e variando em 4,2, 5, 7,2, 10, 15e 20 ml h⁻¹ e as fibras obtidas nestas condições estão mostradas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas na Figura 10. Foi observado que o aumento da vazão leva à uma tendência de maior densidade de fibras e a um leve aumento de defeitos devido a maior frequência de aglomerados de PA6 nas mantas. Apesar disso, só foi observada a tendência de dissolução e “fusão” de fibras devido ao excesso de solvente residual nas fibras produzidas a uma vazão de 20ml h⁻¹ (Figura 10 - f) mostrando a alta capacidade de produção das fibras a partir da solução de PA6 com

AF e DCM. A vazão de 5 ml h^{-1} foi estabelecida para continuidade dos estudos por resulta em menos defeitos que poderia influenciar em etapas de funcionalização.

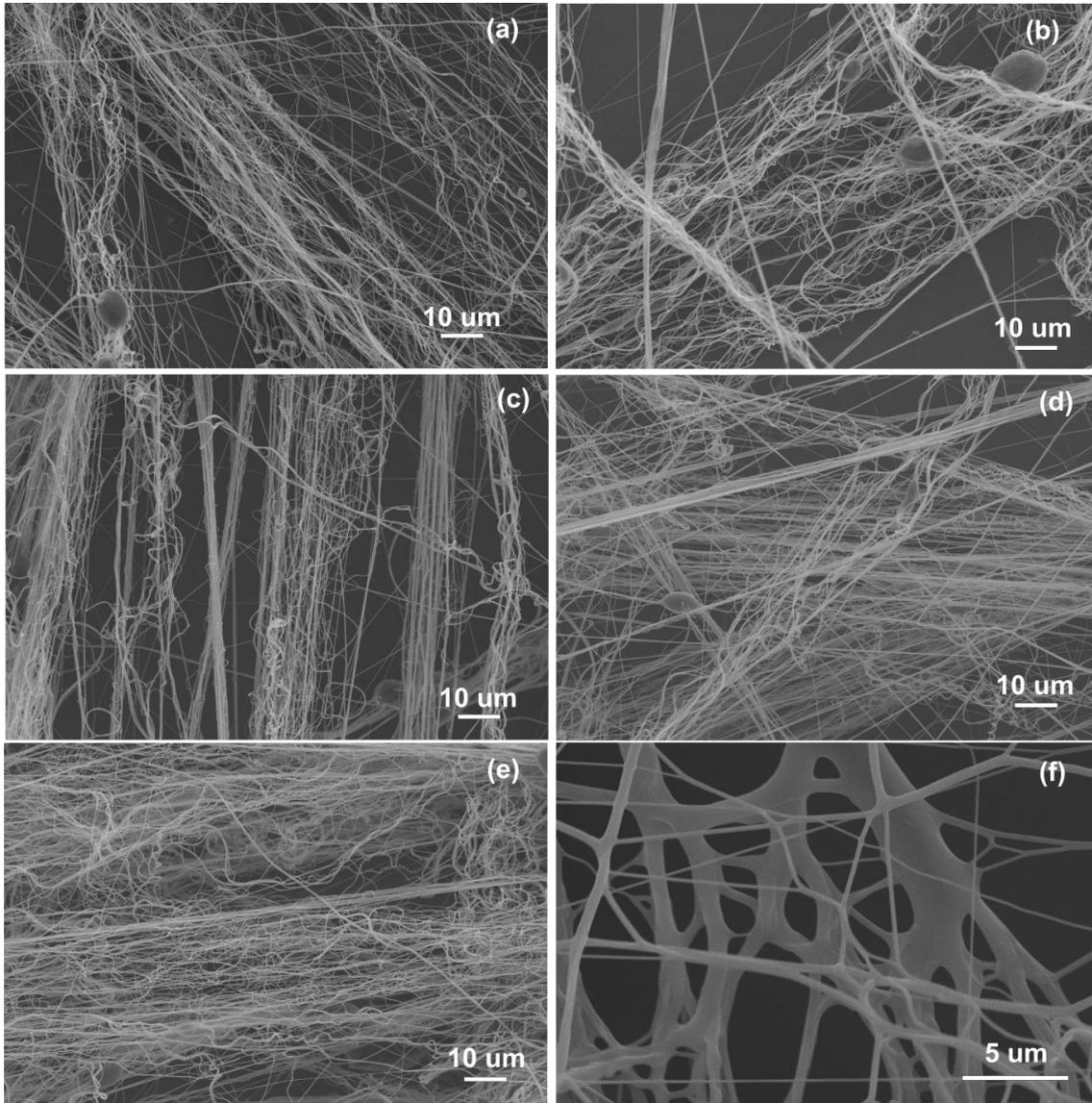


Figura 10: MEV de mantas de nanofibras de PA6 produzidas com vazões de (a) 5 ml h^{-1} , (b) 7 ml h^{-1} , (c) 10 ml h^{-1} , (d) 15 ml h^{-1} , (e) e (f) 20 ml h^{-1} .

A distância de trabalho influenciou na espessura das mantas devido à quantidade de fibras aderidas ao coletor. Distâncias maiores tendem a dispersar as fibras em maiores regiões, ao passo que distâncias menores fazem com que mais fibras passem pela região do coletor e fiquem aderidas em uma área mais restrita. A maior velocidade de rotação do coletor permitiu uma tendência de orientação das fibras. Entretanto, levou a uma menor produtividade devido ao aumento do deslocamento de ar provocado pela alta

velocidade do coletor dispersando as fibras. E finalmente, foi investigado a influência da protrusão da agulha em relação a saída do ar. Foi observado que essa prática permite um aumento da pressão que contribui diretamente na evaporação do solvente. A Tabela 3 resume as condições de produção das mantas e os diâmetros médios.

Tabela 3: Resumo de parâmetros na produção de nanofibras de PA6

Concentração da solução (v/v)	Vazão da solução (ml min ⁻¹)	Pressão do ar (bar)	Distância de trabalho (cm)	Diâmetro das nanofibras (nm)	Diâmetro (1 cm protusão)
20	4	1	50	142 ± 33	-
25	4	1	50	150 ± 53	164 ± 59 *
30	4	1	50	456 ± 195	-
20	5	2	35	184 ± 39	-
25	5	2	35	199 ± 58	-
30	-	-	-	-	-
20	7	1	30	165 ± 81	-
25	7	2	30	207 ± 80	139 ± 40*
30	7	2	30	345 ± 188	-
20	10	1	50	173 ± 61	-
25	10	1	50	197 ± 81	152 ± 39 *
30	10	1	50	349 ± 92	-
25	15	2	50	-	171 ± 54 *
25	20	2	50	-	155 ± 39 *

* Produção com pressão de 2 bar.

Assim, apesar de várias dessas condições permitirem a produção de mantas viáveis e com boas características, os parâmetros fixados foram escolhidos por permitirem uma manta mais homogênea (25% wt; 5ml h⁻¹) e com alta produtividade (2 bar de pressão; 30 cm de distância de trabalho; 180 rpm do coletor). Nessas condições as fibras obtidas resultaram em um diâmetro de 199 nm ± 58 (136 medições).

As mantas de PA6 produzidas por FSS apresentaram resultados de ângulo de contato de 109° após 60 segundos e são condizentes com a literatura (SHI *et al.*, 2014), diferente das mantas de PA6 produzidas por eletrofiação que apresentaram 0° após 10 segundos (AUSSAWASATHIEN; TEERAWATTANANON; VONGACHARIYA, 2008; HEKMATI *et al.*, 2014; ZHANG, Haitao *et al.*, 2009). Essa característica hidrofóbica da manta produzida por FSS foi atribuída a energia estática proveniente do atrito do ar no processo de produção de fibras. Essa hipótese foi confirmada após as mantas PA6 serem

molhadas em placas de petri com água deionizada com a ajuda de bastão de vidro e depois colocadas para secar em estufa 60° por 2 dias. Após esse período, novos testes de ângulo de contato mostraram resultados similares a mantas de PA6 produzidas por eletrofiação confirmando a retirada da energia estática pela água miliQ.

Para realizar os testes de tração, foram cortados corpos de 6,14 mm de largura com espessura de cerca de 0,2 mm e comprimento de 8 mm, sendo que o comprimento do corpo de prova era de cerca de 5,2 mm. Podemos observar na Figura 11 que a tensão de ruptura das mantas de PA6 foi próximo a 0,6 MPa com um alongamento menor que 20%. Esses valores são competitivos, considerando que membranas produzidas especialmente para destilação a vácuo apresentaram resistência à ruptura de 1,2 MPa (DONG, Zhe Qin *et al.*, 2015). Além disso, o acréscimo de outros materiais pode contribuir com a melhora dessas propriedades (NTHUNYA *et al.*, 2019).

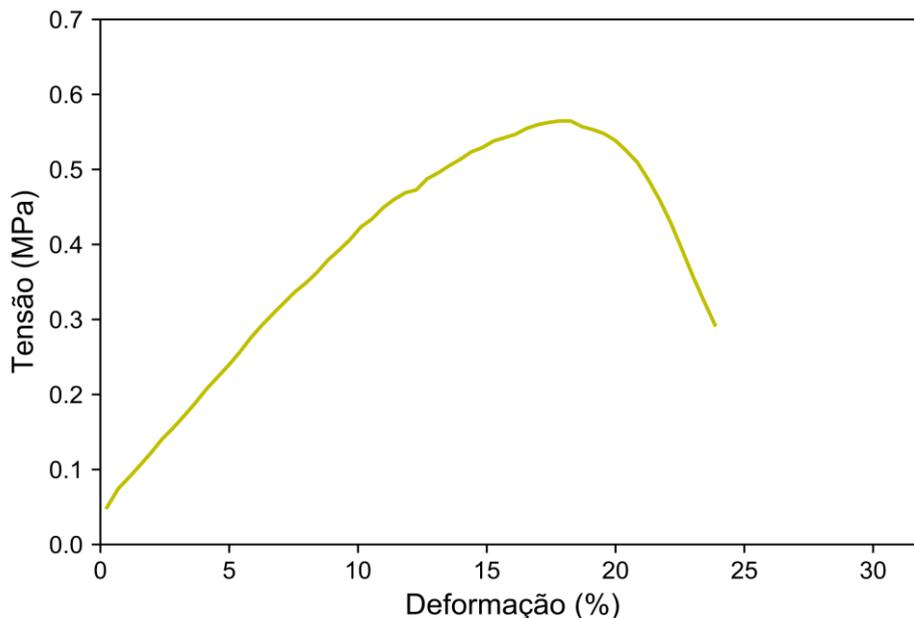


Figura 11: Teste de tração das mantas de nanofibras de PA6

O teste de TGA foi realizado para investigar a estabilidade térmica das mantas de PA6. Foi observado uma curva típica de degradação térmica com pico de degradação em 471 °C (CLARISA CARRIZALES1, SEAN PELFREY1, ROMAN RINCON1, THOMAS M. EUBANKS2, ANXIU KUANG2, MICHAEL J. MCCLURE3, 2008)(N49 2008). A análise DRX mostrou os picos 20°, 24° e 21,4° típicos do PA6 com

as estruturas cristalinas alfa (200, 002 e 202) e gama (001) (DING et al., 2014; SWAMINATHAN; MUTHUMANICKAM; IMAYATHAMIZHAN, 2015).

Apesar da produção de nanofibras de PA6 pela técnica de FSS já ter sido reportada na literatura (LEE *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2013, 2014; SINHA-RAY *et al.*, 2013), os trabalhos utilizam ou de fonte de aquecimento do ar ou sistemas de exaustão próximo ao coletor para favorecer a evaporação de solvente residual. Neste trabalho foi possível a produção de mantas de nanofibras com características desejáveis a partir de soluções de 3:2 de ácido fórmico e diclorometano.

5.2 Materiais a base de carbono, funcionalização das mantas de nanofibras de PA6 e avaliação de adsorção em lotes e em leito fixo

5.2.1 Produção de mantas de nanofibras de PA6 contendo fuligem de poliestireno pelo método FSS

5.2.1.1 Caracterizações

As mantas produzidas de PA6 com 1 e 3% de fuligem são mostrados na Figura 12 a) e b), respectivamente. Podemos observar que a concentração de fuligem refletiu na coloração mais escura da manta. Análises de BET da fuligem produzida forneceu uma área superficial de 48,94 m² g⁻¹ e tamanho de poros de 67,14 Å. composição química da fuligem mostrou uma alta pureza de carbono como mostrado na Figura 12 c). O ângulo de contato das mantas PA6-fuligem 1% e 3% foram de 145 ° mostrando alta hidrofobicidade (Figura 12 - d). Diferente da manta de PA6 carregada com energia estática mostrado na seção anterior, não foi possível molhar essa manta com a ajuda de forças mecânicas. Esse resultado está de acordo com outros trabalhos que mostram a alta hidrofobicidade de fuligem com alta pureza de carbono (SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019). Quando analisamos o TGA podemos observar pelo o balanço de massa que as mantas de PA6 com 3 % de fuligem possui maior quantidade de fuligem como esperado.

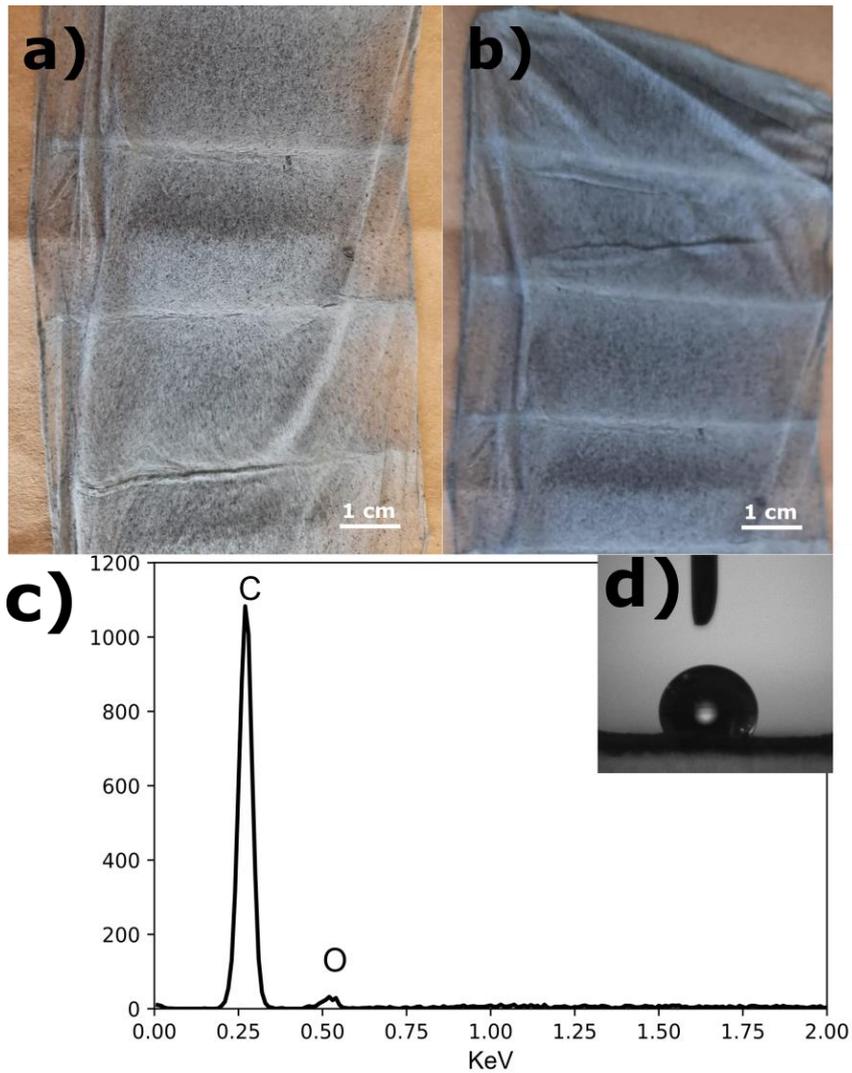


Figura 12: Fotografia das mantas de nanofibras de PA6-Fuligem 1% a), 3% b), EDS da fuligem de poliestireno c) e o ângulo de contato da manta PA6-Fuligem 1% d).

As imagens de MEV mostram que as fibras produzidas são lisas e uniformes (Figura 13). O diâmetro médio dessas fibras das mantas PA6 fuligem 1 e 3% foram de 195 ± 43 e 227 ± 52 , respectivamente. Podemos observar que na manta produzida com 3% de fuligem existe um filme de fuligem em algumas regiões que envolve as fibras, indicando excesso de fuligem na solução fiada.

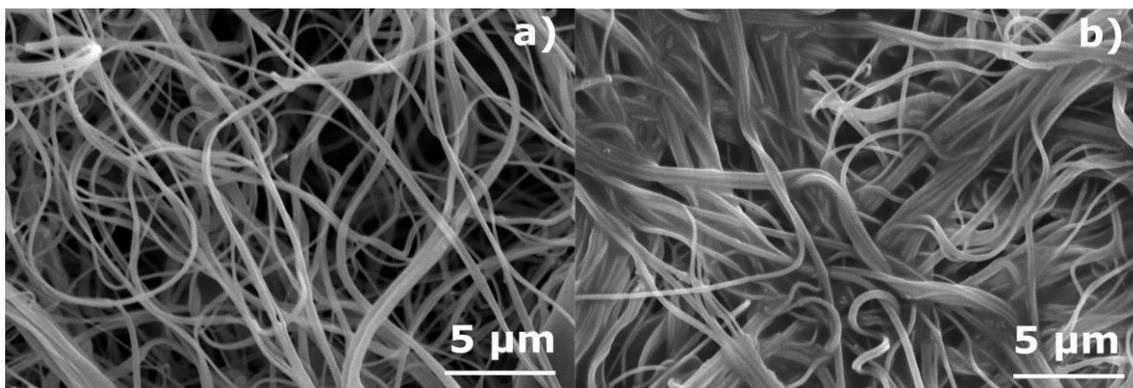


Figura 13: MEV das mantas de PA6-Fuligem 1 e 3%.

A Figura 14 mostra os resultados análise térmica dessas mantas. Podemos observar que a maior quantidade de PA6-fuligem 3% possui maior quantidade de carbono de queima incompleta, que continuam sua degradação térmica até próximo de 600 °C. Além disso, o carbono da fuligem contribuiu com a transferência de calor para as nanofibras de PA6, levando a uma degradação térmica a temperaturas mais baixas.

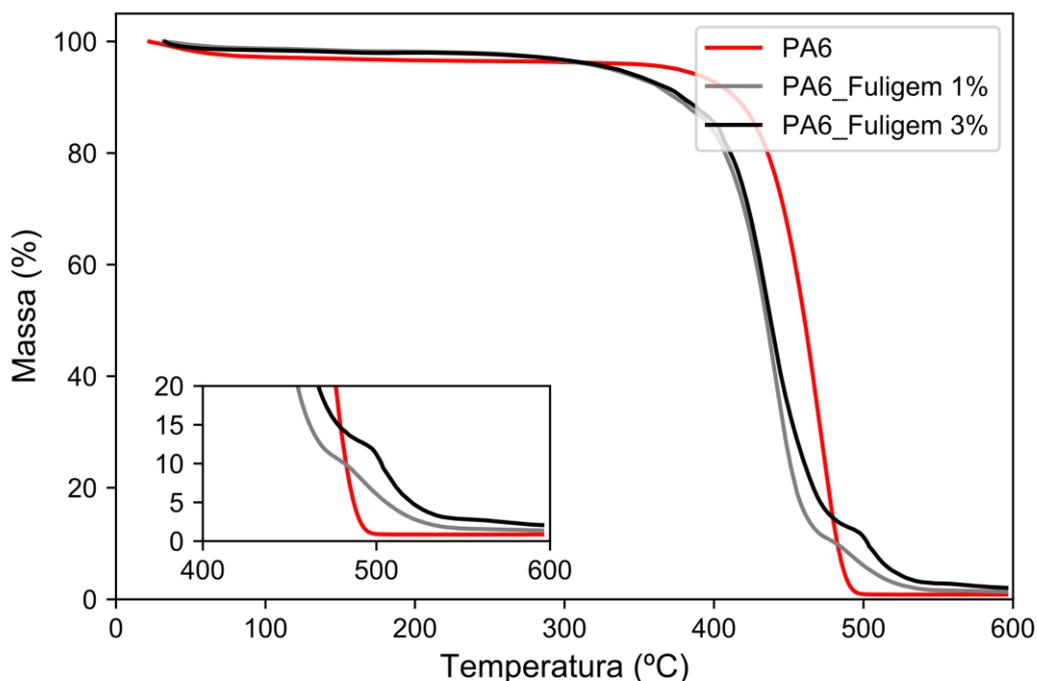


Figura 14: TGA das mantas de PA6-Fuligem 1 e 3%.

As análises de FTIR (Figura 15) mostra que as mantas fiadas com fuligem apresentam um pico entre 1460 e 1400 cm^{-1} que são representativos dos anéis aromáticos e alcanos presente na fuligem (GONG *et al.*, 2015).

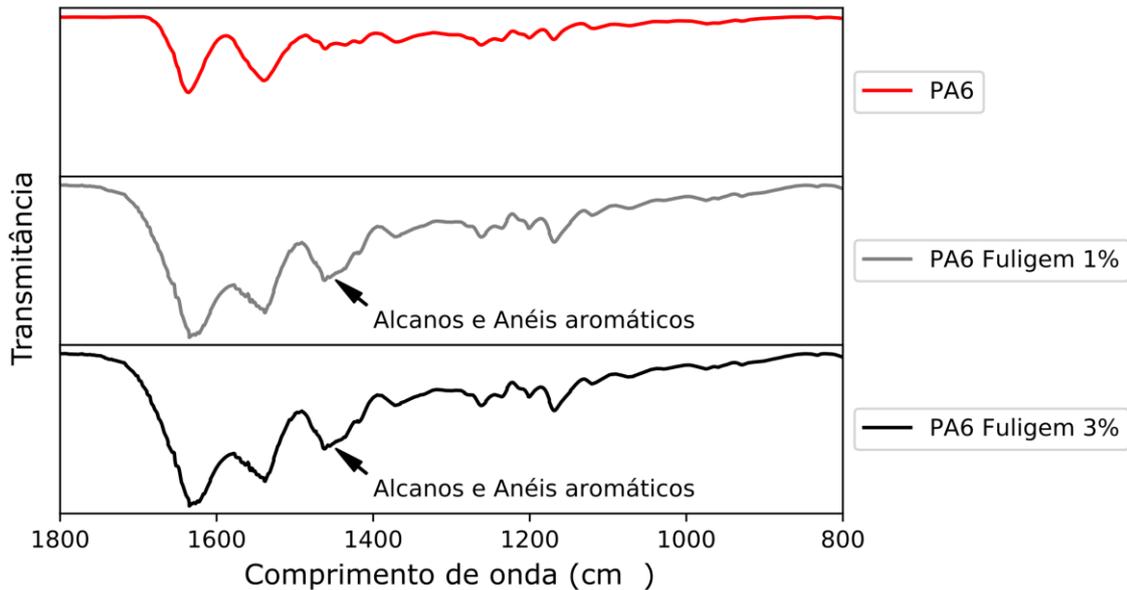


Figura 15: FTIR das mantas de PA6, PA6 Fuligem 1% e PA6 Fuligem 3%

5.2.1.2 Adsorção de azul de metileno

Os testes cinéticos e isotérmicos de adsorção em lotes da plataforma PA6-fuligem 3% foram realizados com 25 ml de AM em béquer de 100 ml. Para os testes cinéticos a concentração da solução foi de 5 mg L^{-1} e para os testes isotérmicos a concentração variou de 5 até 200 mg L^{-1} . As alíquotas retiradas para os testes cinéticos em tempos definidos foram analisadas no espectrômetro UV-Vis em 665 nm imediatamente após a coleta, e a solução foi devolvida ao béquer. Os testes isotérmicos foram realizados variando a concentração da solução de 5 até 100 ppm. Esses testes foram realizados a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com os béqueres tampados com papel filme. Os resultados são mostrados na Figura 16.

A correlação com os modelos cinéticos de pseudo 1° e pseudo 2° ordem foram ambas de 0.99. A correlação com o modelo isotérmico de Langmuir ($R^2 = 0,94$) foi maior que o modelo de Freundlich ($R^2 = 0.88$) indicando que a adsorção ocorre em monocamada. Os valores de eficiência relativa calculado foi de $15,8 \text{ mg g}^{-1}$ pelo modelo de Langmuir. O valor experimental foi de $13,70 \text{ mg g}^{-1}$. Esses resultados estão próximo com os encontrados na literatura (SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019). Apesar

disso, mais estudos podem ser realizados para otimizar os resultados dessa plataforma, como estudar processo de oxigenação da fuligem presente na plataforma.

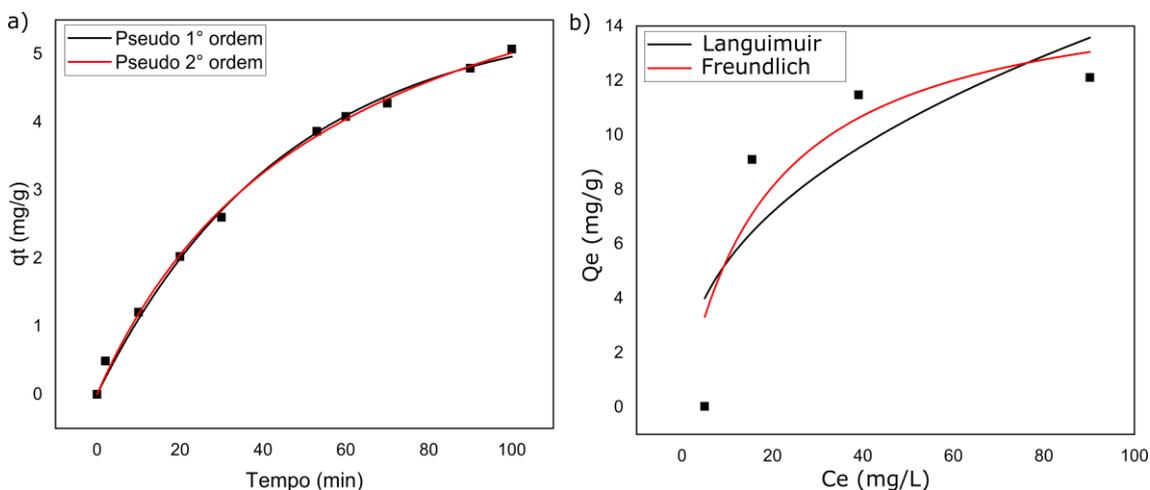


Figura 16: Modelos cinéticos (a) e isotérmicos (b) da adsorção de AM na plataforma PA6-Fuligem 3%.

Os testes em leito fixo foram realizados com a plataforma PA6-fuligem 3% variando a velocidade de vazão em 1, 2 e 3 ml min^{-1} (Figura 17 - a) e em massa (Figura 17 -b). Podemos observar que na maior vazão a curva de ruptura acontece antes que nas curvas de menor vazão. Esse fato é explicado pelo menor tempo de residência da solução dentro do sistema de adsorção e reflete nas eficiências relativas de cada plataforma que foram de 0,96, 0,89 e 0,42 mg g^{-1} para 1, 2 e 3 ml min^{-1} , respectivamente. Quando avaliamos a correlação dos dados com o modelo de Boahart Adams, os R^2 foram de 0,95, 0,89 e 0,88, respectivamente. A diminuição da correlação em relação ao aumento da vazão pode ser explicada pela baixa eficiência dessa quantidade de adsorvente neste sistema, fazendo com que parte da curva sigmoide não seja mostrada. A adsorção do AM nas nanofibras acontecem por interação π - π entre o anel aromático do AM e o carbono insaturado da fuligem (SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, 2019). Quando analisadas diferentes massas de adsorvente, podemos observar que maiores massas possuem curva de ruptura mais tardia, como esperado, devido à maior superfície de adsorção.

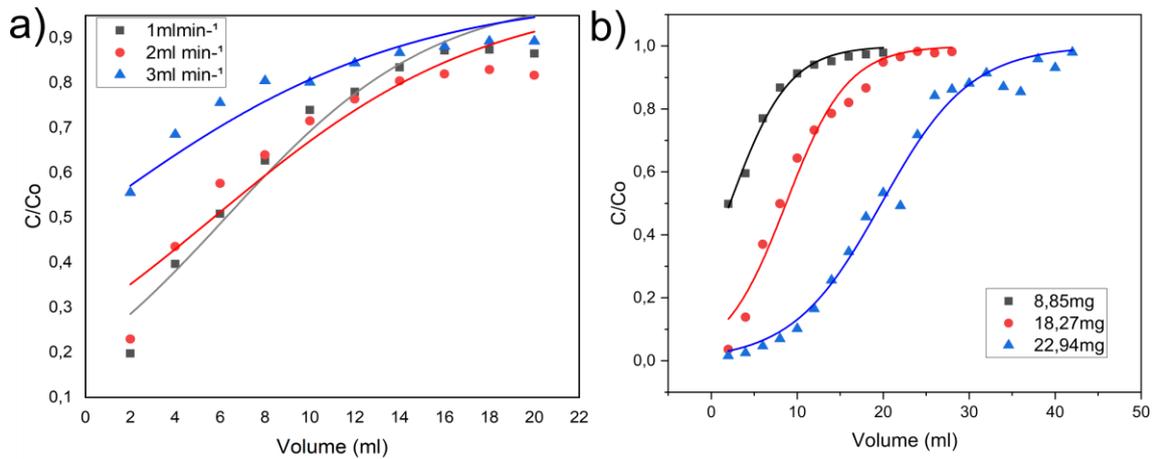


Figura 17: Curva de ruptura em solução de 5 ppm de AM em (a) diferentes vazões de solução e (b) diferentes massas de plataforma PA6 Fulgem 3%.

5.2.2 Modificação de mantas de PA6 com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, suas caracterizações e adsorções

5.2.2.1 Caracterizações

Primeiramente foram realizados testes preliminares na concentração da solução de GO e no tempo de imersão da manta. A solução estoque foi diluída em soluções de 0,25, 0,5, 1 e 1,5 mg ml⁻¹ para a funcionalização das mantas de nanofibras por imersão (PA6GO). Foi observado que o tempo de até 2 horas de imersão favorecia a deposição de maiores quantidades de GO nas mantas de nanofibras. Concentrações maiores que 1,0 mg ml⁻¹ e tempos maiores que 2 horas e agitação na imersão não tiveram efeito. Após o período de imersão o excesso de solução foi retirado com auxílio de papel filtro. As fibras obtidas nestas condições estão mostradas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas na Figura 18.

Os papéis filtros utilizados nas mantas imersas nas soluções de 0,25 e 0,5 mg ml⁻¹, conforme inspeção visual, não adsorveu excesso de GO das mantas, mantendo a coloração branca característica do papel. Já o papel filtro das mantas imersas em soluções de 1,0 mg ml⁻¹ apresentou alguma adsorção de GO residual das mantas, corroborado pela mudança de coloração. E por fim, o papel filtro da solução de 1,5 mg ml⁻¹ apresentou intensa coloração do GO indicando um grande excesso de GO na solução para funcionalização de mantas PA6. Após a retirada do excesso, as mantas foram secas em dessecadores por pelo menos 6 dias. As mantas de PA6GO

funcionalizadas com soluções de 1 mg ml^{-1} de GO foram escolhidas para a produção das mantas PA6rGO. As mantas de PA6GO e PA6rGO apresentaram ângulo de contato de 10° e 30° em 1 segundo, respectivamente. Assim, os grupos de oxigênio presentes no GO contribuem com a melhor interação com a água.

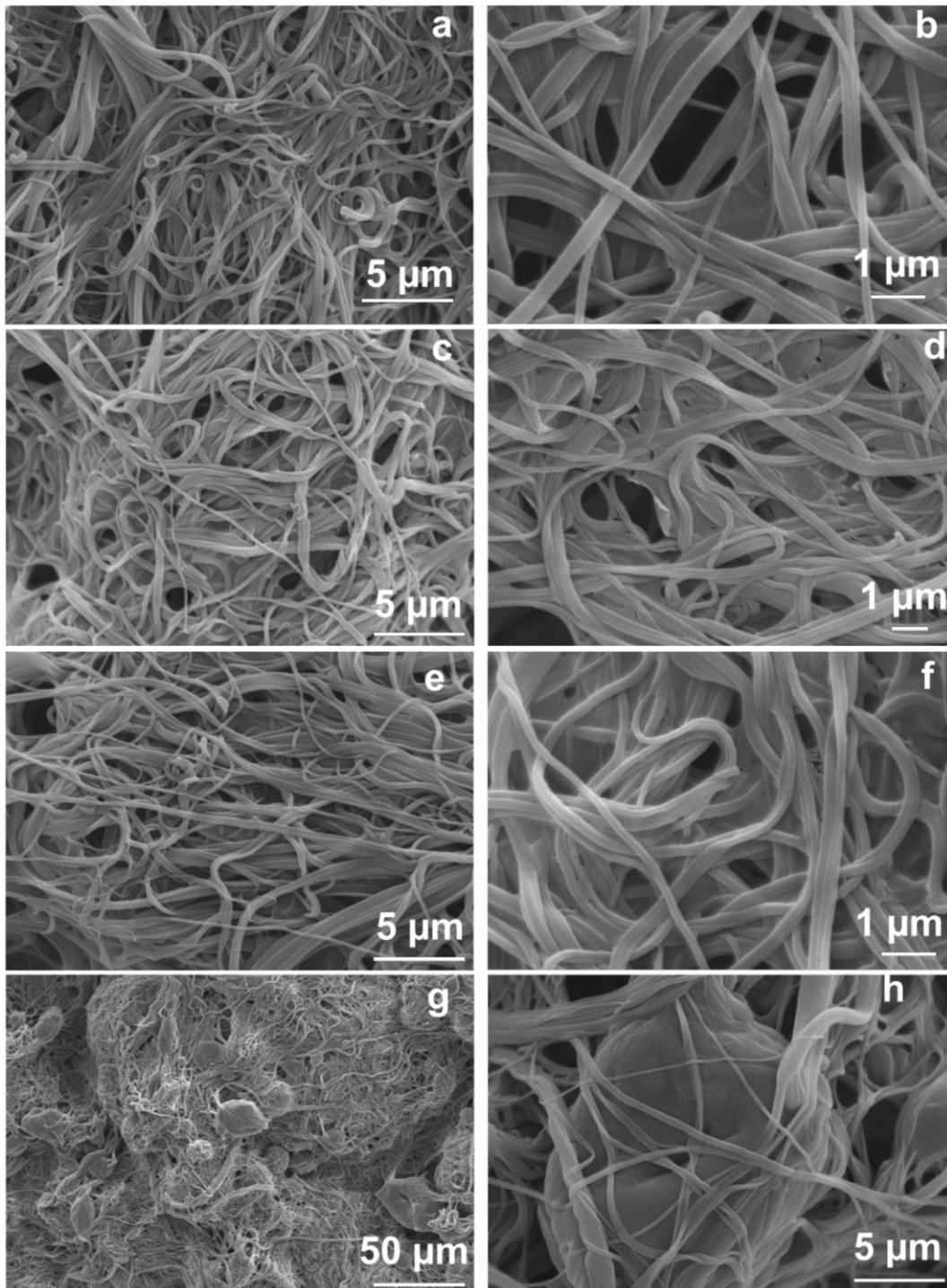


Figura 18: MEV das mantas de PA6 funcionalizadas com soluções de GO de concentrações (a, b) $0,25 \text{ mg ml}^{-1}$, (c, d) $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$, (e, f) 1 mg ml^{-1} e (g, h) $1,5 \text{ mg ml}^{-1}$.

Os testes de TGA foram realizados para investigar a estabilidade térmica e as concentrações de grafeno nas mantas, conforme Figura 19, com curvas típicas do GO, PA6, PA6GO e PA6rGO (XIAO *et al.*, 2016). É observado que o GO e o rGO aumentam levemente a estabilidade da manta PA6 devido à sua forte interação secundária com o GO e rGO (HERNÁNDEZ *et al.*, 2016). A estabilidade térmica da manta PA6GO é um pouco maior que a PA6rGO devido à maior possibilidade de ligações de hidrogênio entre o GO e o PA6 (HERNÁNDEZ *et al.*, 2016). As curvas de PA6GO e PA6rGO mostraram que a carga de grafeno nas mantas é de 2%. Essa carga de GO e rGO presente na fibra é menor que a encontrada em outros trabalhos que também usaram GO para filtração de MB (LEE *et al.*, 2015).

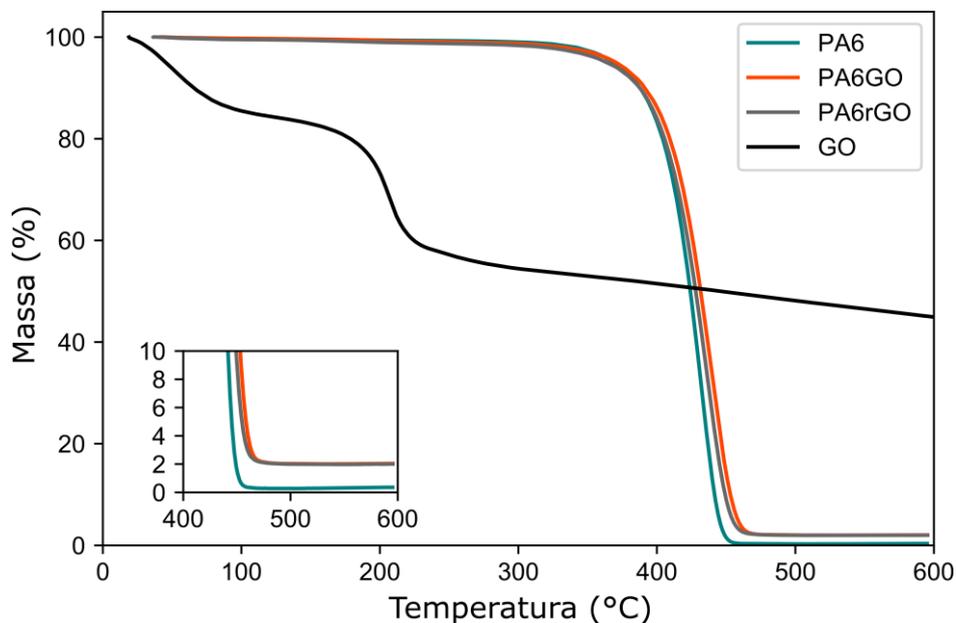


Figura 19: TGA da manta de PA6, PA6GO, PA6rGO e do GO puro.

Os difratogramas de raios-X das amostras estão mostrados na Figura 20. Observa-se o pico em $11,08^\circ$ correspondente ao espaço interplanar de 0,85 nm entre as folhas de GO, o que indica que as folhas estão empilhadas em multicamada (DING *et al.*, 2014). Ainda é possível verificar o desaparecimento do pico de $11,8^\circ$ e o surgimento de dois outros picos em $14,0^\circ$ e $16,9^\circ$, relacionado à interação entre o GO e o rGO e a manta de nanofibras de PA6 (SWAMINATHAN; MUTHUMANICKAM; IMAYATHAMIZHAN, 2015b). Essa interação acontece principalmente por ligações de hidrogênio (SILVESTRI *et al.*, 2019). Esses picos ficam mais intensos na curva devido à

menor quantidade de oxigênio do rGO em relação ao GO favorecendo a formação de planos cristalinos. O pico $25,5^\circ$ confirma a redução do GO aderido à fibra e sua pequena intensidade demonstra um alto grau de esfoliação (ZHAO *et al.*, 2012).

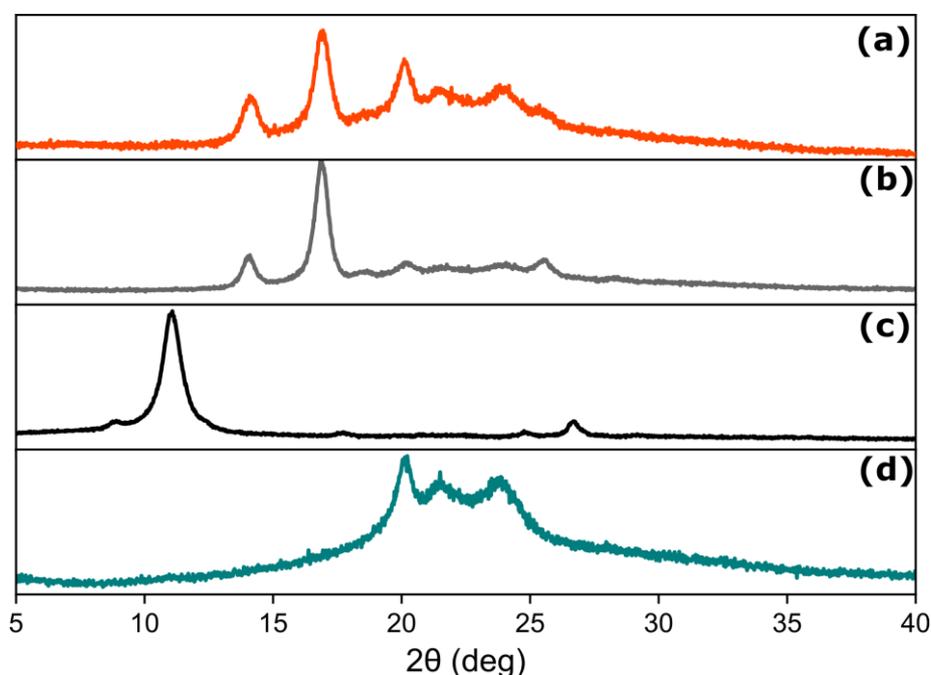


Figura 20: Análises DRX da manta de PA6GO (a), PA6rGO (b), GO puro (c) e manta de PA6 (d).

Para realizar os ensaios mecânicos (testes de tração), foram cortados corpos de 6,14 mm de largura, espessura de cerca de 0,2 mm e comprimento de 8 mm, sendo que o comprimento de trabalho era de cerca de 5,2 mm. Os testes de tração foram realizados em nonoplicata. Podemos observar na Figura 21 que a tensão de ruptura das mantas de PA6 foi próximo a 0,6 MPa com um alongamento menor que 20% (SETT; STEPHANSEN; YARIN, 2016). As mantas de PA6GO tiveram um ganho de mais de 100 % na tensão na ruptura, chegando a cerca de 1,3 MPa. Entretanto, tiveram redução de cerca de 36 % na deformação de ruptura, rompendo antes dos 10%. Já as mantas PA6rGO tiveram tensão de ruptura próximo a 1,2 MPa e deformação de 25%. Os testes de tração demonstraram que o GO e o rGO tem potencial para aumentar a ductilidade e tenacidade dos compósitos (JIN *et al.*, 2014).

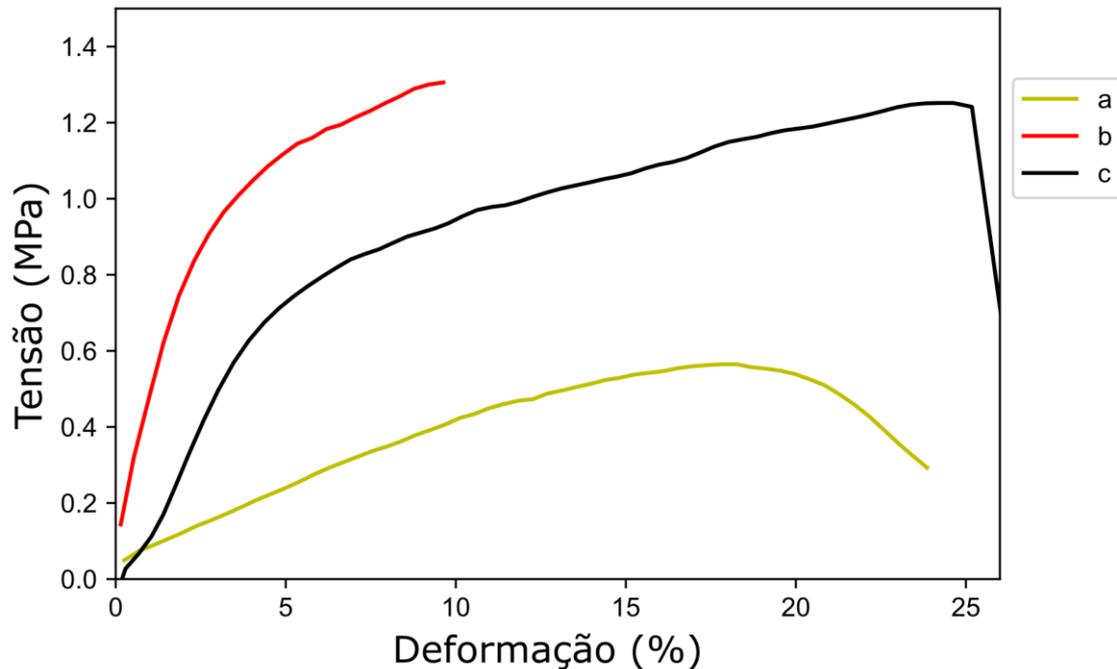


Figura 21: Análises de DMA da manta de PA6 (a), PA6GO (b) e PA6rGO (c).

5.2.2.2 Adsorção em lotes com as plataformas PA6GO

Primeiramente, foi verificada a eficiência de adsorção da plataforma PA6GO na adsorção de uma solução 5 ppm de AM sob agitação de 150 rpm em temperatura ambiente. Durante a adsorção foram retiradas alíquotas para análise em espectrofotômetro monitorando o comprimento de onda em 665 nm em períodos regulares, e depois essas alíquotas foram devolvidas no béquer imediatamente para análises cinéticas. Esses dados foram empregados em equações de pseudo 1° ordem e pseudo 2° ordem (Figura 22). O valor de R^2 do modelo de pseudo 2° ordem ($R^2 = 0,99$) teve uma correlação levemente melhor com os dados experimentais que o modelo de pseudo 1° ($R^2 = 0,98$) ordem, sugerindo que a quimissorção deve ser o fator predominante na adsorção do corante sobre a plataforma PA6GO (TONG; MCNAMARA; MAYER, 2019).

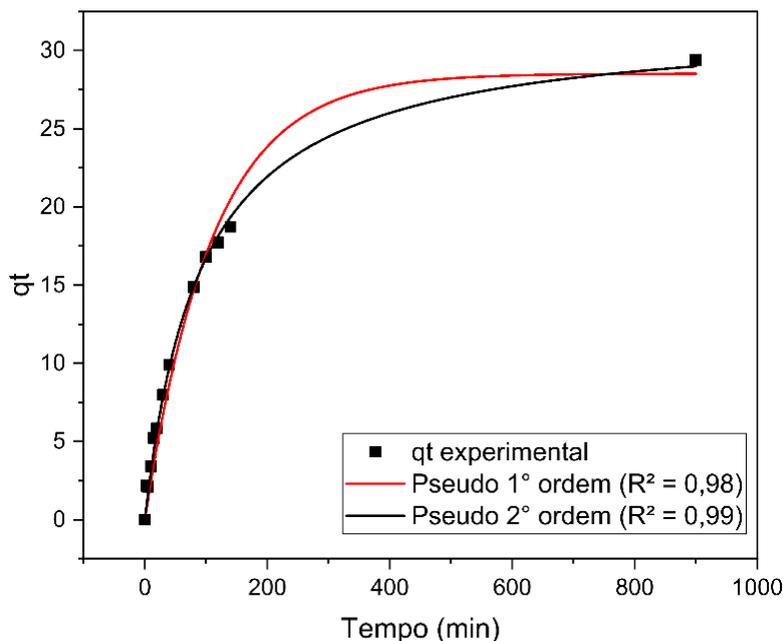


Figura 22: Modelos cinéticos de pseudo 1º ordem e pseudo 2º ordem da plataforma PA6GO na adsorção de AM.

Posteriormente foram realizados testes de equilíbrio de isotermas para verificar a capacidade de adsorção da plataforma PA6GO (Figura 23). Cerca de 20 mg de PA6GO foram imersos em soluções de 5, 25, 50, 100, 200 e 300 mgL⁻¹ de corante a temperatura ambiente por pelo menos 12 horas para garantir que o equilíbrio fosse atingindo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). O modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99$) apresentou uma maior correlação que o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,96$) indicando que a adsorção aqui ocorre preferencialmente por monocamada. A eficiência calculada foi de 39,68 mg g⁻¹ e a experimental foi de 32,54 mg g⁻¹.

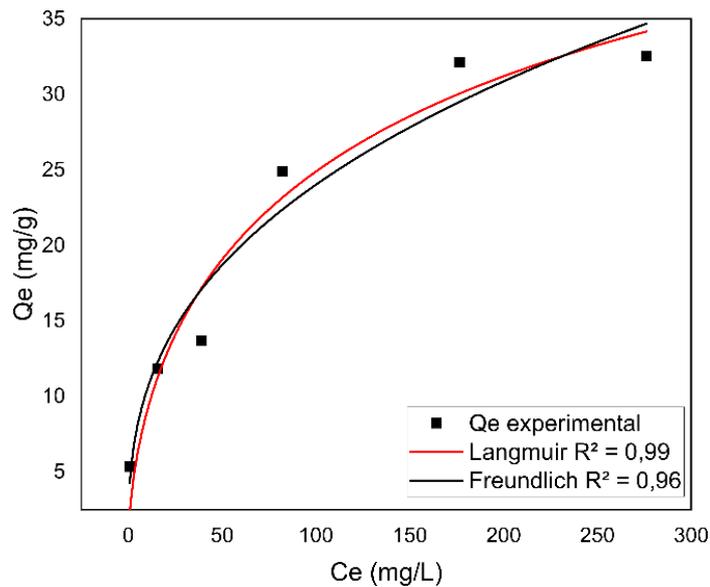


Figura 23: Modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich das plataformas PA6GO na adsorção de AM.

5.2.2.3 Adsorção em leito fixo das plataformas PA6GO e PA6rGO

Os testes de leito fixo são importantes para modelar sistemas de adsorção em larga escala (PATEL, 2019). Foram feitos testes de filtração com discos de 1,2 cm de diâmetro das mantas PA6, PA6GO e PA6rGO. Os testes foram realizados filtrando-se 2,5 ml sequencialmente a $0,6 \text{ ml min}^{-1}$. Foram utilizadas soluções de AM de concentrações de 5 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1} a 1 ml min^{-1} para avaliar a capacidade de adsorção, cujos resultados estão mostrados na Figura 24 (a). Para realizar as leituras no espectrofotômetro UV-vis, as soluções de 5 mgL^{-1} foram analisadas sem nenhuma diluição e as soluções de 15 mgL^{-1} e 30 mgL^{-1} foram diluídas com micropipetas pipetas de $1000 \mu\text{l}$ em 5 e 12,5 ml de água deionizada, respectivamente. Como esperado, uma maior concentração de AM foi adsorvida em concentrações maiores e essa eficiência foi diminuindo com o aumento de volume filtrado, indicando o esgotamento dos sítios ativos de adsorção. A concentração de 5 mgL^{-1} foi escolhida para continuação dos testes por demonstrar maior afinidade da manta em relação ao AM. Foi possível observar uma mudança da superfície da manta após a filtração (Figura 24 - b) indicando a adsorção do AM.

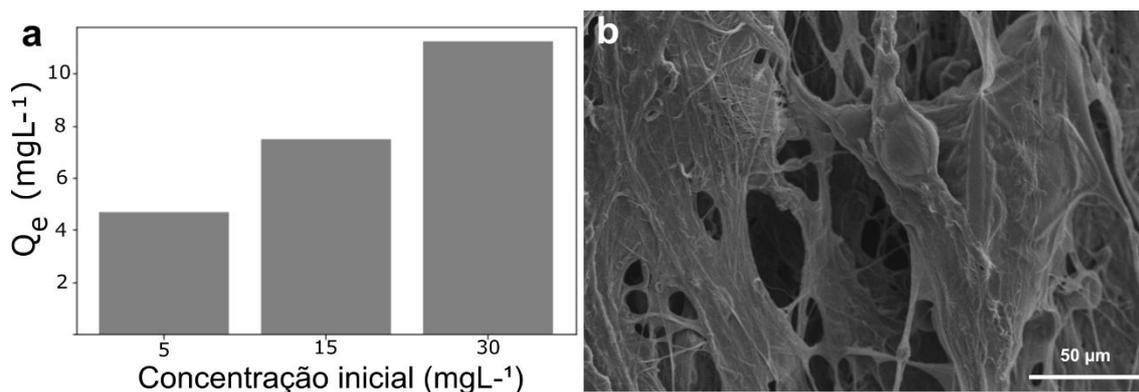


Figura 24: (a) Adsorção em leito fixo a 0,6 mLmin^{-1} de diferentes concentrações de AM na plataforma PA6GO. (b) MEV da plataforma PA6GO após a adsorção em leito fixo.

Para comparar a eficiência das mantas PA6GO e PA6rGO foram feitos testes em quintuplicata de filtração de MB 5 ppm com o volume de 20 ml dividido em 8 medidas de 2,5 ml (Figura 25). Podemos observar que a manta PA6GO teve uma maior eficiência que a manta PA6rGO. O mecanismo que rege essa adsorção são as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do GO com o cátion AM (AGARWAL *et al.*, 2016; SU *et al.*, 2018), ou seja, as interações eletrostáticas entre os grupos aniônicos do GO com o grupo catiônico do corante (HOU, Jingke *et al.*, 2020). Esses mecanismos ocorrem simultaneamente em proporções diferentes nas mantas PA6GO e PA6rGO. O mecanismo π - π é favorecido na manta PA6rGO devido ao seu menor nível de oxidação. Uma possível explicação para a menor eficiência de PA6rGO é pela sua estrutura em multicamadas (Figura 20 c) ocupando sítios de adsorção.

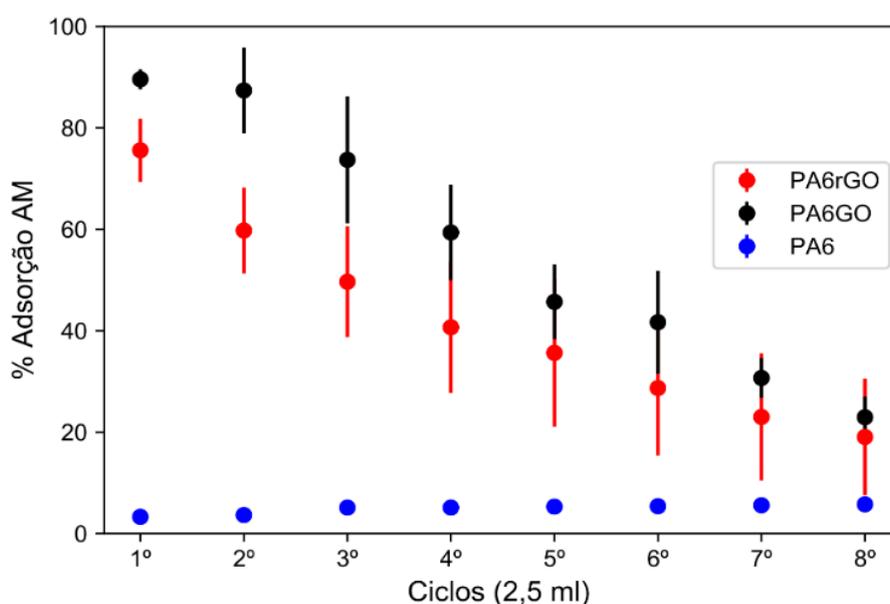


Figura 25: Eficiência de adsorção em leito fixo das plataformas PA6, PA6GO e PA6rGO.

Os testes de adsorção em leito fixo foram submetidos ao modelo de Bohart Adams (Equação 12; Figura 26). Para realizar esses testes uma solução de AM de 5 ppm foi submetida à filtração nas plataformas a uma vazão de $0,6 \text{ ml min}^{-1}$. Os modelos tiveram coeficiente de correlação de $R^2 = 0,99$ e $R^2 = 0,94$ para PA6GO e PA6rGO. Nota-se que os volumes de ruptura de ambas as plataformas são próximos. A eficiência de remoção da plataforma PA6rGO ($q_e = 4,37 \text{ mg g}^{-1}$) foi maior que da plataforma PA6GO ($q_e = 2,98 \text{ mg g}^{-1}$). Essa situação pode ser explicada devido à maior força de interação entre o corante com o rGO pela interação π - π em relação a interação eletrostática da ligação de H entre o AM e o GO (JACINTO *et al.*, 2004) e o baixo tempo de residência da solução dentro do sistema de adsorção em leito fixo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

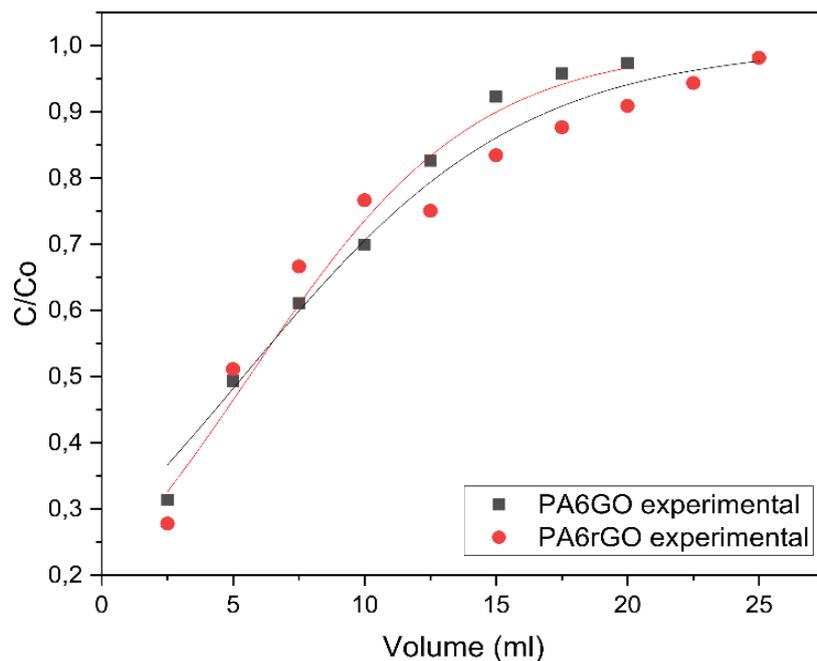


Figura 26: Modelo Bohart Adams de curva ruptura para as plataformas PA6GO e PA6rGO.

Para avaliar a reutilização dessas mantas foram feitos 15 ciclos de filtração de AM e lavagens com etanol para remoção do AM adsorvido na superfície. Foi observado que ambas as mantas mantiveram capacidade de filtração com pequena variação na eficiência. Entretanto, no caso da reutilização, a manta PA6GO teve maior capacidade de reutilização devido à sua interação mais fraca com o AM por possuir um maior nível de oxidação, facilitando a lavagem do AM. Já a interação da manta PA6rGO, por ser mais

forte, gera uma maior dificuldade de lavagem e recuperação do AM como pode ser visto na Figura 27.

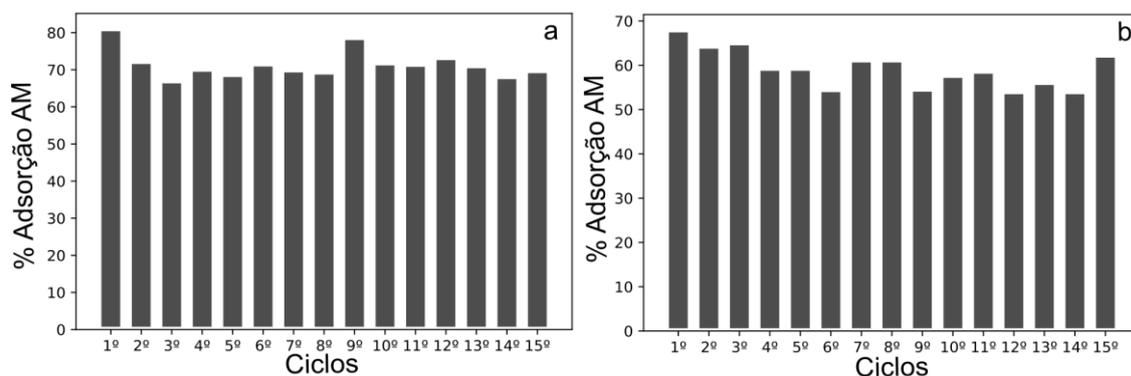


Figura 27: Reutilização das plataformas (a) PA6GO e (b) PA6rGO em leito fixo.

5.2.3 Cinzas volantes do bagaço de cana (CVBC) e Cinzas volantes do bagaço de cana ativada (CVBCA)

A Figura 28 (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021) mostra um esquema da produção, modificação da manta de nanofibras de PA6 com CVBC, CVBCA e a adsorção em leito fixo

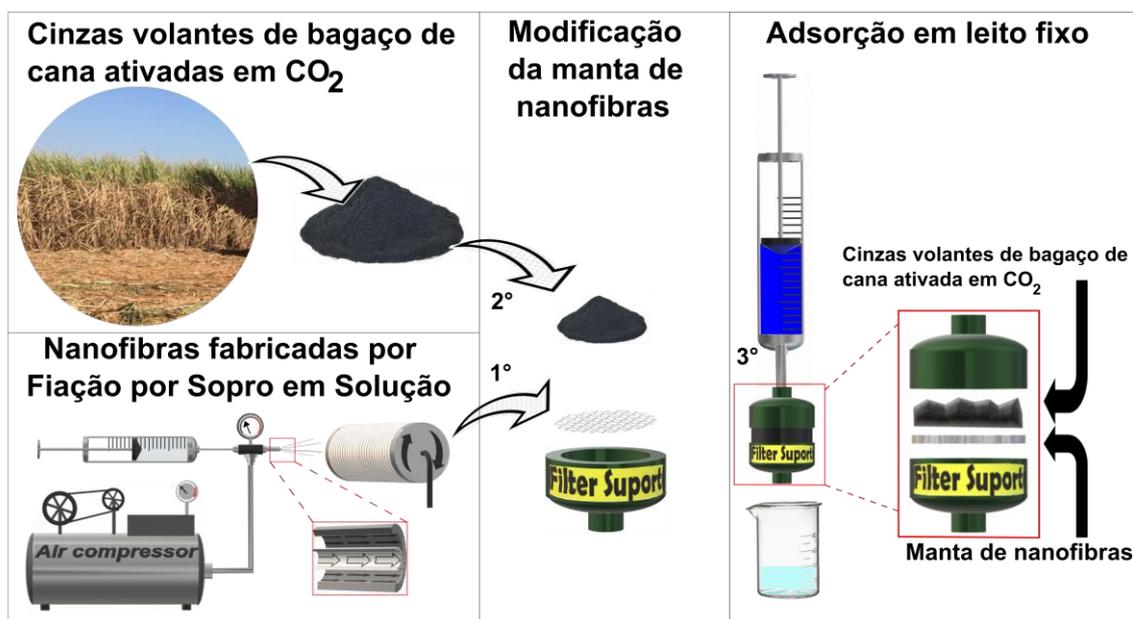


Figura 28: Esquema ilustrativo da produção da manta de nanofibras de PA6 por FSS, modificação com CVBC e o processo de adsorção em leito fixo. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

5.2.3.1 Caracterizações

A Figura 29 mostra as imagens de MEV de CVBC (a), CVBCA (b), PA6-CVBC (c), PA6-CVBCA (d), respectivamente. Embora diferenças marcantes entre CVBC (a) e CVBCA (b) não possam ser observadas nas micrografias MEV, ambas as amostras apresentam duas estruturas diferentes decorrentes do caule da cana: as estruturas maiores com canais longitudinais surgem de vasos condutores contendo lignina e, portanto, deveriam apresentar maior resistência mecânica; as estruturas menores, por outro lado, originam-se das células do parênquima que constituem um tecido de preenchimento macio e celulose menos resistente (TSUCHIDA *et al.*, 2014). A área de superfície BET e o volume de poro de CVBC e CVBCA foram $249,66\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, $0,12836\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ e $532,06\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e $0,31049\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, a distribuição média de tamanho de partícula foi de 279 nm e 516 nm para CVBC e CVBCA, respectivamente. Esses resultados demonstram que a ativação térmica contribui para o aumento da área superficial, aumentando o volume dos poros e diminuindo o tamanho das partículas.

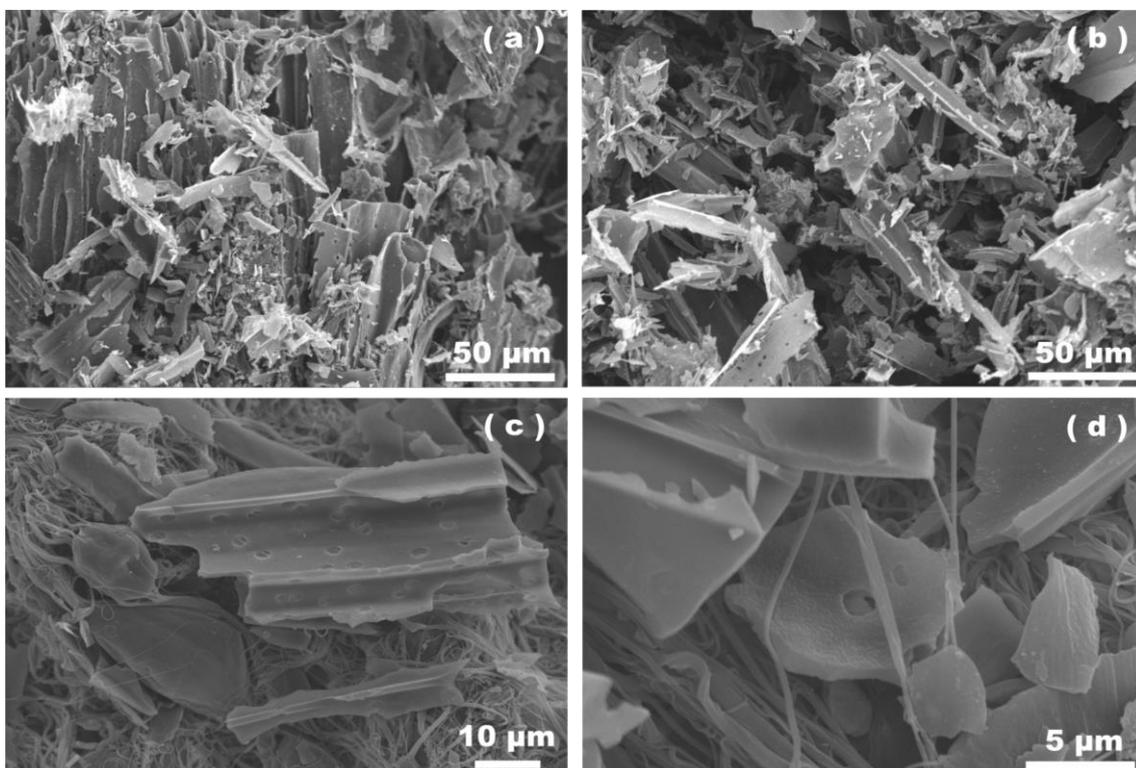


Figura 29: MEV das amostras (a) CVBC, (b) CVBCA, (c) PA6-CVBC, (d) PA6-CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

A carga superficial de CVBC e CVBCA apresentaram valores de -29 mV e -19,5 mV, respectivamente. A estabilidade térmica das mantas de nanofibra PA6, CVBC e CVBCA foi investigada pela TGA, conforme mostrado na Figura 30. As mantas de nanofibra PA6 exibiram um único evento de degradação com pico de 431,9 °C. A curva de degradação térmica do CVBC (em ar) apresentou grande perda de massa devido à pirólise e oxidação de carbono orgânicos com perda de massa de 82,25% com pico de degradação a 531 °C. Na atmosfera de N₂, a perda de massa é causada apenas pela pirólise de carbono orgânicos. Assim, pelo balanço de massa, o CVBC é composto por 3,3% de água devido à perda de massa até 200 °C, 2,2% de volátil devido à perda de massa até 300 °C, 79,8% de carbono oxidado até 580 °C e 14,6% de cinzas (MALL; SRIVASTAVA; AGARWAL, 2006; OLIVEIRA; CUNHA; RUOTOLO, 2019). Esses parâmetros são representativos do "carbono negro" da biomassa, que tem cerca de ~ 80% de carbono orgânico ou elementos associados a carbono (H, O, N; ~ 20-30%) e ~ 20% de carbono elementar e traços de elementos inorgânicos (Si, Al, K, Cl, Ca) (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). As análises de EDS confirmaram a presença de óxidos que contribuem para a melhor interação com a água no processo de adsorção (Figura 31) (SHARMA; SINGH; VAISH, 2019).

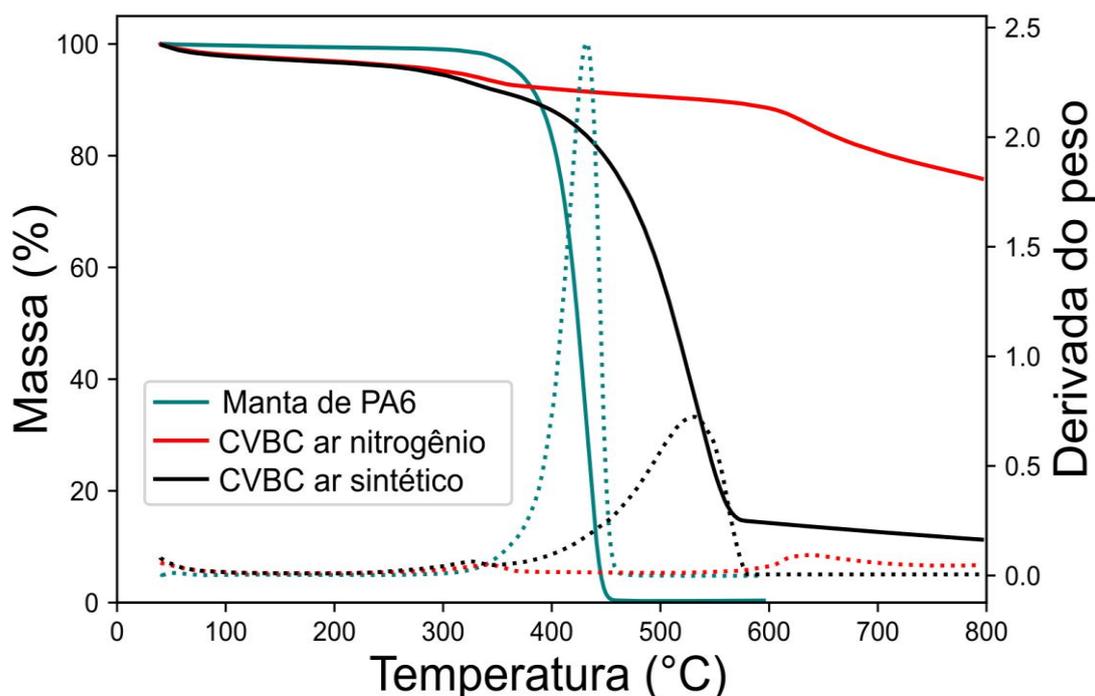


Figura 30: TGA das mantas de PA6, CVBC e CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORRÊA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

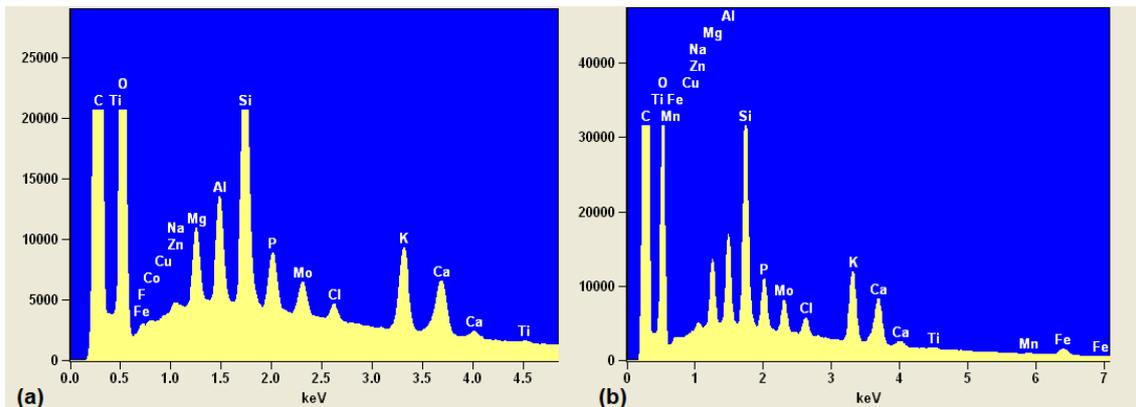


Figura 31: EDS das CVBC (a) e CVBCA (b). Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

O espectro de XRD, mostrado na Figura 32, revela um espectro típico de cinzas com um pico amplo centrado em 25° representando a estrutura amorfa de CVBC e um outro pico menos intenso em 44° correspondendo ao plano (101) (SINGH, V. P.; VAISH, 2020). Os espectros de FTIR de CVBCA e CVBCA, mostrados na Figura 33, apresentam uma banda larga em 1095 cm^{-1} indicando a presença de grupos fenólicos (FREITAS; RUOTOLO; FARINAS, 2019). Após a adsorção de azul de metileno, uma banda aparece em 1591 cm^{-1} , correspondendo aos grupos $S = C$ do corante MB (MERCANTE *et al.*, 2017). Além disso, bandas em 876 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} são atribuídos a anéis aromáticos dissubstituídos, $N\text{-CH}_3$ e grupos metil, respectivamente. Finalmente, vibrações na região de 1170 cm^{-1} a 1280 cm^{-1} são atribuídas a $C = S$ e $N\text{-alifático}$ também presentes na molécula MB, confirmando a adsorção do corante no CVBC e CVBCA (GONG *et al.*, 2015).

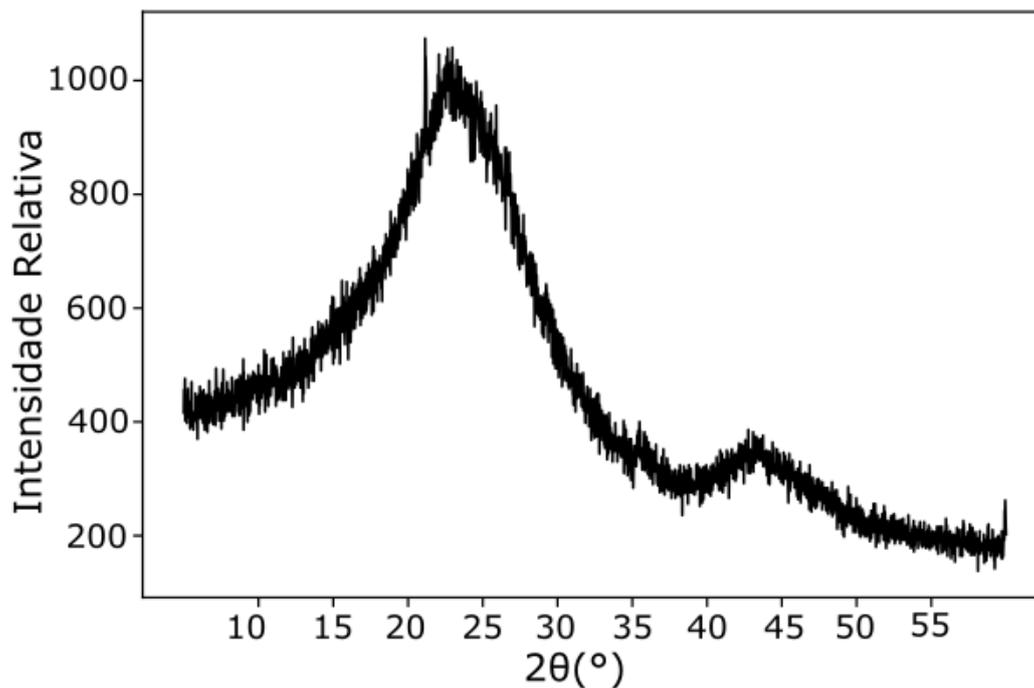


Figura 32: Análises DRX das CVBC. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

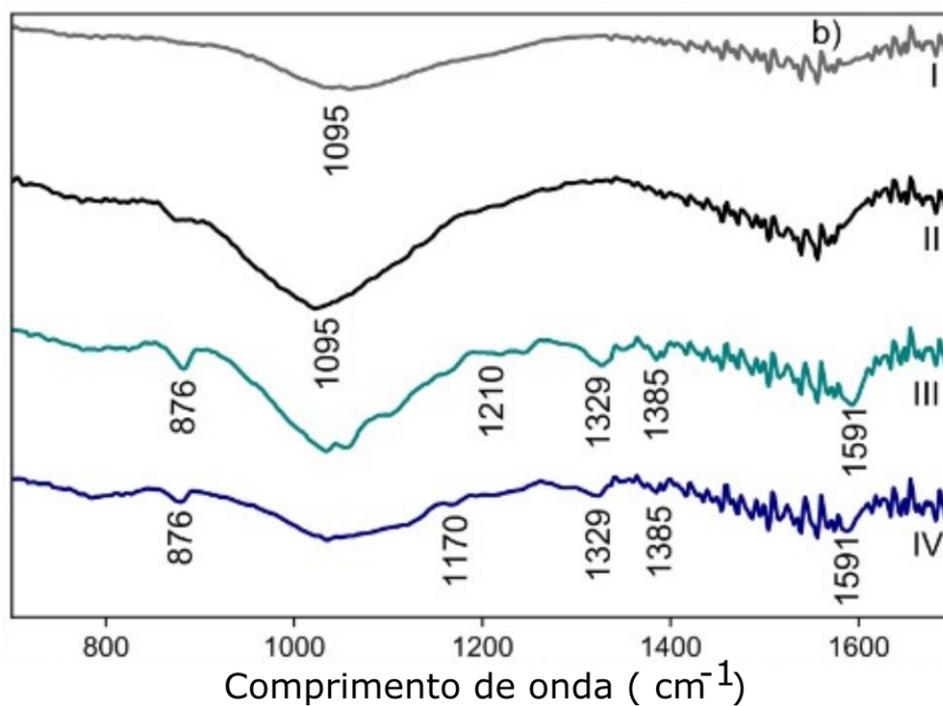


Figura 33: Análises FTIR das CVBC (i), CVBCA (ii) antes e depois da adsorção (CVBC-AM (iii), CVBCA-AM (iv)). Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

5.2.3.2 Adsorção em lotes das CVBC e CVBCA

Primeiramente, a eficiência de adsorção de diferentes quantidades (3, 5, 10 e 20 mg) de CVBC e CVBCA em 5 ppm AM em água deionizada (20 ml) foi investigado durante 120 minutos, conforme mostrado na Figura 34 (a) e (b). É possível verificar que 20 mg de CVBC podem purificar 20 ml de AM 5 ppm, cuja purificação ocorreu em 40 minutos. Além disso, 3, 5 e 10 mg apresentaram eficiência de 33,51%, 53,14% e 92,75% em 120 min, respectivamente. CVBCA apresentou eficiência superior, onde 3 mg de adsorbente alcançou eficiência de 82,87% em 120 minutos.

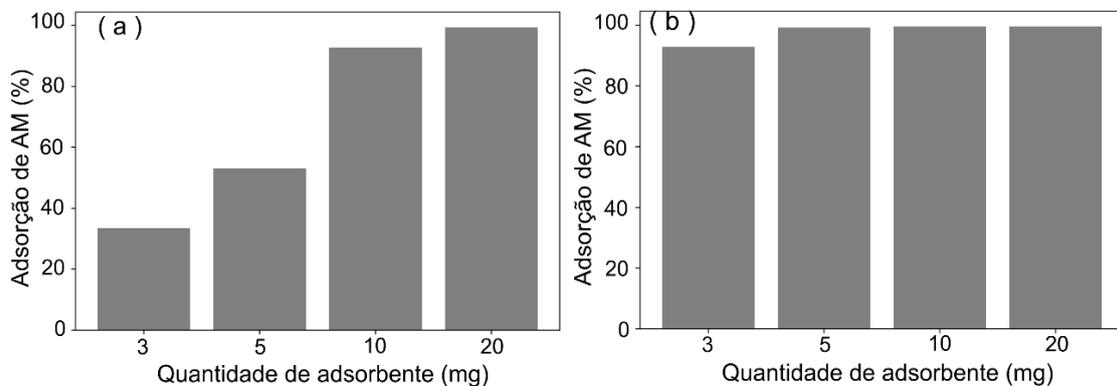


Figura 34: Eficiência de adsorção em lote de (a) CVBC, (b) CVBCA em 5 ppm MB em solução de água deionizada (20 ml) por até 120 minutos. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

Os testes de eficiência de CVBC e CVBCA foram realizados imergindo-os em 20 e 50 ml de AM (5 ppm), respectivamente, por mais de 12 horas, para encontrar a concentração de equilíbrio de acordo com (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Os resultados mostram que a ativação do CVBC aumentou o valor q_{eq} de $28,42 \text{ mg g}^{-1}$ para $52,8 \text{ mg g}^{-1}$, representando um aumento de quase 86% na eficiência de adsorção. Isso provavelmente se deve ao aumento da área superficial causado pela formação e crescimento de poros e menor distribuição de tamanho de partículas (GONÇALVES *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017).

A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção e permite quantificar o processo de transferência de massa (AFROZE; SEN, 2018). Os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 2) e pseudo-segunda ordem (equação 3) para adsorção do corante são mostrados nas Figura 35 e os parâmetros organizados na Tabela 4. O coeficiente de correlação de CVBC e CVBCA para o modelo de pseudo segunda ordem

($R^2 = 0,989$ e $R^2 = 0,987$, respectivamente) foi maior do que o modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,948$ para ambos), sugerindo que a quimissorção controla a taxa de adsorção no CVBC e no CVBCA (HAN; WANG; MA, 2011; QI *et al.*, 2017).

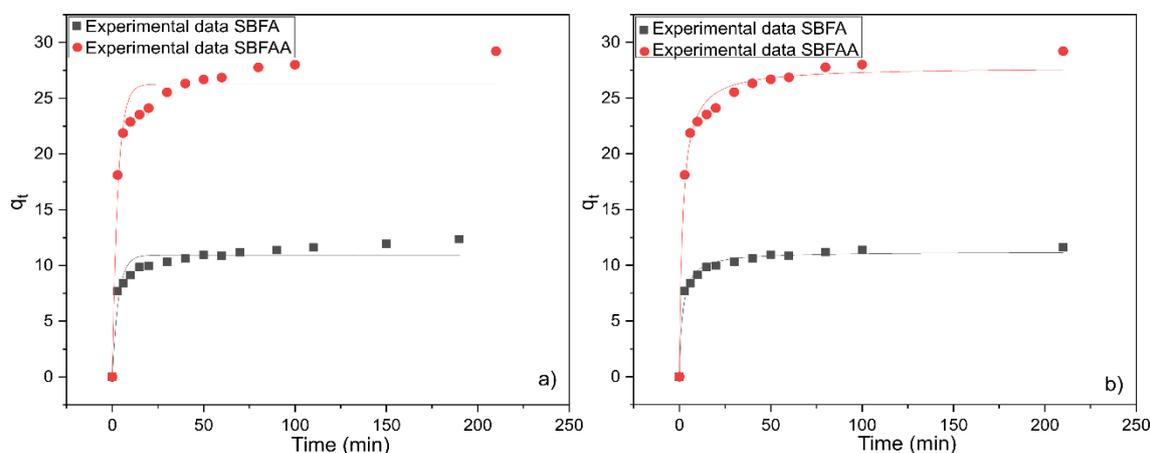


Figura 35: Modelos de cinética de adsorção de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para CVBC e CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

Tabela 4: Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção CVBC e CVBCA.

Sample	Experimental Q_{e-exp} ($mg\ g^{-1}$)	Pseudo 1° order			Pseudo 2° order		
		K_1 (min^{-1})	Q_{e-cal} ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	Q_{e-cal} ($mg\ g^{-1}$)	R^2
CVBC	12.35	0.007	4.33	0.948	0.016	12.35	0.989
CVBCA	29.22	0.011	10.26	0.948	0.009	29.46	0.987

Para o CVBC, é possível observar na Figura 36 e na Tabela 5 que o coeficiente de correlação de Freundlich (0,999) é ligeiramente superior ao de Langmuir ($R^2 = 0,992$). Após a ativação (CVBCA), o coeficiente de correlação do modelo de Langmuir ($R^2 = 0,939$) é superior ao de Freundlich ($R^2 = 0,904$), indicando adsorção em monocamada. Esses resultados indicam que o aumento da área superficial da CVBCA causada pela ativação térmica devido a produção e aumento de poros e diminuição dos tamanhos das partículas levou a um aumento importante na eficiência de adsorção (GONÇALVES *et al.*, 2017; HASSAN *et al.*, 2017).

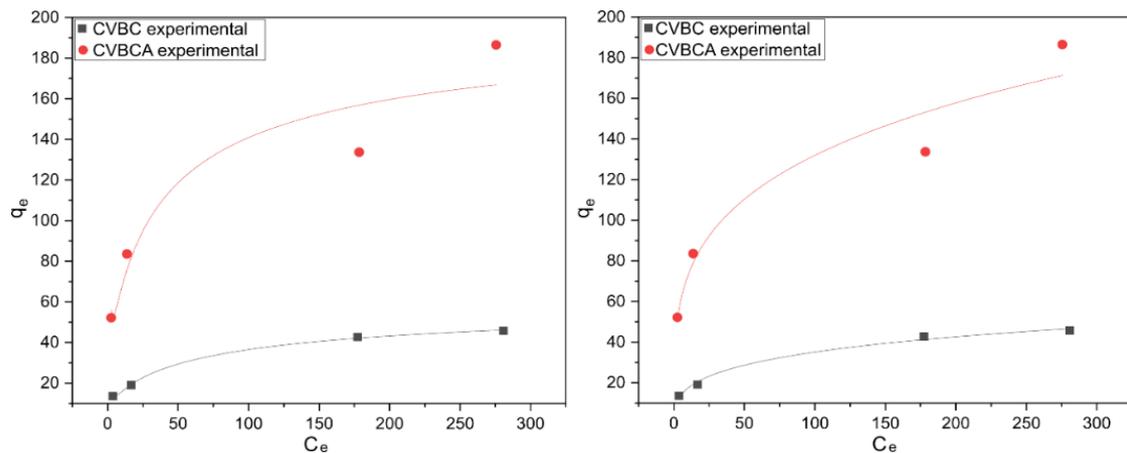


Figura 36: (a) Freundlich e (b) Modelos de isoterma de adsorção de Langmuir para as amostras CVBC e CVBCA. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

A Tabela 5 mostra que o CVBC apresenta maior eficiência de adsorção do que outros trabalhos que também empregaram cinzas volantes de bagaço de cana relatados na literatura. Além disso, mostra que a ativação induziu ganhos consideráveis na capacidade de adsorção.

Tabela 5: Comparação da cinza volante do bagaço de cana-de-açúcar (CVBC e CVBCA) com outros tipos de adsorbatos relatados na literatura: parâmetros de isoterma de Langmuir e Freundlich. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

Langmuir		Freundlich			Adsorbato	Referência			
Q_e exp (mg g^{-1})	Q_{max} (mg g^{-1})	KL (L mg^{-1})	RI	R ²	KF (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) ^{1/n}	1/n	R ²		
45.68	36.37	0.07	0.04	0.992	8.90	0.34	0.999	AM	CVBC (Este trabalho)
186.46	137.55	0.07	0.05	0.939	41.93	0.40	0.904	AM	CVBCA (Este trabalho)
9.46	27.43	0.80		0.933	13.67	0.83	0.913	AM	(SIQUEIRA <i>et al.</i> , 2020)
	26.25	0.68	0.13	0.998	13.30	0.24	0.983	Violeta de Metileno	(MALL; SRIVASTAV A; AGARWAL, 2006)
	18.80	0.18	0.36	0.915	3.08	0.54	0.998	Alaranjado G	(MALL; SRIVASTAV A; AGARWAL,

								2006)
8.26	0.53		0.932	2.16	0.24	0.959	Efluente de Vinhaça de cana de açúcar	(CHINGONO <i>et al.</i> , 2018)
64.10	0.17	0.02	0.987	23.50	0.21	0.980	Ni (II)	(DOTTO <i>et al.</i> , 2016)
0.32	0.09		0.952	1.26	0.82	0.939	Nitrogênio amoniacoal	(MOR; NEGI; RAVINDRA, 2019)
5.57	0.54		0.996	4.38	0.055	0.822	AM	(KUMAR; RAMAMURTI; SIVANESAN, 2005)

5.2.3.3 Adsorção em leito fixo das plataformas PA6-CVBC e PA6-CVBCA

A adsorção em leito fixo é empregada para avaliar a adsorção sob alta taxa de fluxo de efluente em aplicações reais (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Aqui, quantidades variadas de PA6-CVBC e PA6-CVBCA e taxas de fluxo foram investigadas para avaliar seus efeitos na adsorção de 10 ml de 5 ppm MB solução, conforme mostrado na Figura 37 (a) e (b), respectivamente. Os testes com mantas de nanofibra PA6 puras não mostraram nenhuma eficiência, demonstrando que o efeito de adsorção para filtração surge da cinza volante do bagaço da cana-de-açúcar imobilizadas nas mantas de nanofibra. Além disso, nenhuma mudança na linha de base do espectro de Uv-vis da solução MB foi observada após a adsorção, indicando a retenção ideal de partículas pela manta de nanofibras de PA6 (CVBC e CVBCA).

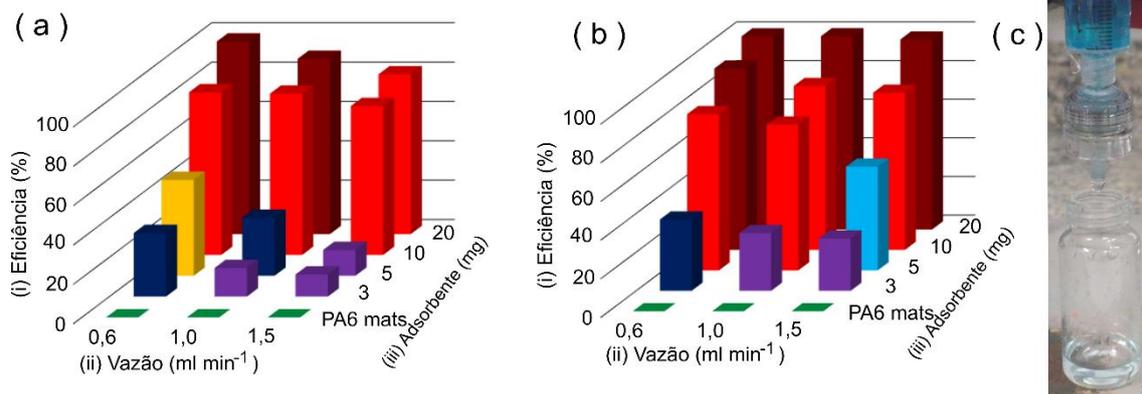


Figura 37: (i) Eficiência de filtração (%) em função de (ii) taxa de fluxo e (iii) quantidade de adsorvente para (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA. (c) Imagem digital do experimento de adsorção em leito fixo. Reimpreso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

A Figura 37 (a) e (b) mostram que um aumento na quantidade de PA6-CVBC e PA6-CVBCA e uma taxa de fluxo mais baixa levaram a um aumento na eficiência de purificação, como esperado. Os resultados também mostram que para o PA6-CVBC o maior ganho de eficiência é alcançado quando a quantidade de adsorvente passa de 5 a 10 mg indicando saturação de até 5 mg. Já para PA6-CVBCA, ocorre na faixa de 3-5 mg, indicando saturação de até 3 mg. Esses resultados mostram que em quantidades iguais de adsorventes, CVBCA tem uma saturação mais lenta de sítios ativos devido sua maior área superficial. Em relação ao aumento da vazão, tanto o PA6-CVBC quanto o PA6-CVBCA apresentaram maior queda na eficiência para a quantidade de adsorvente de 5 mg, indicando um ponto crítico no sistema.

Podemos observar na Figura 38 (a) que a plataforma PA6-CVBC possui menor tempo de ruptura que a plataforma PA6-CVBCA devido sua menor área superficial. Nessas condições, a plataforma PA6-CVBC adsorveu $6,35 \text{ mg g}^{-1}$ e a plataforma PA6-CVBCA adsorveu $34,79 \text{ mg g}^{-1}$. Na Figura 38 (b) a menor vazão possui menor tempo de ruptura por permitir maior tempo de interação e consequentemente maior tempo de difusão nos poros. E a Figura 38 (c) mostra que maiores concentrações levam a um menor tempo de ruptura devido a saturação mais rápida dos sítios ativos.

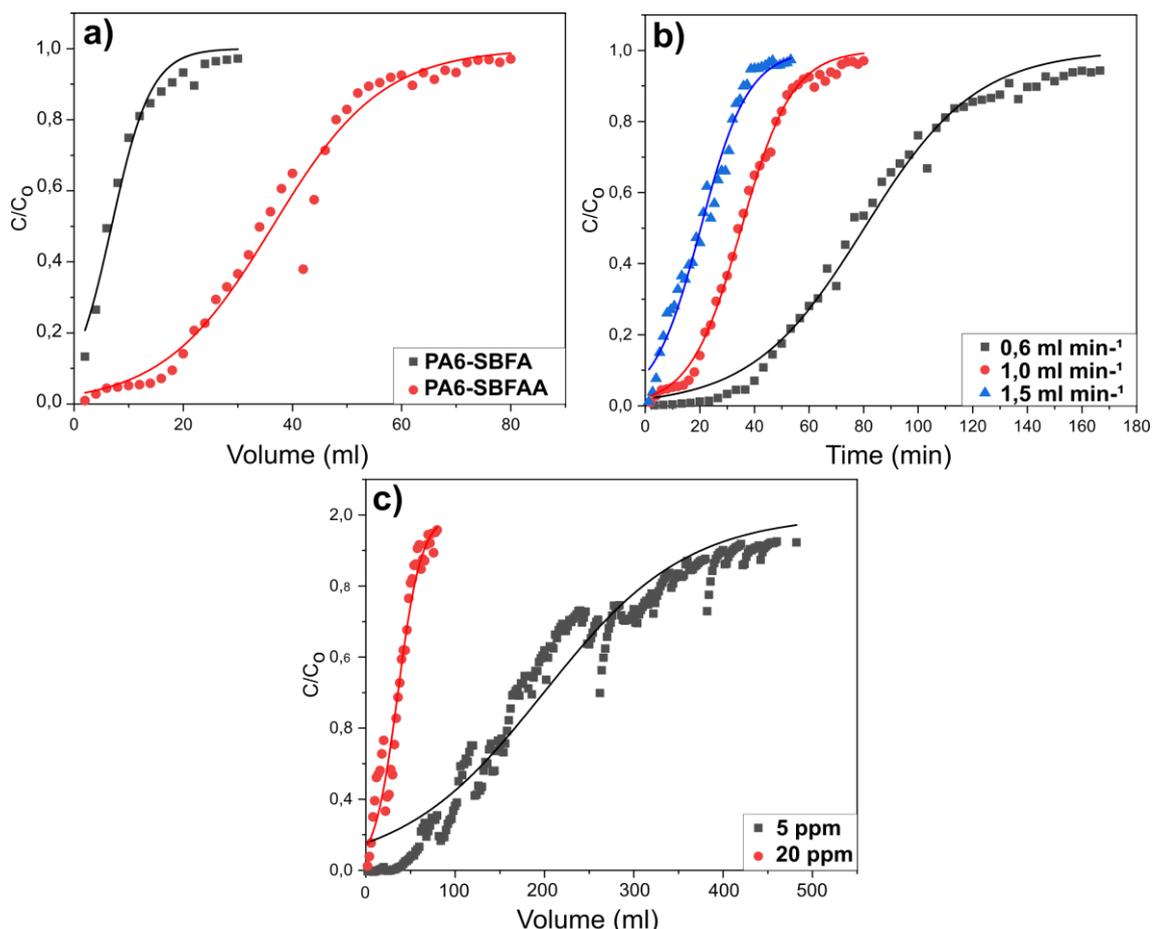


Figura 38: Bohart Adams curva de ruptura (a) PA6-CVBC e PA6-CVBCA em 20 ppm de AM a 1 ml min⁻¹, (b) PA6-CVBCA em solução de 20 ppm de AM a 1 ml min⁻¹ e 1,5 ml min⁻¹ e (c) PA6-CVBCA a 1,5 ml min⁻¹ em solução de 5 e 20 ppm de AM. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

O efeito do condicionamento das amostras sobre a eficiência de adsorção foi avaliado, conforme mostrado na Figura 39. Para tanto, 3 e 5 mg de PA6-CVBC e PA6-CVBCA foram condicionados em etanol antes de seu uso. Nota-se que para todos os testes realizados, a eficiência de adsorção foi maior para amostras acondicionadas em etanol em comparação com amostras acondicionadas em água deionizada. Os ganhos de eficiência atingiram cerca de 30% para 3 mg de PA6-CVBCA e 5 mg de PA6-CVBC a 1,5 ml min⁻¹. Esse ganho de eficiência de filtração com o emprego do etanol pode ser explicado pela maior interação entre o etanol e o MB (JAWAD; ABDULHAMEED; MASTULI, 2020; SAWAFTA; SHAHWAN, 2019). Além disso, os ganhos de eficiência foram mais evidentes no PA6-CVBCA devido à sua maior área superficial.

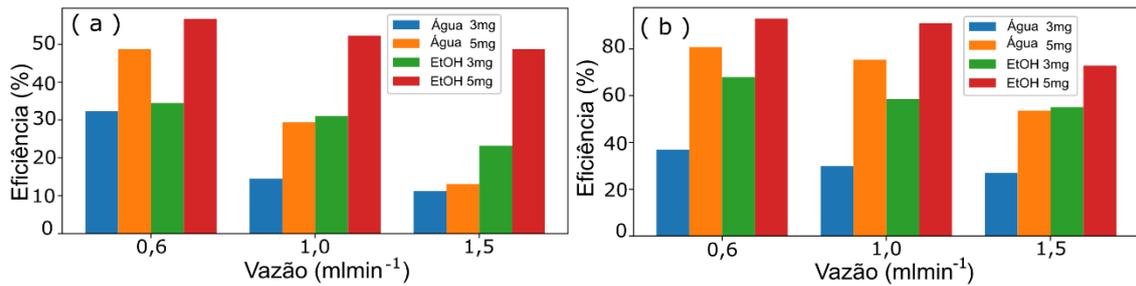


Figura 39: Efeito do condicionamento das amostras (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA em água deionizada (azul (3 mg) e amarela (5 mg)) e etanol (verde (3 mg) e vermelho (5 mg)) na eficiência de filtração (%) em diferentes taxas de fluxo (ml min⁻¹). Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

A composição da cinza volante do bagaço da cana-de-açúcar é influenciada pelas características do processo de queima. Aqui, CVBC e CVBCA são compostos predominantemente de carbono orgânico, elementar e associado (H, O, N) (79,8%) e cerca de 14,6% de óxidos inorgânicos (Figura 31) (CHEN; HUANG, 2011; LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013). Este carbono possui uma estrutura gráfica rica em anéis aromáticos com presença dos grupos hidroxila, carbonila, fenólico, carboxila, nitro e azo (AFROZE; SEN, 2018). Dentre os óxidos, os óxidos de silício e alumínio são os mais abundantes (JAMES; PANDIAN, 2017). Essas estruturas químicas podem permitir interações por empilhamento π - π , forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas (MASHKOOR; NASAR, 2020). As interações entre óxido de grafeno e MB também foram relatadas na literatura (MA *et al.*, 2014; MERCANTE *et al.*, 2017). Por exemplo, Samiey et al (SAMIEY; ASHOORI, 2012) observaram adsorção de MB em grupos de agarose OH e cadeias de agaropectina de ágar. Além disso, outros autores já observaram a interação de MB com grupos OH (AGARWAL *et al.*, 2016; JAWAD; ABDULHAMEED; MASTULI, 2020). Por outro lado, observou-se que quando a concentração de etanol aumentou de 2,5 para 10% em água, a capacidade de adsorção do MB diminuiu devido à interação MB-etanol (SAWAFTA; SHAHWAN, 2019). Por último, outros estudos relataram a adsorção do etanol no carvão ativado (BHARGAV; RAMANI; REDDY, 2019; BOUZID *et al.*, 2016; FRAZZICA *et al.*, 2016; HAJILARI; SHARIATI; KHOSRAVI-NIKOU, 2019; SAHA *et al.*, 2006). Assim, quando PA6-CVBC e PA6-CVBCA são condicionados em etanol, este último é adsorvido na superfície de CVBC e CVBCA, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila do etanol e o nitrogênio presente no MB (JAWAD; ABDULHAMEED; MASTULI, 2020). Além disso, os

óxidos também apresentam potenciais sítios de adsorção por interação eletrostática (CIESIELCZYK *et al.*, 2017; QIAN *et al.*, 2019). Deste modo, os mecanismos de interação entre MB e PA6-CVBC e PA6-CVBCA são majoritariamente baseados em interações eletrostáticas e ligações H (GONG *et al.*, 2015; HWANG; SAHIN; CHOI, 2017; MASHKOOR; NASAR, 2020).

O reaproveitamento do adsorvente é desafiador e importante por proporcionar menores custos de operação, mas, em geral, os adsorventes tendem a perder capacidade de adsorção após alguns ciclos. Aqui, foram realizadas filtrações de 2,5 ml de MB 5 ppm usando 10 mg de PA6-CVBC e PA6-CVBCA, com lavagens subsequentes usando 2 ml de etanol comercial (96 °). Os resultados de 15 ciclos estão presentes na Figura 40 para (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA.

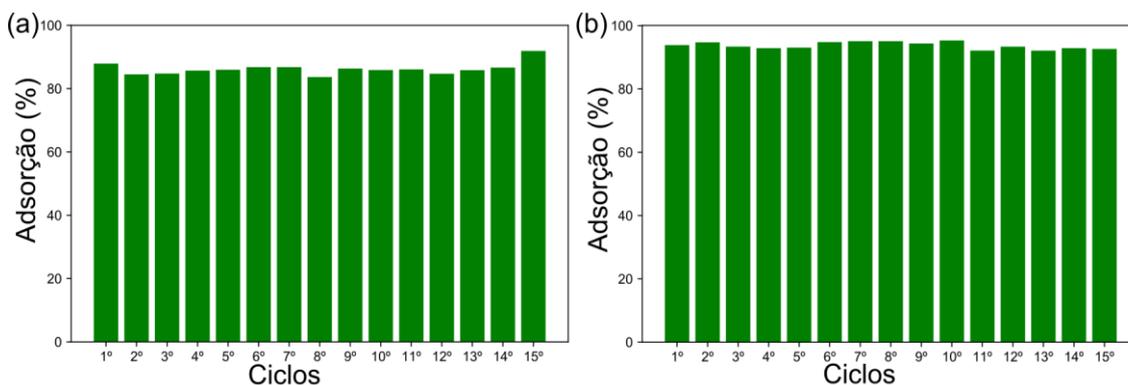


Figura 40: Reutilização de 10 mg de (a) PA6-CVBC e (b) PA6-CVBCA para adsorção em leito fixo. Reimpresso com permissão. (ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, 2021). Direitos autorais 2021 Elsevier.

As amostras PA6-CVBC e PA6-CVBCA demonstraram boa capacidade de reutilização. As características vantajosas da limpeza com etanol são que, após a dessorção do MB, uma fração do etanol é adsorvida na cinza, resultando na eficiência de adsorção de manutenção.

Capítulo 6: Comparação entre as plataformas

Neste trabalho, foram desenvolvidas três plataformas de mantas de nanofibras de PA6 produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução, as quais foram modificadas com fuligem de poliestireno, GO e CVBC. Podemos observar na Tabela 6 que a plataforma PA6-CVBCA foi a que teve maior eficiência de adsorção tanto na adsorção em lotes como na adsorção em leito fixo. Esse fato pode ser explicado pela sua composição de carbonos e inorgânicos que lhe conferem uma alta hidrofiliabilidade e a presença de sítios de interação, e que refletem na cinética rápida de adsorção e alta área superficial. Essas características ficam evidente na adsorção em leito fixo em que o corante tem pouco tempo de residência dentro do sistema (Figura 41). Também podemos ver que a hidrofobicidade da plataforma PA6 Fuligem apresentou levou a uma baixa eficiência em ambos os tratamentos mesmo tendo estruturas como anéis aromáticos que são capazes de interagir com o AM por interações π - π . As plataformas PA6GO e PA6rGO tiveram um baixo desempenho comparado com a literatura. A presença dos grupos de oxigênio na plataforma PA6GO teve um papel importante na adsorção do corante catiônico AM em lotes. Por outro lado, a força da interação π - π foi importante na adsorção em leito fixo com baixo tempo de residência da solução dentro deste sistema.

Tabela 6: Resumo de características físico-químicas e eficiência de adsorção das plataformas

	PA6 Fuligem	PA6 GO	PA6 rGO	PA6 CVBC	PA6 CVBCA
Composição do adsorvente	> 97% C	~99% C=O	>99% C=O	80% C=O, 20% Carbono elementar e traços de inorgânicos	80% C=O, 20% Carbono elementar e traços de inorgânicos
Interação com a água	Hidrofóbica	Hidrofílica	Hidrofílica	Hidrofílica	Hidrofílica
Dimensão	~ 200 nm	~ 200 nm	~200 nm	~300 μ m	~300 μ m

Adsorção em lotes					
Qe (mg g⁻¹)	13,7	32,54	-	45,68	186,46
Adsorção em leito fixo 1 ml min ⁻¹					
Qe mg g⁻¹	0,89	4,37	2,98	6,35	34,79

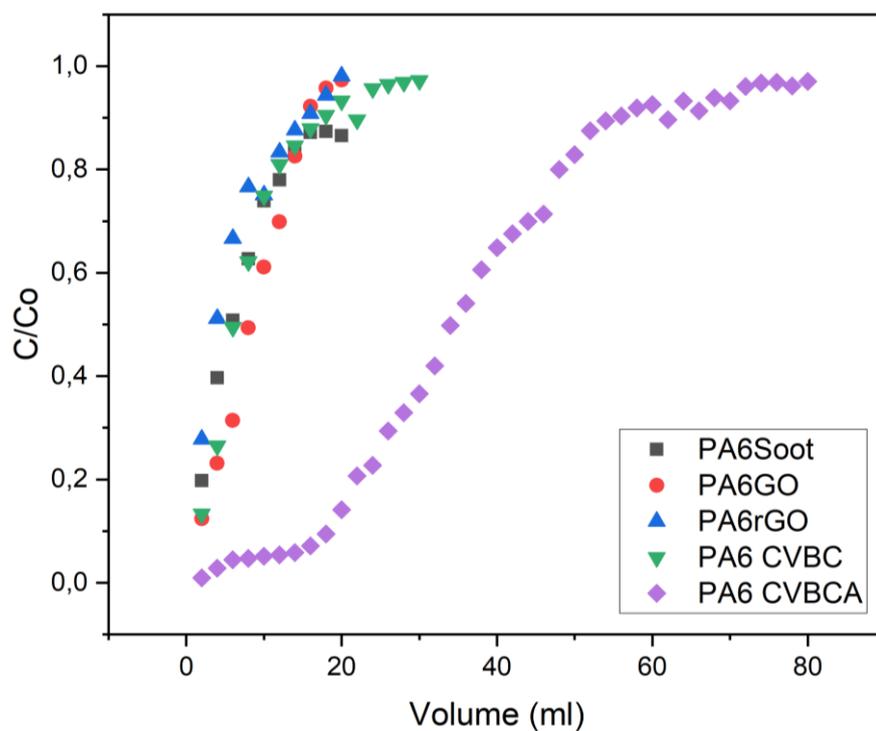


Figura 41: Curva de ruptura na adsorção em leito fixo das plataformas PA6Soot, PA6GO, PA6rGO, PA6-CVBC e PA6-CVBCA

Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas futuras

Neste projeto foram desenvolvidas membranas baseadas em nanofibras poliméricas produzidas por fiação por sopro em solução, as quais foram modificadas com materiais carbonáceos, para serem empregados na adsorção de poluentes orgânicos, em sistemas descontínuos e em leito fixo. Foi observado que a produção de nanofibras pelo método FSS é influenciada por múltiplos fatores, sendo que a composição e concentração da solução são um dos principais fatores a se otimizar na produção de nanofibras. A opção por solventes mais voláteis foi um fator importante na produção de nanofibras com alta taxa de produtividade como na FSS. O coletor vazado de haste também foi um fator importante, pois além de contribuir com a evaporação de solvente residual, também levou a um maior rendimento de coleta e recuperação das nanofibras. O aumento da vazão leva a um aumento na produtividade e densidade das nanofibras, sendo adequado a vazão entre 3 até 15 ml h⁻¹ e pressão de 2 bar. A produção de mantas de nanofibras de PA6 com a solução contendo 3:2 de ácido fórmico e diclorometano foi um fator facilitador que permitiu a produção de mantas viáveis e com boas características mecânicas em condições menos restritivas facilitando a produção em maiores taxa.

A modificação de mantas de nanofibras de PA6 com espécies de carbono se mostrou uma estratégia com potencial para sistemas de filtração. As espécies GO e rGO mostraram uma capacidade de adsorção do corante AM mesmo em baixas concentrações do material nas plataformas. A aplicação das espécies CVBC e CVBCA se mostraram uma ótima alternativa de baixo custo e alta capacidade de adsorção e potencial de aplicação em sistemas reais de larga escala. A plataforma com fuligem apresentou baixo desempenho relacionada à sua característica hidrofóbica. As plataformas seguiram o modelo cinético de pseudo 2° ordem e isotérmico de Langmuir. Suas aplicações na adsorção em leito fixo se adequaram ao modelo de Bohart Adams. Foi observado que a adsorção do corante AM é guiada por mecanismos químicos de interação π - π , ligações de H e interações eletrostáticas. As plataformas PA6-CVBC, PA6-CVBCA, PA6GO e PA6rGO apresentaram uma boa capacidade de reutilização.

Assim, de um modo geral, os resultados indicam o potencial das plataformas de nanofibras de poliamida 6 fabricadas por SBS e modificadas com materiais carbonáceos, para aplicações em sistemas de adsorção de contaminantes em água. Entretanto, as plataformas que não obtiveram bons resultados necessitam de estudos mais aprofundados e utilização de novas estratégias para aumento da sua capacidade de adsorção. Por exemplo, o PA6 Fuligem ainda necessita de estratégias para torná-lo hidrofílico. Uma alternativa é a utilização de agentes oxidantes para melhorar a interação com a água e a formação de novos sítios de adsorção. Para a plataforma PA6GO é preciso otimizar o processo de esfoliação das folhas grafíticas buscando a obtenção do óxido de grafeno de folha única. Adicionalmente, outras estratégias de produção de materiais carbonáceos como reação hidrotermal e carbonização parcial deverão ser exploradas em estudos futuros do grupo na produção desses carbonáceos com melhores propriedades. Por fim, é necessário ainda realizar estudos com outros tipos de poluentes e com amostras reais para avaliar a viabilidade da aplicação em processos de situações reais.

Produção bibliográfica

Artigos publicados:

ALVARENGA, AUGUSTO DUARTE; CORREA, DANIEL SOUZA. Composite nanofibers membranes produced by solution blow spinning modified with CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for efficient removal of water pollutants. **JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION**, v. 285, p. 125376, 2021.

SCHNEIDER, RODRIGO; MOREIRA FACURE, MURILO HENRIQUE; ALVARENGA, AUGUSTO DUARTE; MARQUES CHAGAS, AUGUSTO; DOS SANTOS, DANIEL MARTINS; CORREA, DANIEL SOUZA. Dye Adsorption Capacity of MoS₂ Nanoflakes Immobilized on Poly(lactic acid) Fibrous Membranes, **ACS APPLIED NANOMATERIALS**, v. 4, p. 4881-4894, 2021.

Pedido de patente

ALVARENGA, A. D.; CORREA, D. S. ; COLETOR VAZADO DE HASTES ROTATIVO PARA COLETA E SECAGEM RÁPIDA DE MICRO/NANOFIBRAS PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS). Depositante: Fundação Universidade Federal de São Carlos; Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. BR 10 2020 023995 3, p. 1-47. Depósito: 25/11/2020.

Trabalhos apresentados em congressos

Alvarenga, A. D., Migliorini, F. L., Teodoro, K.B.R, Facure, M.H.M., Correa, D. S. (2019). Nanofibras poliméricas modificadas com óxido de grafeno aplicadas na remoção de corante em solução aquosa. Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária - Siagro 2019, São Carlos - Sp, Brasil.

Referências

- AFROZE, Sharmeen; SEN, Tushar Kanti. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 229, no. 7, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>.
- AGARWAL, Shilpi; SADEGH, Hamidreza; MONAJJEMI, Majid; HAMDY, Abdel Salam; ALI, Gomaa A.M.; MEMAR, Amir O.H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, Ramin; TYAGI, Inderjeet; GUPTA, Vinod Kumar. Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 218, p. 191–197, 2016. DOI 10.1016/j.molliq.2016.02.060. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.060>.
- AHMED, Muthanna J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, vol. 190, p. 274–282, 2017. DOI 10.1016/j.jenvman.2016.12.073. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>.
- ALJUMIALY, Abdulsalam M.; MOKAYA, Robert. Porous carbons from sustainable sources and mild activation for targeted high-performance CO₂ capture and storage. **Materials Advances**, vol. 1, no. 9, p. 3267–3280, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ma00449a>.
- ALVARENGA, Augusto Duarte; S. CORREA, Daniel. **COLETOR VAZADO DE HASTES ROTATIVO PARA COLETA E SECAGEM RÁPIDA DE MICRONANOFIBRAS PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO (SBS)**. Depositante: Fundação Universidade Federal de São Carlos; Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. BR 10 2020 023995 3, p. 1-47. Depósito: 25/11/2020.
- ALVARENGA, Augusto Duarte; CORREA, Daniel Souza. Composite nanofibers membranes produced by solution blow spinning modified with CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for efficient removal of water pollutants. **Journal of Cleaner Production**, vol. 285, p. 125376, 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.125376. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125376>.
- ALVAREZ, Pedro J.J.; CHAN, Candace K.; ELIMELECH, Menachem; HALAS, Naomi J.; VILLAGRÁN, Dino. Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security. **Nature Nanotechnology**, vol. 13, no. 8, p. 634–641, 2018. DOI

10.1038/s41565-018-0203-2. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-018-0203-2>.

AUSSAWASATHIEN, D.; TEERAWATTANANON, C.; VONGACHARIYA, A. Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. **Journal of Membrane Science**, vol. 315, no. 1–2, p. 11–19, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.049>.

BEHLER, Kris; HAVEL, Mickael; GOGOTSI, Yury. New solvent for polyamides and its application to the electrospinning of polyamides 11 and 12. **Polymer**, vol. 48, no. 22, p. 6617–6621, 2007. DOI 10.1016/j.polymer.2007.08.058. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.058>.

BHARGAV, Hitesh; RAMANI, Bharat; REDDY, V. Siva. Experimental study on adsorption capacity of an activated carbon-based adsorption water chiller. **International Journal of Ambient Energy**, vol. 40, no. 6, p. 657–660, 2019. <https://doi.org/10.1080/01430750.2017.1421580>.

BLACKWOOD, J. D; INGEME, A. J. THE REACTION OF CARBON WITH CARBON DIOXIDE AT HIGH PRESSURE. **Chemical Engineering**, 1929. .

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 42, no. 3, p. 523–544, 1920. <https://doi.org/10.1021/ja01448a018>.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth. **Adsorption processes for water treatment and purification**. [S. l.: s. n.], 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.

BOUZID, Mohamed; SELLAOUI, Lotfi; KHALFAOUI, Mohamed; BELMABROUK, Hafedh; LAMINE, Abdelmottaleb Ben. **Adsorption of ethanol onto activated carbon: Modeling and consequent interpretations based on statistical physics treatment**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2016. vol. 444, . DOI 10.1016/j.physa.2015.09.097. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2015.09.097>.

BUNKE, Dirk; MORITZ, Susanne; BRACK, Werner; HERRÁEZ, David López; POSTHUMA, Leo; NUSS, Margarita. Developments in society and implications for emerging pollutants in the aquatic environment. **Environmental Sciences Europe**, vol. 31, no. 1, 2019. DOI 10.1186/s12302-019-0213-1. Available at: <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0213-1>.

CAMPANHA, Mariele B.; AWAN, Almas Taj; DE SOUSA, Diana N. R.; GROSSELI,

Guilherme M.; MOZETO, Antonio A.; FADINI, Pedro S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil.

Environmental Science and Pollution Research, vol. 22, no. 10, p. 7936–7947, 2015.

DOI 10.1007/s11356-014-3929-x. Available at:

<http://link.springer.com/10.1007/s11356-014-3929-x>.

CHANG, Heejun. **Water and Climate Change**. [S. l.: s. n.], 2019.

<https://doi.org/10.1002/9781118786352.wbieg0793.pub2>.

CHEN, Baoliang; HUANG, Wenhai. Effects of compositional heterogeneity and nanoporosity of raw and treated biomass-generated soot on adsorption and absorption of organic contaminants. **Environmental Pollution**, vol. 159, no. 2, p. 550–556, 2011.

DOI 10.1016/j.envpol.2010.10.010. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.010>.

CHINGONO, Kudakwashe Engels; SANGANYADO, Edmond; BERE, Emily;

YALALA, Bongani. Adsorption of sugarcane vinasse effluent on bagasse fly ash: A parametric and kinetic study. **Journal of Environmental Management**, vol. 224, no. April, p. 182–190, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.042>.

CHU, Khim Hoong. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. **Chemical Engineering Journal**, vol. 380, no. June 2019, p. 122513, 2020. DOI 10.1016/j.cej.2019.122513.

Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>.

CIESIELCZYK, Filip; BARTCZAK, Przemysław; ZDARTA, Jakub; JESIONOWSKI, Teofil. Active MgO-SiO₂ hybrid material for organic dye removal: A mechanism and interaction study of the adsorption of C.I. Acid Blue 29 and C.I. Basic Blue 9. **Journal of Environmental Management**, vol. 204, p. 123–135, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.041>.

CLARISA CARRIZALES¹, SEAN PELFREY¹, ROMAN RINCON¹, THOMAS M. EUBANKS², ANXIU KUANG², MICHAEL J. MCCLURE³, Gary L. Bowlin³ and Javier Macossay^{1*}. Thermal and mechanical properties of electrospun PMMA, PVC, Nylon 6, and Nylon 6,6. **Polymers for Advanced Technologies**, , p. 124–130, 2008.

<https://doi.org/10.1002/pat>.

DAMANIA, Richard; DESBUREAUX, Sébastien; RODELLA, Aude-Sophie; RUSS, Jason; ZAVERI, Esha. **Quality Unknown**. [S. l.: s. n.], 2019.

DARISTOTLE, John L.; BEHRENS, Adam M.; SANDLER, Anthony D.; KOFINAS,

Peter. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2016.

<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12994>.

DE CEZARO, Alana Marie; RIGO, Aline Andressa; MARTINAZZO, Janine; MUENCHEN, Daniela Kunkel; MANZOLI, Alexandra; CORREA, Daniel Souza; STEFFENS, Juliana; STEFFENS, Clarice. Cantilever Nanobiosensor Functionalized with Tyrosinase for Detection of Estrone and β -estradiol in Water. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, vol. 190, no. 4, p. 1512–1524, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s12010-019-03195-8>.

DE GISI, Sabino; LOFRANO, Giusy; GRASSI, Mariangela; NOTARNICOLA, Michele. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, vol. 9, p. 10–40, 2016.

DOI 10.1016/j.susmat.2016.06.002. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.

DING, Peng; SU, Shuangshuang; SONG, Na; TANG, Shengfu; LIU, Yimin; SHI, Liyi. Influence on thermal conductivity of polyamide-6 covalently-grafted graphene nanocomposites: Varied grafting-structures by controllable macromolecular length. **RSC Advances**, vol. 4, no. 36, p. 18782–18791, 2014.

<https://doi.org/10.1039/c4ra00500g>.

DONG, Jun; TANG, Yuanjun; NZIHO, Ange; CHI, Yong; WEISS-HORTALA, Elsa; NI, Mingjiang; ZHOU, Zhaozhi. Comparison of waste-to-energy technologies of gasification and incineration using life cycle assessment: Case studies in Finland, France and China. **Journal of Cleaner Production**, vol. 203, p. 287–300, 2018. DOI

10.1016/j.jclepro.2018.08.139. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.139>.

DONG, Zhe Qin; MA, Xiao Hua; XU, Zhen Liang; GU, Zhi Yun. Superhydrophobic modification of PVDF-SiO₂ electrospun nanofiber membranes for vacuum membrane distillation. **RSC Advances**, vol. 5, no. 83, p. 67962–67970, 2015.

<https://doi.org/10.1039/c5ra10575g>.

DOTTO, Guilherme Luiz; MEILI, Lucas; DE SOUZA ABUD, Ana Karla; TANABE, Eduardo Hiromitsu; BERTUOL, Daniel Assumpção; FOLETTO, Edson Luiz.

Comparison between Brazilian agro-wastes and activated carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, vol. 73, no. 11,

p. 2713–2721, 2016. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.095>.

FIORE, Maria; CONTI, Gea Oliveri; CALTABIANO, Rosario; BUFFONE, Antonino; ZUCCARELLO, Pietro; CORMACI, Livia; CANNIZZARO, Matteo Angelo; FERRANTE, Margherita. Role of emerging environmental risk factors in thyroid cancer: A brief review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 16, no. 7, p. 1–18, 2019. <https://doi.org/10.3390/ijerph16071185>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Market Assessments: Sugar. **Food Outlook - Biannual Report on Global Food Markets**, no. May, p. 1–6, 2019. .

FRAZZICA, A.; PALOMBA, V.; DAWOUD, B.; GULLÌ, G.; BRANCATO, V.; SAPIENZA, A.; VASTA, S.; FRENI, A.; COSTA, F.; RESTUCCIA, G. Design, realization and testing of an adsorption refrigerator based on activated carbon/ethanol working pair. **Applied Energy**, vol. 174, p. 15–24, 2016. DOI 10.1016/j.apenergy.2016.04.080. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.080>.

FREITAS, Juliana V.; RUOTOLO, Luís Augusto M.; FARINAS, Cristiane S. Adsorption of inhibitors using a CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for improving enzymatic hydrolysis and alcoholic fermentation in biorefineries. **Fuel**, vol. 251, no. April, p. 1–9, 2019. DOI 10.1016/j.fuel.2019.04.032. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.032>.

GAO, Bo; DU, Xiaoye; LIU, Yangyang; SONG, Baorui; WEI, Shuheng; LI, Yanhuai; SONG, Zhongxiao. Candle soot as a template for fabricating superhydrophobic titanium dioxide film by magnetron sputtering. **Vacuum**, vol. 159, no. August 2018, p. 29–36, 2019. DOI 10.1016/j.vacuum.2018.10.014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.014>.

GEISSEN, Violette; MOL, Hans; KLUMPP, Erwin; UMLAUF, Günter; NADAL, Marti; VAN DER PLOEG, Martine; VAN DE ZEE, Sjoerd E.A.T.M.; RITSEMA, Coen J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, vol. 3, no. 1, p. 57–65, 2015. DOI 10.1016/j.iswcr.2015.03.002. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>.

GONÇALVES, Gilberto da C.; NAKAMURA, Patrick K.; FURTADO, Damaris F.; VEIT, Marcia T. Utilization of brewery residues to produces granular activated carbon

- and bio-oil. **Journal of Cleaner Production**, vol. 168, p. 908–916, 2017. DOI 10.1016/j.jclepro.2017.09.089. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.089>.
- GONG, Jiang; LIU, Jie; JIANG, Zhiwei; WEN, Xin; MIJOWSKA, Ewa; TANG, Tao; CHEN, Xuecheng. A facile approach to prepare porous cup-stacked carbon nanotube with high performance in adsorption of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 445, p. 195–204, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.078>.
- HAIDER, Adnan; HAIDER, Sajjad; KANG, Inn Kyu. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 11, no. 8, p. 1165–1188, 2018. DOI 10.1016/j.arabjc.2015.11.015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>.
- HAJILARI, Meysam; SHARIATI, Ahmad; KHOSRAVI-NIKOU, Mohammadreza. Mass transfer determination of ethanol adsorption on activated carbon: kinetic adsorption modeling. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, vol. 55, no. 8, p. 2165–2171, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00231-019-02575-4>.
- HAN, Xiuli; WANG, Wei; MA, Xiaojian. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. **Chemical Engineering Journal**, vol. 171, no. 1, p. 1–8, 2011. DOI 10.1016/j.cej.2011.02.067. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>.
- HASSAN, Mohammad; ABOU-ZEID, Ragab; HASSAN, Enas; BERGLUND, Linn; AITOMÄKI, Yvonne; OKSMAN, Kristiina. Membranes based on cellulose nanofibers and activated carbon for removal of Escherichia coli bacteria from water. **Polymers**, vol. 9, no. 8, p. 1–14, 2017. <https://doi.org/10.3390/polym9080335>.
- HE, Junyong; CHEN, Kai; CAI, Xingguo; LI, Yulian; WANG, Chengming; ZHANG, Kaisheng; JIN, Zhen; MENG, Fanli; WANG, Xuguang; KONG, Lingtao; LIU, Jinhui. A biocompatible and novel defined Al-HAP adsorption membrane for highly effective removal of fluoride from drinking water. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 490, p. 97–107, 2017. DOI 10.1016/j.jcis.2016.11.009. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.009>.
- HEKMATI, Amir Houshang; KHENOUSSEI, Nabyl; NOUALI, Habiba; PATARIN, Joël; DREAN, Jean-Yves. Effect of nanofiber diameter on water absorption properties

and pore size of polyamide-6 electrospun nanoweb. **Textile Research Journal**, vol. 84, no. 19, p. 2045–2055, 23 Nov. 2014. DOI 10.1177/0040517514532160. Available at: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0040517514532160>. Accessed on: 9 Sep. 2019.

HERNÁNDEZ, Carla Navarro; GARCÍA, Maria Begoña González; SANTOS, David Hernández; HERAS, Maria Aranzazu; COLINA, Alvaro; FANJUL-BOLADO, Pablo. Aqueous UV-VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes. **Electrochemistry Communications**, vol. 64, p. 65–68, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.01.017>.

HOMAEIGO HAR, Shahin; ELBAHRI, Mady. Nanocomposite electrospun nanofiber membranes for environmental remediation. **Materials**, vol. 7, no. 2, p. 1017–1045, 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7021017>.

HOU, Jingke; CHEN, Yingbo; SHI, Wenxiong; BAO, Chenlu; HU, Xiaoyu. Graphene oxide/methylene blue composite membrane for dyes separation: Formation mechanism and separation performance. **Applied Surface Science**, vol. 505, no. September 2019, p. 144145, 2020. DOI 10.1016/j.apsusc.2019.144145. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144145>.

HOU, Qingjie; MENG, Panpan; PEI, Haiyan; HU, Wenrong; CHEN, Yang. Phosphorus adsorption characteristics of alum sludge: Adsorption capacity and the forms of phosphorus retained in alum sludge. **Materials Letters**, vol. 229, p. 31–35, 2018. DOI 10.1016/j.matlet.2018.06.102. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.102>.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

HWANG, Hyewon; SAHIN, Olga; CHOI, Joon Weon. Manufacturing a super-active carbon using fast pyrolysis char from biomass and correlation study on structural features and phenol adsorption. **RSC Advances**, vol. 7, no. 67, p. 42192–42202, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ra06910c>.

JACINTO, E; LOEWITH, R; SCHMIDT, a; LIN, S; RUEGG, M a; HALL, a; HALL, M N. Bioquímica (VOET).pdf. **Nature Cell Biology**, vol. 6, p. 1122–1128, 2004. .

JAMES, Jijo; PANDIAN, P. Kasinatha. A Short Review on the Valorisation of

Sugarcane Bagasse Ash in the Manufacture of Stabilized/Sintered Earth Blocks and Tiles. **Advances in Materials Science and Engineering**, vol. 2017, 2017.

<https://doi.org/10.1155/2017/1706893>.

JASPAL, Dipika; MALVIYA, Arti. Composites for wastewater purification: A review. **Chemosphere**, vol. 246, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125788>.

JAWAD, Ali H.; ABDULHAMEED, Ahmed Saud; MASTULI, Mohd Sufri. Acid-factionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. **Journal of Taibah University for Science**, vol. 14, no. 1, p. 305–313, 2020. DOI 10.1080/16583655.2020.1736767. Available at: <https://doi.org/10.1080/16583655.2020.1736767>.

JEIRANI, Zahra; NIU, Catherine Hui; SOLTAN, Jafar. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews in Chemical Engineering**, vol. 33, no. 5, p. 491–522, 2017. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0027>.

JIN, Lin; YUE, Dan; XU, Zhe Wu; LIANG, Guobin; ZHANG, Yilei; ZHANG, Jian Fu; ZHANG, Xingcai; WANG, Zhenling. Fabrication, mechanical properties, and biocompatibility of reduced graphene oxide-reinforced nanofiber mats. **RSC Advances**, vol. 4, no. 66, p. 35035–35041, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ra03987d>.

KALANTARI, Katayoon; AFIFI, Amalina M.; JAHANGIRIAN, Hossein; WEBSTER, Thomas J. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer – Review. **Carbohydrate Polymers**, vol. 207, no. December 2018, p. 588–600, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.011>.

KNOEMA. Cana de Açúcar - Ranking, 2020 - knoema. 2019. Available at: <https://pt.knoema.com/atlas/topics/Agricultura/Produção-dos-Cultivos-Quantidade-toneladas/Cana-de-Açúcar>.

KOLBASOV, Alexander; SINHA-RAY, Suman; JOIJODE, Abhay; HASSAN, Mohammad Abouelreesh; BROWN, Douglas; MAZE, Benoit; POURDEYHIMI, Behnam; YARIN, Alexander L. Industrial-Scale Solution Blowing of Soy Protein Nanofibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 55, no. 1, p. 323–333, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04277>.

KUMAR, K. Vasanth; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 284, no. 1, p. 14–21, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.063>.

LE GAC, Pierre Yves; ARHANT, Mael; LE GALL, Maelenn; DAVIES, Peter. Yield stress changes induced by water in polyamide 6: Characterization and modeling.

Polymer Degradation and Stability, vol. 137, p. 272–280, 2017. DOI

10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.003. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.02.003>.

LEE, Jong Gun; KIM, Do Yeon; MALI, Mukund G.; AL-DEYAB, Salem S.; SWIHART, Mark T.; YOON, Sam S. Supersonically blown nylon-6 nanofibers entangled with graphene flakes for water purification. **Nanoscale**, vol. 7, no. 45, p. 19027–19035, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5nr06549f>.

LI, Hui; DAI, Mingwei; DAI, Shunli; DONG, Xinju; LI, Feng. Methylene blue adsorption properties of mechanochemistry modified coal fly ash. **Human and Ecological Risk Assessment**, vol. 24, no. 8, p. 2133–2141, 2018. DOI

10.1080/10807039.2018.1440527. Available at:

<https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1440527>.

LI, Wei; LIANG, Xinran; DUAN, Jinming; BEECHAM, Simon; MULCAHY, Dennis. Influence of spent filter backwash water recycling on pesticide removal in a conventional drinking water treatment process. **Environmental Science: Water Research and Technology**, vol. 4, no. 7, p. 1057–1067, 2018.

<https://doi.org/10.1039/c7ew00530j>.

LINGAMDINNE, Lakshmi Prasanna; KODURU, Janardhan Reddy; KARRI, Rama Rao. A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. **Journal of Environmental Management**, vol. 231, no. July 2018, p. 622–634, 2019. DOI

10.1016/j.jenvman.2018.10.063. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.063>.

LIU, Lumeng; TAN, Shiliang (Johnathan); HORIKAWA, Toshihide; DO, D. D.; NICHOLSON, D.; LIU, Junjie. Water adsorption on carbon - A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 250, p. 64–78, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.002>.

LONG, Christopher M.; NASCARELLA, Marc A.; VALBERG, Peter A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. **Environmental Pollution**, vol. 181, p. 271–286, 2013. DOI

10.1016/j.envpol.2013.06.009. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>.

LUCACI, Alina Roxana; BULGARIU, Dumitru; POPESCU, Maria Cristina; BULGARIU, Laura. Adsorption of Cu(II) ions on adsorbent materials obtained from marine red algae *Callithamnion corymbosum* sp. **Water (Switzerland)**, vol. 12, no. 2, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12020372>.

MA, Tiantian; CHANG, Peter R.; ZHENG, Pengwu; ZHAO, Feng; MA, Xiaofei. Fabrication of ultra-light graphene-based gels and their adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, vol. 240, p. 595–600, 2014. DOI 10.1016/j.cej.2013.10.077. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.077>.

MAEDA, Celso Hissao; ARAKI, Carina Akemi; MORETTI, Artur Lemes; DE BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas; ARROYO, Pedro Augusto. Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-bed column. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 26, no. 28, p. 28500–28509, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3644-0>.

MALL, Indra D.; SRIVASTAVA, Vimal C.; AGARWAL, Nitin K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, vol. 69, no. 3, p. 210–223, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>.

MAO, Minglei; YAN, Feilong; CUI, Chunyu; MA, Jianmin; ZHANG, Ming; WANG, Taihong; WANG, Chunsheng. Pipe-wire TiO₂-Sn@Carbon nanofibers paper anodes for lithium and sodium ion batteries. **Nano Letters**, vol. 17, no. 6, p. 3830–3836, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01152>.

MARRAKCHI, F.; AHMED, Muthanna J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous carbonaceous material from fish scales as low-cost adsorbent for reactive orange 16 adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 71, p. 47–54, 2017. DOI 10.1016/j.jtice.2016.12.026. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.026>.

MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu. Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 500, no. September 2019, p. 166408, 2020. DOI 10.1016/j.jmmm.2020.166408. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166408>.

MASHKOOR, Fouzia; NASAR, Abu; INAMUDDIN. Carbon nanotube-based

adsorbents for the removal of dyes from waters: A review. **Environmental Chemistry Letters**, vol. 18, no. 3, p. 605–629, 2020. DOI 10.1007/s10311-020-00970-6. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00970-6>.

MAUTER, Meagan S.; ZUCKER, Ines; PERREAULT, François; WERBER, Jay R.; KIM, Jae Hong; ELIMELECH, Menachem. The role of nanotechnology in tackling global water challenges. **Nature Sustainability**, vol. 1, no. 4, p. 166–175, 2018. DOI 10.1038/s41893-018-0046-8. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41893-018-0046-8>.

MEDEIROS, Eliton de Souto; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **MÉTODO E APARELHO PARA PRODUIR MANTA\$ DE MICRO E/OU NANOEIBRAS A PARTIR DE POLIMEROS, SEU USOS E METODO DE REVESTIMENTO**. [S. l.: s. n.], 2009.

MEDEIROS, Eliton S.; GLENN, Gregory M.; KLAMCZYNSKI, Artur P.; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 113, no. 4, p. 2322–2330, Aug. 2009. <https://doi.org/10.1002/app.30275>.

MERCANTE, Luiza A.; FACURE, Murilo H.M.; LOCILENTO, Danilo A.; SANFELICE, Rafaela C.; MIGLIORINI, Fernanda L.; MATTOSO, Luiz H.C.; CORREA, Daniel S. Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent. **New Journal of Chemistry**, vol. 41, no. 17, p. 9087–9094, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7nj01703k>.

MIGLIORINI, Fernanda L.; SANFELICE, Rafaela C.; MERCANTE, Luiza A.; FACURE, Murilo H.M.; CORREA, Daniel S. Electrochemical sensor based on polyamide 6/polypyrrole electrospun nanofibers coated with reduced graphene oxide for malathion pesticide detection. **Materials Research Express**, vol. 7, no. 1, 2020. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5744>.

MOKHENA, T. C.; JACOBS, V.; LUYT, A. S. A review on electrospun bio-based polymers for water treatment. **Express Polymer Letters**, vol. 9, no. 10, p. 839–880, 2015. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.79>.

MOR, Suman; NEGI, Pooja; RAVINDRA, Khaiwal. Potential of agro-waste sugarcane bagasse ash for the removal of ammoniacal nitrogen from landfill leachate. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 26, no. 24, p. 24516–24531, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05563-7>.

- MOREIRA, M. T.; NOYA, I.; FEIJOO, G. The prospective use of biochar as adsorption matrix – A review from a lifecycle perspective. **Bioresource Technology**, vol. 246, p. 135–141, 2017. DOI 10.1016/j.biortech.2017.08.041. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.041>.
- NTHUNYA, Lebea N.; GUTIERREZ, Leonardo; DERESE, Sebastiaan; NXUMALO, Edward N.; VERLIEFDE, Arne R.; MAMBA, Bhekie B.; MHLANGA, Sabelo D. A review of nanoparticle-enhanced membrane distillation membranes: membrane synthesis and applications in water treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, vol. 94, no. 9, p. 2757–2771, 2019. <https://doi.org/10.1002/jctb.5977>.
- OKUTAN, Nagihan; TERZI, Pinar; ALTAY, Filiz. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. **Food Hydrocolloids**, vol. 39, p. 19–26, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.022>.
- OLIVEIRA, Jéssica A.; CUNHA, Felipe A.; RUOTOLO, Luís A.M. Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals. **Journal of Cleaner Production**, vol. 229, p. 956–963, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.069>.
- PATEL, Himanshu. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, vol. 9, no. 3, p. 1–17, 2019. DOI 10.1007/s13201-019-0927-7. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>.
- PEÑA-GUZMÁN, Carlos; ULLOA-SÁNCHEZ, Stefanie; MORA, Karen; HELENA-BUSTOS, Rosa; LOPEZ-BARRERA, Ellie; ALVAREZ, Johan; RODRIGUEZ-PINZÓN, Manuel. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, vol. 237, no. December 2018, p. 408–423, 2019. DOI 10.1016/j.jenvman.2019.02.100. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>.
- PENG, Lanfang; LIU, Paiyu; FENG, Xionghan; WANG, Zimeng; CHENG, Tao; LIANG, Yuzhen; LIN, Zhang; SHI, Zhenqing. Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: Developing a unified model based on chemical speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 224, p. 282–300, 2018. DOI 10.1016/j.gca.2018.01.014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.014>.
- PEREAO, Omoniyi; BODE-ALUKO, Chris; LAATIKAINEN, Katri; NECHAEV, Alexander; PETRIK, Leslie. Morphology, Modification and Characterisation of Electrospun Polymer Nanofiber Adsorbent Material Used in Metal Ion Removal.

Journal of Polymers and the Environment, vol. 27, no. 9, p. 1843–1860, 2019. DOI 10.1007/s10924-019-01497-w. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01497-w>.

PRYOR, Scott W.; SMITHERS, Jeff; LYNE, Peter; VAN ANTWERPEN, Rianto. Impact of agricultural practices on energy use and greenhouse gas emissions for South African sugarcane production. **Journal of Cleaner Production**, vol. 141, p. 137–145, 2017. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.09.069. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.069>.

PUI, Wee Kong; YUSOFF, Rozita; AROUA, Mohamed Kheireddine. A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs). **Reviews in Chemical Engineering**, vol. 35, no. 5, p. 649–668, 2019. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0057>.

PURNOMO, Chandra Wahyu; SALIM, Chris; HINODE, Hirofumi. Effect of the activation method on the properties and adsorption behavior of bagasse fly ash-based activated carbon. **Fuel Processing Technology**, vol. 102, p. 132–139, 2012. DOI 10.1016/j.fuproc.2012.04.037. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.037>.

QI, Yunchuan; YANG, Meiling; XU, Wenhui; HE, Sha; MEN, Yi. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 486, p. 84–96, 2017. DOI 10.1016/j.jcis.2016.09.058. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.058>.
QIAN, Linbo; LIU, Sining; ZHANG, Wenying; CHEN, Yun; OUYANG, Da; HAN, Lu; YAN, Jingchun; CHEN, Mengfang. Enhanced reduction and adsorption of hexavalent chromium by palladium and silicon rich biochar supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 533, p. 428–436, 2019. DOI 10.1016/j.jcis.2018.08.075. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.075>.

QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro J J; LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, vol. 47, no. 12, p. 3931–3946, 2013. DOI 10.1016/j.watres.2012.09.058. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>.

QUESADA, Heloise Beatriz; BAPTISTA, Aline Takaoka Alves; CUSIOLI, Luís Fernando; SEIBERT, Daiana; DE OLIVEIRA BEZERRA, Charleston;

- BERGAMASCO, Rosângela. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, vol. 222, p. 766–780, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>.
- RASHEED, Tahir; BILAL, Muhammad; NABEEL, Faran; ADEEL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M.N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, vol. 122, no. September 2018, p. 52–66, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>.
- RATHOUR, Rishi Karan Singh; BHATTACHARYA, Jayanta. A green approach for single-pot synthesis of graphene oxide and its composite with Mn₃O₄. **Applied Surface Science**, vol. 437, no. 3, p. 41–50, 2018. DOI 10.1016/j.apsusc.2017.12.139. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.139>.
- SAHA, Bidyut Baran; EL-SHARKAWY, Ibrahim I.; CHAKRABORTY, Anutosh; KOYAMA, Shigeru; YOON, Seong Ho; NG, Kim Choon. Adsorption rate of ethanol on activated carbon fiber. **Journal of Chemical and Engineering Data**, vol. 51, no. 5, p. 1587–1592, 2006. <https://doi.org/10.1021/je060071z>.
- SALVA, James Matthew; GUTIERREZ, Dale Daryl; CHING, Lorraine Ann; UCAB, Pamela Mae; CASCON, Hercules; TAN, Noel Peter. Solution blow spinning (SBS)-assisted synthesis of well-defined carboxymethyl cellulose (CMC) nanowhiskers. **Nanotechnology**, vol. 29, no. 50, 2018. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aae2fc>.
- SAMIEY, Babak; ASHOORI, Fatemeh. Adsorptive removal of methylene blue by agar: Effects of NaCl and ethanol. **Chemistry Central Journal**, vol. 6, no. 1, p. 1–13, 2012. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-14>.
- SANFELICE, Rafaela C.; MERCANTE, Luiza A.; PAVINATTO, Adriana; TOMAZIO, Nathália B.; MENDONÇA, Cleber R.; RIBEIRO, Sidney J.L.; MATTOSO, Luiz H.C.; CORREA, Daniel S. Hybrid composite material based on polythiophene derivative nanofibers modified with gold nanoparticles for optoelectronics applications. **Journal of Materials Science**, vol. 52, no. 4, p. 1919–1929, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0481-8>.
- SAWAFTA, Riham; SHAHWAN, Talal. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 273, p. 274–281, 2019. DOI 10.1016/j.molliq.2018.10.010. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.010>.

SCHNEIDER, Rodrigo; H. M. FACURE, Murilo; D. ALVARENGA, Augusto; A. M. CHAGAS, Paulo; M. DOS SANTOS, Danilo; S. CORREA, Daniel. Dye Adsorption Capacity of MoS₂ Nanoflakes Immobilized on Poly(lactic acid) Fibrous Membranes. **ACS Applied Nano Materials**, vol. 4, no. 5, p. 4881–4894, 11 May 2021.

<https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00442>.

SETT, S.; STEPHANSEN, K.; YARIN, A. L. Solution-blown nanofiber mats from fish sarcoplasmic protein. **Polymer**, vol. 93, p. 78–87, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.019>.

SHARMA, Moolchand; SINGH, Gurpreet; VAISH, Rahul. Diesel soot coated non-woven fabric for oil-water separation and adsorption applications. **Scientific Reports**, vol. 9, no. 1, p. 1–11, 2019. DOI 10.1038/s41598-019-44920-x. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-44920-x>.

SHENG, Liping; ZHANG, Yun; TANG, Fujuan; LIU, Shiquan.

Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 257, p. 9–18, 2018. DOI

10.1016/j.micromeso.2017.08.023. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.023>.

SHI, Lei; ZHUANG, Xu Pin; CHENG, Bo Wen; TAO, Xiao Xiao; KANG, Wei Min. Solution blowing of poly(dimethylsiloxane)/nylon 6 nanofiber mats for protective applications. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, vol. 32, no. 6, p. 786–792, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10118-014-1452-7>.

SHI, Lei; ZHUANG, Xupin; TAO, Xiaoxiao; CHENG, Bowen; KANG, Weimin.

Solution blowing nylon 6 nanofiber mats for air filtration. **Fibers and Polymers**, vol. 14, no. 9, p. 1485–1490, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-1485-5>.

SILVESTRI, Daniele; MIKŠÍČEK, Jiří; WACŁAWEK, Stanisław; TORRES-MENDIETA, Rafael; PADIL, Vinod V.T.; ČERNÍK, Miroslav. Production of electrospun nanofibers based on graphene oxide/gum Arabic. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 124, p. 396–402, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.243>.

SINGH, V. P.; VAISH, R. Diesel exhaust emission soot adsorbent for the removal of dye from wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 17, no. 4, p. 2367–2376, 2020. DOI 10.1007/s13762-019-02524-y.

Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02524-y>.

SINGH, Vishvendra Pratap; VAISH, Rahul. Candle soot coated polyurethane foam as an adsorbent for removal of organic pollutants from water. **European Physical Journal Plus**, vol. 134, no. 9, 2019. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12778-7>.

SINHA-RAY, Suman; LEE, Min Wook; SINHA-RAY, Sumit; AN, Seongpil; POURDEYHIMI, Behnam; YOON, Sam S.; YARIN, Alexander L. Supersonic nanoblowing: A new ultra-stiff phase of nylon 6 in 20-50 nm confinement. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 1, no. 21, p. 3491–3498, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3tc30248b>.

SIQUEIRA, Thaisa Caroline Andrade; DA SILVA, Isabella Zanette; RUBIO, Addressa Jenifer; BERGAMASCO, Rosângela; GASPAROTTO, Francielli; PACCOLA, Edneia Aparecida de Souza; YAMAGUCHI, Natália Ueda. Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent for methylene blue removal: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 17, no. 2, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17020526>.

SOUSA, João C.G.; RIBEIRO, Ana R.; BARBOSA, Marta O.; PEREIRA, M. Fernando R.; SILVA, Adrián M.T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 344, p. 146–162, 2018. DOI 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>.

SPEIGHT, James G. **Upgrading by Gasification**. [S. l.: s. n.], 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813025-4.00013-1>.

STOJANOVSKA, Elena; CANBAY, Emine; PAMPAL, Esra Serife; CALISIR, Mehmet D.; AGMA, Onur; POLAT, Yusuf; SIMSEK, Ramazan; GUNDOGDU, N. A. Serhat; AKGUL, Yasin; KILIC, Ali. A review on non-electro nanofibre spinning techniques. **RSC Advances**, vol. 6, no. 87, p. 83783–83801, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA16986D>.

SU, Yiping; CUI, Mingfang; ZHU, Jianhua; WU, Yayu; WEI, Yaping; BIAN, Shicong. A facile synthesis of nanosheet-structured barium carbonate spheres with a superior adsorption capacity for Cr(VI) removal. **Journal of Materials Science**, vol. 53, no. 6, p. 4078–4088, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1861-4>.

SWAMINATHAN, S.; MUTHUMANICKAM, A.; IMAYATHAMIZHAN, N. M. An effective removal of methylene blue dye using polyacrylonitrile yarn waste/graphene

oxide nanofibrous composite. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 12, no. 11, p. 3499–3508, 2015a. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0711-z>.

SWAMINATHAN, S.; MUTHUMANICKAM, A.; IMAYATHAMIZHAN, N. M. An effective removal of methylene blue dye using polyacrylonitrile yarn waste/graphene oxide nanofibrous composite. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 12, no. 11, p. 3499–3508, Nov. 2015b.

<https://doi.org/10.1007/s13762-014-0711-z>.

SWEETMAN, Martin; MAY, Steve; MEBBERSON, Nick; PENDLETON, Phillip; VASILEV, Krasimir; PLUSH, Sally; HAYBALL, John. Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification. **C**, vol. 3, no. 4, p. 18, 2017. <https://doi.org/10.3390/c3020018>.

THENMOZHI, S.; DHARMARAJ, N.; KADIRVELU, K.; KIM, Hak Yong. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, vol. 217, p. 36–48, 2017. DOI 10.1016/j.mseb.2017.01.001. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.01.001>.

TIJANI, Jimoh O.; FATOBA, Ojo O.; BABAJIDE, Omotola O.; PETRIK, Leslie F. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, vol. 14, no. 1, p. 27–49, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z>.

TONG, Yiran; MCNAMARA, Patrick J.; MAYER, Brooke K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. **Environmental Science: Water Research and Technology**, vol. 5, no. 5, p. 821–838, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8ew00938d>.

TSUCHIDA, Jefferson Esquina; REZENDE, Camila Alves; DE OLIVEIRA-SILVA, Rodrigo; LIMA, Marisa Aparecida; D'EURYDICE, Marcel Nogueira; POLIKARPOV, Igor; BONAGAMBA, Tito José. Nuclear magnetic resonance investigation of water accessibility in cellulose of pretreated sugarcane bagasse. **Biotechnology for Biofuels**, vol. 7, no. 1, p. 1–13, 2014. <https://doi.org/10.1186/s13068-014-0127-5>.

VILELA, Caren Leite Spindola; BASSIN, João Paulo; PEIXOTO, Raquel Silva. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. **Environmental Pollution**, vol. 235, p. 546–559, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.098>.

WANG, Mengmeng; LI, Hailong; DU, Chao; LIANG, Yun; LIU, Mengru. Preparation and Barrier Properties of Nanocellulose / Layered Double Hydroxide Composite Film.

BioResources, vol. 13, no. 1, p. 1055–1064, 2018. .

WANG, Yuan; LAI, Nan; ZUO, Jian; CHEN, Guanyi; DU, Huibin. Characteristics and trends of research on waste-to-energy incineration: A bibliometric analysis, 1999–2015.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 66, p. 95–104, 2016. DOI

10.1016/j.rser.2016.07.006. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.006>.

WATSON, A. Y.; VALBERG, P. A. Carbon black and soot: Two different substances.

American Industrial Hygiene Association Journal, vol. 62, no. 2, p. 218–228, 2001.

<https://doi.org/10.1080/15298660108984625>.

WU, Rou Jin; LIU, Jhy Chern. Removal of Phosphate Using Ettringite Synthesized from Industrial By-products. **Water, Air, and Soil Pollution**, vol. 229, no. 6, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3828-8>.

XIAO, Jianliang; TAN, Yeqi; SONG, Yihu; ZHENG, Qiang. Simultaneous regulation of morphology, crystallization, thermal stability and adsorbability of electrospun polyamide 6 nanofibers: Via graphene oxide and chemically reduced graphene oxide. **RSC Advances**, vol. 6, no. 47, p. 41392–41403, 2016.

<https://doi.org/10.1039/c6ra05255j>.

YANG, Yu; LOHWACHARIN, Jenyuk; TAKIZAWA, Satoshi; HOU, Li an.

Comparison between ferrihydrite adsorption and full-scale advanced drinking water treatment processes for controlling bacterial regrowth potential. **Chemosphere**, vol.

241, p. 125001, 2020. DOI 10.1016/j.chemosphere.2019.125001. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125001>.

ZHANG, Haitao; LI, Shubai; BRANFORD WHITE, Christopher J.; NING, Xin; NIE,

Huali; ZHU, Limin. Studies on electrospun nylon-6/chitosan complex nanofiber

interactions. **Electrochimica Acta**, vol. 54, no. 24, p. 5739–5745, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.021>.

ZHANG, Yinqiao; ZUO, Sijin; ZHOU, Minghua; LIANG, Liang; REN, Gengbo.

Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ

regenerative active carbon felt adsorption. **Chemical Engineering Journal**, vol. 335, no. November 2017, p. 685–692, 2018. DOI 10.1016/j.cej.2017.11.012. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.012>.

ZHANG, Zeyao; WEI, Li; QIN, Xiaojun; LI, Yan. Carbon nanomaterials for photovoltaic process. **Nano Energy**, vol. 15, p. 490–522, 2015. DOI

10.1016/j.nanoen.2015.04.003. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.003>.

ZHAO, Bing; LIU, Peng; JIANG, Yong; PAN, Dengyu; TAO, Haihua; SONG, Jinsong; FANG, Tao; XU, Weiwen. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. **Journal of Power Sources**, vol. 198, p. 423–427, 2012. DOI

10.1016/j.jpowsour.2011.09.074. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.074>.

ZHENG, Xiaogang; ZHOU, Yuanliang; LIU, Xinhui; FU, Xiaojin; PENG, Hao; LV, Sihao. Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, vol. 297, no. September 2019, p. 122413, 2020. DOI 10.1016/j.biortech.2019.122413. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122413>.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122413>.

Anexo I

Autorizações para reimpressão das figuras apresentadas neste documento



Advances in Functional Polymer Nanofibers: From Spinning Fabrication Techniques to Recent Biomedical Applications

Author: Danilo M. dos Santos, Daniel S. Correa, Eliton S. Medeiros, et al

Publication: Applied Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Oct 1, 2020

Copyright © 2020, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Jul 16, 2021

This Agreement between Mr. Augusto Alvarenga ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5110911177936
License date	Jul 16, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Vacuum
Licensed Content Title	Candle soot as a template for fabricating superhydrophobic titanium dioxide film by magnetron sputtering
Licensed Content Author	Bo Gao,Xiaoye Du,Yangyang Liu,Baorui Song,Shuheng Wei,Yanhui Li,Zhongxiao Song
Licensed Content Date	Jan 1, 2019
Licensed Content Volume	159
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	8
Start Page	29
End Page	36

28/07/2021

RightsLink Printable License

**ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Jul 28, 2021

This Agreement between Mr. Augusto Alvarenga ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number 5117800965377

License date Jul 28, 2021

Licensed Content
Publisher Elsevier

Licensed Content
Publication Applied Surface Science

Licensed Content Title A green approach for single-pot synthesis of graphene oxide and its composite with Mn₃O₄

Licensed Content Author Rishi Karan Singh Rathour, Jayanta Bhattacharya

Licensed Content Date Apr 15, 2018

Licensed Content Volume 437

Licensed Content Issue n/a

Licensed Content Pages 10

Start Page 41

End Page 50



Composite nanofibers membranes produced by solution blow spinning modified with CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for efficient removal of water pollutants

Author: Augusto Duarte Alvarenga, Daniel Souza Correa

Publication: Journal of Cleaner Production

Publisher: Elsevier

Date: 20 February 2021

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Journal Author Rights

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

BACK

CLOSE WINDOW