

**TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS EM BIOCOMPÓSITOS DE  
COPOLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO  
- HIDROXIVALERATO COM NANOCELULOSE APLICADA EM  
TRAÇADORES BIODEGRADÁVEIS**

**ADRIANA MARQUES**

**TESE DE DOUTORADO**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB  
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS EM BIOCAMPÓSITOS DE**  
**COPOLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO**  
**- HIDROXIVALERATO COM NANOCELULOSE APLICADA EM**  
**TRAÇADORES BIODEGRADÁVEIS**

**ADRIANA MARQUES**

**ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> SANDRA MARIA DA LUZ**

**TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**  
**PUBLICAÇÃO: ENM. DM - 2021**  
**BRASÍLIA/DF: AGOSTO DE 2021**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA -UnB  
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS EM BIOCOPÓSITOS DE  
COPOLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO  
- HIDROXIVALERATO COM NANOCELULOSE APLICADA EM  
TRAÇADORES BIODEGRADÁVEIS**

**ADRIANA MARQUES**

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**APROVADA POR:**

---

**Profª Drª Sandra Maria da Luz -UnB, FGA (orientadora e presidente da banca)**

---

**Profª Drª Camila Baldasso - Universidade de Caxias do Sul (membro externo)**

---

**Prof Dr Leonardo Fonseca Valadares – Embrapa (membro externo)**

---

**Prof Dr Jorge Luiz de Almeida Ferreira - Engenharia Mecânica, FT (membro interno)**

**BRASÍLIA/DF, 17 DE AGOSTO DE 2021**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Marques, Adriana

Desenvolvimento de membranas em biocompósitos de copolímero polihidroxibutirato - hidroxivalerato com nanocelulose aplicada em traçadores biodegradáveis / Adriana Marques; orientadora Sandra Maria da Luz. -DISTRITO FEDERAL - Brasília, 2021. 118p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2021)

Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências Mecânicas) ----- Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 2021.

1. Traçadores biodegradáveis

2. Membranas poliméricas

3. Dimensão fractal

4. Cafeína

5. Isotermas de adsorção

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MARQUES, ADRIANA (2021) Desenvolvimento de membranas em biocompósitos de copolímero polihidroxibutirato - hidroxivalerato com nanocelulose aplicada em traçadores biodegradáveis / Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM. DM - 17/08/2021. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 118p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Adriana Marques

TÍTULO: Desenvolvimento de membranas em biocompósitos de copolímero polihidroxibutirato - hidroxivalerato com nanocelulose aplicada em traçadores biodegradáveis.

GRAU: Doutora

ANO: 2021.

É concedido à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta qualificação de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Adriana Marques  
adrimarks@ifsp.edu.br

Dedicatória  
Dedico esse trabalho a Deus e à minha  
família.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, à minha família, à minha orientadora e a todos os amigos que acompanharam essa longa caminhada. Em especial, agradeço aos amigos de luta que estiveram sempre presentes Sandra Velez e Idio Filho e aos amigos que ajudaram e apoiaram essa tese Carol e Luiz. Agradeço também aos meus alunos do IFSP e aos alunos do cursinho comunitário Signa de Itapetininga fonte de inspiração para que eu continue na área de educação. Agradeço ao Prof. Eduardo José Ozi parceiro de trabalho e de laboratório do IFSP, ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki da UFCE que muito me ensinou sobre DRX e FRX no curso em 2018.

Um agradecimento especial também para a Dona Marisa que muito me ajudou na minha chegada a Brasília, ao Fernando, Catarina e Tati.

Agradeço a todos os laboratórios e empresas que me ajudaram com a doação de material e realização de análises. À Universidade de Brasília: Laboratório de Materiais e Metalurgia da Faculdade de Tecnologia, a Central Analítica do Instituto de Química e o Laboratório de Inorgânica. Agradecimento especial para a Universidade de Caxias do Sul no Laboratório de Polímeros.

Ao laboratório de Análises Térmicas da Embrapa Instrumentação em São Carlos. À Universidade Federal do Ceará. Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo e seus laboratórios de Solo, Mecânica e Pneumática.

Ao Instituto de Ensino e Pesquisa Forense- IEBRAM e sua equipe de pesquisa. Aos professores e professoras do LEA-FT, do IQ em especial às Profas Dra Andressa R. Vasques Mendonça, Sarah Silva Brum e Ingrid Távora Weber. Um agradecimento mais que especial para o Prof. Dr. Ademir José Zattera. E finalmente às empresas Trombini S.A (Farroupilha, RS) e Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

## RESUMO

Poluentes químicos e medicamentos estão presentes em diversos cursos d'água no Brasil. O enfrentamento desse problema no que tange à identificação, quantificação e posterior tratamento é um desafio. Traçadores biodegradáveis são uma inovação que podem ser incorporados na identificação de determinados poluentes em água e não causam danos ambientais. Neste trabalho foram investigados os mecanismos de interações interfaciais que são influenciados pela rugosidade da superfície de uma membrana de biocompósito de polihidroxibutirato - hidroxivalerato (PHB-HV) com nanocelulose funcionalizada com tetraetoxissilano e dopada com óxido de nióbio. Esta membrana foi utilizada como suporte para a produção de um traçador biodegradável produzido em impressora 3D com PLA (ácido polilático). O traçador biodegradável foi utilizado para identificar o poluente emergente cafeína (CAF) em solução. Primeiramente, houve a produção e caracterização da nanocelulose fibrilada e o resultado mostrou que a proporção de 3% (m/v) possibilitou a formação do hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF). Em seguida, o hNCF foi funcionalizado com o agente de acoplamento tetraetoxissilano (TEOS) na proporção de 1:1 (v/v) com solução etílica e desta solução para a funcionalização utilizou-se 1% da solução sendo o equivalente a 1 mL em volume para a funcionalização e a obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada funcionalizada com TEOS (hNCF-T) que foi utilizado para a produção dos filmes e membranas. Para a obtenção do filme polimérico de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T) solubilizou-se 18 mg do polímero biodegradável PHB em 100 mL de clorofórmio e após vigorosa mistura acrescentou-se o hNCF-T com concentração de 3% (m/v). Para a síntese da membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) utilizou-se o processo de inversão de fase. Para a caracterização das membranas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio X (DRX), análise elementar CHN, microscopia de força atômica (MFA – em inglês atomic force microscopy AFM), termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), potencial Zeta, teste de tensão e molhabilidade. Como resultado da caracterização do hidrogel funcionalizado e modificado com agente de acoplamento silano tetraetoxissilano (TEOS), incluindo a caracterização da rugosidade das superfícies e a avaliação da dimensão fractal dos compósitos verificando-se que todos os materiais apresentaram dimensão fractal entre 2 e 3. As dimensões fractais foram de 2,014 para o hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF), 2,105 para o polihidroxibutirato (PHB-HV), 2,101 para o filme de PHB-HV com nanocelulose (f\_PHB-HV/hNCF), 2,037 para o filme de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T) e 2,201 para a membranas de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb). Os parâmetros topográficos mostram a diferenciação de rugosidade para o sistema traçador membrana antes e depois das Isotermas e cinética de adsorção, apresentando respectivamente rugosidade média quadrática (RMS) 56,12 nm e 65,08 nm mostrando um aumento com base na adsorção do poluente pelo sistema. Verificou-se também que quanto maior a rugosidade maior a interação entre a membrana e os poluentes e uma dimensão fractal mais alta implica um maior preenchimento da área de superfície efetiva. A assimetria e a curtose demonstram a natureza isotrópica das superfícies rugosas da m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb. Com os dados obtidos foi possível a validação da hipótese de tese a qual determina que interações interfaciais são influenciadas pela rugosidade da superfície e essas são capazes de armazenar o poluente para análise e caracterização.

**Palavras-Chaves:** nanocelulose, PHB-HV, membranas de biocompósitos, cinética de adsorção, nióbio, dimensão fractal.

## ABSTRACT

Chemical pollutants and medicines are present in several water courses in Brazil. Facing this problem regarding identification, quantification and subsequent treatment is a challenge. Biodegradable tracers are an innovation that can be incorporated into the identification of certain pollutants in water, and it is important because does not cause environmental damage. In this work, the mechanisms of interfacial interactions that are influenced by the surface roughness of a polyhydroxybutyrate - hydroxyvalerate (PHB-HV) biocomposite membrane with tetraethoxysilane functionalized nanocellulose and doped with niobium oxide were investigated. This membrane was used as support to develop a biodegradable tracer produced in a 3D printer with PLA (polylactic acid). The biodegradable tracer was used to identify the emerging pollutant caffeine (CAF) in solution. First, there was the production and characterization of fibrillated nanocellulose, and the result showed that the proportion of 3% (m/v) enabled the formation of the fibrillated nanocellulose hydrogel (hNCF). Then, hNCF was functionalized with the coupling agent tetraethoxysilane (TEOS) in a ratio of 1:1 (v/v) with ethylic solution and from this solution, 1% of the solution about 1 ml in volume was used for functionalization and obtaining the TEOS-functionalized fibrillated nanocellulose hydrogel (hNCF-T) that was used to produce films and membranes. To obtain the polymeric film of PHB-HV with nanocellulose functionalized with TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T), 18 mg of biodegradable polymer PHB was solubilized in 100 mL of chloroform and after vigorous mixing, hNCF-T was added with concentration of 3% (m/v). For the synthesis of the PHB-HV membrane with nanocellulose functionalized with TEOS and doped with niobium oxide (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) the phase inversion process was used. For the characterization of the membranes, spectroscopy techniques were used in the infrared region with Fourier transform (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (DRX), CHN elemental analysis, atomic force microscopy (AFM), thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Zeta potential, stress and wettability testing. As a result of the characterization of the functionalized hydrogel and modified with tetraethoxysilane silane coupling agent (TEOS), including the characterization of the surface roughness and the evaluation of the fractal dimension of the composites, verifying that all materials had a fractal dimension between 2 and 3. The fractal dimensions were 2.014 for the fibrillated nanocellulose hydrogel (hNCF), 2.105 for the polyhydroxybutyrate (PHB-HV), 2.101 for the PHB-HV film with nanocellulose (f\_PHB-HV/hNCF), 2.037 for the PHB- film HV with nanocellulose functionalized with TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T) and 2.201 for PHB-HV membranes with nanocellulose functionalized with TEOS and doped with niobium oxide (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb ). The topographic parameters show the differentiation of roughness for the membrane tracer system before and after the isotherms and adsorption kinetics, showing respectively root mean square roughness (RMS) 56.12 nm and 65.08 nm showing an increase based on the adsorption of the pollutant by the system. It was also found that the greater the roughness, the greater the interaction between the membrane and the pollutants, and a higher fractal dimension implies a greater filling of the effective surface area. Asymmetry and kurtosis demonstrate the isotropic nature of the rough surfaces of m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb. With the data obtained, it was possible to validate the thesis hypothesis which determines that interfacial interactions are influenced by surface roughness, and these are capable of storing the pollutant for analysis and characterization.

**Keywords:** nanocellulose, PHB-HV, biocomposite membranes, adsorption kinetics, niobium, fractal dimension.



## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 – OBJETIVOS .....	3
2.1 OBJETIVOS.....	3
2.2 HIPÓTESE DE TESE .....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	4
3.1 CONTAMINAÇÃO DIFUSA EM POÇOS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO .....	4
3.2 TRAÇADORES PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL.....	7
3.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS .....	9
3.4 BIOPOLÍMEROS EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS .....	11
3.5 HIDROGEL DE NANOCELULOSE FIBRILADA (hNCF).....	13
3.6 NÍOBIO E SEUS COMPOSTOS .....	14
3.7 FRACTAIS E GEOMETRIA FRACTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES	17
3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	24
4 - METODOLOGIA .....	29
4.1 MATERIAL .....	30
4.2 MÉTODOS .....	32
4.2.1 Obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF).....	33
4.2.2 Obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada funcionalizada com TEOS (hNCF-T) .....	34
4.2.3 Obtenção do filme polimérico de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS (f_PHB-HV/HNCF-T) .....	35
4.2.4 Obtenção da membrana polimérica de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS (m_PHB-HV/HNCF-T) por inversão de fases.....	35
4.2.5 Síntese da membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m_PHB-HV/HNCF-T_ONb).....	36
4.3 DESENVOLVIMENTO DO INVOLUCRO DO TRAÇADOR BIODEGRADÁVEL (ITB) ..	37
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PHB-HV/hNCF-T_ONb.....	38
4.4.1 Morfologia por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	38
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	40
4.4.3 Estrutura cristalina - Difração de Raios X (DRX) .....	40
4.4.4 Propriedade química e informação estrutural - Espectroscopia na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
4.4.5 Propriedades térmicas – métodos termoanalíticos de análise TG/DSC.....	40
4.4.6 Análise de ângulo de contato – Goniômetro .....	41
4.4.7 Fluxo permeado e permanência hidráulica – Célula de fluxo .....	41
4.4.8 Fator de compactação da membrana de PHB-HV/hNCF-T_ONb (FCM).....	42

4.4.9	Estudo de adsorção utilizando análise cromatográfica.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL DE NANOCELULOSE FIBRILADA DE <i>Pinus Elliottii</i> (hNCF) E MATERIAIS PERCURSORES PARA A SÍNTESE DA MEMBRANA (m_PHB-HV/HNCF-T_ONb) .....	45
5.1.1	Distribuição do tamanho das partículas do hNCF.....	45
5.1.2	Análise elementar de hNCF e f_PHB-HV/hNCF .....	46
5.1.3	Microanálise elementar por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) f_PHB-HV/hNCF-T .....	47
5.1.4	Estudo dos materiais percursoros dos biocompósitos .....	48
5.2	ESTUDO DA OBTENÇÃO DOS FILMES E MEMBRANAS de PHB-HV/hNCF-T_ONb ...	50
5.2.1	Difração de raio X .....	50
5.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	52
5.3	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG).....	55
5.4	ESTUDO DA RUGOSIDADE E DA DIMENSÃO FRACTAL DOS FILMES BIOCAMPÓSITOS.....	57
5.5	INTERAÇÕES INTERFACIAIS DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA m_PHB-HV/hNCF-T_ONb .....	67
5.1.1	Ensaio de ângulo de contato .....	69
5.2	ESTUDO DAS INTERAÇÕES DO POLUENTE COM A MEMBRANA DE PHB-HV/hNCF-T_ONb .....	71
	CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	76
	CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
	BIBLIOGRAFIA.....	78
	APÊNDICE I – Validação do método analítico .....	99
	APÊNDICE II – Desenvolvimento da célula de fluxo.....	102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1. Propriedades básicas do nióbio.....</b>	<b>15</b>
<b>Tabela 2. Equações dos parâmetros topográficos [108],[109]. .....</b>	<b>21</b>
<b>Tabela 3. Modelos cinéticos de reação [132].....</b>	<b>25</b>
<b>Tabela 4. Análises iniciais para caracterização dos compostos e materiais da pesquisa.....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 5. Características no silano utilizado para a funcionalização da matriz biopolimérica. Dados de Sigma-Aldrich. ....</b>	<b>31</b>
<b>Tabela 6. Propriedades físico-químicas do fármaco de estudo. Dados de Sigma-Aldrich. ....</b>	<b>32</b>
<b>Tabela 7. Propriedades do óxido amoniacal de nióbio. Dados de CBMM. ....</b>	<b>32</b>
<b>Tabela 8. Nomenclatura utilizada para as amostras do presente estudo. ....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 9. Análise elementar (CHNS/O) do hNCF e do f_PHB-HV/hNCF.....</b>	<b>46</b>
<b>Tabela 10. Bandas características do f_PHB-HV/hNCF-T. ....</b>	<b>54</b>
<b>Tabela 11. Parâmetros topográficos .....</b>	<b>64</b>
<b>Tabela 12. Dimensão fractal dos filmes. ....</b>	<b>66</b>
<b>Tabela 13. Parâmetros topográficos das membranas de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio.....</b>	<b>68</b>
<b>Tabela 14. Dimensão fractal dos filmes e membranas de PHB-HV/hNCF-T_ONb .....</b>	<b>69</b>
<b>Tabela 15. Ângulos de contato dos filmes e membranas e suas respectivas imagens fotográficas .</b>	<b>70</b>
<b>Tabela 16. Parâmetros de validação de método analítico com precisão e exatidão utilizando seis concentrações em triplicata .....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa do Brasil com todos os poços cadastrados SIGAS até junho de 2020. Elaborado utilizando Sistema de Georreferenciamento do CPRM [16].	5
Figura 2. Quantidade de poços de captação de água para abastecimento por região federativa do Brasil.	6
Figura 3. a) Estrutura geral PHA b) estrutura de monômeros de cadeia curta PHB-HV e PHV. Adaptado de [68] [69][67].	12
Figura 4. Classes de compostos do nióbio [91].	15
Figura 5. Componentes do sistema modular do AFM com cantilever. Adaptação de <a href="https://asdn.net/asdn/nanotools/atomic_force_microscope.php">https://asdn.net/asdn/nanotools/atomic_force_microscope.php</a> .	19
Figura 6. Mapa de rede da pesquisa bibliométrica aplicada a dimensão fractal e nióbio.	22
Figura 7. Mapa de rede da pesquisa bibliométrica aplicada a dimensão fractal e membranas.	22
Figura 8. Publicações por países sobre dimensão fractal e membranas.	23
Figura 9. Publicações por países sobre dimensão fractal e nióbio.	23
Figura 10. Processo metodológico da produção de traçadores biodegradáveis.	29
Figura 11. Etapas para a produção do hidrogel de nanocelulose fibrilada. a) Moinho Masuko para fibrilação da celulose; b) Celulose processada após 4 h; c) Hidrogel de nanocelulose após troca de solvente.	34
Figura 12. Etapas para a síntese da membrana de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS por inversão de fase: a) Processo de inversão de fase; b) Membranas em banho de coagulação.	36
Figura 13. Etapas para a produção do invólucro do traçador em PLA: -a) Modelo do suporte do traçador; b) fio de PLA para a impressora; c) Impressora 3D; d) Suporte elaborado na impressora	38
Figura 14. AFM Shimadzu SPM-9700 a) fechado, b) aberto e o c) detalhamento do cantilever e detectores.	39
Figura 15. Goniômetro para medição de ângulo de contato.	41
Figura 16. Fluxograma do sistema de filtração para teste da membrana de PHB-HV/hNCF-T_ONb estruturada biodegradável com medição de pressão e velocidade	42
Figura 17. Célula de fluxo com fluxo tangencial ascendente e área de permeação de $4,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ .	43
Figura 18. Teste do traçador para isoterma e cinética de adsorção. a) Solução de cafeína e água ultrapura com concentração de 0,007 g/L; b) Solução de cafeína e água ultrapura com concentração de 0,002 g/L; c) Esquema do traçador completo; d) Traçador inserido em solução de cafeína e água ultrapura para testes de processo adsorptivo.	44
Figura 19. Distribuição do tamanho de partícula de hidrogel nanocelulose fibrilada	45
Figura 20. Análise por EDS do filme com nanocelulose e PHB=HV funcionalizado com TEOS - f_PHB-HV/hNCF-T.	47
Figura 21. Espectros de infravermelho do hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF)	48
Figura 22. Espectro de Infravermelho (FTIR) do silano na região de 1500 a 500	49
Figura 23. Difratoograma dos materiais precursores para a produto hidrogel da nanocelulose fibrilada. a) Hidrogel de nanocelulose fibrilada; b) Polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHB-HV)	51
Figura 24. Difratoograma de raio X para membrana funcionalizada com TEOS (m_PHB-HV/hNCF-T), nanocelulose e filme de PHB	52
Figura 25. Análise de FTIR dos materiais precursores (PHB-HV, hNCF, TEOS), filmes e membranas de PHB-HV/hNCF-T_ONb	53

<b>Figura 26. Espectros de infravermelho comparando as bandas presentes nas membranas (m_PHB-HV/hNCF-T_ONb) com 15mg, 30 mg e 55 mg de óxido de nióbio e funcionalizadas com silano. ....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 27. TG de hNCF ensaiada imediatamente após ter sido produzida. ....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 28 a) Imagem de campo claro obtida por micrografia eletrônica de nanocelulose fibrilada produzida por moinho Masuko após a secagem por processo supercrítico. B) Imagem do FEG-TEM das nanoestruturas da nanocelulose em hidrogel as fibrilas possuem tamanho médio entre 32,6 nm e 200,8 nm .....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 29 Imagem de campo claro obtida por micrografia eletrônica: A) filme polimérica de nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com nióbio (f_PHB-HV/hNCF-T_ONb); B) membrana polimérica de nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com nióbio (m_PHB-HV/hNCF-T_ONb) após a adsorção do poluente de preocupação emergente cafeína (CAF) .....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 30. Imagens com AFM da hNCF (a) visão bidimensional, (b) topografia 3D, (c) correlação entre rugosidade textura e ondulação e (d) rugosidade de hidrogel de nanocelulose.....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 31. Imagens com AFM do f_PHB-HV. A) Micrografia 2D f_PHB-HV; b) Topografia 3D f_PHB-HV; c) Relação entre rugosidade, textura e ondulação do f_PHB-HV; d) Rugosidade do f_PHB-HV.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 32. Imagens com AFM do f_PHB-HV/hNCF .....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 33. Imagens com AFM do f_PHB-HV/hNCF-T .....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 34. Capacidade adsortiva da membrana de PHB-HV/hNCF-T_ONb.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 35 Isoterma de Freundlich para as membranas de PHB-HV/hNCF-T_ONb.....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 36. Isoterma de Langmuir .....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 37. Cinética de pseudoprimeira ordem.....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 38 Cinética de pseudossegunda ordem para as membranas de PHB-HV/hNCF-T_ONb...</b>	<b>75</b>
<b>Figura 39 Célula de Fluxo em PLA em impressão 3D sistema de filtração para membranas .....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 40 Célula de Fluxo usinada sistema de filtração para membranas .....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 41 Usinagem do sistema/ processo de criação com cabeçote similar a fresadora .....</b>	<b>103</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABS: Acrilonitrila butadieno estireno  
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
AT: Análise térmica  
CAF: Cafeína  
CNF: Celulose nanofibrilada  
CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
CHN: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio  
CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono  
COD: Crystallography Open Database (Banco de dados aberto de cristalografia)  
DQO: Demanda Química de Oxigênio  
DRX: Difração de raios-X  
DSC: Calorimetria exploratória diferencial  
DTG: Derivada da curva termogravimétrica  
FB5: Farmacopéia Brasileira 5ª Edição  
FTIR: Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier  
ICDS: Inorganic Crystal Structure Database (Banco de dados de estrutura inorgânica cristalina)  
G'(w): Módulo de armazenamento  
G''(w): Módulo de perda  
hNCF: Hidrogel de nanocelulose  
MCB: Monoclorobenzeno  
MFA: Microscopia de força atômica  
MEV: Microscopia eletrônica de varredura  
MET: Microscopia eletrônica de transmissão  
NCC: Nanocristais de celulose  
NFC: Nanocelulose de *Pinus elliottii*  
PCL: Policaprolactona  
PE: Polietileno  
PET: Politereftalato de etileno  
pH: Potencial hidrogeniônico  
PHA: Polihidroxialcanoatos  
PHB: Polihidróxibutirato  
PHB-HV: polihidroxibutirato - hidroxivalerato  
PHB-HV-HV: Poli (3-hidroxibutirato)  
PHB-HV-HVV: Copolímero poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)  
PHB-HV-HVHHx: Poli (3-copolímeros de hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato)  
PHV: Poli (3-hidroxivalerato)

PLA: Poliacido acético

PSM: Processo de separação por membranas

PP: Polipropileno

SQF: Substâncias químicas de referência farmacopeica

T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea

TEOS: Tetraetoxissilano

TGA: Análise termogravimétrica

T<sub>enset</sub>: Temperatura endset

T<sub>onset</sub>: Temperatura onset

T<sub>pico</sub>: Temperatura do pico

UnB: Universidade de Brasília

USP: United States Pharmacopeia (Farmacopeia dos Estados Unidos)

$\Delta H$ : Entalpia

## 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil possui inúmeras riquezas hídricas superficiais e subterrâneas para abastecimento de consumo humano e atividades econômicas. As águas superficiais são consideradas mais vulneráveis aos efeitos climáticos e a contaminação e, por esse motivo, desde a década de 1970, as águas subterrâneas vêm sendo utilizadas como fontes secundárias e alternativas às fontes superficiais poluídas. Essa utilização tem aumentado com o advento de novas tecnologias que propiciam diminuição no seu custo de operação e manutenção de poços profundos [1].

Embora, a água subterrânea seja de grande importância para o país, a gestão deste recurso é considerada precária porque não existem vigilância e monitoramento adequado. Assim, diversas atividades econômicas ou de caráter social como postos de combustível, cemitérios, atividades de agropecuária, efluentes industriais e o ineficiente saneamento básico causam a contaminação de águas superficiais e subterrâneas diminuindo assim a disponibilidade de água [2]. Até junho de 2020 a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM tinha na sua base de dados, um total de 324.297 poços cadastrados em todo o país, sendo que essa quantidade pode ser seis vezes superior quando são considerados os poços clandestinos [3].

Os métodos utilizados para avaliação da qualidade são mediante dados secundários e primários, os primeiros para determinar risco de contaminação e os segundos com aferições em campo. Esses últimos analisam parâmetros físico-químicos como pH, condutividade elétrica, íons, Demanda Química de Oxigênio (DQO), mas não avaliam o crescente problema dos poluentes de preocupação emergente. Sendo por tanto essas avaliações parciais e escassas para a magnitude do problema [1].

Os compostos químicos orgânicos e inorgânicos utilizados na produção de medicamentos podem ser identificados como poluentes de preocupação emergente (PPE). A crescente produção de diferentes tipos de medicamentos no mundo tem aumentado exponencialmente a emissão de poluentes em águas superficiais e subterrâneas no Brasil e no mundo [4].

Entre esses medicamentos encontram-se os produzidos com cafeína e que chegam nas águas superficiais e subterrâneas mediante esgoto bruto enriquecido com cafeína a partir da urina, descarte de bebidas, alimentos, medicamentos em pias, ralos e vasos sanitários. Os níveis de cafeína variam em função de aspectos como sazonalidade, proximidade das fontes de aporte, condições hidrológicas e padrão de consumo aumentando a concentração desse composto na água superficial [5].



Para que ocorra um tratamento efetivo da poluição dos cursos d'água faz-se necessário a identificação desses poluentes. A utilização de traçadores hidrogeológicos como ferramentas de identificação remonta desde a década de 1950. O grande marco da pesquisa hidrológica utilizando traçadores foi em 1991 com a fundação da Comissão Internacional de Traçadores (ICT) e a Associação Internacional de Ciência Hidrológica (IAHS), cujo principal objetivo conjunto foi a utilização de traçadores para a calibração e validação de modelos matemáticos para as pesquisas de poluentes hidrológicos.

Os traçadores em hidrologia definem um ramo da ciência que tem como princípio o entendimento do processo de transporte, identificação e quantificação dos poluentes em um sistema hidrogeológico [6]. No entanto, durante muitas décadas, a utilização de traçadores sendo eles radioativos ou não, com coloração, com luminosidade ou com uma carga de poluente não foi cuidadosamente levada em consideração [7]; [8].

Os traçadores são inseridos no meio ambiente e após o seu uso, ali permanecem. Esse fato acaba gerando mais um tipo de poluição acrescida às muitas outras já existentes nos cursos de água [6]. Por esse motivo, a crescente preocupação ambiental e as pesquisas de ponta demandam que o uso de traçadores exerçam a mesma função de identificação do processo de transporte, quantificação e identificação do poluente, mas que não sejam nocivos ao meio [9] [10].

O desenvolvimento de traçadores com resazurina (Raz) e resorufina (Rru), um corante fracamente fluorescente para avaliação da atividade microbiológica e interação sedimento-água em águas naturais envolve altos custos de produção. Em 2007, 250 g de Raz custava U\$ 1000 [11]. O avanço do desenvolvimento de traçadores para identificação de fontes de sedimentos com vistas as erosões hídricas utilizando elementos de Terras Raras (ETR) tem sido reportado na literatura. No entanto, o custo da solução de  $\text{LaCl}_3$  (cloreto de lantânio) para a funcionalização das argilas com  $\text{La}^3$  tem custo de cerca de U\$ 700 para cada 500 g. Esses valores inviabilizaram a utilização desses traçadores em larga escala.

O desenvolvimento de um traçador que utilize membranas em biocompósitos capazes de serem funcionalizadas para identificarem determinados fármacos em água e, por conseguinte, traga respostas seletivas ao processo de transporte e à quantidade do fármaco presente em uma determinada área de abrangência é de suma importância para um eficiente processo.

Atualmente, não há relatos na literatura acerca do uso de biocompósitos como traçadores de contaminação em corpos d'água [12]. Nesse contexto, membranas em biocompósitos poliméricos com nanocelulose surgem como alternativa para a composição

desses traçadores por serem biodegradáveis, por estarem em abundância na natureza e principalmente pela questão de baixo custo e alta eficiência.

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS**

O objetivo geral da tese é avaliar o traçador biodegradável produzido com membranas em biocompósitos de polihidroxibutirato hidroxivalerato – PHB-HV e nanocelulose fibrilada (NCF) funcionalizadas com silano e dopadas com óxido de nióbio incorporados em dispositivo de PLA para detecção de poluição em água.

#### **Objetivos específicos:**

- Estudar o efeito da silanização com tetraetoxissilano (TEOS) nos filmes de nanocelulose de *Pinus elliottii* (hNCF) e polihidroxibutirato (PHB-HV);
- Avaliar o processo de produção da membrana em biocompósitos por inversão de fase a partir do filme fino;
- Avaliar o efeito da rugosidade das superfícies da membrana em biocompósito na adsorção do poluente emergente de estudo cafeína (CAF) por geometria fractal;
- Avaliar o desempenho do sistema traçador membrana (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) como suporte do involucro do traçador biodegradável (ITB) na cinética de adsorção do poluente emergente.

### **2.2 HIPÓTESE DE TESE**

**H<sub>0</sub>:** membranas de biocompósitos de PHB-HV com nanocelulose funcionalizadas com tetraetoxissilano e dopadas com óxido de nióbio podem detectar poluentes pelo mecanismo de interações interfaciais que é influenciado pela rugosidade da superfície da membrana.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

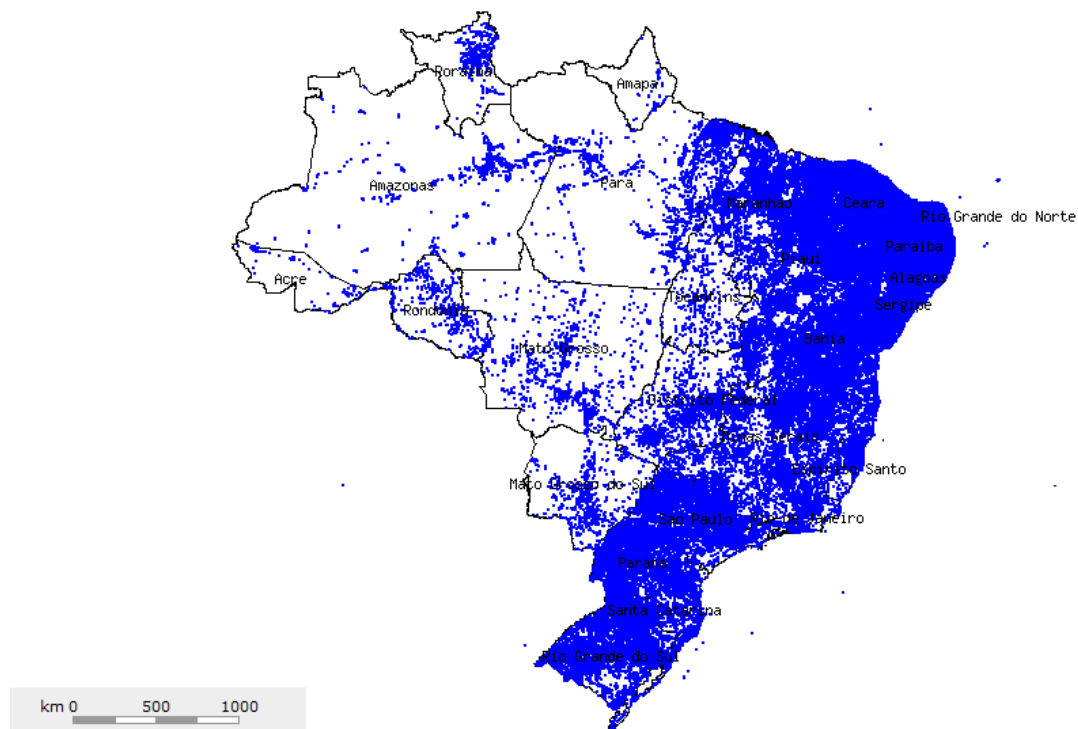
#### **3.1 CONTAMINAÇÃO DIFUSA EM POÇOS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO**

A água subterrânea é um manancial de água doce disponível no planeta e amplamente utilizada para consumo humano, dessedentação animal, processos industriais e agrícolas [13]. Com o fato de inúmeras restrições climáticas e antrópicas para o uso das águas superficiais, as águas subterrâneas passaram a ser de grande relevância como fonte secundária de abastecimento. Em muitos municípios a principal fonte de abastecimento de água para consumo humano provém de águas subterrâneas mediante poços rasos ou artesianos. Esse uso obedece à facilidade de acesso ou a melhor qualidade física, química ou hidrogeológica da água [14]; [15].

No entanto, o grande crescimento populacional e as inúmeras atividades antropogênicas têm contaminado poços e, por conseguinte os aquíferos. Infere-se que essas contaminações ocorram por diversos motivos, sendo a inadequada construção um dos principais fatores. Outra forma de contaminação das águas subterrâneas são as infiltrações e a poluição de águas superficiais que funcionam como fonte de recarga dos aquíferos [15].

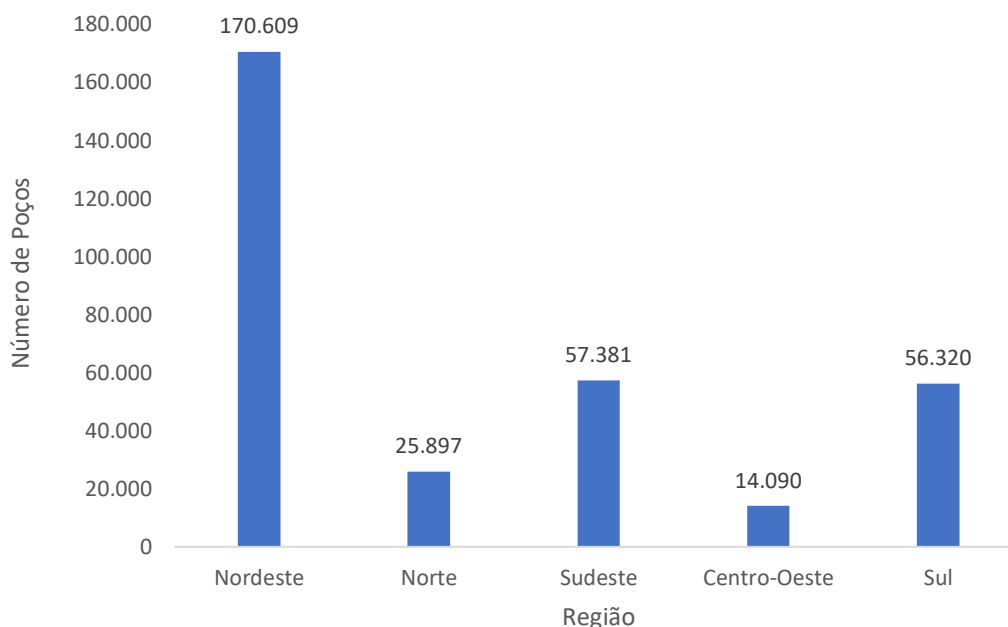
No território brasileiro estão catalogados 181 aquíferos e sistemas aquíferos aflorantes que se dividem em três domínios: fraturado, sedimentar e cárstico. No domínio sedimentar há 151 que representam os maiores potenciais de exploração, no domínio cárstico há 26 e no domínio fraturado os quatro restantes com um potencial hídrico mais reduzido. O uso de aquíferos como fonte de água de abastecimento se intensificou desde a década de 1970 e continua em constante crescimento. Esse crescimento dá-se pelos avanços hidro geológicos e das técnicas de perfuração de poços que propiciaram a redução dos custos de extração e movimentação de solo para sua construção, além disso, os poços são menos susceptíveis a intempéries e contaminação direta pelos seres humanos [1].

Contudo a gestão das águas subterrâneas é precária porque há percepção errada do privado e do público, escasso controle governamental das atividades produtivas, escasso saneamento básico e principalmente escasso monitoramento [1]. Conforme pode ser visualizado no mapa ilustrado na Figura 1, dados da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) no seu Sistema de Informações de Águas Subterrâneas – SIGAS mostra que existem 324.297 poços em todo o país, no entanto, além desses estima-se que ao menos mais 801.014 poços de caráter irregular e, por conseguinte, ilegais e, por isso, não estão cadastrados e tampouco devidamente monitorados [15].



**Figura 1. Mapa do Brasil com todos os poços cadastrados SIGAS até junho de 2020. Elaborado utilizando Sistema de Georreferenciamento do CPRM [16].**

Já na Figura 2 é mostrada a distribuição de poços por região, sendo em ordem decrescente as regiões com mais poços Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste. O uso dos poços de captação de água para abastecimento ocorre em municípios de pequeno porte, o motivo leva a crer que seja pelo fato de garantir água segura com baixo custo de tratamento [17]. No entanto, as cidades de médio e grande porte também utilizam esses poços, porém com motivos mais vinculados a escassez hídrica, relevo desfavorável, conturbações e principalmente crescimento populacional desordenado [1].



**Figura 2. Quantidade de poços de captação de água para abastecimento por região federativa do Brasil.**

**Fonte:** [16]

A qualidade da água é colocada em risco quando existem situações como a exploração excessiva, ocupação irregular do solo e o descumprimento de normas legais. A qualidade e a vulnerabilidade da água estão relacionadas com as atividades de grande impacto como postos de combustíveis, cemitérios, atividades agropecuárias e ausência de saneamento básico [13].

No caso dos cemitérios, com a pandemia do SARS – COVID 19 a problemática agravou ainda mais [18]. A maioria dos cemitérios já possui problemas hidrogeambientais por não possuírem adequadas instalações de drenagem e liberam um líquido escuro com presença de contaminantes patogênicos e de origem fecal, íons, poluentes orgânicos, radioatividade (ocasionado em procedimentos médicos) e elementos químicos denominado necrochorume que pode migrar no subsolo e atingir o lençol freático [14].

Os postos de combustível que operam com óleo Diesel, gasolina e álcool podem liberar químicos como os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etileno e Xileno) e hidrocarbonetos totais do petróleo durante sua operação, além de óleos e graxas durante a lavagem de automóveis [19].

Os resíduos sólidos dispostos em locais sem as medidas de proteção necessárias geram a contaminação de solos e água. Quando a água subterrânea tem contato com substâncias tóxicas e persistentes as correntes advectivas os transporta gerando uma pluma de contaminação [20].

O Brasil é um dos países que lideram o uso de agrotóxicos no mundo e é reconhecido o risco de contaminação de solo e água. Essas substâncias são inseticidas, fungicidas, herbicidas,

fumigantes e outros compostos orgânicos usados como reguladores de crescimento, desfolhantes ou dissecantes. As características físico-químicas do solo podem favorecer a percolação de princípios ativos aumentando o risco de contaminação [15].

Os agrotóxicos com alta solubilidade em água, baixa adsorção a matéria orgânica no solo e alta meia-vida no solo atingem mais o lençol freático e seu transporte é maior e, portanto, a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas e superficiais [21].

Ações de vigilância sanitária em todas as etapas de abastecimento de água são necessárias, o que inclui relações desde a condição do manancial até as demandas de acesso à água potável. O principal mecanismo de controle é avaliar a qualidade da água mediante o monitoramento das suas características. Nesse contexto, articulações entre diversas entidades, são necessárias porque uma vez que um corpo de água subterrânea é poluído, esta poluição permanece por décadas, já que o processo de recarga natural com água não contaminada é lento [22].

Os custos para a descontaminação de aquíferos são altos e demandam tecnologia, o que pode tornar inviável o processo, sendo mais ajuizado preservar o recurso [14]. Métodos para monitoramento e avaliação da qualidade de água dos poços e riscos de contaminação são o uso do Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas – GUS (*Groundwater Ubiquity Score*), usado para determinar contaminação por agrotóxicos, e o método de grau de confinamento aquífero com sobreposição de dados e análises profundas em águas subterrâneas - GOD (*Groundwater confinement, Overlying strata, Depth to groundwater*) [23].

Ocorrência dos extratos de cobertura e distância do lençol subterrâneo da superfície topográfica, ambos métodos trabalham com dados secundários. Outros parâmetros mais frequentemente determinados são pH, condutividade elétrica, nitrito, nitrato, DQO, coliformes totais e termotolerantes [15]; [20]; [14]; [19]. Portanto, falta o monitoramento de águas subterrâneas por poluentes emergentes, sendo a qualidade da água aferida de forma parcial.

### **3.2 TRAÇADORES PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL**

O monitoramento ambiental, o desenvolvimento agrícola e o avanço tecnológico na área da saúde e engenharias levaram à necessidade do desenvolvimento de diversos tipos de traçadores para identificação de poluentes de preocupação emergente (PPE) [24]; [21].

Os traçadores são substâncias, partículas ou materiais que com base em suas características e propriedades artificiais, naturais ou antropogênicas possibilitam a compreensão do comportamento reológico de solos, do fluxo de um determinado curso de água

ou da caracterização e identificação de tumores na área da medicina diagnóstica [25], [26], [27], [28], [29], [30].

Os traçadores foram desenvolvidos inicialmente para serem aplicados na medicina nuclear, no entanto, com o passar do tempo e com o aprimoramento de tecnologias, os traçadores passaram a ser utilizados em diversas áreas, com destaque para as áreas da geologia, hidrologia, geociências e em aplicações de engenharia de forma geral [29].

Os traçadores podem ser classificados em emissores de luz (orgânicos ou inorgânicos), emissores não radioativos com limitação de estabilidade (químicos), os emissores não solutos e apresentados em suspensão de partículas (biológicos) e os emissores mais amplamente utilizados em todas as áreas científicas que são os emissores de datação ou radiação. Esses são os átomos ou moléculas marcados isotopicamente (radioativos) que também podem ser introduzidos sem ativação na natureza para posteriormente ser ativados e assumir caráter radioativo [31] [26].

Além dessas classificações, recentemente, [28] adicionou mais duas subcategorias para traçadores - os lipossolúveis e os hidrossolúveis, os quais têm sua aplicabilidade em indústrias de petróleo que trabalham com fluídos bifásicos com misturas água/óleo o que favorece a utilização de traçadores hidrossolúveis. Em relação aos traçadores lipossolúveis, quase não existem trabalhos citados na literatura.

Segundo [26] os traçadores radioativos mais utilizados na hidrologia subterrânea, com vista a marcação do ciclo hidrológico, datação de águas recentes e antigas, cálculo de vazões e a recarga de aquíferos, são o Deutério, o Trítio, a Rodamina e o Carbono 14. O Lantânio, por sua vez, foi utilizado como traçador químico por [32] para determinação de erosão hídrica e identificação de fontes de sedimentos.

Os traçadores químicos também são utilizados para medição e controle da emissão de gases de efeito estufa em alto mar, funcionando como traçadores geoquímicos para monitoramento de reservas de CO<sub>2</sub>. Os traçadores mais utilizados para essa função são os gases nobres e seus isótopos [33].

Do mesmo modo, os elementos carbono, nitrogênio, enxofre, hidrogênio e o oxigênio que são considerados traçadores de isótopos estáveis aparecem como ferramentas importantes utilizadas por fisiologistas, ecólogos, entre outros profissionais para o estudo dos ciclos de matéria e energia no ambiente [34]. Ainda na área ambiental, porém com vistas a contaminantes no ambiente [35] aplicaram o traçador isotópico estável *in e ex situ* para a detecção da degradação anaeróbia do monoclórobenzeno (MCB).

Nessa pesquisa, microcosmos *in situ* foram incubados diretamente em um aquífero anóxico, além disso carbono derivado de  $^{13}\text{C}_6$  - MCB foi incorporado na biomassa microbiana. Em ensaios laboratoriais procedeu-se à correção dos microcosmos para a otimização do  $^{13}\text{C}_6$  e com isso a mineralização anaeróbia de MCB foi indicada pela produção de  $^{13}\text{C}_2$  e confirmou-se a assimilação de carbono derivado de MCB em biomassa microbiana [35].

A maioria das pesquisas não apresenta uma destinação final para os traçadores utilizados e dispostos na natureza, tampouco uma organização sistemática da resposta do meio ambiente a essas disposições, além disso, eles também não refutaram o fato de que as pesquisas, e por conseguinte os pesquisadores não apresentam fundamentação em química analítica e análises que determinem claramente o que acontece com esses traçadores de isótopos ao longo no tempo [36].

Por esse motivo, é salutar afirmar a possibilidade do perigo iminente de traçadores radioativos no ambiente no que tange a riscos a exposição das doses e problemas de perigo radiológico, conforme pesquisado por [37]. Na literatura, não foi possível encontrar nenhum tipo de traçador biodegradável e que não apresentasse risco ao meio ambiente. Com esse viés nasce a possibilidade de utilização de membranas poliméricas como base dos traçadores biodegradáveis.

### **3.3 MEMBRANAS POLIMÉRICAS**

Membranas poliméricas ou orgânicas podem ser produzidas com diferentes tipos de polímeros. A escolha do polímero determinará as condições, características e limitações da operação do sistema de membranas [38]. As membranas poliméricas podem ser densas ou micro porosas. Nas membranas densas, as espécies difusoras devem dissolver-se no polímero e depois difundir-se através do polímero entre os segmentos das cadeias macromoleculares [39]. A difusão ocorrerá quase exclusivamente através de regiões amorfas. A presença de regiões cristalinas diminuirá a área de difusão [40]; [41];[42].

Membranas porosas são aplicadas em microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, enquanto membranas densas são aplicadas em separação e pervaporação de gases, entre outras. Essas membranas são barreiras seletivas entre duas fases e determinam a passagem e a retenção de certos compostos [43]. A seletividade das membranas está vinculada aos mecanismos de permeabilidade relacionados a força motriz que pode ser aplicada por pressão ou a vácuo [44]; [45].



Normalmente, as membranas de microfiltração são utilizadas para remover sólidos em suspensão e fungos, enquanto as membranas de ultrafiltração removem vírus e macromoléculas. As membranas de nanofiltração são utilizadas para remoção de dureza das águas, metais pesados e matérias orgânicas dissolvidas e as membranas de osmose reversa servem para dessalinizar água do mar [46].

No caso, dos biorreatores esses podem ser construídos com qualquer tipo de membranas anteriormente citadas e com arranjos entre elas [47];[48]. O processo de separação por membranas é um processo físico-químico, muito utilizado em inúmeras áreas de conhecimento e tem como objetivo principal a remoção de contaminantes presentes em fase líquida através de sua concentração ou a liberação controlada de substâncias pré-determinadas por meio de concentração de soluto com diferentes pesos moleculares da solução e diferentes características químicas [49].

Inicialmente, as membranas comerciais eram produzidas com celulose, acetato de celulose (AC) e etil celulose (EC), por serem materiais largamente encontrados na natureza tornava tais membranas economicamente viáveis [50]. No entanto, a crescente necessidade de membranas mais resistentes fez com que materiais poliméricos fossem utilizados juntamente com materiais celulósicos melhorando as características químicas e térmicas das membranas e utilização de mais de um material com diferentes propriedades [51].

É nesse contexto, que surge a polissulfona (PSF) como material mais utilizado para a produção de membranas seguida por polivinilideno fluoreto (PVDF), poliéster sulfona (PES), poliacrilonitrila (PAN), álcool polivinílico (PVA), cloreto de polivinil (PVC), o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA) e quitosana [52]. Os polímeros biodegradáveis também estão ganhando espaço como material para produção das membranas biopoliméricas [53].

No que tange à produção das membranas poliméricas com nanocompósitos, oito técnicas são muito utilizadas: processo sol-gel, estiramento, irradiação e gravura, eletrofiliação, filiação por arraste de ar, sinterização e a inversão de fases [54]. Dentre as técnicas citadas a maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente são produzidas pela técnica de inversão de fase, transformando uma solução polimérica em um sólido [55]. O conceito de preparação de membranas por inversão de fase abrange diferentes técnicas, tais como evaporação de solvente, precipitação por evaporação controlada, precipitação térmica e precipitação em fase de vapor [56].

As membranas poliméricas com nanocompósitos podem ter nanopartículas de metal e óxido metálico, ferro, zircônio, sílica, alumínio, cobre, prata, argila, carbono, grafeno, zeólita,

surfactantes zwitteriônico e nanocelulose [57]. As estruturas nanocelulósicas possuem a vantagem de serem produzidas a partir de recursos naturais renováveis e por esse motivo respondem a questões de descarte sustentável por sua característica biodegradável [58].

Além disso, referente a propriedade intrínseca a nanocelulose a hidrofiliabilidade, é muito importante para a redução do processo de “*fouling*” que é o fenômeno responsável pela diminuição do fluxo de permeado devido ao acúmulo de substâncias (geralmente biológicas) presentes na água na superfície das membranas [51].

As membranas poliméricas estruturadas com nanocelulose podem trabalhar com dois mecanismos: exclusão por tamanho (EXT), referente ao tamanho do poro da membrana ou da nanocelulose e o regime de afinidade (REA) responsável pelas interações eletrostáticas de grupos funcionais. Além disso, membranas produzidas com material compósito, funcionalizadas e/ou dopadas podem exercer os dois mecanismos simultaneamente [59].

O mecanismo de rejeição das membranas poliméricas com nanocelulose segue a principal propriedade das membranas que é a habilidade de controlar a permeação de diferentes espécies. Esse controle é realizado pelo modelo de solução-difusão por meio da difusão do soluto e do solvente pelas camadas da membrana, e por esse motivo o coeficiente de reflexão é igual a um e esse modelo difere do modelo de fluxo no poro [60].

### **3.4 BIOPOLÍMEROS EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS**

Os polihidroxicanoatos bacterianos (PHA) compõem um grupo de biopoliéstericos também conhecidos como poliésteres biodegradáveis naturais que são sintetizados por diversos microorganismos [61]. Esses surgem como uma alternativa aos polímeros derivados de petróleo mesmo que ainda apresentem algumas desvantagens em suas propriedades mecânicas. Para que haja uma possível substituição de matrizes é necessário que suas propriedades mecânicas e térmicas sejam melhoradas, ou por funcionalização química ou por adição de matérias-primas biodegradáveis ou por ambas as técnicas [62] [63].

A produção biotecnológica de PHA para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil cresce ao passo que se aumenta a conscientização ambiental, a necessidade de tecnologias de baixa emissão de gases de efeito estufa e os altos custos dos polímeros derivados de petróleo. Esse cenário propicia uma real possibilidade de exploração de matérias-primas como fontes renováveis de insumo para a produção de polímeros biodegradáveis [64].

A Figura 3 mostra uma estrutura geral do PHA que dependendo da quantidade de carbono poderá formar cadeias monoméricas curtas (PHA<sub>SCL</sub>), que consistem em 3–5

monômeros de carbono e cadeias monoméricas de comprimento médio (PHA<sub>MCL</sub>) com 6 a 14 monômeros de carbono em unidades de 3 hidroxialcanoatos [61].

Dentre os PHA o primeiro a ser descoberto foi o PHB-HV em 1926. O PHB-HV é um polímero biodegradável de cadeia curta, conforme apresentado na Figura 3, possui diversos copolímeros como o PHB-HV-HVV, poli (3-copolímeros de hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) e PHB-HV/HVHHx com várias proporções molares e produção industrial em larga escala no mundo tanto para aplicação comercial como para pesquisas. O PHB-HV-HVV é um termoplástico biodegradável, semicristalino, cujas propriedades físicas dependem da quantidade de hidroxivalerato (HV) incorporada nas cadeias moleculares de PHB-HV2-4, também conhecido como PHB-HV é muito utilizado para diversas aplicações [65].

O comportamento físico desse copolímero depende principalmente das condições de cristalização durante o processo de incorporação do HV [66]. No entanto, a incorporação do HV permite a melhora da resistência e a ampliação da variação de temperatura de trabalho. Além disso, o PHB-HV-HVV exibe propriedades de barreira de gases superiores a outros biopolímeros como poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL) e polímeros a base de petróleo como polietileno (PE), polipropileno (PP) e o politereftalato de etileno (PET).

Os poli (3-hidroxibutirato) (PHB-HV), poli (3-hidroxivalerato) (PHV) e seu copolímero poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHB-HVV) são exemplos típicos de (PHA<sub>SCL</sub>) de cadeia curta, conforme mostrado na Figura 3(b) [67].

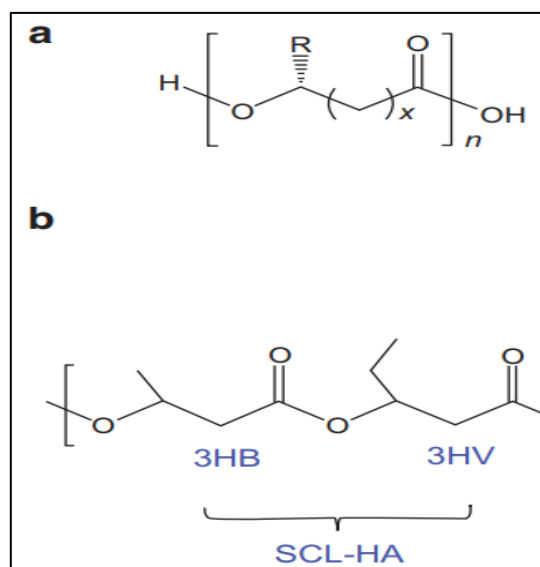


Figura 3. a) Estrutura geral PHA b) estrutura de monômeros de cadeia curta PHB-HV e PHV. Adaptado de [68] [69][67].

Independentemente dos desafios em se trabalhar com PHA, duas técnicas de baixo custo podem ser utilizadas para melhorar suas características: processos físicos para formação de produtos compósitos e as modificações químicas para funcionalização de suas superfícies.

As blendas por processos físicos para formação de compósitos podem ser feitas com amidos, derivados de celulose, lignina, polímeros sintéticos biodegradáveis e diferentes composições de PHA. No caso das blendas com o amido as principais vantagens são o baixo custo, a grande sazonalidade e a alta biodegradabilidade [70]. Os derivados de celulose são vantajosos para aplicação na área médica por ter compatibilidade com PHA e por serem suscetíveis a digestão enzimática [71].

Além disso, verificou-se que é possível o aumento da cristalinidade dos PHA inserindo agentes de nucleação em suas composições, o que possibilita uma melhora nas condições térmicas dos polímeros. Os agentes nucleantes melhoram a capacidade física por resultarem em um aumento de núcleos e diminuição dos cristais e aumento nas taxas de temperaturas de cristalização em relação ao polímero puro [72].

As blendas com os polímeros sintéticos biodegradáveis são encontradas com dois poliésteres alifáticos, o poliácido acético (PLA) e o policaprolactona (PCL). O PLA é um poliéster termoplástico alifático linear sintetizado quimicamente e produzido pela fermentação dos açúcares ou do leite. O policaprolactona (PLC) é um poliéster alifático semicristalino muito aplicado na biomedicina [73] [74].

### **3.5 HIDROGEL DE NANOCELULOSE FIBRILADA (hNCF)**

A celulose é uma matéria prima quase inesgotável que apresenta importantes características para aplicação em diversos materiais. O avanço da importância da celulose com base em suas características químicas e estruturais tem possibilitado a criação de novos materiais. No entanto o grande avanço deu-se com a descoberta do estado polimérico das moléculas de celulose [75]; [76]. A celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) é um polímero de cadeia longa, um polissacarídeo de glucopiranoses com unidades repetidas e presas com unidades repetidas unidas por ligações 1,4 betaglicosídicas  $\beta$ -1,4 [77].

A celulose é muito utilizada em materiais compósitos, no entanto, a estrutura porosa das fibras causa mudanças em suas propriedades. Para a produção de nanocelulose, a elevada quantidade de água utilizada é bem importante para a desfibrilação. As nanofibrilas são geralmente consideradas como estruturas com diâmetros na ordem de dezenas de nanômetros, e possuem aspectos estruturais únicos que diferem da celulose microfibrilar e regular [78].

A possibilidade de processabilidade e reatividade da celulose acrescentam importantes diferenciais que são o seu reduzido tamanho e a sua elevada área superficial, o que atribui a ela elevado potencial de absorção. A ligação de hidrogênio intramolecular promove o arranjo paralelo das unidades na celulose e por esse motivo agregam-se quando ocorre a formação de nanofibras. Além disso, a celulose apresenta propriedades hidrofílicas, ampla capacidade de modificação química e versatilidade para modificação morfológica de sua cristalinidade com características específicas dos materiais em nano escala [76].

A celulose em escala nano pode ser classificada em nanocristais de celulose (NCC) ou celulose nanofibrilada (CNF). Ambas CNF e NCC provaram ser versáteis com utilização em diversas áreas, desde a medicina nuclear até a mecânica aeronáutica, passando para área de alimentos e bebidas e pela área farmacêutica. No entanto, devido a sua maior flexibilidade e propensão ao emaranhamento, as celuloses nanofibriladas ou nanocelulose fibrilada são melhores para a formação de hidrogel que os nanocristais de celulose [79].

A base da formação do hidrogel está associada a ocorrência de uma rede polimérica tridimensional livremente reticulada [80]. Os hidrogéis poliméricos são sistemas sólido-líquido nos quais um polímero que é a matriz é reticulado de forma livre para formar uma rede tridimensional, que é preenchida por líquidos [81]; [82].

As estruturas nanocelulósicas possuem a vantagem de serem produzidas a partir de recursos naturais renováveis e por esse motivo respondem a questões de descarte sustentável por sua característica biodegradável [83].

### **3.6 NIÓBIO E SEUS COMPOSTOS**

Com grande potencial para as indústrias tecnológicas e um dos materiais mais raros do mundo, o Brasil é o maior produtor mundial o nióbio e cerca de 98% de suas reservas distribuídas entre quatro estados Minas Gerais, Goiás, Amazonas e Rondônia [84].

No Brasil, o nióbio extraído em Minas Gerais e Goiás é o pirocloro  $[(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)]$  com 71% de nióbio e em Rondônia e no Amazonas é o columbita-tantalita  $[(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6]$  com 76% de nióbio. No entanto, o material exportado pelo Brasil é a liga de ferro-nióbio [84]. Essa liga é muito utilizada em indústrias siderúrgicas, automobilística, bélica, aeroespacial, eletrônica e principalmente na área nuclear [84].

Na área química a sua maior utilização é para fotocatalise heterogênea, no entanto novas pesquisas estão em curso expandindo a utilização desse metal [85]. As propriedades químicas do nióbio ainda não são amplamente conhecidas apesar de ser utilizado em vários campos das

ciências. Suas propriedades básicas são apresentadas na Tabela 1. O nióbio possui estrutura cúbica de corpo centrado, é o elemento com eletropositividade de 1,6, ou seja, o menos eletropositivo da família que pertence a 5A [86].

**Tabela 1. Propriedades básicas do nióbio.**

Propriedades	Valores
Número atômico	41
Massa atômica	92,90638 u
Densidade	8,57 g/cm <sup>3</sup>
Configuração electrónica	[Kr] 4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup>
Estrutura cristalina	Cúbica centrada no corpo
Condutividade térmica	53,7 W/(m·K)
Índice de refração	1,80
Temperatura de recristalização	900 °C a 1200 °C
Ponto de fusão	2750 K
Densidade, dureza	8570 kg/m <sup>3</sup> , 6,0
Número CAS*	7440-03-1

\*O número CAS de um composto químico, polímero, sequência biológica e liga é um número com um registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service, uma divisão da Chemical American Society.

Outra característica importante, referente ao nióbio, diz respeito a seu elétron extra na camada *d* responsável pelo forte aumento da ligação metal-metal, o que torna o seu ponto de fusão, ebulição e entalpia superior aos elementos da família 4A favorecendo sua utilização em reações de fotocatalise heterogênea [87]; [88].

O nióbio apresenta estados de oxidação de - 3 até +5, sendo o +5 o mais estável. Além disso, esse elemento possui cinco classes de compostos como mostrado na Figura 4 [89]; [90].



**Figura 4. Classes de compostos do nióbio** [91]

Os carbonetos e os sulfetos de nióbio apresentam importância relevante para as indústrias siderúrgicas. Os carbonetos de nióbio (NbC) possuem alta condutividade térmica, resistência a corrosão, elevada dureza e são materiais refratários e cerâmicos. Eles são muito utilizados como reforço de dois aços específicos AISI M2 e AISI M3. A liga de carbonetos de nióbio nos aços facilita o refinamento e o endurecimento, contribuindo para o aumento da dureza do material e, por conseguinte, a melhora das propriedades mecânicas [92].

Os sulfetos de nióbio (NbS), por sua vez, são materiais que cristalizam em estruturas de camadas, o que possibilita que eles tenham propriedades óticas, magnéticas e eletromagnéticas [93]; [94]. Os nitretos de nióbio (NbN) possuem características de alta condutividade elétrica e alto ponto de fusão e são muito utilizados em aplicações relacionadas a microeletrônica, micromecânica e supercondutividades [95]. Os fosfatos de nióbio possuem boas propriedades estruturais, alta temperatura de Tamman e elevada força ácida com sítios ácidos de Bronsted e Lewis [96].

Quanto ao grupo dos oxalatos, suas características são capacidade e distribuição da densidade de elétrons em um sistema  $\pi$ -elétron. O poliedro de coordenação mais típico para o nióbio (V) é o octaedro que permite leve distorção de coordenação do nióbio e capacidade específica de coordenação do grupo oxalato, criam uma ampla variedade de compostos de oxalato de nióbio [97].

Em relação aos compostos do oxalato amoniacal de nióbio conformado pela mistura de duas fases cristalinas  $\text{NH}_4 [\text{NbO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 (\text{H}_2\text{O})_2] n(\text{H}_2\text{O})$ , em que  $n = 3$  (Fase I) e  $n = 2$  (Fase II). Este é um precursor do nióbio solúvel em água utilizado em síntese de catalizadores e de outros materiais para funcionalização ou dopagem [91].

Tanto o nióbio quanto os oxalatos de nióbio possuem alta capacidade de coordenação de seus átomos e por esse motivo proporcionam uma ampla gama de compostos de oxalato de nióbio. A primeira fase é produzida pela alta eletrofilicidade do átomo de nióbio proveniente do invólucro do elétron na camada 4d não preenchido [98].

Dentre as cinco classes citadas do nióbio, é importante salientar que quando em solução aquosa essas apresentam diferentes tipos de espécies iônicas que diferem conforme o valor do pH e de sua concentração. No caso da espécie,  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{-12}\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , mas comumente utilizada o pH de estabilidade é de 6,5 [99].

Pelo fato do óxido de nióbio ser termicamente estável sua aplicação em superfícies de filmes finos propicia características morfológicas referentes a efeitos de confinamento quântico os quais permitem que interações físicas e químicas únicas ocorram na superfície dos materiais

e estão intrinsecamente relacionadas com a rugosidade. Como resultado, tais interações morfológicas influenciam significativamente propriedades ópticas e eletrônicas [100].

As propriedades mecânicas dos materiais e sua durabilidade muitas vezes estão relacionadas a porosidade e a rugosidade desse material. A caracterização de estruturas porosas e de rugosidade de superfícies é complexa e necessita de equipamentos com tecnologias avançadas que superem uma mera caracterização global, haja vista que os poros e a rugosidade das superfícies necessitam de detalhamento em escalas nanométricas fractal [101]. A dimensão fractal, nas últimas décadas tem sido aplicada para a caracterização mais eficiente das texturas de matérias e superfícies porosas [102].

No caso do nióbio, um dos únicos trabalhos desenvolvidos utilizando geometria fractal foi realizado por Skatkov et al 1994 [103], eles caracterizaram o nióbio sinterizado e identificaram o valor da sua dimensão fractal [103].

### **3.7 FRACTAIS E GEOMETRIA FRACTAL PARA CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES**

A palavra fractal tem origem no latim “*fractus*” e significa fragmentação ou fracionamento. As principais características dos fractais são a autossimilaridade, complexidade infinita, autoafinidade e não diferenciabilidade [104].

A autossimilaridade trata sobre pequenos detalhes da estrutura fractal que vistos em qualquer escala repetem elementos do padrão geral. A autoafinidade significa que o perfil da superfície permanece semelhante ao original quando a escala muda. A complexidade infinita indica que os fractais parecem semelhantes em todos os níveis de ampliação [105].

A maioria das superfícies na natureza exibem propriedades de desordem em micro e nano escala e satisfazem a característica de fractal de autoafinidade. Muitos estudos verificaram que as propriedades não-estacionárias e de autoafinidade da superfície rugosa podem ser representadas por geometria fractal. Por esse motivo, prevê-se que a geometria fractal pode servir como uma abordagem eficaz para a reconstrução da morfologia da superfície das membranas [106].

A geometria fractal trata sobre objetos com formas irregulares. A técnica foi concebida em 1967 e desenvolvida na década de 1980 por Mandelbrot em 1983 [107]. É amplamente aplicada em vários campos da ciência e tecnologia para denotar imagens e processos complexos. Na maioria das aplicações, um dos parâmetros amplamente estudados são as superfícies dos materiais. Essas superfícies possuem características relacionadas à forma



geométrica, às camadas, ao processo de produção e principalmente à complexidade do material utilizado [108].

Geralmente, esses dados consistem em inúmeros pontos recuperados de uma imagem para o desenvolvimento de medições de superfície. Essas medições de superfície de alta resolução consistem em um alto número de pontos de dados capaz de trazer informações que permitam uma investigação sobre as características morfológicas das superfícies [109].

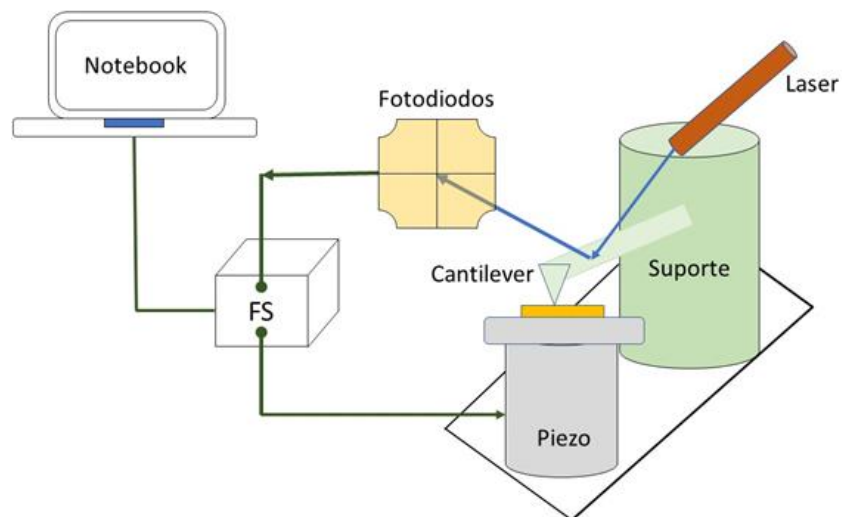
Esses dados estão, normalmente, relacionados a pulsos gerados pelos equipamentos que fornecem comprimento de onda, no entanto, eles não são suficientes para descrever a superfície de um material com uma quantidade facilmente gerenciável de valores [106]. Além disso, a grande maioria das teorias que descrevem a adsorção física de fluidos em sólidos empregam modelos baseados na geometria euclidiana. Normalmente, as superfícies de adsorção foram modeladas como superfícies planas, bordas de degraus em linha reta, em fenda ou poros cilíndricos, etc. [110].

Por outro lado, inúmeros sistemas de importância prática como solos, componentes dos solos, polímeros e copolímeros e materiais compósitos com base celulares têm estruturas que não podem ser descritas em tais termos. Justamente porque as redes formadas pelos poros presentes neles aparentemente criam estruturas interativas, ou seja, poros menores são subporos de poros maiores e assim subsequentemente [110]; [111].

Devido a esse efeito, os modelos nos quais as características estruturais abrangem uma ampla gama de escalas de comprimentos, ou seja, superfícies de tratamento com irregularidades necessitam ferramentas que estudem a metrologia de superfícies e deem respostas a respeito de outros parâmetros e dimensões [112].

É nesse contexto que a microscopia de força atômica (AFM) tem sido muito utilizada. A técnica de AFM é uma excelente ferramenta para examinar a topografia das superfícies da membrana polimérica em forma seca, bem como totalmente hidratada [113].

A técnica de AFM fornece imagens tridimensionais e medidas superficiais com uma resolução espacial de alguns micrometros até angstroms [113]. A técnica baseia-se nas forças de interação (de curto ou longo alcance, atraentes ou repulsivas) que existem entre átomos e moléculas, e essas forças estão presentes em todos os materiais [114]. O AFM usa uma sonda mecânica de ponta fina para coletar informações morfológicas do espaço real de superfícies sólidas. A Figura 5 apresenta ponta trazida para perto de uma superfície amostral. A força entre a ponta e a amostra leva a uma deflexão do cantilever de acordo com a lei de Hooke [115].



**Figura 5. Componentes do sistema modular do AFM com cantilever. Adaptação de [https://asdn.net/asdn/nanotools/atomic\\_force\\_microscope.php](https://asdn.net/asdn/nanotools/atomic_force_microscope.php).**

O módulo de operação de não contato do cantilêver no AFM é melhor que o módulo de contato para imagens de pequenos poros, como os encontrados em membranas poliméricas de micro, ultra e nanofiltração. A razão para isso é que o diâmetro do ápice da ponta cantilêver é maior do que o diâmetro dos poros. Quando a ponta é passada sobre o poro pequeno, a ponta não pode penetrar no poro, e não haverá uma grande mudança na deflexão cantilêver [114].

A técnica de AFM permite calcular a rugosidade utilizando a geometria de fractais para uma melhor descrição dos dados e, por conseguinte, um melhor entendimento da análise e dos cálculos dos parâmetros a serem desenvolvidos [116]. As propriedades geométricas da rugosidade estão intrinsecamente ligadas as características e conceitos de superfícies que são determinados pela ABNT NBR ISO 4287:2002. A rugosidade e, por conseguinte o perfil da rugosidade são parâmetros primários da morfologia da superfície que afetam as interações interfaciais.

Interações interfaciais entre duas superfícies são caracterizadas pelo uso da teoria XDLVO (Extended Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) onde acontecem três tipos de interações Lifshitz-van der Waals (LW), dupla camada eletrostática (EL) e energias de interação ácido-base (AB). Essa teoria baseia-se na superfície plana lisa de bordas infinitas [117].

Na prática, objetos que exibem propriedades aleatórias são encontrados muitas vezes e supõem-se que esses objetos exibem as propriedades auto afim em uma certa gama de escalas. A autoafinidade é uma generalização da auto similaridade que é propriedade básica da maioria dos fractais deterministas, isso possibilita dirimir um problema antigo relacionado a produção

de materiais que utilizem nanocelulose de diferentes matrizes, pois utilizando análise estatísticas com conceitos de dimensões, fractais as propriedades de seletividade, linearidade, precisão, exatidão, robustez e repetibilidade podem sim ser alcançadas [118].

Por esse motivo, os resultados da análise fractal das superfícies aleatórias auto afim utilizando AFM são frequentemente utilizados para classificar essas superfícies preparadas por vários procedimentos tecnológicos na produção dos filmes e membranas funcionalizados e dopados [119].

As superfícies das membranas quando analisadas em microscopia de força atômica (AFM) podem ser comparadas e caracterizadas em termos dos parâmetros de rugosidade, como a média da rugosidade ( $R_a$ ), o quadrado médio dos dados ( $R_q$ ), e a diferença média de altura entre os picos mais altos e seus vales mais baixos ( $R_z$ ), bem como em termos do diâmetro dos nódulos. O ( $R_z$ ) é definido como a diferença entre os pontos mais altos e mais baixos dentro da área dada [120].

A rugosidade média é o valor médio da superfície em relação ao plano central, o plano para o qual os volumes incluídos pela imagem acima e abaixo deste plano são iguais, e é calculado como aparece na Equação 1:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} f|(x, y)| dx dy \quad (1)$$

Onde:  $R_a$  é a média de rugosidade;  $L_x$  é o comprimento no eixo x;  $L_y$  é o comprimento no eixo y.

As características da superfície de micro e nano escala das membranas poliméricas influenciam a eficiência da permeação de coloidais e principalmente a cinética de adsorção. A técnica de AFM fornece informações essenciais sobre a topografia superficial das membranas e as propriedades materiais fundamentais das membranas comerciais ou experimentais [120].

Tais informações foram correlacionadas com o desempenho (rejeição de fluxo e soluto) das membranas de osmose reversa (OR), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF), permeação e seletividade das membranas de separação de gases e incrustação potenciais das membranas [120]. Essas informações são, portanto, críticas na otimização das funções das membranas e na concepção de novas superfícies *antifouling* [121], conforme apresentada na Equação 2.

$$D = \frac{\log(m^3 - n)}{\log m} = 3 + \frac{\log(1 - \frac{n}{m^3})}{\log m} < 3 \quad (2)$$

Onde: D é a dimensão fractal; m é o comprimento lateral; n é comprimento da inicialização.

Além dos diversos usos citados anteriormente, o modelo fractal tem grande relevância em empresas que utilizam compósitos cimentícios [122];[123] . Esses modelos são utilizados para simulação de processos em preenchimento ou não de espaços para hidratação de poros do cimento na construção civil [124].

Na Tabela 3 são apresentadas as equações para calcular parâmetros topográficos e modelos de fractal, as Equações 3 a 10 mostram os desenvolvimentos para determinação rugosidade, assimetria e curtose.

**Tabela 2. Equações dos parâmetros topográficos [108],[109].**

Parâmetros de topografia		Equações
RMS/Rq	Rugosidade Média Quadrática	$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l (Z(x))^2 dx}$ (3)
		$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^2}$ (4)
Ra	Rugosidade Média	$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l (Z(X))/dx$ (5)
		$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n  Z_i $ (6)
Rsk	Assimetria	$R_{sk} = \frac{1}{lR^3} \int_0^l \{Z(x)\}^3 dx$ (7)
		$R_{sk} = \frac{1}{NR^3q} (\sum_{i=1}^N Z_i^3)$ (8)
Rku	Curtose	$R_{ku} = \frac{1}{lR^4} \int_0^l \{Z(x)\}^4 dx$ (9)
		$R_{ku} = \frac{1}{NR^4q} (\sum_{i=1}^N Z_i^4)$ (10)

Onde: Z é a amplitude; l e n são os comprimentos x é o eixo; IR é dimensão da amplitude; e q é índice de alargamento.

A rugosidade tem relação direta com a determinação da dimensão fractal para identificação de estrutura dos poros em superfícies [125]. Inclusive alguns estudos são capazes de correlacionar a dimensão fractal da estrutura dos poros com as tensões que o material compósito sofre ao longo dos anos de exposição a altas temperaturas [126].

Em relação as publicações relacionadas a dimensão fractal, membranas e nióbio, fazendo um breve levantamento bibliométrico na base Scopus, verificou-se que entre 1981 e 2021 foram encontrados 550 artigos que pesquisaram sobre a utilização de dimensão fractal e membranas poliméricas e apenas 34 artigos que pesquisaram sobre dimensão fractal e nióbio.

As Figuras 6 e 7 mostram os mapas de rede que apresentam as palavras mais utilizadas nas pesquisas relacionadas são 34 e 550 artigos, respectivamente.

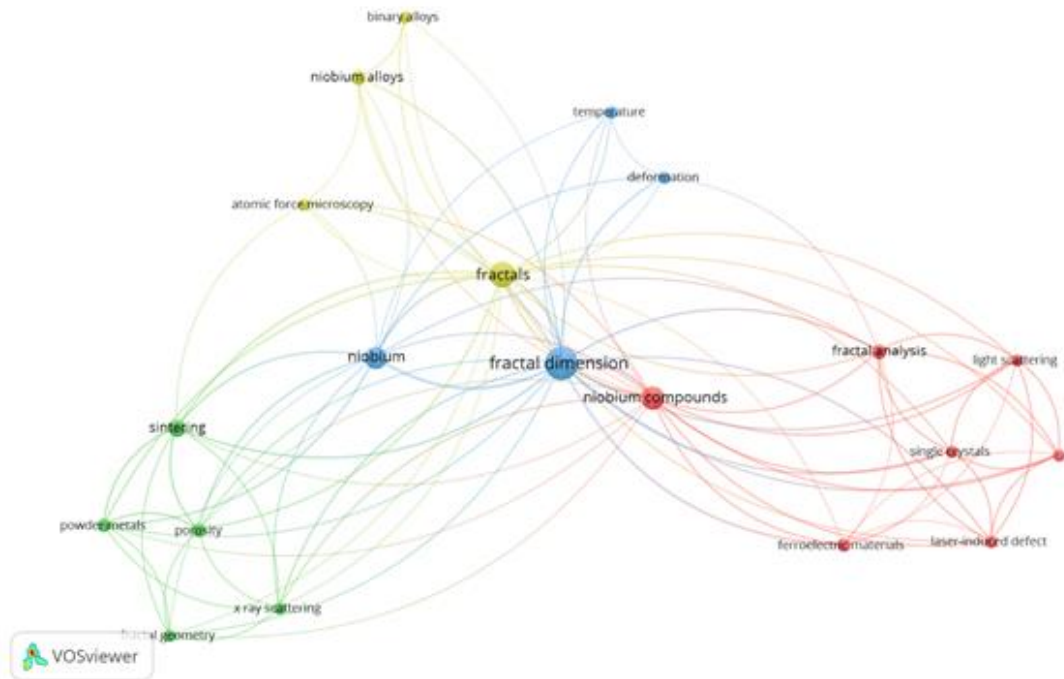


Figura 6. Mapa de rede da pesquisa bibliométrica aplicada a dimensão fractal e nióbio.

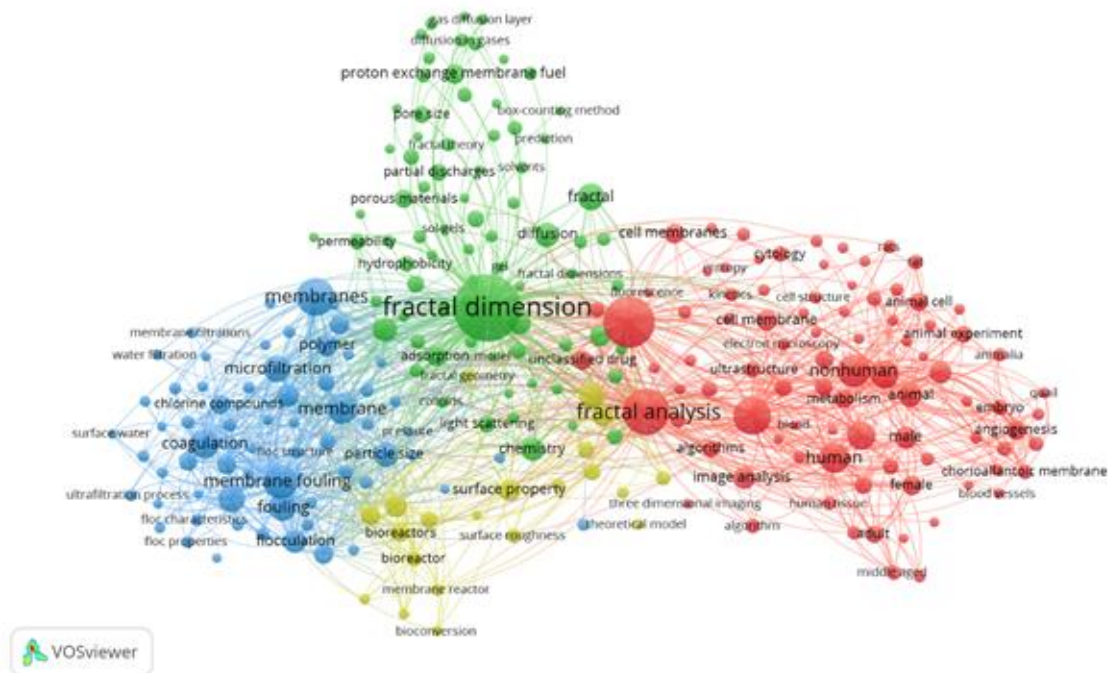
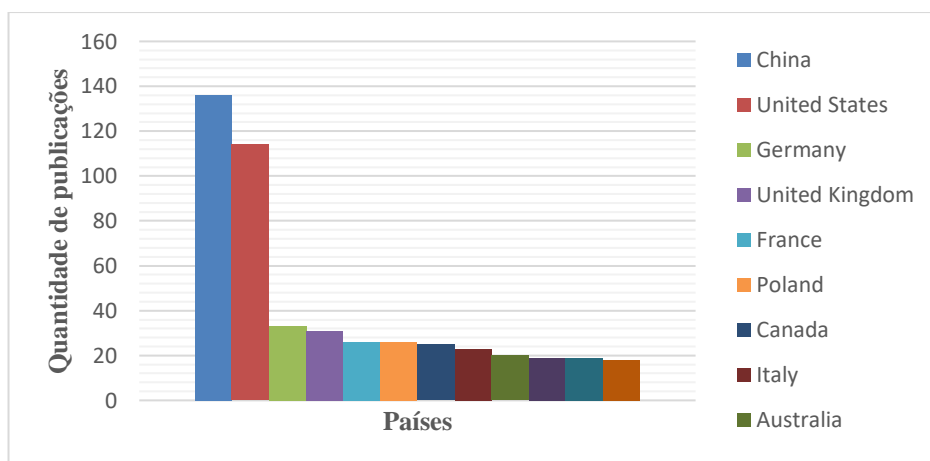


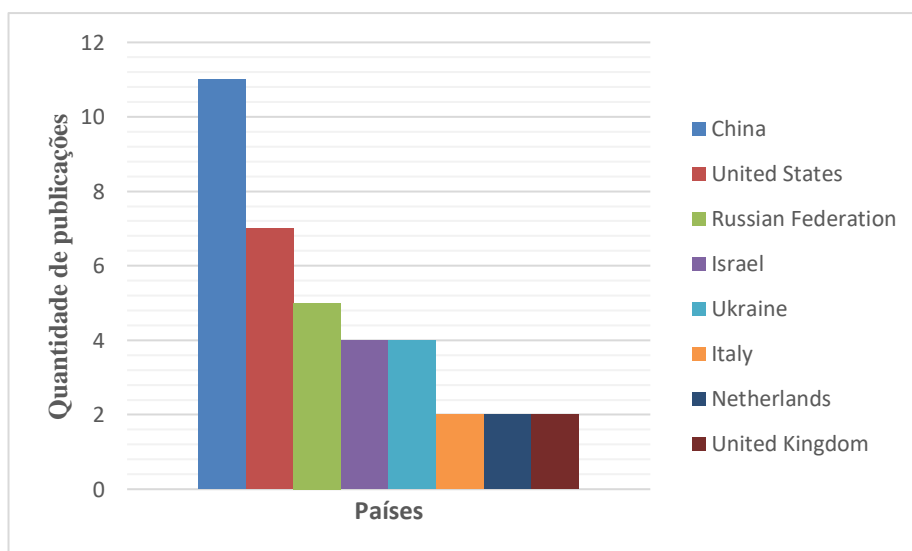
Figura 7. Mapa de rede da pesquisa bibliométrica aplicada a dimensão fractal e membranas.

Em relação aos países que mais pesquisaram, a Figura 8 apresenta os dados por países. Tanto em relação a dimensão fractal e membranas quanto a dimensão fractal e nióbio. A China possui mais publicações com um total de 136 e 11, respectivamente, seguida pelos Estados Unidos com 114 e 7, respectivamente.



**Figura 8. Publicações por países sobre dimensão fractal e membranas.**

Nas publicações que desenvolveram trabalhos sobre dimensão fractal e membranas, o Brasil possui 18 publicações e no ranking aparece em relação as pesquisas sobre dimensão fractal e nióbio, na base *Scopus* não foram encontradas pesquisas realizadas e publicadas pelo Brasil, mesmo sendo o detentor de 98% das jazidas do mundo (Figura 9).



**Figura 9. Publicações por países sobre dimensão fractal e nióbio.**

### 3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são ferramentas importantes para a detecção de substâncias em água. O processo para aquisição da isoterma tem como base a determinação da quantidade de um soluto adsorvido pela superfície de um adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto [127].

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem Lagergren, 1898 apud [128], e de pseudossegunda ordem [129]; [130].

A forma linear da equação da pseudoprimeira ordem é dada pela Equação 11:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

Onde:  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de fármacos adsorvidas ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). A constante  $k_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log(q_e - q)$  versus  $t$ .

O modelo linear de pseudossegunda ordem pode ser representada pela Equação 12:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Onde:  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de poluente adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min). A partir da reta do gráfico de  $t/q$  versus  $t$ , os valores das constantes  $k_2$  e  $q_e$  podem ser calculados [131].

A constante  $k_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $v$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), para  $t_0$ , como segue apresentada na Equação 13:

$$v = k_2 \cdot q_e^2 \quad (13)$$

Resumidamente, os modelos cinéticos utilizados para os experimentos com compostos farmacêuticos seguem as equações apresentadas na Tabela 4 Equações 14 a 16.

**Tabela 3. Modelos cinéticos de reação [132].**

<b>Pseudoprimeira ordem</b>	<b>Pseudossegunda ordem</b>	<b>Cinética da difusão Intraporos</b>
$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$ <p style="text-align: center;">(14)</p>	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ <p style="text-align: center;">(15)</p>	$q_t = k_{in} \sqrt{t}$ <p style="text-align: center;">(16)</p>

Onde: q é quantidade de poluente adsorvido; k é constante de velocidade de primeira e segunda ordem; t é tempo.

A cinética de pseudossegunda ordem é considerada como um dos modelos mais adequados para adsorção de metais, fármacos, corantes e poluentes orgânicos em geral [133]. As isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorbato interage com o adsorvente, essas podem apresentar formas diferentes conforme os tipos e tamanhos dos poros, a forma de interação molecular entre adsorvente e adsorbato, a energia envolvida no processo e o número de camadas adsorvidas [134]. A adsorção é feita em monocamadas desde que os adsorventes tenham a mesma estrutura sendo esse adsorvente complexo ou não e ambos seguem a Equação 17 [135]; [131].

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

Onde: q<sub>e</sub> é quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio [mg.g<sup>-1</sup>]; q<sub>max</sub> é quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação da monocamada [mg.g<sup>-1</sup>]; K<sub>L</sub> é constante de equilíbrio [L.mg<sup>-1</sup>]; C é concentração de equilíbrio na fase fluida [mg.L<sup>-1</sup>].

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato. Essa isoterma, mostrada na Equação 19 sugere que a energia de adsorção decai gradualmente, à medida em que a superfície do adsorvente vai sendo preenchida pelo adsorbato [136].

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (19)$$

Onde: k<sub>F</sub> é constante de Freundlich de capacidade de adsorção; n é constante de Freundlich de intensidade de adsorção.



Segundo Salehi, Madaeni e Heidary 2012 [130] a dinâmica de adsorção para membranas funcionalizadas é capaz de medir o equilíbrio adsorptivo. Para tal a Equação 20 utilizada por eles, foi:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{A} \quad (20)$$

Onde  $Q_e$  é o equilíbrio da adsorção do poluente por área efetiva da membrana em  $\text{mg.cm}^{-2}$ ,  $A$  é a área da membrana em  $\text{cm}^2$  e  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e final do poluente em  $\text{mg.L}^{-1}$ . Os autores utilizaram as isotermas de Freundlich e Langmuir e a cinética de adsorção para melhor entendimento do processo adsorptivo da membrana de poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF funcionalizada com 8-hidroxiquinolinade.

Como conclusão, os autores verificaram que o processo adsorptivo para imobilização dos poluentes foi determinada pela concentração do agente funcionalizante, pelo pH e pela temperatura da solução. A reação teve caráter exotérmico, e isso pode ser verificado pela energia livre de Gibbs que foi calculada com base no logaritmo neperiano da relação entre  $Q_e$  e  $C_e$  dos poluentes [130].

Em pesquisa recente nanofibras de polimetilmetacrilato (PMMA) funcionalizadas com grafeno reduzido (rGO) foram utilizadas para a retenção de azul de metileno (MB) em água. A capacidade máxima de adsorção do material funcionalizado foi acima de  $690 \text{ mg/g}^{-1}$  na superfície das nanofibras o que indica a possibilidade de utilização do material de PMMA-rGO para remoção de poluentes orgânicos das águas [137].

Um trabalho de grande relevância na química molecular utilizando filmes e membranas com polímero biodegradável PHB para estudo de cinética e isotermas de adsorção, como forma de resposta para a remoção de proteínas hidrofóbicas e hidrofílicas foi realizado por Coussot-Rico et al 1994 [138]. Nesse estudo, a conclusão foi que as características físicas e químicas da superfície das membranas determinam o processo cinético e de isotermas com base em afinidades.

Os autores utilizaram para a produção das membranas de PHB com copolímero HV em concentrações de 9%, 10% e 22% em massa do pó dissolvido em clorofórmio. As proporções fixadas de proteína de albumina que é hidrofílica foi de  $200 \text{ ng.cm}^{-2-1}$  e da proteína hidrogene que é hidrofóbica foi de  $800 \text{ ng.cm}^{-2-1}$  com base na energia livre de superfície apresentada no trabalho em relação as concentrações das proteínas e da cinética da reação [138].

### 3.9 CAFEÍNA

Conforme o Conselho Europeu de Informação Alimentaria, a cafeína (C<sub>8</sub>-H<sub>10</sub>-N<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>), é um composto alcaloide do grupo das xantinas presente grãos de café, cacau, folhas de chá, guaraná, entre outras, em refrigerantes e medicamentos. É uma substância que não é totalmente metabolizada quando ingerida pelo qual é eliminada na urina e fezes. As concentrações mais altas encontradas têm sido em águas superficiais, já que nas estações de tratamento os processos não conseguem remover poluentes emergentes como cafeína [139].

A cafeína se decompõe sob condições naturais, exemplo a exposição à radiação solar, sendo sua taxa de decaimento reduzida pela proteção da luz e pela refrigeração, sua taxa de meia-vida de 30 dias em água natural [140]. A cafeína é altamente solúvel em água e é recalcitrante aos processos normalmente usados nas ETA [5]. É considerada um contaminante orgânico emergente, utilizado como indicador de contaminação por águas residuárias não tratadas [141].

Vem sendo usada marcador químico de contaminação antrópica desde 1996 no mundo, no Brasil seu uso como indicador da qualidade de águas acontece desde 2005, nos últimos anos muitas outras evidências têm mostrado que a presença de cafeína em águas brasileiras está diretamente relacionada ao aporte de esgoto, geralmente bruto, em ambientes aquáticos naturais [5].

Fármacos e Produtos de cuidados pessoal, entre eles a cafeína, em aquíferos vêm crescendo, contudo, é evidente a falta de estudos para seu diagnóstico, compreensão de todos os processos envolvidos na circulação destes compostos no ambiente. No Brasil ainda existem áreas que não possuem tratamento de água encanada nem de esgoto, e que utilizam aquíferos rasos para a disposição in situ de efluentes e o abastecimento de água. Por esse motivo é necessário o estudo de contaminantes de preocupação emergente, realizando um monitoramento para determinar as melhores formas de tratamento [4].

Pesquisa realizada na região Centro-Oeste em 2019 mostrou presença de cafeína em 98% das amostras analisadas em rios com concentrações que variaram de 0,07 µg.L<sup>-1</sup> a 23,08 µg.L<sup>-1</sup>. As menores concentrações foram próximas da nascente do rio, em uma área predominantemente rural. Já as maiores concentrações estavam próximas de aglomerados urbanos, alguns deles sem infraestrutura de saneamento adequado e de emissários do rio [142].

O estudo indicou que a biodegradação é uma possibilidade de remoção do contaminante da água e que na medida que passam por locais urbanizados a concentração da cafeína aumenta, sendo que a vazão do rio é um fator que diminui a concentração devido a diluição da substância.

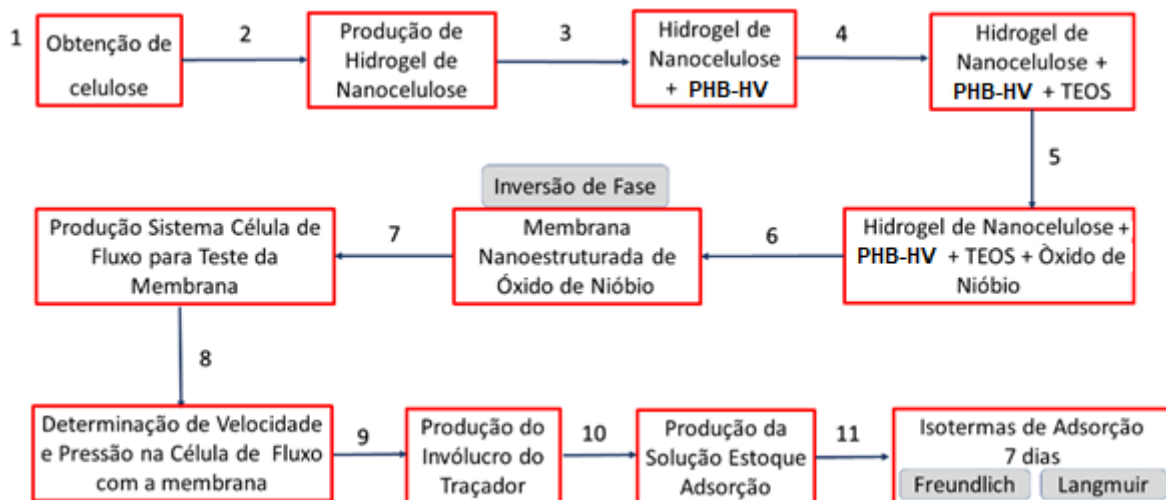
Comparando os resultados obtidos com os observados em diferentes partes do mundo, são significativamente maiores no Brasil o qual pode estar relacionado com as melhores condições de saneamento existentes em países mais desenvolvidos [142].

Em relação a membranas de celulose e nióbio, a incorporação de partículas de óxido de nióbio na matriz de celulose pode produzir um híbrido reticulado química e mecanicamente resistente na membrana polimérica com alto grau de dispersão das partículas de óxido [143].

## 4 - METODOLOGIA

A proposta dessa tese é a produção de um traçador biodegradável composto por uma membrana de compósito de polihidroxibutirato – PHB-HV com nanocelulose de *Pinus elliottii*, funcionalizada com tetraetoxissilano - TEOS e dopada com óxido de nióbio adicionada como suporte em um involucro de poliácido láctico - PLA.

As etapas da metodologia estão detalhadas na Figura 10: (1) produção de matrizes de PHB-HV e hidrogel de nanocelulose funcionalizadas com TEOS, (2) produção membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb), (3) produção dos traçadores biodegradáveis e (4) aplicação de isotermas e cinética de adsorção para a detecção do PPE pelas membranas.



**Figura 10.** Processo metodológico da produção de traçadores biodegradáveis.

Para a resposta da hipótese de tese, as membranas foram analisadas morfológica e fisicamente, sendo que inicialmente doze técnicas foram consideradas mais eficientes em avaliar o produto. A Tabela 4 apresenta o processo de caracterização das amostras desde o início do processo até a produção da nanocelulose/PHB funcionalizada com o TEOS.

No entanto, após pesquisa e caracterização dos resultados verificou-se que para a resposta de  $H_0$  as análises mais relevantes e com melhor resposta foram a microscopia de força atômica (AFM) e a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

**Tabela 4. Análises iniciais para caracterização dos compostos e materiais da pesquisa.**

	Celulose	Nanocelulose	PHB	Nanocelulose + PHB	Nanocelulose + PHB + TEOS	Nanocelulose + PHB + TEOS + Óxido de Nióbio
AFM	X	X	X	X	X	X
DRX <sub>(P)</sub>	X	X				
DRX <sub>(R)</sub>	X		X	X	X	
FTIR ATR	X	X	X	X	X	X
TG/DSC	X	X	X			
MEV		X		X	X	X
Teste célula de fluxo						X
Ângulo de contato						X
Isotermas e cinética de adsorção						X

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para a identificação da morfologia das membranas e permitiu a visualização das superfícies e interações com as estruturas e as propriedades químicas e mecânicas da superfície em escala nanométrica. Além de ser responsável pelos dados estatísticos produzidos que deram respostas as análises de dimensões fractais. A análise pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi fundamental para a caracterização e identificação de grupamentos químicos das membranas e suas estruturas químicas após funcionalização e dopagem.

As análises desenvolvidas para a membrana nanocelulose/PHB-HV funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio foram caracterizadas por AFM e FTIR. Essa membrana passou pelo teste da célula de fluxo para o cálculo de pressão e velocidade de operação sem ruptura, análise de ângulo de contato e teste de adsorção.

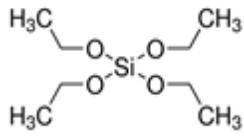
Parâmetros de camada, como composição, espessura, rugosidade e densidade em filmes e membranas ajudaram a analisar as propriedades estruturais dos materiais envolvidos na produção.

#### 4.1 MATERIAL

A matéria prima utilizada para a obtenção de nanocelulose foi a celulose industrial não branqueada de *Pinus elliottii* de fibra longa, fornecida pela empresa Trombini S.A. (Farroupilha, RS). O polímero biodegradável utilizado como matriz da membrana foi o

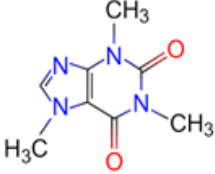
polihidroxibutirato - hidroxivalerato (PHB-HV), produzido pela empresa Usina da Pedra (Serrana, SP) e fornecido pela Universidade de Caxias do Sul (UCS), assim como o agente funcionalizador tetraetoxissilano (TEOS), marca Sigma-Aldrich. A Tabela 5 mostra as informações sobre o silano.

**Tabela 5. Características no silano utilizado para a funcionalização da matriz biopolimérica. Dados de Sigma-Aldrich.**

Nome	Tetraetoxissilano
Sigla	<b>TEOS</b>
Fabricante	<b>Aldrich</b>
Pureza	<b>99,0 %</b>
Grupo hidrolisável	<b>Etóxi</b>
Massa molar (g/mol)	<b>208,33</b>
Fórmula química	<b>C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si</b>
Fórmula estrutural	

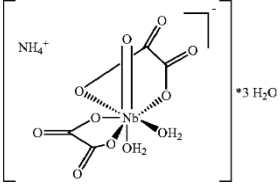
A cafeína utilizada nessa pesquisa foi fabricada e comercializada pela Sigma-Aldrich como padrão de referência C0750 com as propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 6. A cafeína funcionou como o poluente de preocupação emergente foi fornecida pelo Instituto de Ensino e Laboratório de Pesquisas Forenses - IEBRAM.

**Tabela 6. Propriedades físico-químicas do fármaco de estudo. Dados de Sigma-Aldrich.**

<b>Fármacos</b>	<b>Cafeína [127]</b>
Fórmula molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
Estrutura molecular	
pKa (coeficiente de ionização)	10,4
Propriedade espectral (comprimento de onda)	227 nm
log K <sub>ow</sub> (lipofilicidade)	-0,07
Solubilidade (mg/L)	21600
Área superficial (nm)	58,4 Å <sup>2</sup>
Massa Molecular (g/mol)	194,2
pH da solução	6,9
Anéis aromáticos	2

O precursor oxalato amoniacal de nióbio usado foi extraído pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM e doado pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – campus Itapetininga. Na Tabela 7 é apresentada as características desse elemento.

**Tabela 7. Propriedades do óxido amoniacal de nióbio. Dados de CBMM.**

<b>Produto</b>	<b>Oxalato Amoniacal de Nióbio</b>
Fórmula molecular	$(NH_4H_2NbO(C_2O_4).3H_2O)$
Estrutura molecular	
Solubilidade 40°C	924 g/L
Apresentação	Pó branco, sem odor
Ponto de fusão	340 °C
Densidade relativa	1,79

## 4.2 MÉTODOS

Para a melhor identificação dos materiais e processos descritos ao longo desse estudo, os códigos e suas respectivas descrições estão relacionadas na Tabela 8.

**Tabela 8. Nomenclatura utilizada para as amostras do presente estudo.**

<b>Código</b>	<b>Descrição da amostra</b>
hNCF	Hidrogel de nanocelulose fibrilada (após mudança de fase com CHCl <sub>3</sub> )
hNCF-T	Hidrogel de nanocelulose fibrilada funcionalizada com TEOS
f_PHB-HV	Filme de PHB-HV puro
f_PHB-HV/hNCF-T	Filme de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS
m_PHB-HV/hNCF-T	Membranas de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS
m_PHB-HV/hNCF-T_ONb	Membranas de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio.

#### **4.2.1 Obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF)**

A obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada de *Pinus elliottii* deu-se pelo método de desfibrilação mecânica e foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul. Utilizou-se o moinho Masuko MKCA6-2 da MASUKO SANGYO CO., LTD acoplado a uma bomba centrífuga FSG-V 1/85 mono da FAMAC de recirculação com vazão de 15,83 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, conforme Figura 11(a).

O processo para obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada consistiu em 2 etapas. Na primeira etapa, 300 g de polpa celulósica picada foi hidratada com 10L de água (3% m/v) por 18 h. Na segunda etapa, a polpa hidratada foi levada ao moinho Masuko por 8h (2 etapas de 4h) conforme apresentado na Figura 11(b). Esse método foi utilizado nesta pesquisa por ser amplamente utilizado por pesquisadores de celulose, como aconteceu em pesquisa realizada por Zanini e colaboradores em 2018 para preparação de aerogel de nanocelulose a partir de *eucalyptus sp e pinus elliottii* [144].

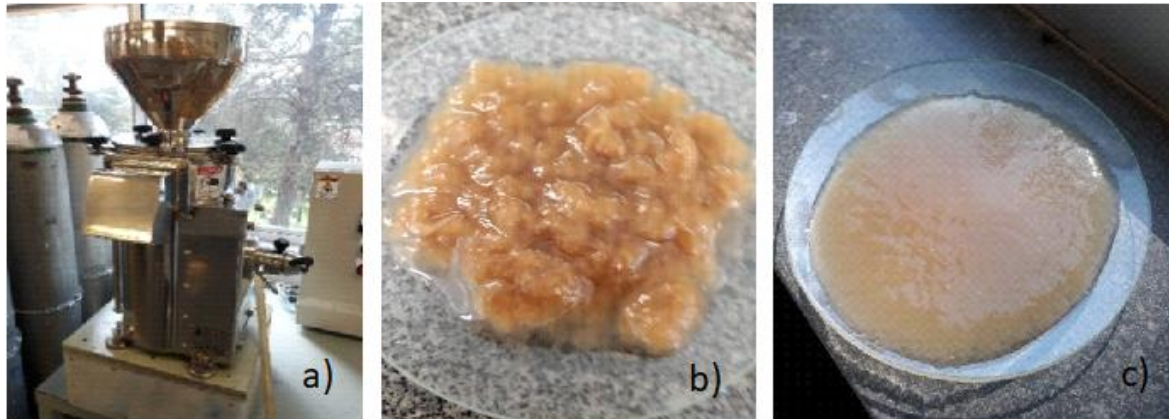
A solução em gel com clorofórmio se deu mediante o processo que consiste na mudança de solvente de água para clorofórmio adaptada do experimento de Fujisawa et al., 2013 [145] e Indarti, Marwan e Daud 2020 [146].

Esse processo é realizado basicamente para que a desfibrilação que foi realizada em meio aquoso, após o processo passe por uma troca de solução saindo do meio água e sendo



trocado pelo clorofórmio, processo esse, que permite que a nanocelulose não torne a ser aglomerada e não saia da dimensão nanométrica.

Além disso, realizou-se o processo para que a nanocelulose estivesse em um solvente compatível com o polímero que servirá de suporte para a membrana e todas as amostras foram sonicadas por 30 min com ultrassom de ponta. A nanocelulose resultante é apresentada na Figura 11 (c).



**Figura 11. Etapas para a produção do hidrogel de nanocelulose fibrilada. a) Moinho Masuko para fibrilação da celulose; b) Celulose processada após 4 h; c) Hidrogel de nanocelulose após troca de solvente.**

#### **4.2.2 Obtenção do hidrogel de nanocelulose fibrilada funcionalizada com TEOS (hNCF-T)**

Para a síntese do hidrogel de nanocelulose fibrilado funcionalizado foi utilizado o agente de acoplamento tetraetoxissilano (TEOS). Para a hidrólise das moléculas do silano TEOS e a geração dos grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) foi utilizado o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ). Produziu-se 50 mL uma solução etílica com proporção 1:1 de água ultrapura: etanol. Em seguida realizou-se a mistura em béquer da solução TEOS e etanol na proporção de v:v (1:1). Com o intuito de tornar a solução ácida utilizou-se ácido acético até o pH chegar em  $5,0 \pm 0,5$  [147].

Para a funcionalização utilizou-se 1% (v/v) tetraetoxissilano (TEOS) em solução etílica. A mistura permaneceu em agitação constante por 6h para completa homogeneização. A partir da solução mãe utilizou-se a concentração de 1% em volume para a funcionalização do hidrogel de nanocelulose fibrilada e para a produção do hNCF-T.

#### **4.2.3 Obtenção do filme polimérico de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T)**

O procedimento metodológico foi adaptado de Zhang; Deng; Huang (1997) [148]. Para a produção dos filmes poliméricos de PHB e hNCF-T procedeu-se da seguinte forma. Solubilizou-se 18 mg do polímero biodegradável PHB em 100 mL de clorofórmio. Essa mistura permaneceu sob agitação a  $800 \pm 50$  rpm por 5 h a uma temperatura de  $50$  °C.

Após a sua completa dissolução, acrescentou-se a nanocelulose funcionalizada com concentração de 3% (m/v) em clorofórmio e deu-se continuidade ao processo de dissolução e homogeneização em sistema de agitação por mais 3 h com temperatura de  $50$  °C.

Em seguida, a mistura foi colocada em placas de petri, e a secagem foi feita em estufa com temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Ao término do processo obteve-se filmes com  $190 \pm 20$  µm. As características utilizadas para a produção desses filmes foram precursoras para o próximo processo de produção das membranas por inversão de fase. Esses filmes serviram para as caracterizações preliminares do material polimérico.

#### **4.2.4 Obtenção da membrana polimérica de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS (m\_PHB-HV/hNCF-T) por inversão de fases**

Para a produção de membranas poliméricas de PHB-HV com nanocelulose funcionalizadas com TEOS utilizou-se a técnica de inversão de fases. O material precursor para essa produção e suas caracterizadas foram descritas no item 4.2.1 Para o processo de inversão de fase utilizou-se água ultrapura para o banho de coagulação, a substância apresentada anteriormente nessa fase foi depositada em placas de petri de 60 mm com uma lâmina de 0,3 a 0,5 mm de altura.

A altura dessa lâmina permaneceu constante em todas as placas e para conferência calculou-se a cubicagem das placas para que a deposição da solução, em seguida procedeu-se ao banho de coagulação em água ultrapura.

A condutividade da água ultrapura é cerca de  $0,054$  uS.cm<sup>-1</sup> a  $25$ °C. A produção das membranas funcionalizadas se deu com tempo de evaporação de 1 min, com temperatura do banho de coagulação em  $25 \pm 2$  °C, concentração de PHB -HV de 18% (m/v) e concentração de hNCF de 30% (m/v), conforme apresentada na Figura 12.

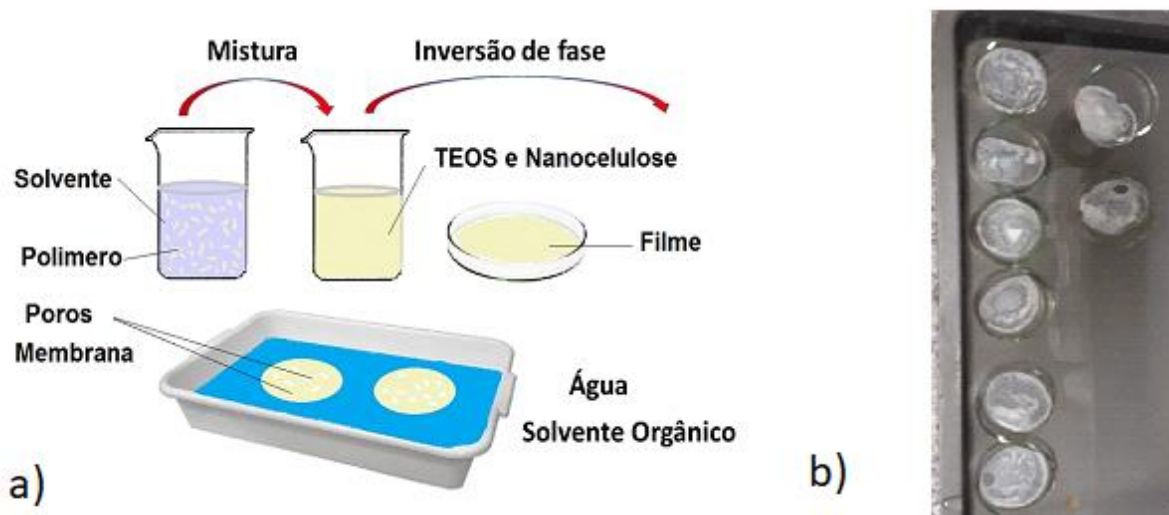


Figura 12. Etapas para a síntese da membrana de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS por inversão de fase: a) Processo de inversão de fase; b) Membranas em banho de coagulação

#### 4.2.5 Síntese da membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb)

A produção da membrana de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio segue o exposto no item 4.2.2. Nessa fase da síntese houve a dopagem como o óxido de nióbio. Para a dopagem da membrana de PHB com nanocelulose funcionalizada com o agente de acoplamento silano TEOS utilizou-se o óxido de nióbio. Este obtido por meio do precursor oxalato amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

A metodologia para síntese química, recristalização e obtenção do óxido de nióbio foi adaptada de [149] e [127]. A síntese química de purificação por fases foi realizada no Laboratório de Hidráulica e Solos (LAHSO) do IFSP – campus Itapetininga. Para a recristalização o processo consistiu na dissolução de 30g de oxalato amoniacal de nióbio em 100 mL de água ultrapura a 80 °C durante 1h. Após essa etapa procedeu-se a filtração a quente da solução [127] e [150].

Após temperatura ambiente, os sobrenadantes em formato de cristais incolores foram retirados. Após secagem em estufa por 24 h a 50°C, os cristais passaram a um pó branco. Essa mistura, intitulada fase II foi levada a mufla e pré-calcinada a 300°C por 2h. Depois, o pó foi macerado e levado novamente para a mufla a 500°C por mais 1h. Essa foi a finalização da Fase III [150]. Esse material foi reservado e permaneceu em dessecador com sílica para ser utilizado para a produção da matriz da membrana composta por m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb.

As membranas de PHB-HV/hNCF-T foram preparadas a partir da síntese detalhada no item 4.2.3. Essa mesma solução foi particionada em 3 e cada parte recebeu respectivamente 15

mg, 30 mg e 55 mg de óxido de nióbio, permanecendo sob agitação por 5h a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . A solução foi espalhada nas placas de petri e iniciou-se o processo de evaporação por 1min para que em sequência os filmes seguissem para o processo de banho de inversão de fase em uma bandeja com água ultrapura com a função de não-solvente.

As membranas de m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb produzidas permaneceram em banho por 180 segundos em água ultrapura com temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ . Na literatura, encontrou-se banho de coagulação entre 60 e 110 segundos [151]. Nesse trabalho, o aumento para 180 segundos deu-se devido a questões operacionais para a retirada do banho de coagulação.

Para a caracterização do material foram utilizadas três técnicas analíticas na primeira fase: AFM, DRX e FTIR. Além das citadas, outras três técnicas foram utilizadas para a segunda fase: teste de molhabilidade, ângulo de contato e cromatografia líquida de alta eficiência para o cálculo de isothermas/ cinética de adsorção.

### **4.3 DESENVOLVIMENTO DO INVOLUCRO DO TRAÇADOR BIODEGRADÁVEL (ITB)**

O invólucro do traçador para inserção da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb foi desenvolvido em impressora 3D da marca Prusa I3 modelo MK3S. O polímero utilizado foi o poliácido láctico – PLA. Este polímero é constituído por moléculas de ácido láctico, um ácido orgânico de origem biológica, obtido a partir de recursos renováveis. O PLA tem densidade de  $1,4 \text{ g/cm}^3$  e espessura de 1,75 mm transparente.

O desenho do protótipo é apresentado na Figura 13 onde são exibidas as dimensões e aparência do traçador desenvolvido. O rosqueado permite colocar dentro desse dispositivo a membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb, passar a água do rio ou poço para o interior e realizar a captura do fármaco de interesse. No caso de fontes superficiais de água o traçador pode ser instalado na margem do rio com uma pequena infraestrutura, por exemplo uma vara de pescar para que exista fluxo passando pelo traçador (invólucro e membrana). No caso dos poços o traçador pode ser fixado no interior do mesmo, por exemplo, mediante um nylon e um pequeno peso para que permaneça na água e exista fluxo dentro do traçador.

São diversos os métodos para garantir o fluxo de água no traçador e vão depender das condições e recursos de quem desenvolva a pesquisa ou monitoramento. No caso dessa pesquisa foi utilizado no laboratório com água enriquecida com o PE cafeína em Becker.

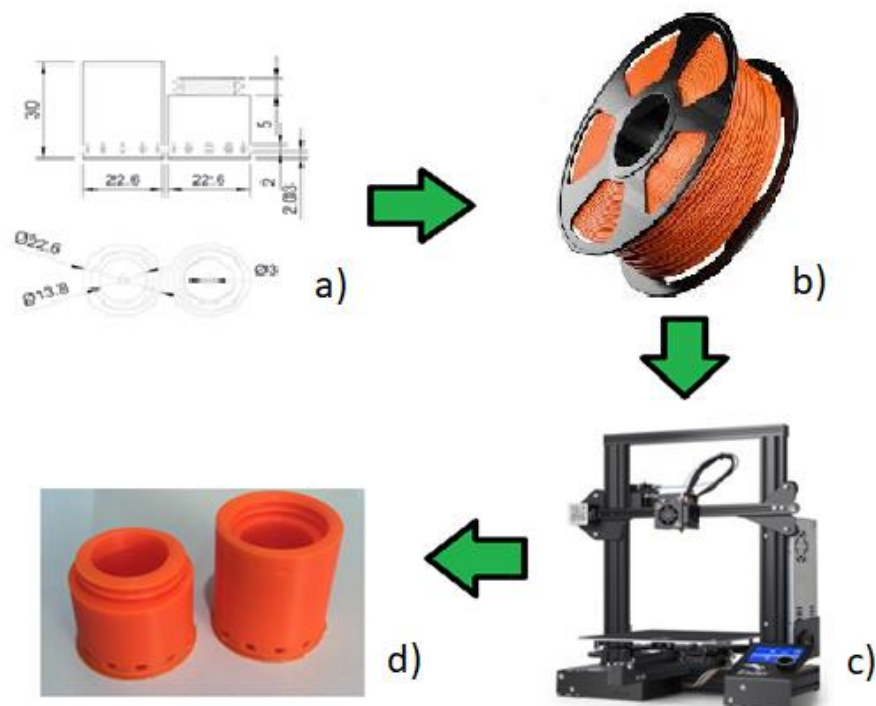


Figura 13. Etapas para a produção do invólucro do traçador em PLA: -a) Modelo do suporte do traçador; b) fio de PLA para a impressora; c) Impressora 3D; d) Suporte elaborado na impressora

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PHB-HV/hNCF-T\_ONb

##### 4.4.1 Morfologia por Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas no laboratório de materiais do Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia de São Paulo no campus Itapetininga utilizando-se o microscópio modelo SPM 9700 (Shimadzu, Kyoto, Japão), Figura 14. Em cada amostra foram realizadas três medidas, a técnica escolhida foi a de não contato.

A dimensão fractal foi obtida pelo cálculo e correlação com a análise da rugosidade da superfície da membrana produzida por inversão de fase de PHB-HV com nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada por óxido de nióbio.

Os parâmetros de rugosidade superficial, e a diferença de amplitude entre os picos e os vales foram calculados pelo programa Gwiddion v2.51. Para a técnica de Microscopia de Força Atômica (MFA) da amostra de nanocelulose após troca de solvente foram utilizados cantilêvers de SiNi, no modo semi-contato. Manteve-se a umidade relativa do ar em 38% e a sala permaneceu isolada. Utilizou-se taxas de varredura de 10–20  $\mu\text{m/s}$  para obter 256 x 256 pixels. Todas as imagens foram obtidas em áreas quadradas de 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$ , exceção para análises na qual preconizou-se excepcionalidade com base na dopagem não uniforme de uma parte de estudo da membrana.

O tamanho médio de partícula, rugosidade, a raiz quadrada média (Root Mean Square - RMS), a densidade espectral de potência- (DEP com sigla em inglês - (PSD) e dimensão fractal foram obtidas a partir de dados AFM. Além disso, a caracterização das membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb foi realizada mediante a função de densidade espectral de potência bidirecional com base na distribuição de refletância obtida por meio dos dados de perfil de superfície AFM e a função da densidade espectral foi obtida pela Equação 21.

$$S_2(f_x f_y) = \frac{1}{L^2} \left[ \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N Z_{mn} e^{-e\pi i \Delta L (f_x m + f_y n) (\Delta L^2)} \right]^2 \quad (21)$$

Onde,  $S_2$  denota a dimensão espectral bidirecional,  $L$  é a área da superfície,  $N$  é o número de pontos de dados por linha e por coluna na matriz.  $Z_{mn}$  é a altura do perfil na posição  $(m, n)$  e  $f_x f_y$  são as frequências espaciais nas direções  $x$  e  $y$  e por fim  $\Delta L = L / N$  é a distância de amostragem. Para a análise da dimensão fractal  $D_f$ , como um parâmetro quantitativo da superfície 3D das membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb a dimensão fractal será determinada dentro do intervalo de  $2 \leq D_f \leq 3$  baseado em [152] e [153]

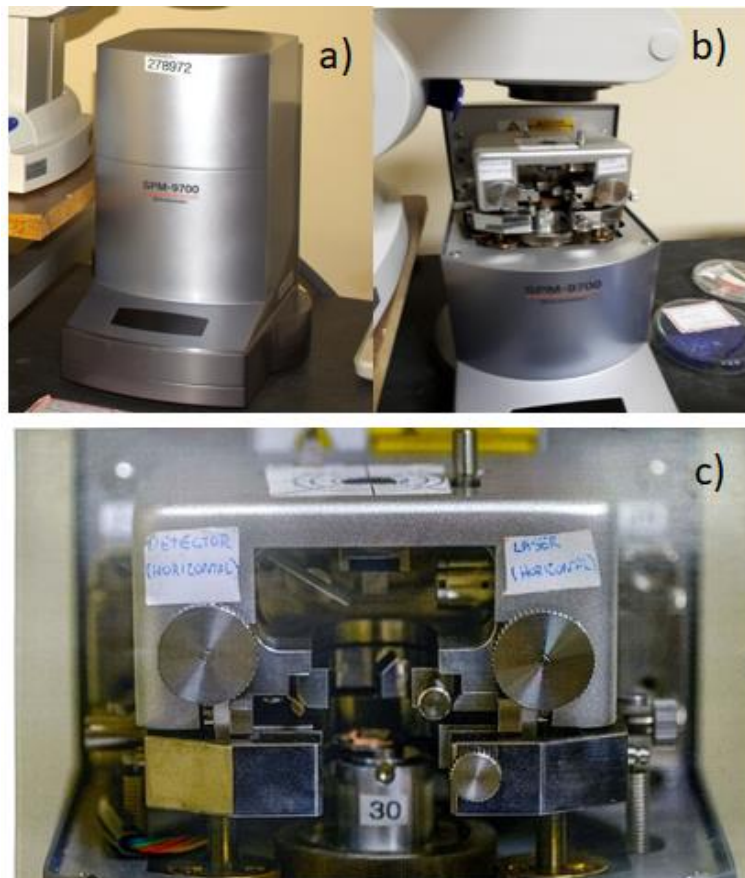


Figura 14. AFM Shimadzu SPM-9700 a) fechado, b) aberto e c) detalhamento do cantilever e detectores.

#### **4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas indicada para a visualização de diversos materiais devido ao aumento que essa técnica proporciona para a observação de superfícies (Duarte et al., 2003). O estudo da morfologia da superfície dos materiais percursoros foi realizado por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura utilizando microscópio eletrônico de varredura por emissão por campo (FEG-SEM) com detector de elétrons transmitidos, Zeiss, modelo Sigma HV

#### **4.4.3 Estrutura cristalina - Difração de Raios-X (DRX)**

As fases cristalinas dos materiais sintetizados foram identificadas por medidas de difração de raios-X em um difratômetro Bruker D8 Focus usando radiação Cu K $\alpha$  com  $\lambda=1,540619 \text{ \AA}$ . Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente dentro do intervalo de operação de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $90^\circ$  com passo angular que equivale ao tempo/ponto de  $0,025^\circ$  e potência máxima de 1,6 kW sendo a tensão de 40kV com corrente de 40 mA.

#### **4.4.4 Propriedade química e informação estrutural - Espectroscopia na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando espectrômetro Varian 640-IR, foram utilizadas cerca de 1mg de amostra homogeneizadas em 100 mg de KBr e posteriormente prensadas para formação da pastilha. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro Varian 640-IR utilizando o módulo ATR (reflexão total atenuada) com cristal diamante/Zn, na faixa de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 50 varreduras. Essas análises foram realizadas na Universidade de Brasília - Instituto de Química. Para a realização das análises o material foi recortado em tamanho inferior a 1 cm para colocar na placa de amostras e depois fazer o contato com a lente usando para tal a prensa manual.

#### **4.4.5 Propriedades térmicas – métodos termoanalíticos de análise TG/DSC**

Para a determinação das propriedades térmicas dos materiais de estudo foram realizadas análises em equipamento analisador termogravimétrico TGA/DSC simultâneo da TA instruments, modelo SDT Q 600 Instruments na Universidade de Brasília - FGA. As análises foram realizadas em cadinho de alumina com aproximadamente 10 mg de amostra para cada análise, a faixa de temperatura foi da temperatura ambiente até  $600^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com fluxo de 100 mL/min. A razão de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



#### 4.4.6 Análise de ângulo de contato – Goniômetro

O caráter hidrofílico das membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb foi avaliado por meio do ângulo de contato da gota de água deionizada sobre a membrana. A hidrofobicidade das membranas poliméricas é determinada pelo seu ângulo de contato. Ângulos de contato formados entre a membrana e a gota que estejam abaixo de  $90^\circ$  indicam uma superfície hidrofílica, ângulos maiores que  $90^\circ$  indicam superfície hidrofóbica e ângulos acima de  $150^\circ$  indicam uma superfície super hidrofóbica. Essas análises foram realizadas no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo -IFSP com o goniômetro apresentado na Figura 15.

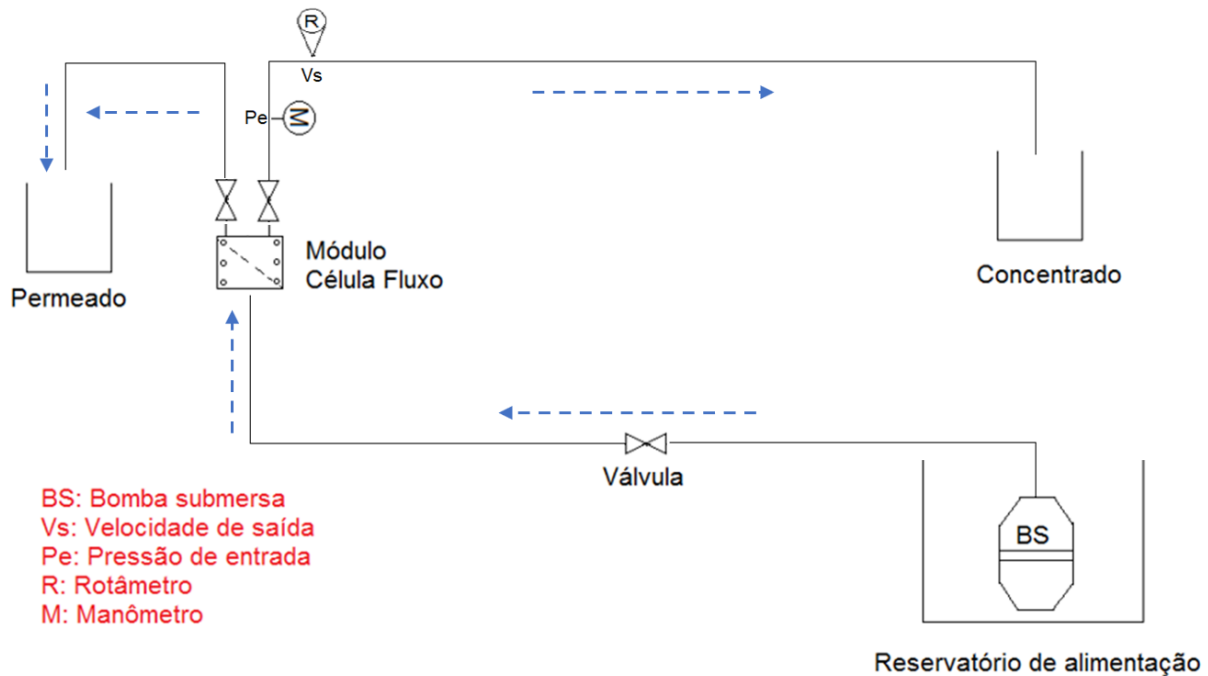


Figura 15. Goniômetro para medição de ângulo de contato.

#### 4.4.7 Fluxo permeado e permanência hidráulica – Célula de fluxo

O fluxo de permeado foi medido pelo reator de célula de fluxo projetado e desenvolvido para esse teste no Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo campus Itapetininga. O fluxograma do sistema de bancada, apresentado na Figura 16, é composto por um módulo de filtração usinado, bomba submersa vibratória modelo Anauger 800 5G 380Watts 220V, um rotâmetro para medida da velocidade, um manômetro para as medidas das pressões, três tanques sendo um de alimentação e dois de coleta.





**Figura 16. Fluxograma do sistema de filtração para teste da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb estruturada biodegradável com medição de pressão e velocidade**

Os dados do sistema foram pressão de 2 bar para a avaliação do fluxo do permeado vazão fixada em 2 L/min, velocidade de escoamento de 215 cm/s, temperatura da água do tanque de alimentação de  $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A Equação 22 apresenta o cálculo do fluxo de permeado:

$$J_P = \frac{\Delta V}{A \cdot \Delta t} \quad (22)$$

Onde:  $J_P$  é fluxo do permeado – litro/m<sup>2</sup>; A é área da membrana;  $\Delta V$  é volume coletado;  $\Delta t$  é intervalo de tempo [154].

#### 4.4.8 Fator de compactação da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb (FCM)

As membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb preparadas foram testadas em uma célula de fluxo com  $4,8 \times 10^{-3}\text{ cm}^2$  de área permeante e pressurizada a 2,5 bar. Para os testes iniciais de pressurização utilizou-se água destilada. A célula de fluxo foi produzida no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo. O fator de compactação (FC) da membrana foi determinado conforme Equação 23.

$$FC_{membrana} = \frac{\text{Fluxo de água permeado}_{inicial}}{\text{Fluxo de água permeado}_{final}} \quad \therefore FC = cte \quad (23)$$

O fluxo utilizado foi tangencial ascendente e a célula de fluxo utilizada nos ensaios é apresentada na Figura 17.



Figura 17. Célula de fluxo com fluxo tangencial ascendente e área de permeação de  $4,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ .

#### 4.4.9 Estudo de adsorção utilizando análise cromatográfica

As análises foram realizadas em um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) da marca Shimadzu (Kyoto, Japão) composto por um desgaseificador DGU-20A5, bomba LC-20AT, injetor SIL-20A, forno CTO-20A, detector SPD-20A e CBM 20A. Como fase estacionária foi utilizada uma coluna de fase reversa (C18).

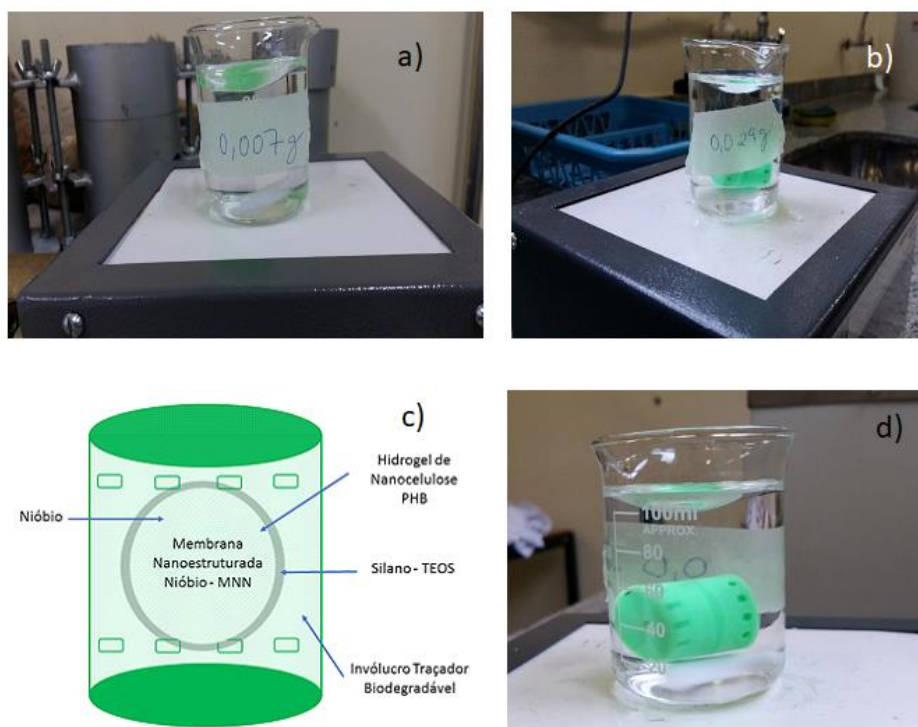
As amostras foram analisadas em método cromatográfico utilizando como solvente metanol: água (60:40, v/v), vazão de 1,0 mL/min, volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , forno a temperatura (30 °C) e detecção a 272 nm com tempo de análise de 5 min. Todas as amostras foram filtradas em filtro millipore em 0,22  $\mu\text{m}$ .

Para o desenvolvimento da curva de calibração utilizou-se seis concentrações em triplicata, em HPLC foram encontradas as áreas dos picos, para cada triplicata realizaram-se os cálculos estatísticos de média e desvio padrão para determinação da concentração real e em seguida dos cálculos de precisão e exatidão. O detalhamento, as tabelas e os gráficos referentes a validação do método encontram-se no APÊNDICE 1.

Para calcular as isotermas e cinética de adsorção foi inicialmente preparada uma solução mãe com o padrão de cafeína e água ultrapura conforme descrito no APÊNDICE I. As membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb foram fragmentadas e essas partes inseridas dentro do

involucro do traçador (ITB). Após essa etapa, o traçador foi colocado no béquer com a solução mãe de cafeína para iniciar o processo de adsorção. Esse processo foi desenvolvido utilizando agitador e misturador magnético. A solução mãe foi produzida com cafeína (CAF) padrão HPLC com concentração de 200 µg/ml.

O béquer ficou girando durante 48 horas de forma contínua. Após esse tempo foi retirada a água e a membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb de dentro do involucro do traçador. O mesmo procedimento foi realizado para o outro fragmento o qual foi introduzido no involucro e agitado na solução de cafeína. Na Figura 18 aparecem os testes iniciais com as duas concentrações de cafeína e o traçador. Essa situação criada no laboratório recria o contato do traçador com um fluxo de água que pode ser superficial ou subterrânea e que permite o monitoramento da qualidade da água para determinar a presença de cafeína, neste caso específico.



**Figura 18. Teste do traçador para isoterma e cinética de adsorção. a) Solução de cafeína e água ultrapura com concentração de 0,007 g/L; b) Solução de cafeína e água ultrapura com concentração de 0,002 g/L; c) Esquema do traçador completo; d) Traçador inserido em solução de cafeína e água ultrapura para testes de processo adsortivo.**

O líquido foi colocado em vials de 2 mL e analisados no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE - HPLC), para cada uma das concentrações analisadas e em duplicatas, o equipamento utilizado foi o Shimadzu.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HIDROGEL DE NANOCELULOSE FIBRILADA DE *Pinus Elliottii* (hNCF) E MATERIAIS PERCURSORES PARA A SÍNTESE DA MEMBRANA (m\_PHB-HV/HNCF-T\_ONb)

#### 5.1.1 Distribuição do tamanho das partículas do hNFC

A primeira análise realizada após a produção do hNCF foi para a determinação do tamanho das nanopartículas de celulose produzidas em meio aquoso com técnica de fibrilação. Esse primeiro passo permitiu determinar se a celulose fibrilada sintetizada realmente estava em escala nanométrica.

Observou-se que a maioria das partículas estão abaixo de 100 nm, sendo que as partículas com base na curva granulométrica foram encontradas entre 1nm e 10 nm, conforme mostrado na Figura 19. A linha verde demonstra a distribuição acumulada e as barras vermelhas apresentam a curva de distribuição assimétrica.

O potencial zeta encontrado foi de -32,8 mV mostrando uma composição estável moderada. No trabalho desenvolvido por Rajan *et al.*, 2020 [155] com *Pinus taeda* o potencial zeta encontrado foi de -35mV, similar ao encontrado com o *Pinus elliottii* e indicando composição estável moderada.

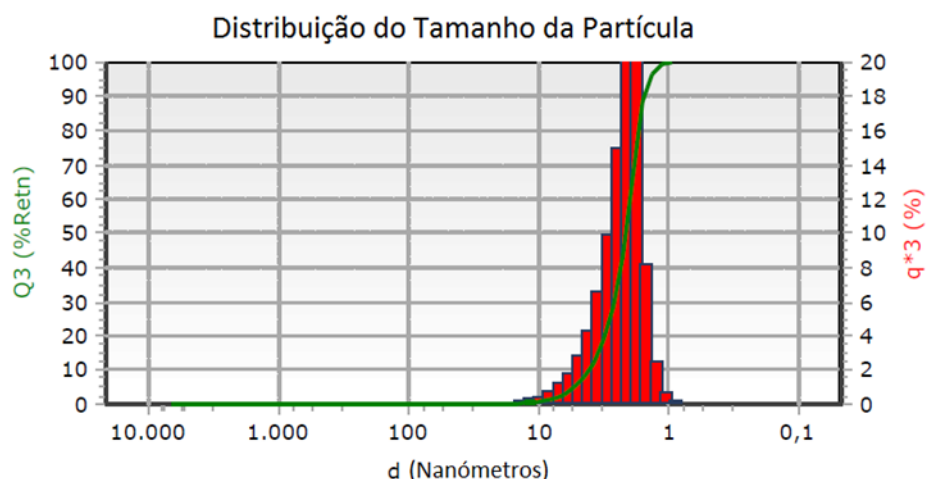


Figura 19. Distribuição do tamanho de partícula de hidrogel nanocelulose fibrilada

Em relação a assimetria, estudo com nanocelulose de algodão também evidenciou similaridades para o dimensionamento de partículas de nanocelulose, no trabalho de Atakhanov

et al., 2019 [156] o qual pesquisou a respeito da modelagem estrutural da nanocelulose encontrou curvas de distribuição assimétricas onde a maioria das partículas estavam abaixo de 150 nm, a predominância ficou entre 79 nm e 90 nm [156].

No estudo das propriedades da nanocelulose processadas usando hidrogéis e analisada por diferentes metodologias desenvolvido por Rahbar Shamskar; Heidari; Rashidi 2019 [157], verificou-se que na técnica de zetasizer as nanoceluloses fibriladas apresentaram potencial zeta de -23,1 mV, tamanho médio das partículas de 712 nm e cristalinidade de 68,6%.

Conforme mostrado pelos dados de potencial zeta no CNF, a carga fraca da superfície (-23,1mV) foi devido aos seus grupos hidroxila intrínsecos que tenderam à formação de partículas de nanocelulose insolúveis maiores e suspensão menos estável resultando em uma dispersão de grandes tamanhos [157].

### 5.1.2 Análise elementar de hNCF e f\_PHB-HV/hNCF

A Tabela 11 apresenta a análise elementar (CHNS/O) do hidrogel de nanocelulose fibrilada e do filme de PHB-HV/hNCF.

**Tabela 9. Análise elementar (CHNS/O) do hNCF e do f\_PHB-HV/hNCF**

Material	Massa (mg)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio* (%)	Razão atômica	
						O/C	H/C
hNCF	3,94	57,01	7,66	0	35,34	2,151	3,47
f_PHB=HV/hNCF	10,47	12,38	4,35	0	83,28	0,196	1,97

\*Valor do oxigênio calculado por diferença.

Para a amostra de hNCF, os valores estão próximos ao encontrado na literatura, essa amostra possui 57,01% da massa do material correspondente a C, N e H o que concorda com os dados de FTIR e indica a formação de cadeia longa com predominância de um monômero. A análise elementar possibilitou o cálculo da fórmula mínima do hNCF -  $C_{4,75}H_{7,66}O_{2,21}$  e do filme f\_PHB-HV/hNCF  $C_{1,03}H_{4,35}O_{5,21}$ .

Infere-se que essa alteração da fórmula mínima  $(C_6H_{10}O_5)_n$  da celulose em relação a análise elementar deu-se por degradação, quebra das moléculas e reação com outros materiais precursores presentes no hidrogel e no filme [158].

No estudo de Castro et al., 2020 [158] eles utilizaram a análise elementar da celulose para o estudo da degradação do material celulósico na produção de carvão ativado o estudo encontrou como formula mínima para a celulose  $C_{3,52}H_{5,97}O_{3,18}$  valores que assemelham-se ao encontrado nesse estudo [158].

### 5.1.3 Microanálise elementar por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) f\_PHB-HV/hNCF-T

A Figura 20 apresenta o espectro da análise química do filme de polihidroxibutirato nanoestruturado e funcionalizado com o silano TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T). O intuito dessa análise foi a identificação da sinalização no filme de estudo para a comprovação da funcionalização ao longo do filme.

A silanização utilizando agente de acoplamento tetraetoxissilano (TEOS) tem sido muito estudada e utilizada [159], [160], [161].

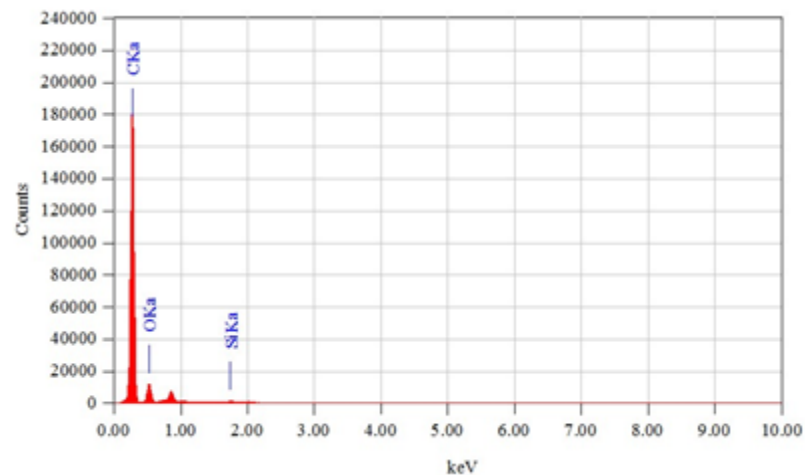


Figura 20. Análise por EDS do filme com nanocelulose e PHB=HV funcionalizado com TEOS - f\_PHB-HV/hNCF-T.

O espectro de EDS apresentou o pico de Si indicando a aderência ao filme. Essa técnica foi utilizada no estudo de Santos, Cotting e Cappelosi 2020 [162]o qual tratava das condições de obtenção do filme de silano na proteção contra a corrosão do aço galvanizado [162].

Concomitantemente, Resina et al., 2007 [163] em pesquisa de desenvolvimento e caracterização de membranas híbridas com base em uma matriz orgânica modificada com silanos para separação de metais utilizou a técnica de EDS para identificação do processo de silanização. Eles identificaram o valor de 1,72 keV para o silano, enquanto nessa pesquisa identificou-se 1,81 keV, em ambos os estudos essa caracterização confirma que a silanização permaneceu presente na matriz polimérica após o processo de funcionalização [163].

#### 5.1.4 Estudo dos materiais precursores dos biocompósitos por FTIR

A Figura 21 apresenta os espectros do FTIR do hidrogel de nanocelulose fibrilada. As absorvâncias na região de  $897\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações glicosídicas (C-O-C), evidenciando que o hNCF possui alto teor de celulose. Ainda na região de impressão digital encontrou-se a absorvância na região de  $1050\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento forte de ligação C-O cíclicas da celulose. Bandas de absorção similares foram encontradas no estudo de melhoramento de performance na área têxtil utilizando nanocelulose [164]. Embora o trabalho de Chattopadhyay e Patel e 2018 seja na área têxtil permite identificar a presença de nanopartículas de celulose e suas ligações.

A absorvância na região dos grupos funcionais de  $3400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de (O-H) e são indicativos de grupos álcoois, conforme discutido também no estudo sobre o comportamentos de fadiga e tração de termofixo reforçado com fibra compósitos incorporados com nanopartículas que além disso citam as regiões de absorvância entre  $1641\text{ cm}^{-1}$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$  atribuídos à flexão simétrica de  $\text{CH}_2$  e as vibrações de flexão dos grupos C-H e C-O [165], similares as bandas encontradas na Figura 21 onde a ligação (C=C) foi encontrada na região de absorção de  $1648\text{ cm}^{-1}$ .

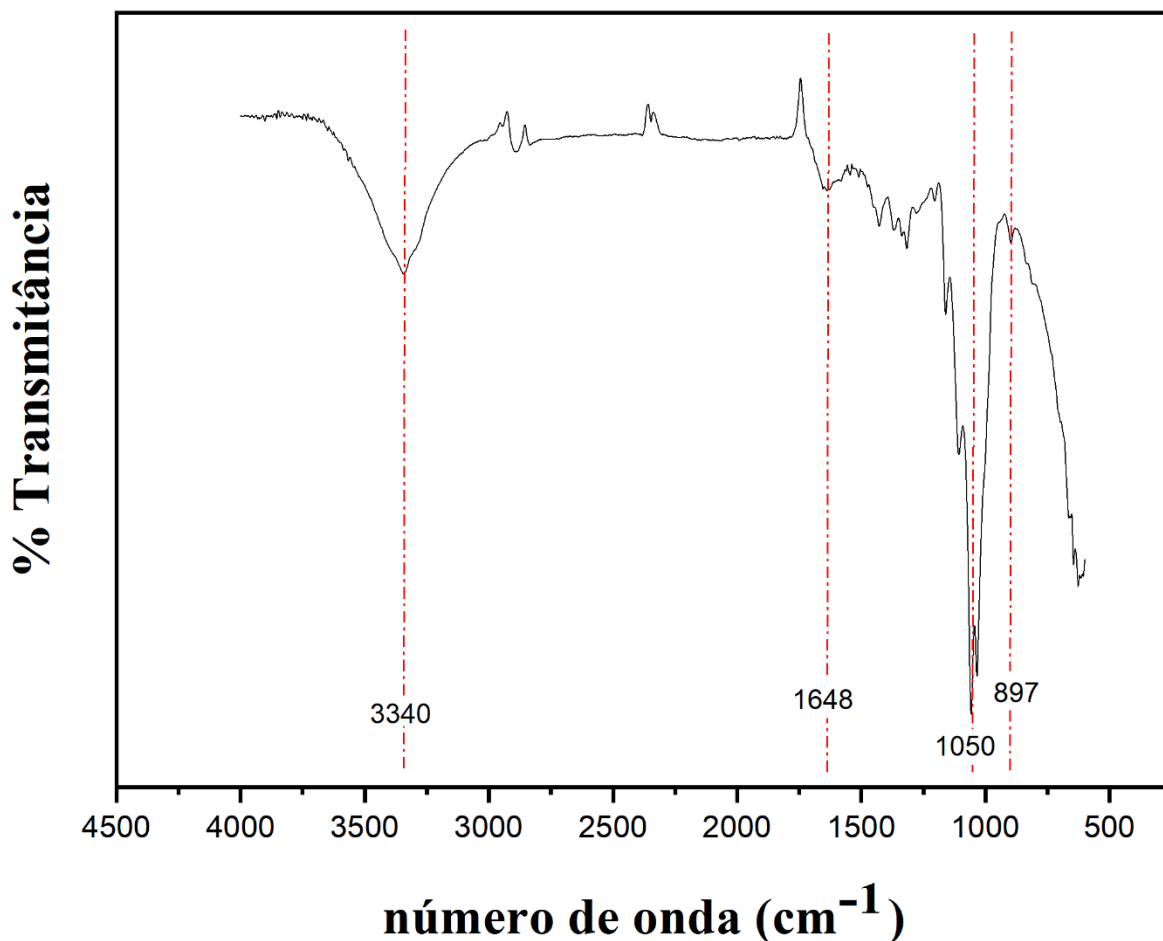


Figura 21. Espectros de infravermelho do hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF)

Em seguida, a Figura 22 mostra os espectros de infravermelho do agente de acoplamento silano. A intensidade da transmitância do silano está vinculada a temperatura utilizada no processo, nessa pesquisa utilizou-se temperatura de 50 °C, o que foi suficiente para a verificação do processo de silanização, no entanto, [146] em sua pesquisa aponta que a temperatura ótima para o completo processo de silanização seria na faixa entre 80 e 90 °C.

Por outro lado, enquanto trabalhando na temperatura de 50 °C também foi possível verificar a evidência de silanização com bandas em 1120-1155  $\text{cm}^{-1}$  que está associada a Si-O-Si e Si-O-C. No entanto, verificou-se a banda em 957  $\text{cm}^{-1}$  que indica que ainda existe na amostra o grupo SiOH devido à presença dos silanóis produzidos na hidrólise do silano os quais abrem margem para a dedução de que a temperaturas de 50°C não foi suficiente para o processo completo de silanização. Nesse estudo isso não acarreta problemas significativos, pois o importante era a presença do silano TEOS que foi comprovada pelas análises supracitadas.

Em 1075  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a banda correspondente ao estiramento Si-O das ligações Si-O-Si. O mesmo pode ser encontrado no trabalho de Santos, Cotting e Capelossi (2020).

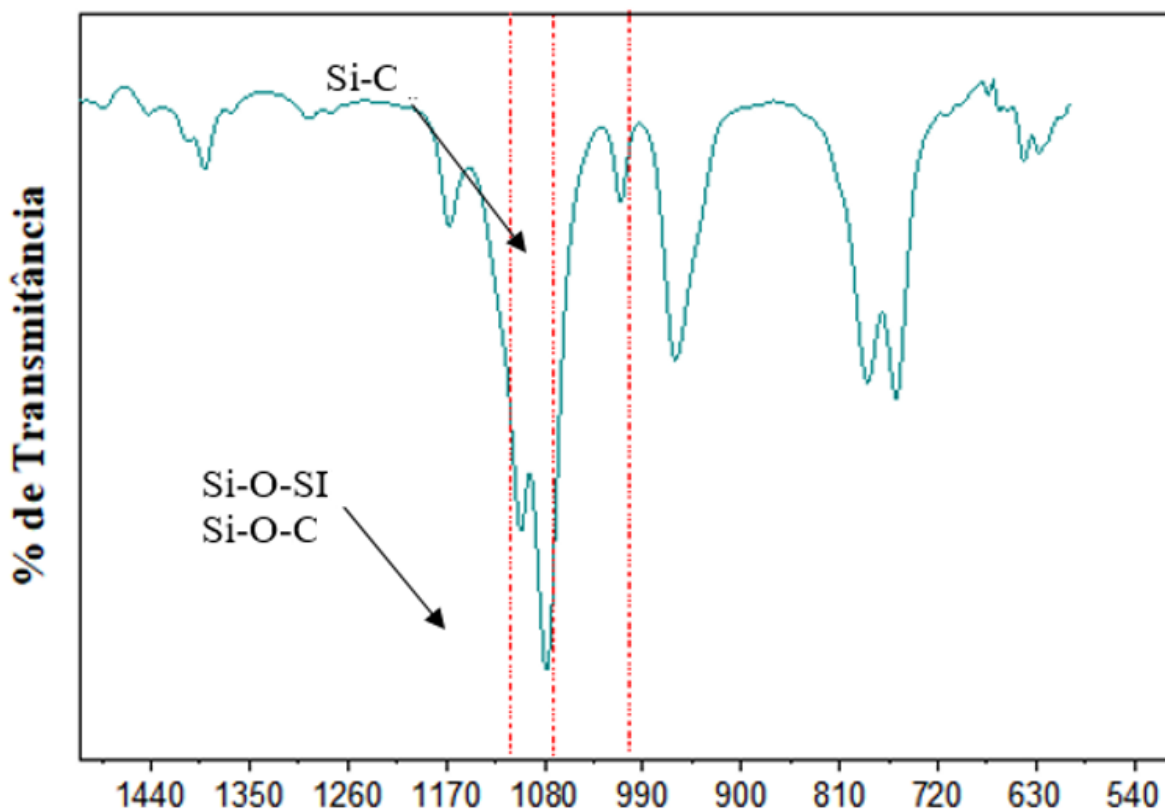


Figura 22. Espectro de Infravermelho (FTIR) do silano na região de 1500 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .



Os resultados dos filmes e membranas são apresentados no próximo tópico.

## 5.2 ESTUDO DA OBTENÇÃO DOS FILMES E MEMBRANAS de PHB-HV/hNCF-T\_ONb

### 5.2.1 Difração de raio X

A Figura 23 apresenta o difratograma dos principais materiais precursores utilizados para a produção da membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/HNCF-T\_ONb). O intuito da apresentação dos difratogramas separadamente é para que seja realizada a análise minuciosa das regiões cristalinas e amorfas dos materiais e posteriormente do bionanocompósito. Para as fibras celulósicas normalmente as literaturas [166],[144],[167] apresentam dois picos característicos para a celulose tipo I entre  $13^{\circ} < 2\theta < 16,5^{\circ}$  e  $18^{\circ} < 2\theta < 22,5^{\circ}$ .

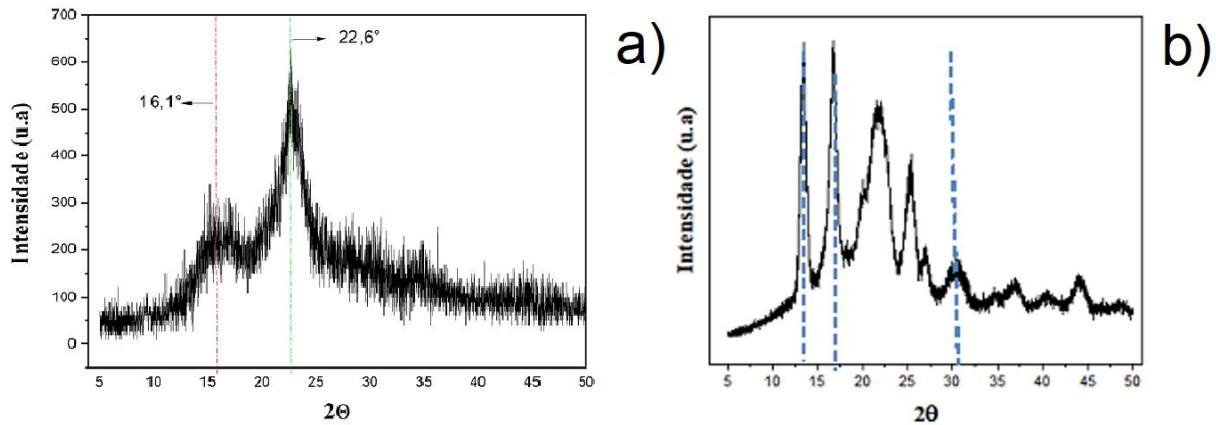
Na Figura 23(a), o difratograma de raio X do hidrogel de nanocelulose fibrilada acompanha a literatura e apresenta os dois picos característicos em aproximadamente  $16,1^{\circ}$  e  $22,6^{\circ}$  que correspondem aos planos respectivamente (10-1) e (002) com base em distâncias interplanares  $d_{hkl}$ .

Esses resultados foram encontrados também em Han et al., (2016) que estudaram a fabricação ecológica e fácil de aerogéis de carbono a partir de celulose de resíduo de jornal para resolver a poluição orgânica. Costa, Alves e Mulinari 2016 [167] que estudaram o tratamento de superfície da fibra de *Pinus elliottii* e sua aplicação em materiais compósitos para o reforço de poliuretano também encontram valores similares [168]; [167].

A Figura 23(b) mostra o perfil de difração da amostra de PHB-HV com o pico mais definido em  $13,5^{\circ}$  e esse resultado está em consonância com o estudo desenvolvido sobre a caracterização de filmes de mistura de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) e amido de milho por Reis et al., (2008) onde foram avaliadas 4 diferentes blendas utilizando o PHB-HV e o pico do difratograma foi encontrada em  $13,5^{\circ}$ . Ressalta-se nessa pesquisa que mesmo nas blendas não houve deslocamento do pico, mas sim aumento da intensidade [169].

A estrutura cristalina do PHB-HV puro também apresenta os mesmos valores das distancias interplanares e a largura das reflexões cristalinas para os picos encontrados em  $17^{\circ}$  e  $30^{\circ}$  conforme apresentado por Machado et al., (2010) [170] que desenvolveram pesquisa sobre

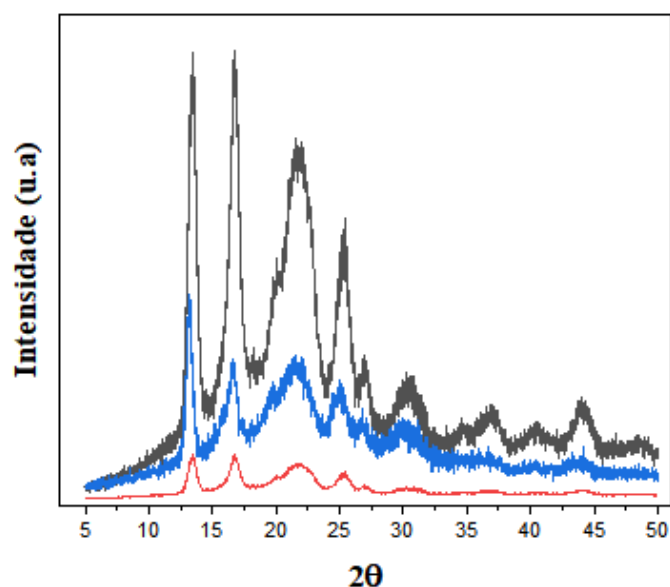
compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café [170].



**Figura 23. Difratoograma dos materiais precursores para a produto hidrogel da nanocelulose fibrilada. a) Hidrogel de nanocelulose fibrilada; b) Polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV)**

A Figura 24 apresenta o difratograma do hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF), o filme de PHB-HV e a membrana de PHB-HV/hNCF funcionalizada com TEOS, as estruturas cristalográficas e as mudanças na composição química dos materiais após a funcionalização e, principalmente no caso da membrana que passou por banho de coagulação pode ser identificado o aumento da intensidade no pico, no entanto, como as sínteses do hNCF, o filme PHB-HV e a membrana possuem os mesmos precursores os picos característicos acompanham respectivamente 13,5°, 17°, 22° e 25°.

Comportamento similar foi encontrado na pesquisa de Costa; Alves; Mulinari 2017 [167] sobre tratamento de superfície da fibra de *Pinus elliottii* e sua aplicação em materiais compósitos para reforço de poliuretano conforme citado anteriormente [167].



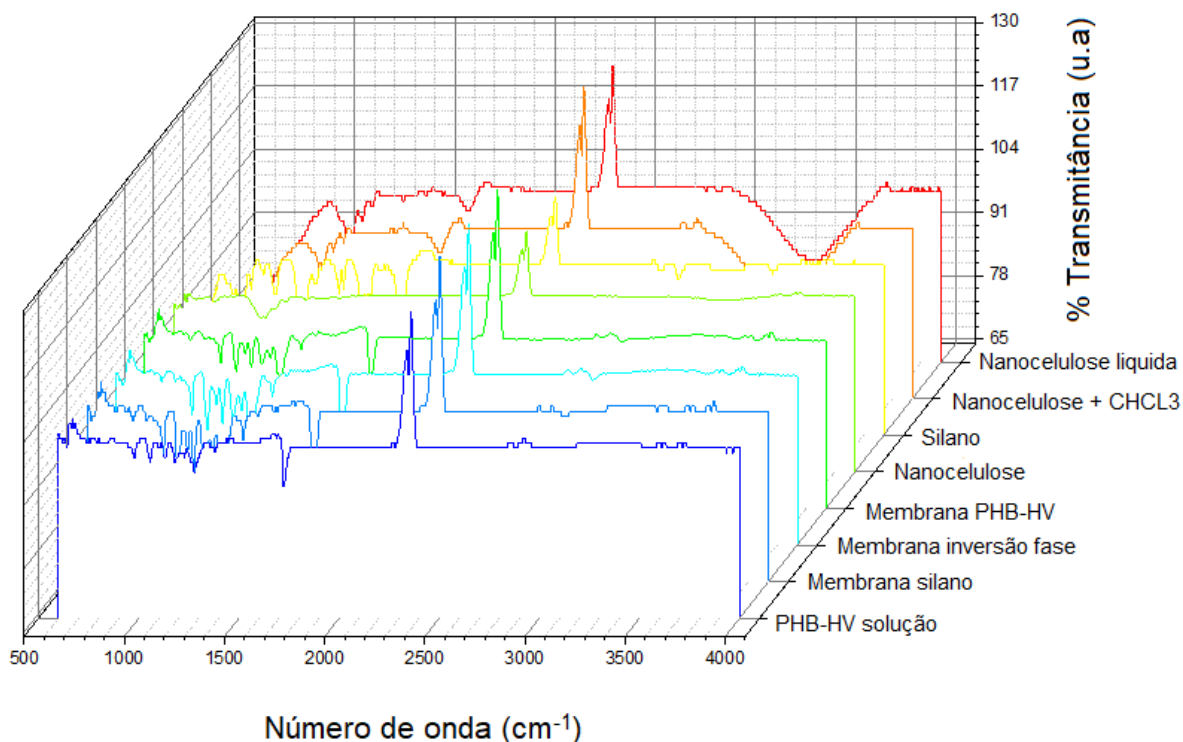
**Figura 24. Difratoograma de raio X para membrana funcionalizada com TEOS (m\_PHB-HV/hNCF-T), nanocelulose e filme de PHB.**

### **5.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho basicamente mostraram as bandas de absorção correspondentes às estruturas moleculares dos diferentes materiais. Essas análises foram realizadas com o intuito de identificar os tipos de ligações químicas e os grupos funcionais dos compósitos produzidos. A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho dos materiais precursores utilizados nessa pesquisa e seus respectivos compósitos.

Iniciando pelo hidrogel de nanocelulose fibrilada os espectros mostram a nanocelulose em água e após a troca de solventes em clorofórmio e a celulose fibrilada em processo de produção de nanofibras, hNCF (1), hNCFts (2) e NCF, respectivamente. A banda com maior intensidade encontrada em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  é referente à nanocelulose e indica o grupamento O-H livre referente à molécula de celulose, conforme encontrado também por Wulandari, Rochliadi e Arcana 2016 [171] e Lani *et al.*, 2014 [172].

Além dessas bandas características para a celulose e nanocelulose, encontrou-se alargamentos das regiões espectrais de  $1200\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$  similares aos dados encontrados por Chen, Lee e Hamid 2016 [52] que ainda caracterizaram duas bandas mais proeminentes em  $1100\text{ e }896\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de C-O-C e ligações  $\beta$  da confirmação do anel  ${}^4C_1$ .



**Figura 25. Análise de FTIR dos materiais precursores (PHB-HV, hNCF, TEOS), filmes e membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb**

Para o agente de silânico TEOS, encontrou-se as bandas características Si-O-Si em  $1094\text{ cm}^{-1}$ ,  $798\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  e Si-OH em  $960\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  que puderam ser mais facilmente verificadas nos filmes e membranas funcionalizadas. Na literatura, encontrou-se trabalhos que corroboram os dados obtidos Kim, Huwang e Nam 2013 [173] e Guermat et al 2011 [174].

O primeiro de Kim, Huwang e Nam 2013 [173] que trabalharam com a caracterização de membranas de poli (arileno éter sulfona) sulfonada (SPAES) funcionalizadas com TEOS e obtiveram as bandas  $1250\text{ cm}^{-1}$  associada com os trechos de ligação Si-O com o tetraedro de  $\text{SiO}_4$  com quatro oxigênios em ponte e o a banda em  $1110\text{ cm}^{-1}$  atribuída à combinação do P-O-Si. As unidades de alongamento simétrico P-O-P e Si-O-Si sobrepostas em  $800\text{ cm}^{-1}$  e as vibrações de flexão Si-O-Si apareceram nas bandas de  $460\text{ cm}^{-1}$ .

E o segundo, de Guermat et al 2011 [174] que utilizou o silano TEOS para funcionalizar filmes finos para utilização em sensores de umidade. Nesse artigo, os espectros dos filmes finos com TEOS apresentou as bancas características em torno de  $800$ ,  $890$  e  $1062\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem respectivamente aos grupos Si- O-  $(\text{CH}_3)_{1,2}$ , Si-O- $\text{CH}_3$  e Si-O-Si. Outro pico representativo dos grupos orgânicos (Si- $\text{CH}_3$ ) apareceu em  $1272\text{ cm}^{-1}$ , o qual denota a sensibilidade à umidade.

Além do exposto anteriormente, a Tabela 12 apresenta um comparativo com a literatura e a proximidade das bandas características dos filmes de PHB antes da inversão de fase para a produção das membranas. Os trabalhos citados são de Figueiredo et al., 2014 [175] e Asran et al., (2010) [176].

**Tabela 10. Bandas características do f\_PHB-HV/hNCF-T.**

<b>Atribuições</b>	<b>Biocompósito do presente estudo (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>[175] (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>[176] (cm<sup>-1</sup>)</b>
Deformação axial do grupo éster C=O	1725	1737	1720
Deformação axial do grupo éster C-O-C	1270 -1130	1276 -1130	1227 -1101
Estiramento do grupo C-O	1055	-	1057
Deformação angular assimétrica e simétrica do grupo	1380	1380	1380
Deformação axial do grupo C-C	982	978	980
Alongamentos de vibrações de OH	3470		3311

Em seguida, realizou-se as análises das membranas conforme apresentado na Figura 26.

Os espectros de infravermelho das membranas mostraram uma banda de absorção forte e ampla na região de 900 cm<sup>-1</sup> relacionada ao oxalato amoniacal de nióbio. Observou-se na pesquisa de Shiguihara; Bizeto; Constantino 2010 [177], no qual a modificação química da região intercamada de niobato e propriedades de superfície com base em reações de funcionalização puderam ser alcançadas usando as fases de troca de prótons [177].

De acordo com Gomez e Rodriguez-Paez 2019 [178] houve presença de vibração característica de Nb-O em 550 a 900 cm<sup>-1</sup> [178]. Barbosa et al., (2013) encontraram o oxalato na região de 793 cm<sup>-1</sup> e os modos de estiramento simétrico e assimétrico, observados em 1900-2800 cm<sup>-1</sup> [179] e Lustosa (2017) encontrou as bandas entre 700 – 600 cm<sup>-1</sup> caracterizada pela deformação angular Nb-O-Nb [180].

Todos os dados encontrados na literatura suportam os dados apresentados na Figura 26 para as bandas encontradas para a membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb).

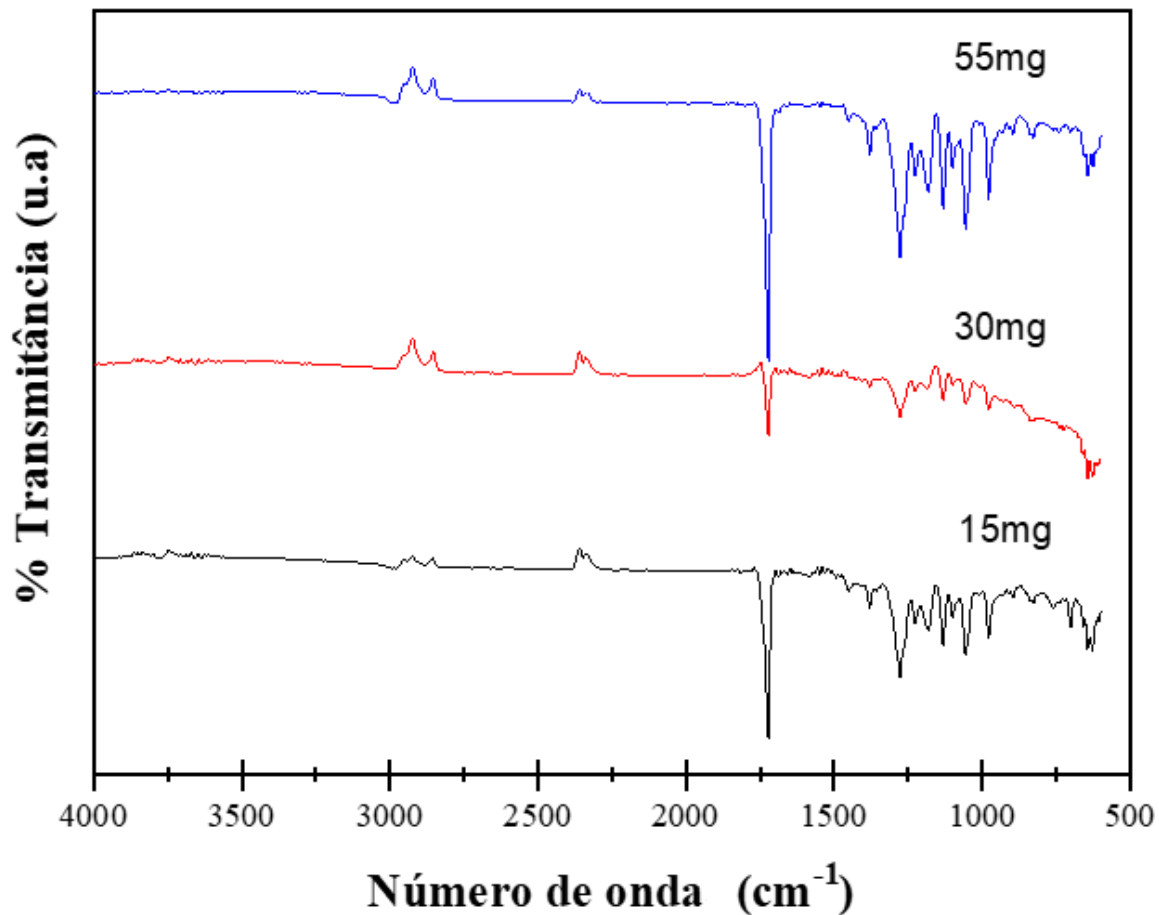


Figura 26. Espectros de infravermelho comparando as bandas presentes nas membranas (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) com 15 mg, 30 mg e 55 mg de óxido de nióbio e funcionalizadas com silano.

Além disso, os grupos orgânicos covalentemente ligados à inter camada e superfícies externas de materiais de niobato foram obtidos por reação entre o grupo Nb-OH ácido e n-álcoois como metanol, etanol e outros com cadeias alquílicas mais longas, e silanos formando ligações Nb-O-Si. O niobato sililado com TEOS em clorofórmio foi a base da pesquisa de [181] e apresentou semelhança em relação a caracterização das bandas de nióbio.

### 5.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG)

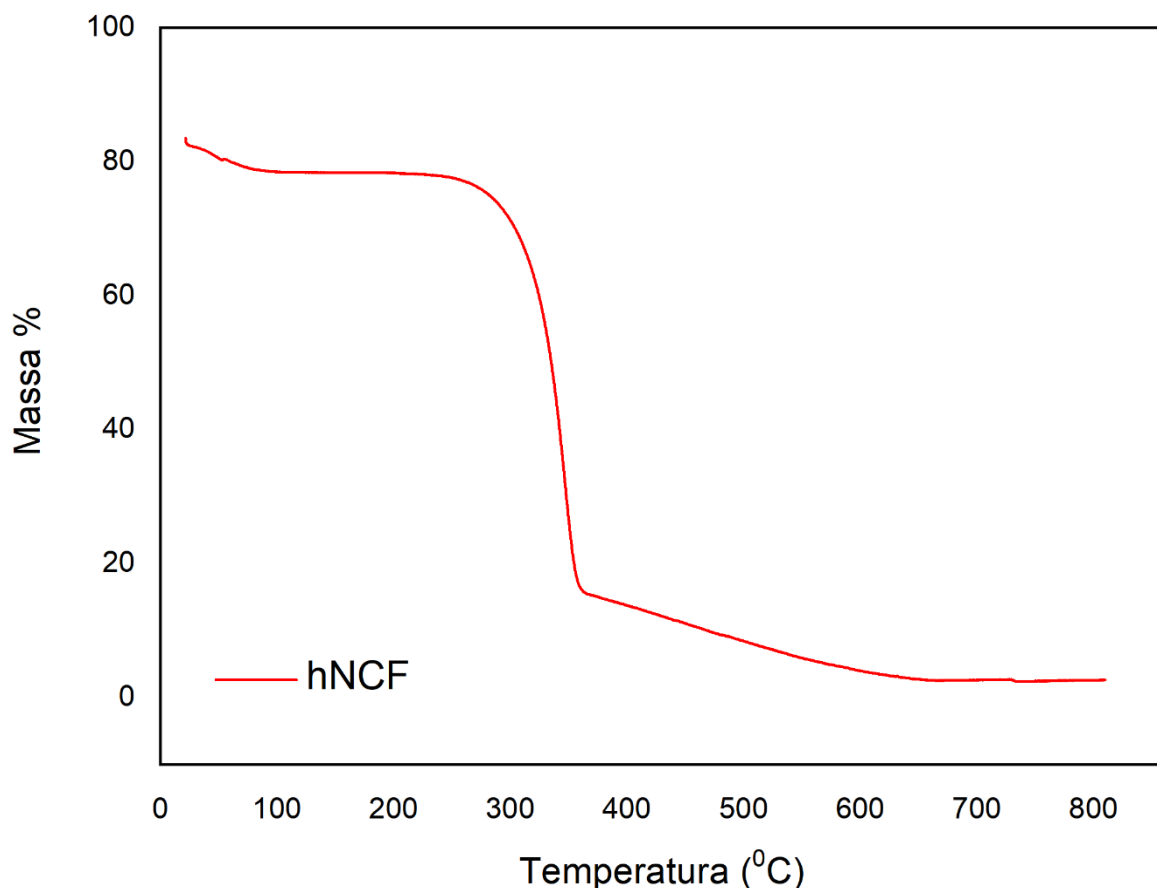
A seguir são apresentadas as curvas termogravimétricas TG para a celulose e a nanocelulose utilizadas para a produção da composição final do filme composto f\_PHB-HV/hNCF-T e da membrana m\_PHB-HV/hNCF-T.

No que tange a nanocelulose, o comportamento apresentado no primeiro e segundo estágio são bem similares e com temperaturas iguais, no entanto o terceiro estágio apresenta

diferenças em relação a nanocelulose liofilizada ( $NC_{Lio}$ ) e a nanocelulose fibrilada (hNCF) (Figura 27).

Para a hNCF houve uma degradação moderada em 365 °C enquanto  $NC_{Lio}$  apresentou degradação acentuada de 110 °C a 350 °C, por esse motivo, infere-se que o tamanho das fibras é o responsável pela diminuição. Essa inferência também se fez presente nos trabalhos de France; Hoare; Cranston 2017 [182] e no trabalho de Pereira et al., 2010 [183]. Por esse motivo, para a produção dos compósitos optou-se por utilizar a nanocelulose do lote de 2018 produzida por meio de fibrilização em moinho.

O mesmo pode ser encontrado no trabalho de France; Hoare; Cranston 2017 [79]., com os valores entre 331 e 372 °C referente a degradação de diferentes biomassas [79].



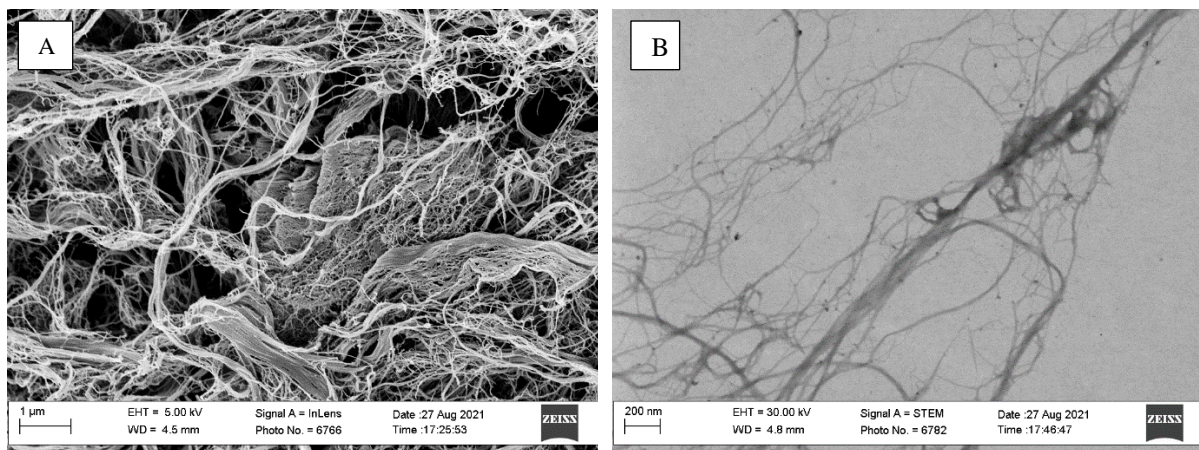
**Figura 27. TG de hNCF ensaiada imediatamente após ter sido produzida.**

A temperatura de início da decomposição que é a  $T_{onset}$  da celulose<sub>16</sub>, celulose<sub>18</sub>,  $NC_{Lio}$  e hNCF possuem temperatura onset de 342°C, 340°C, 347°C e 339°C, respectivamente. Isso significa que não houve alteração significativa do material nem por tempo de armazenamento nem por processo produtivo.

Na pesquisa de Lunz et al., 2011 [184] os valores para  $T_{onset}$  de celulose e nanocelulose foram 333°C e 329°C o mostra a reciprocidade de valores encontrados com o da pesquisa em questão [184].

#### 5.4 MORFOLOGIA DA NANOCELULOSE, FILMES E MEMBRANAS BIOCAMPÓSITOS

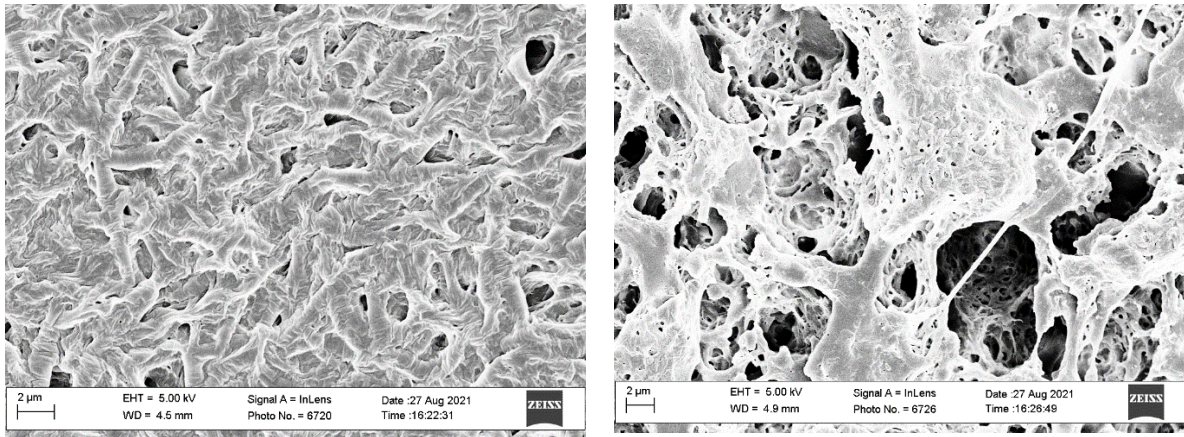
A morfologia da nanocelulose, do filme fino e da membrana foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 28 apresenta a micrografia da nanocelulose nanofibriladas. Com auxílio de programa ImageJ verificou-se que as nanoceluloses fibrilada apresentam uma tendência de homogeneidade quanto a distribuição das fibrilas com redes bem definidas [185].



**Figura 28 a) Imagem de campo claro obtida por micrografia eletrônica de nanocelulose fibrilada produzida por moinho Masuko após a secagem por processo supercrítico. B) Imagem do FEG-TEM das nanoestruturas da nanocelulose em hidrogel as fibrilas possuem tamanho médio entre 32,6 nm e 200,8 nm**

Na Figura 29 são apresentados o filme (f\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) e a membrana (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb).

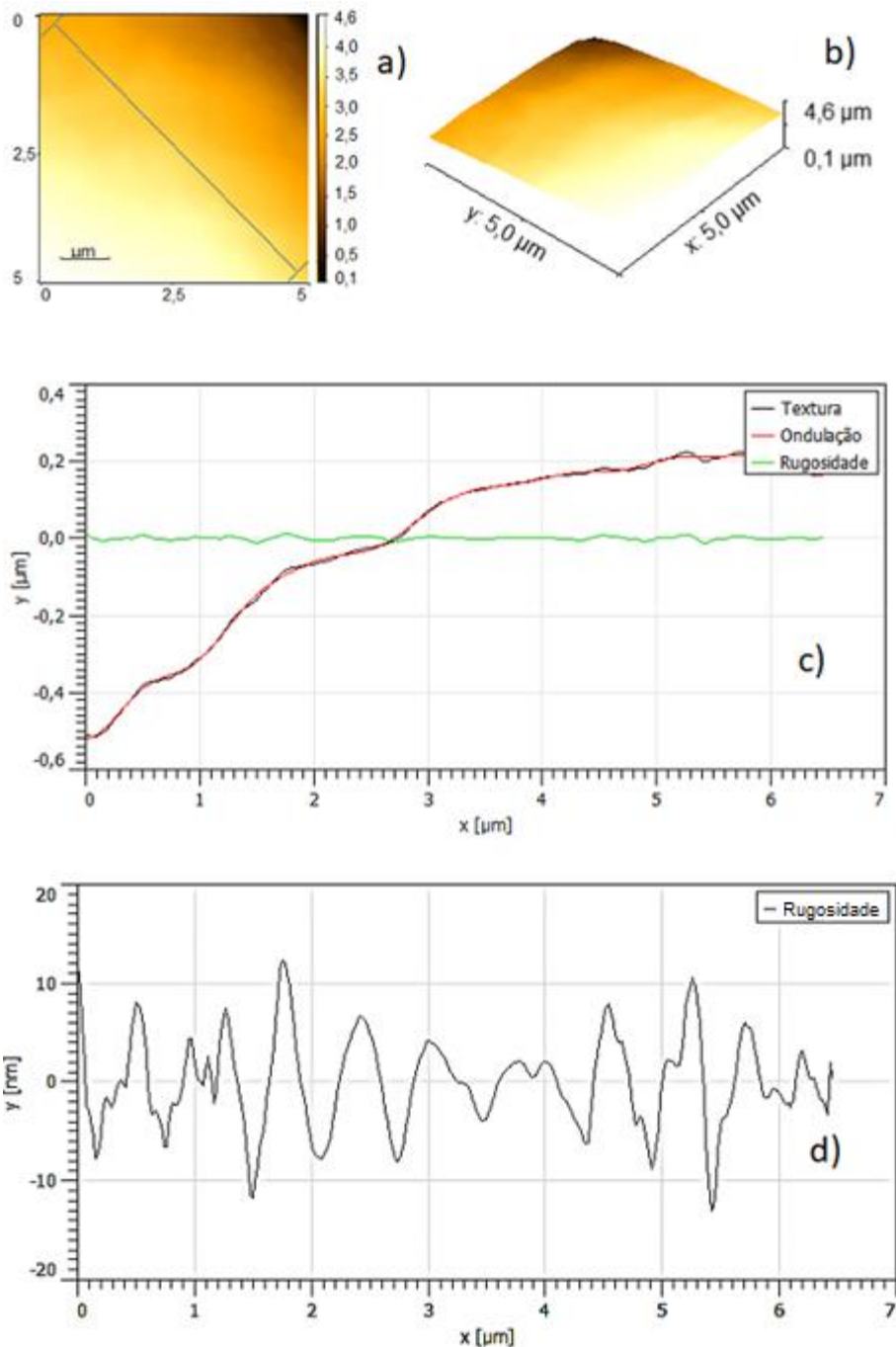




**Figura 29** Imagem de campo claro obtida por micrografia eletrônica: A) filme polimérica de nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com nióbio (f\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb); B) membrana polimérica de nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) após a adsorção do poluente de preocupação emergente cafeína (CAF)

## 5.5 ESTUDO DA RUGOSIDADE E DA DIMENSÃO FRACTAL DOS FILMES BIOCAMPÓSITOS

Na Figura 30 encontram-se as imagens topográficas tridimensional juntamente com o perfil de linha da amostra de hidrogel de nanocelulose fibrilada (hNCF) e a rugosidade.



**Figura 30. Imagens com AFM da hNCF (a) visão bidimensional, (b) topografia 3D, (c) correlação entre rugosidade textura e ondulação e (d) rugosidade de hidrogel de nanocelulose**

A micrografia em 2D mostra a forma do método usado e a área de coleta para o estudo. A coleta foi realizada de forma diagonal em uma superfície do hNCF em uma área retangular de 5 μm x 5 μm.

Na Figura 30b é apresentada a estrutura da superfície do hNCF com base na topografia tridimensional, essa mostra que ao longo da superfície estudada os componentes da mistura estão espalhados homogeneamente.

Isso também pode ser verificado na Figura 30c - d que apresentam a correlação entre rugosidade, textura e ondulação da superfície do hidrogel de nanocelulose fibrilada e mostram uma tendência de crescimento da textura e da ondulação enquanto a rugosidade permanece muito perto de zero justamente por ser um hidrogel.

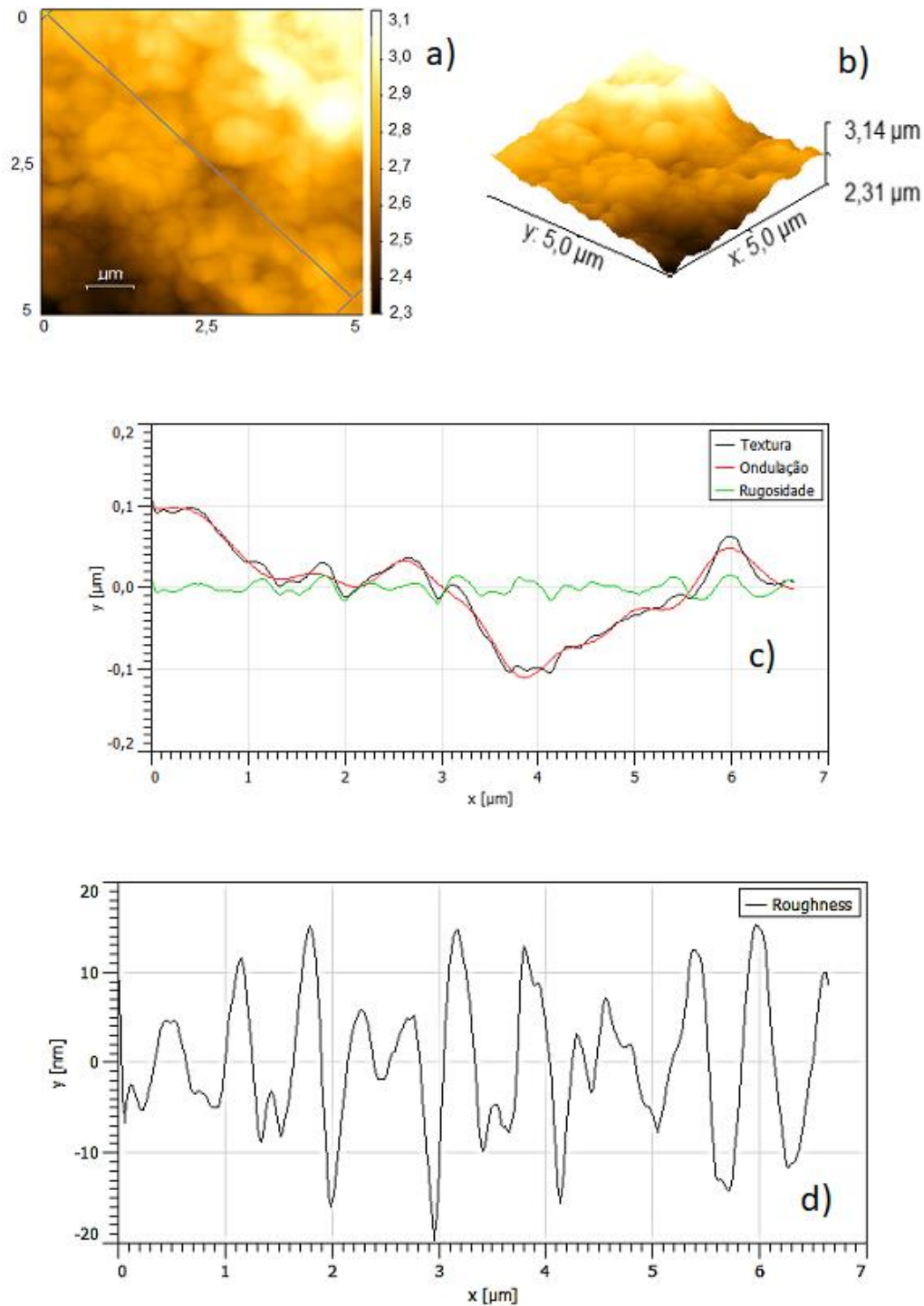
Durante a síntese de filmes finos, dois processos desempenharam papel fundamental para o entendimento das características morfológicas da superfície. O primeiro processo diz respeito às flutuações aleatórias de espessura, textura e rugosidade que ocorrem continuamente ao longo do processo, isso está diretamente ligado a cinética da rugosidade.

Durante a síntese de filmes finos, a cinética da rugosidade que rege o processo que diz respeito às flutuações aleatórias de espessura, textura e rugosidade ocorrem continuamente ao longo do processo, conforme mostrado nas Figuras 31 a 35.

A Figura 31a-d mostra imagem topográfica tridimensional juntamente com o perfil de linha da amostra do filme de f\_PHB-HV e a rugosidade, apresentando o primeiro passo para a síntese do filme de polihidroxibutirato estudado que foi produzido conforme detalhado no item 4.2.2.

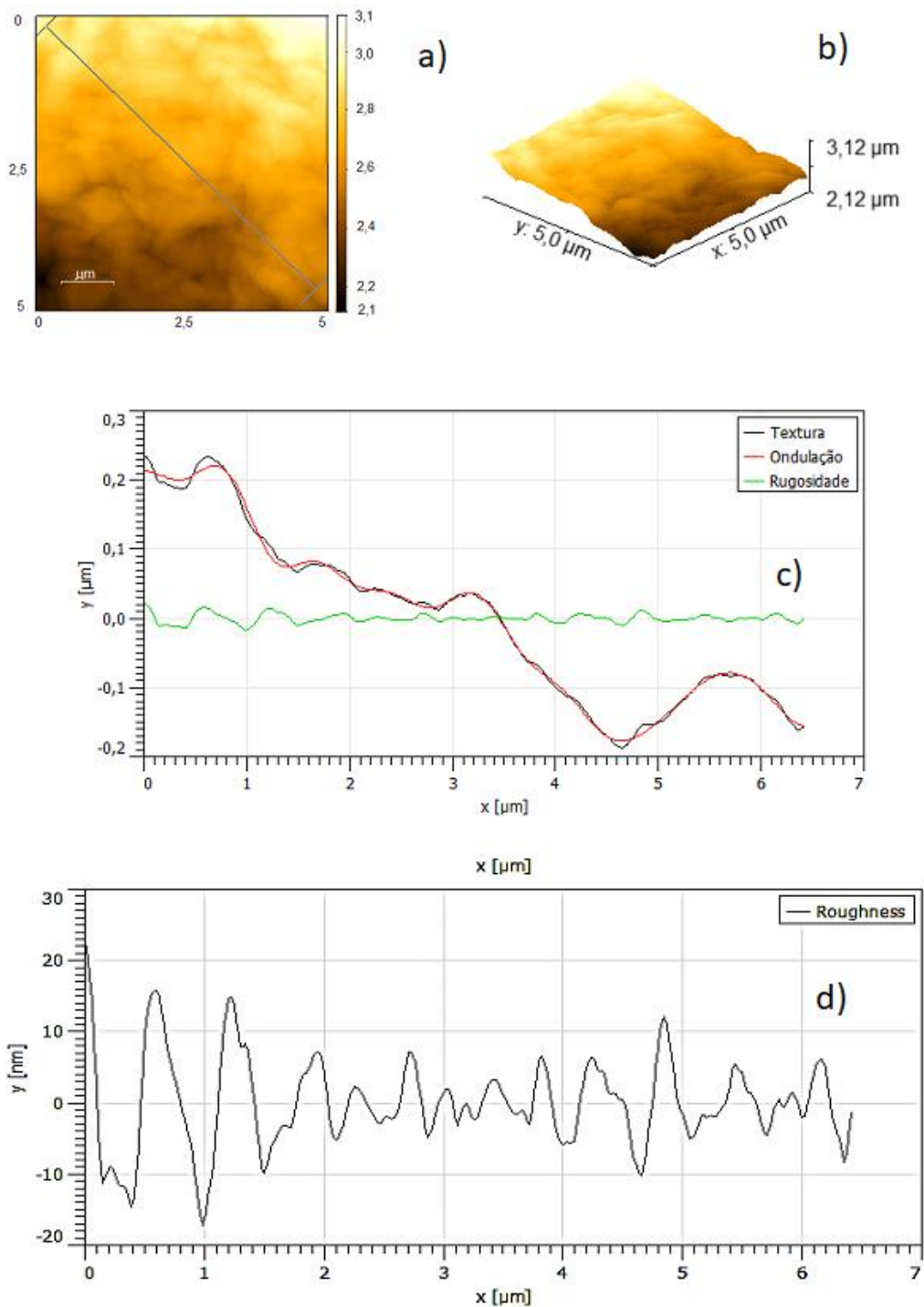
A metodologia de coleta da imagem para estudo segue a mesma citada anteriormente com área retangular de 5  $\mu\text{m}$  x 5 $\mu\text{m}$  para 1.000 amostras. Verifica-se tanto na micrografia 2D como na topografia tridimensional a presença de grãos arredondados ao longo de toda a área de estudo de forma homogênea.

As tendências de espalhamento dos grãos do precursor PHB-HV na área estudada do filme são facilmente identificadas no perfil das linhas correspondentes apresentadas nas Figuras 31c-d, onde a ondulação e textura apresentam picos dispersos iniciando com um decréscimo e caminhando para um crescimento não uniforme e a rugosidade apresenta intervalo entre vales e picos de -19nm e 15nm, respectivamente. No entanto, mesmo com esses picos e vales é possível afirmar que existe homogeneidade dos compostos na formação do filme de f\_PHB-HV porém os grãos são bem caracterizados com forma cone arredondado.



**Figura 31. Imagens com AFM do f\_PHB-HV. A) Micrografia 2D f\_PHB-HV; b) Topografia 3D f\_PHB-HV; c) Relação entre rugosidade, textura e ondulação do f\_PHB-HV; d) Rugosidade do f\_PHB-HV**

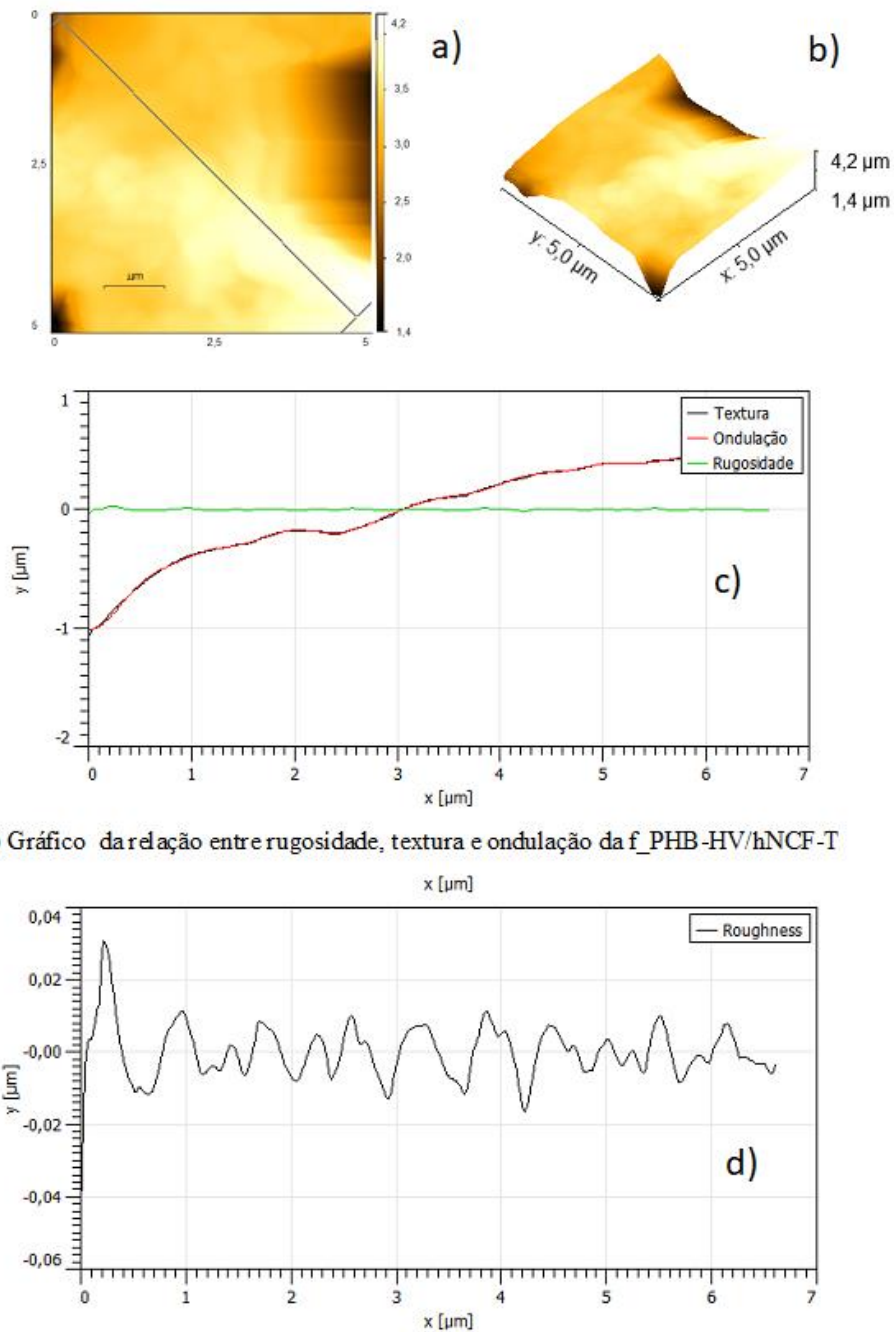
Quando da produção do filme biocompósito de f\_PHB-HV/hNCF com os mesmos padrões de coleta para estudo da imagem citado anteriormente verifica-se na relação entre rugosidade, textura e ondulação da superfície uma tendência ao decaimento da textura e da ondulação enquanto a rugosidade permanece com vales e picos entre -18 nm e 18 nm. A Figura 32a-d.



**Figura 32. Imagens com AFM do f\_PHB-HV/hNCF**

Para o filme de biocompósito funcionalizado com TEOS de PHB-HV/hNCF – T a mudança mais representativa está apresentada na Figura 31a-d. A Figura 32a-b apresenta tanto na micrografia 2D quanto na topografia tridimensional a supressão dos grãos cônicos arredondados presentes no filme biocompósito de PHB-HV/hNCF sem a silanização. Inference-se que a silanização com TEOS proporcionou o melhor acoplamento entre o PHB-HV e o hNCF

garantindo uma melhor adesão química, e induzindo a reticulação da cadeia dos polímeros, além de possibilitar um orientação aleatória [186]. Sendo ele um monômero no qual o silício está ligado a radicais orgânicos reativos e a agrupamentos monovalentes insolúveis. Isso foi verificado em Peixoto et. Al., 2013 [122].



c) Gráfico da relação entre rugosidade, textura e ondulação da f\_PHB-HV/hNCF-T

Figura 33. Imagens com AFM do f\_PHB-HV/hNCF-T



O resumo dos parâmetros topográficos dos filmes bionanocompósitos com os respectivos valores de rugosidades está apresentado na Tabela 13.

A rugosidade quadrática média que representa o desvio padrão da distribuição das alturas do perfil de rugosidade no hidrogel de nanocelulose fibrilada apresentou 4,618 nm e conforme os filmes foram produzidos os valores foram aumentando gradativamente em 37,6 % para o filme com PHB e 61,6% após a funcionalização com o agente de acoplamento. Na literatura, valor condizente com essa pesquisa foi encontrado em trabalho desenvolvido por Smyth et al., 2017 [187] envolvendo propriedades estruturais e mecânicas ajustáveis de substratos de nanofibras de celulose em condições aquosas. O valor encontrado para a rugosidade quadrática (RMS) foi de 4,71nm [187].

Para o fator de assimetria que é determinado pelo  $R_{sk}$  vale ressaltar que para a nanocelulose o valor foi de maior que zero, o que significa que o volume do material se encontra abaixo da linha média, no entanto, para o filme funcionalizado com silano o  $R_{sk}$  apresentou valor menor que zero o que indica que o volume do material ficou em sua grande parte acima da linha média.

Concomitantemente, o fator de alargamento referente a curtose ( $R_{ku}$ ), que descreve o achatamento da densidade de probabilidade do perfil para a nanocelulose a  $R_{ku}$  é muito próximo de 3 o que determina uma distribuição normal enquanto que para os filmes f\_PHB-HV/hNCF sem e com funcionalização com o silano eles apresentaram respectivamente  $R_{ku}$  de 3,881 e 8,136 o que determina uma curva de distribuição leptocúrtica com muitos picos e vales pouco profundos.

Gadelmawla et al., 2002 [188] pesquisaram sobre parâmetros topográficos associados a rugosidades para diferentes percursos e apresentaram a definição, as figuras e as fórmulas matemáticas para 59 parâmetros de rugosidade os quais são similares aos apresentados na Tabela 13, no que tange aos parâmetros de RMS,  $R_a$ ,  $R_{sk}$  e  $R_{ku}$  [188].

**Tabela 11. Parâmetros topográficos**

<b>Parâmetros de topografia</b>	<b>hNCF</b>	<b>f_PHB-HV/hNCF</b>	<b>f_PHB-HV/hNCF-T</b>
<b>RMS/Rq (nm)</b>	4,618	6,313	7,496
<b>Ra (nm)</b>	3,639	4,717	5,664
<b><math>R_{sk}</math></b>	$5,989 \times 10^{-3}$	0,3165	$-542,4 \times 10^{-6}$
<b><math>R_{ku}</math></b>	3,055	3,881	8,136
<b>L</b>	6,649	6,428	6,621

Para a membrana produzida nessa pesquisa que serviu como meio de captação de poluentes de preocupação emergente para identificação de contaminação por meio de um traçador ambiental esses parâmetros são fundamentais para identificação dos processos de interação entre poluente e substrato.

Essa mesma funcionalidade utilizando membranas poliméricas de polissulfona/ PLURONIC F127 para separar soluto da solução foi conduzida por Oliveira et al., 2012 [189] e, por esse motivo as propriedades relacionadas à superfície são importantes para realizar o processo de separação e identificação do soluto.

Eles citam ainda que propriedades como a distribuição do tamanho dos poros, as interações eletrostáticas de longo alcance e a rugosidade da superfície são fatores que determinam a eficiência da membrana polimérica para sua aplicação relacionada a separação ou aderência desse soluto [189].

O estudo da dimensão fractal dos filmes tem como base a análise de escala desenvolvida também com o uso da técnica de AFM. Em relação aos resultados da dimensão fractal, primeiramente serão apresentadas as condições das amostras dos filmes e das membranas e em seguida serão apresentadas as estatísticas das análises fractais.

O método utilizado teve como base Zahn e Zosch 1999 [190]. Esse método foi o de contagem de cubos, cujo algoritmo baseia-se na criação de uma rede cúbica com treliça constante  $l$  é sobreposta na superfície expandida  $z$  da membrana. Inicialmente  $l$  é definido em  $X/2$  (onde  $X$  é comprimento da borda da superfície), resultando em uma rede de  $2 \times 2 \times 2 = 8$  cubos.

Em seguida,  $N(l)$  é o número de todos os cubos que contêm pelo menos um pixel da imagem. A rede constante  $l$  é então reduzida passo a passo por fator 2 e o processo repetido até que  $l$  seja igual à distância entre dois pixels adjacentes. A inclinação de um gráfico de  $\log(N(l))$  versus  $\log(1/l)$  dá a dimensão fractal ( $D_f$ ) [190].

Nessa fase, verificou-se as possíveis interações entre hNCF, PHB e o silano TEOS. Os resultados obtidos das análises com o AFM são apresentados na Tabela 14, a qual apresenta os valores das dimensões fractais dos materiais e dos filmes produzidos nessa fase.



**Tabela 12. Dimensão fractal dos filmes.**

<b>Amostras</b>	<b>Dimensão Fractal</b>
<b>hNCF</b>	2,014
<b>PHB-HV</b>	2,105
<b>f_PHB-HV/hNCF</b>	2,101
<b>f_PHB-HV/hNCF-T</b>	2,037

O valor encontrado da dimensão fractal para o hidrogel de nanocelulose fibrilada 2,014 encontra paridade na literatura com o trabalho desenvolvido por Fani e Wankenne 2013 [191] referente a celulose microcristalina em meio aquoso, usada na indústria alimentícia, utilizando espelhamento neurotrônico de ângulo reduzido essas apresentaram estrutura fractal com dimensão de 2,2 [191].

Já para substâncias vegetais provenientes de árvores Morse *et al.*, 1995 [192] encontraram os valores de  $1,79 \pm 0,093$ . Infere-se que esse valor da dimensão fractal abaixo de dois pontos é proveniente da ausência de fase aquosa no material de estudo e ao fato da celulose não estar em tamanho nanométrico, no entanto, o padrão de auto similaridade estrutural e assinatura fractal permanece como mote das pesquisas de dimensão fractal para árvores, arbustos e nanocelulose [192] [193].

Em relação aos biopolímeros, novas abordagens e modelos de ramificação fractal são propostos para fornecer um mecanismo comprovado de montagem de camadas hierárquicas nas superfícies de filmes e membranas, nesse estudo a dimensão fractal do biopolímero polihidroxibutirato (PHB) foi de 2,105. Pesquisa desenvolvida por Nagarajan e Woo 2020 [194] estudou o mecanismo de crescimento fractal periódico em granéis PCL cristalizados para que esse pudesse ser aplicado em outros sistemas, mas com as mesmas característica de similaridade presente nas amostra inicial, ou seja, através de dimensão fractal buscou-se a replicabilidade do desenvolvimento de material a base de PCL [194].

Em relação aos filmes finos biocompósitos que apresentaram dimensão fractal de 2,101 e 2,037 esses são os percursos para as futuras membranas que serão dopadas com um semimetal. Kim *et al.*, 2018 [195] estudaram a análise de dimensão fractal como forma de interpretação do relaxamento de polarização na rugosidade das paredes dos materiais copolímeros ferroelétrico. As imagens foram estudadas com pacotes do programa R [195].

O efeito da dimensão fractal nas propriedades interfaciais entre o filme e o eletrólito foi estudado por Kalagi e Patil 2017 [196] usando a abordagem dupla por voltametria cíclica e espectroscopia eletroquímica. Eles encontraram um valor dimensão fractal de  $2 < D_f < 3$  para

superfícies ásperas e porosas na presença dos eletrodos em contato com os filmes. Os resultados foram usados para interpretar e correlacionar a evolução da dimensão fractal com a mudança na concentração das soluções [196].

## **5.6 INTERAÇÕES INTERFACIAIS DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb**

Características problemáticas para as membranas em sistemas de tratamento de água são o fouling e o biofouling, no entanto, para a aplicação do traçador proposto nesse trabalho essas serão as características que por meio do estudo das interações interfaciais da superfície da membrana utilizando as dimensões fractais permitirão a identificação dos poluentes de preocupação emergente.

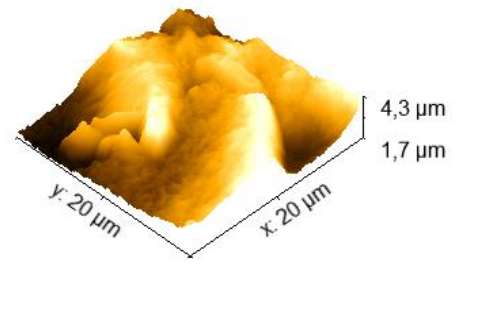
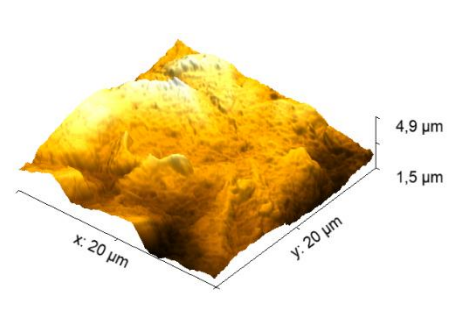
O fouling ou biofouling são determinados tanto pela hidrofobicidade quanto pela rugosidade da superfície da membrana, haja vista, que moléculas orgânicas hidrofóbicas tendem a ser direcionadas para a superfície da membrana. Partindo desse pressuposto, preconiza-se que com o aumento da rugosidade da superfície da membrana aumentar-se-á o *fouling* e, por conseguinte, mais moléculas de poluentes ficaram retidas nessa superfície e poderão ser identificadas quando se proceder a análise do traçador

Os parâmetros topográficos em relação as rugosidades da membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) estão apresentados na Tabela 15.

As informações de RMS, Ra, Rsk e Rku, que são dados estatísticos obtidos nessa análise trazem informações sobre a rugosidade vertical. A assimetria e a curtose demonstram a natureza isotrópica das superfícies rugosas.

Para a m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb antes da adsorção encontrou-se  $R_{sk}$  negativo (-0,3381) o que indica a predominância de vales e após a adsorção os valores se invertem e  $R_{sk}$  passa a ser positivo (0,1262) o que indica a prevalência de picos. Em relação a curtose, a membrana antes da adsorção possui uma distribuição leptocúrtica com muitos picos e vales pouco profundos enquanto a membrana após a adsorção tem uma distribuição platicúrtica com mais vales profundos e menos picos.

**Tabela 13. Parâmetros topográficos das membranas de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio**

Parâmetros de topografia	m_PHB-HV/hNCF-T_ONb	m_PHB-HV/hNCF-T_ONb após adsorção
RMS/Rq (nm)	56,12	65,08
Ra (nm)	49,58	55,46
R <sub>sk</sub>	-0,3381	0,1262
R <sub>ku</sub>	3,664	2,185
L	25,77	25,14
		

A Tabela 15 apresenta o aumento dos valores de RMS para a membrana que esteve imersa em água em presença do poluente. Os vales e picos na imagem tridimensional mostram as mudanças da superfície onde houve depósito do material.

Vale ressaltar que a dimensão fractal não sofreu alteração ao longo do processo. Infere-se que as rugosidades podem mudar conforme o tamanho da área de estudo com a utilização de AFM, no entanto, a dimensão fractal tem baixa correlação com o tamanho do material estudado. Essa baixa correlação foi verificada por Mwema; Akinlabi; Oladijo 2020 [197].

Verificou-se também que quanto maior a rugosidade maior a interação entre a membrana e os poluentes e uma dimensão fractal mais alta implica um maior preenchimento da área de superfície efetiva como é o caso da membrana em biocompósitos funcionalizada que possui dimensão fractal de 2,201, que é maior que todos os seus precursores e inclusive maior que os filmes produzidos com os mesmos materiais, conforme Tabela 16 abaixo.

O uso de dimensão fractal tem sido bastante explorada na literatura [109]. A dimensão fractal para filmes contendo nióbio foi estudado por Pehlivan; Niklasson 2006 [198] que encontrou dimensão fractal de 2,36 para filmes com prótons e íons de lítio [198] em contrapartida a dimensão fractal superficial do nióbio sólido poroso sinterizado encontrada na literatura foi de 2,8 [103].

O gráfico exemplifica a relação entre o Log N x Log h responsável pela determinação da dimensão fractal com base na utilização da técnica de contagem de cubos.

**Tabela 14. Dimensão fractal dos filmes e membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb**

Membranas	Dimensão Fractal
m_PHB-HV/hNCF-T_ONb	2,201





A literatura mostra similaridade com o exposto. No trabalho desenvolvido por Kong 2017 [199], a análise de superfície fractal aleatória foi usada para caracterizar morfologias microestruturais em filmes de ftalocianina tetrassulfonada de níquel orgânico desordenado (NiTsPc) sob diferentes tratamentos com solventes.

A imagem tridimensional da m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb após adsorção mostra uma maior concentração de poluentes nos vales, dando margem a inferir que ocorreu o fenômeno de padrões de energia de interação local com forças de dupla camada elétrica e forças de ação de superfície o que possibilita maior deposição e acomodação. Adeniyi et al. [200] identificou o mesmo fenômeno quando pesquisou sobre as tendências de ocorrência de fouling em membranas poliméricas.

### 5.1.1 Ensaio de ângulo de contato

A Tabela 17 mostra os resultados de ângulo de contato, para os filmes e as membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb. A medida do ângulo de contato auxilia na análise da rugosidade e da polaridade da superfície da membrana.

**Tabela 15. Ângulos de contato dos filmes e membranas e suas respectivas imagens fotográficas**

<b>Filmes e membranas</b>	<b>Ângulo de contato <math>\theta</math> (°)</b>	<b>Imagem gota</b>
f_PHB-HV	78,2 ±1,1	
f_PHB-HV/hNCF-T	124,7±1,2	
m_PHB-HV/hNCF-T	112,1±0,9	
m_PHB-HV/hNCF-T_ONb	94,7±0,1	

O ângulo de medida entre a gota de água e a superfície da membrana também está relacionado com o espalhamento da água nessa superfície e por conseguinte, possibilita a caracterização das substâncias a serem colocadas em contato com a membrana. Para o filme de PHB (f\_PHB-HV) o ângulo de contato encontrado foi de 78,2° ±1,1 e esse valor está bem próximo dos valores encontrados na literatura.

Van Ooij et al., 2005 [201] em pesquisa identificaram o ângulo de contato de um filme de PHB reticulado com TEOS de aproximadamente 90° ou menor em casos em que os grupos de siloxano Si — O — Si não eram indefinidamente estáveis, no entanto, eles afirmam que os grupos siloxano se hidrolisam lentamente de volta a grupos de silanol, que são consideravelmente mais hidrofílicos [201].

Para fundamentar que o ângulo de contato do filme de PHB pode ser menor que 90°, o estudo de Lopes, Reis e Almeida 2017 [202] encontraram nos filmes de PHB puro hidrofobicidade relativamente alta e o seu ângulo de contato em torno entre 81° ± 0,2 e 82° ±

0,9. Lin et al., 2019 [203] também encontraram que o ângulo de contato para o filme de PHB puro é de  $82^\circ \pm 0,2$ .

O filme de PHB com nanocelulose e funcionalizados com o silano TEOS (f\_PHB-HV/hNCF-T) apresentou ângulo de contato  $124,7 \pm 1,2$  e a membrana de PHB com nanocelulose e funcionalizada com silano TEOS (m\_PHB-HV/hNCF-T) apresentou ângulo de contato de  $112,1^\circ \pm 0,9$ . Em estudo recente, Picolo e Lebrão (2018) encontraram os ângulos de contato de  $172,54 \pm 0,98^\circ$  para os filmes de PHB silanizados com TEOS. O estudo com análise de ângulo de contato para superfícies superhidrofóbicas utilizando TEOS foi utilizado para potencializar a hidrofobicidade de superfície do substrato de polimetilmetacrilato (PMMA).

É importante ressaltar que o ângulo de contato do filme de nanocelulose é de  $56,6^\circ \pm 3,4$  conforme encontrado por Machado 2019 [204]. Hansen et al., 2017 [205] encontrou ângulos de contato entre  $70^\circ$  a  $73^\circ$ . para as filmes finos de polímeros com fibras silanizadas.

Inferese que a diferença do ângulo de contato encontrado por Picolo e Lebrão 2018 [206] em relação a esse estudo possa estar relacionado com a falta de celulose no filme de PHB silanizado. No que tange a Hansen et al., 2017 [205] corroboram para os valores obtidos nesse estudo.

Para a membrana de PHB com nanocelulose, funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) o ângulo de contato obtido foi de  $94,7^\circ \pm 0,1$ . Este valor é próximo ao encontrado por Jeong, Jung, Kim 2014 [207] para filmes finos de pentóxido de nióbio superhidrofóbico por anodização utilizando o fluoroalquiltrimetoxissilano (FAS) como agente de silanização. Eles encontraram o valor de  $92^\circ$ .

Antes da anodização mas com o tratamento com silano e após a anodização o ângulo de contato subiu para  $162^\circ$ . E o filme de nióbio passou a ser superhidrofóbico, lembrando que o nióbio foi utilizado no estudo para fabricar uma nanoestrutura porosa [208].

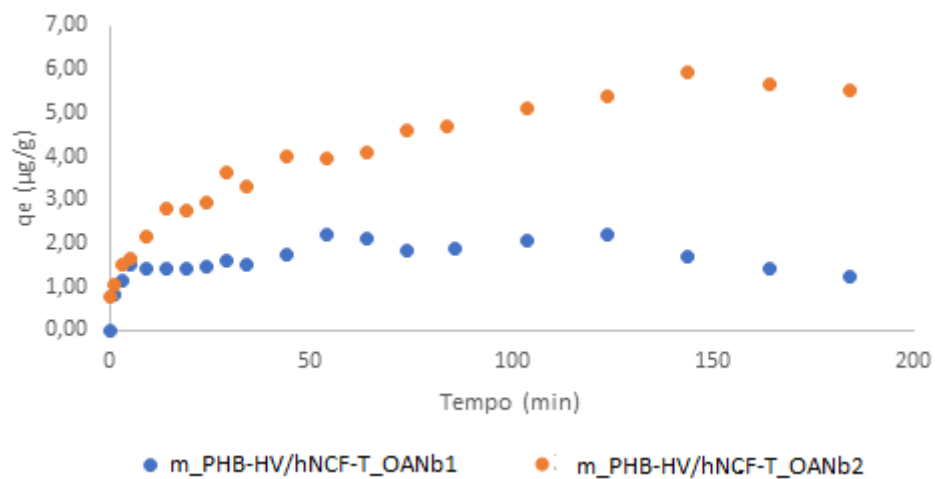
## **5.2 ESTUDO DAS INTERAÇÕES DO POLUENTE COM A MEMBRANA DE PHB-HV/hNCF-T\_ONb**

Além dos estudos conduzidos para a produção, funcionalização, dopagem e caracterização da superfície da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb foi realizado o estudo da capacidade adsortiva e cinética da adsorção de contaminantes pela membrana em relação ao poluente de preocupação emergente cafeína (CAF). Essa capacidade adsortiva está ligada as interações interfaciais citadas anteriormente.

Preconiza-se que a cafeína por ser da família dos alcaloides que apresenta anéis heterocíclicos contendo nitrogênio e sendo ainda uma amida foi atraída pela superfície da membrana e por esse motivo infere-se que a solução de cafeína com pH 6,98 em contato com o traçador com a membrana suporte em seu interior atingiu seu equilíbrio adsorptivo conforme mostrado na Figura 34.

Esse pressuposto equilíbrio está vinculado a deposição do poluente nos vales e picos da membrana de estudo, o que em um sistema de tratamento caracterizaria a saturação da membrana, e que nesse caso é a fase em que o traçador já possui material suficiente para análise de superfície.

Nessa etapa, realizou-se o processo com dois sistemas para a adsorção em batelada, um com o involucro fechado e com o índice 1 e, o outro com o involucro aberto com o índice 2, m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb1 e m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb2, respectivamente.

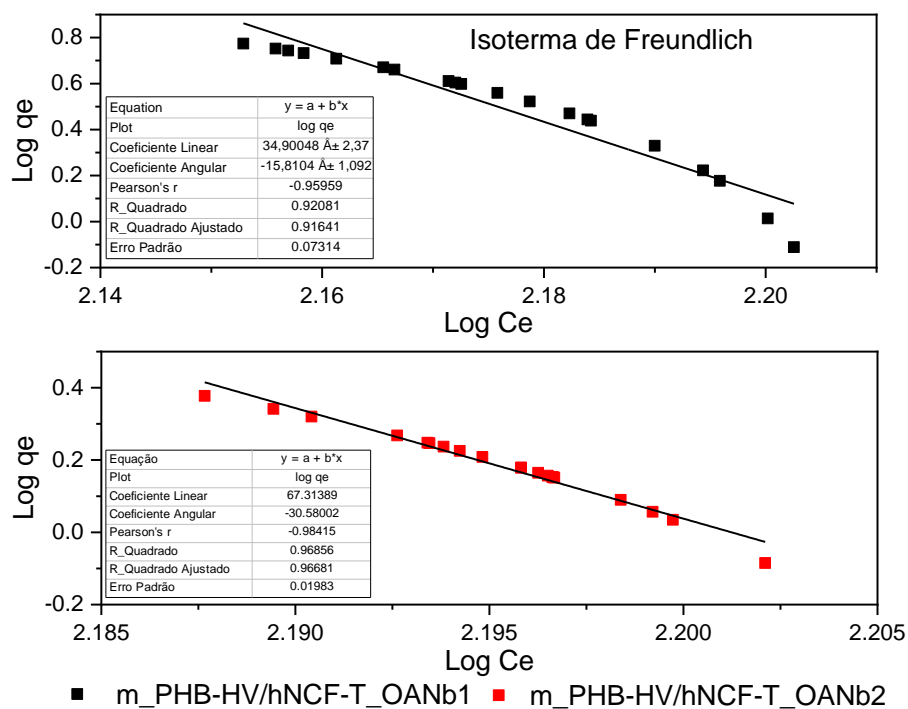


**Figura 34. Capacidade adsorptiva da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb**

A Figura 35 indica que houve maior aderência das moléculas de cafeína a superfície da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb nos primeiros 48 min de contato. A afinidade da membrana com o poluente foi imediata e diminuiu gradativamente alcançando o equilíbrio nos seguintes 150 min. Isso pode ser atribuído ao fato da presença do nióbio na composição da membrana, conforme explicado por Campos e Gushiken 1997 [209], eles produziram membranas de acetato de celulose e óxido de nióbio e identificaram que os óxidos após formados permanecem na fase amorfa da celulose com o reagente precursor e são dispersas em multicamadas ao longo das fibras [209].

Utilizando a mesma técnica de Campos e Gushikem 1997 [209], Pavan et al., 2005 [210] aplicaram a membrana com nióbio para a adsorção de ácido fosfórico e obtiveram resultados para a adsorção de sódio, cálcio e potássio [210]. Ao final do processo verificou-se por meio de AFM, que houve aderência do poluente na membrana. Esse processo evidencia a eficiência do módulo traçador-membrana.

Procedeu-se em seguida com o estudo das isotermas, comparando dois modelos o de Freundlich e o de Langmuir. Para a isoterma de Freundlich, conforme Figura 35, o coeficiente de ajuste da curva teve  $R^2$  de 0,92 para a membrana de índice 1 e 0,96 para a membrana de índice 2. O modelo de Freundlich evidenciou uma interação em multicamadas com a membrana e a afinidade entre a membrana e o poluente, no caso a cafeína.



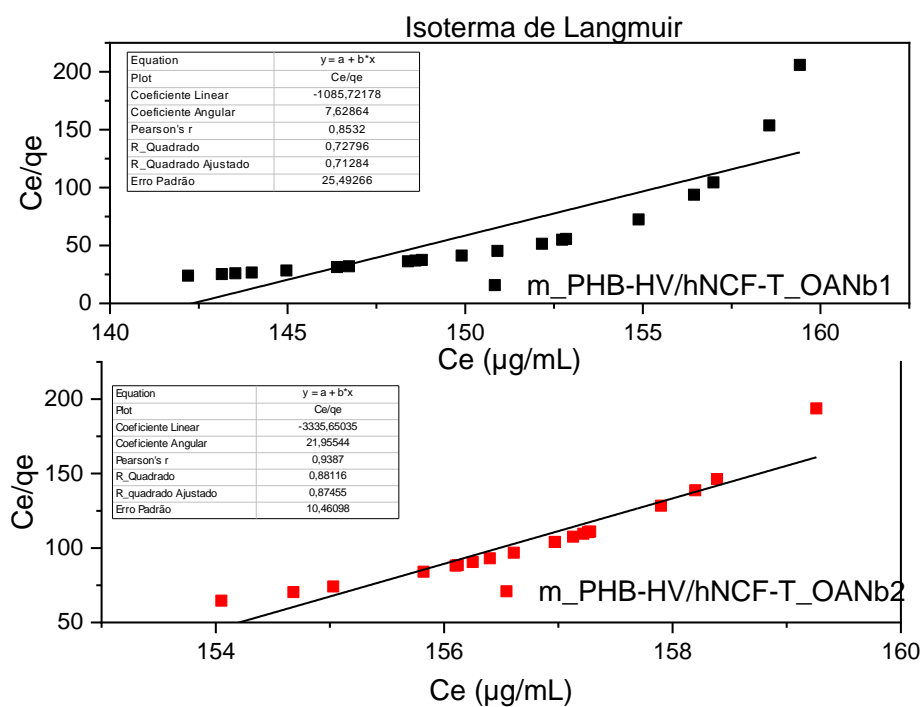
**Figura 35** Isoterma de Freundlich para as membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb

Na literatura, Ge et al., 2006 [211] utilizaram o modelo de equilíbrio de adsorção de Freundlich para análise de variação da interação e afinidade da adsorção de membrana. Eles obtiveram como resposta que por um curto período, o soluto é adsorvido quase completamente pela membrana. Além disso, evidenciaram que o modelo de Freundlich foi o melhor modelo se comparado com o modelo de Langmuir, no entanto, faz-se necessário um controle das características da membrana para que seja possível a replicabilidade do processo em escala que não sejam de bancada [211].



Bruggen; Braeken; Vandecasteele 2002 [212] estudaram o declínio do fluxo aplicado na membrana em função da concentração do composto orgânico e encontraram que o processo apresentou a forma típica de uma isoterma de Freundlich. Nesse estudo eles também citam a importância da caracterização da superfície da membrana [212].

No caso da isoterma de Langmuir que utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece igualdade de velocidade tanto para a adsorção quanto para dessorção e pressupõe adsorção em camada única com superfície uniforme e não porosa, o modelo apresentou  $R^2$  abaixo dos valores encontrados por Freundlich sendo 0,72 para a membrana de índice 1 e 0,88 para a membrana de índice 2. Isso não inviabiliza o processo adsorptivo, mas que o modelo de Freundlich teve melhor performance (Figura 36).



**Figura 36. Isoterma de Langmuir**

Os ajustes para os modelos cinéticos de pseudoprimeiro e segundo ordem baseados em modelos não lineares análise de regressão, são mostradas na Figuras 37 e 38. O modelo de pseudossegunda ordem apresentam os maiores valores para  $R^2$  e  $R^2$  ajustado, tanto para m\_PHB-HV-hNCF-T\_ONb1 sendo 0,977 e 0,976, quanto para m\_PHB-HV-hNCF-T\_ONb2 com 0,925 e 0,921, respectivamente.

No entanto, para a m\_PHB-HV-hNCF-T\_ONb1 o modelo cinético de primeira ordem apresentou  $R^2$  igual a 0,937 e  $R^2$  ajustado de 0,934 o que implica em uma diferença de ajuste

menor que 5%. Isso indica que a calibração do modelo para esse sistema foi muito boa, significando que ocorreu a adsorção instantânea e a adsorção gradual. Já para o sistema m\_PHB-HV-hNCF-T\_ONb2 ocorreu apenas a adsorção gradual.

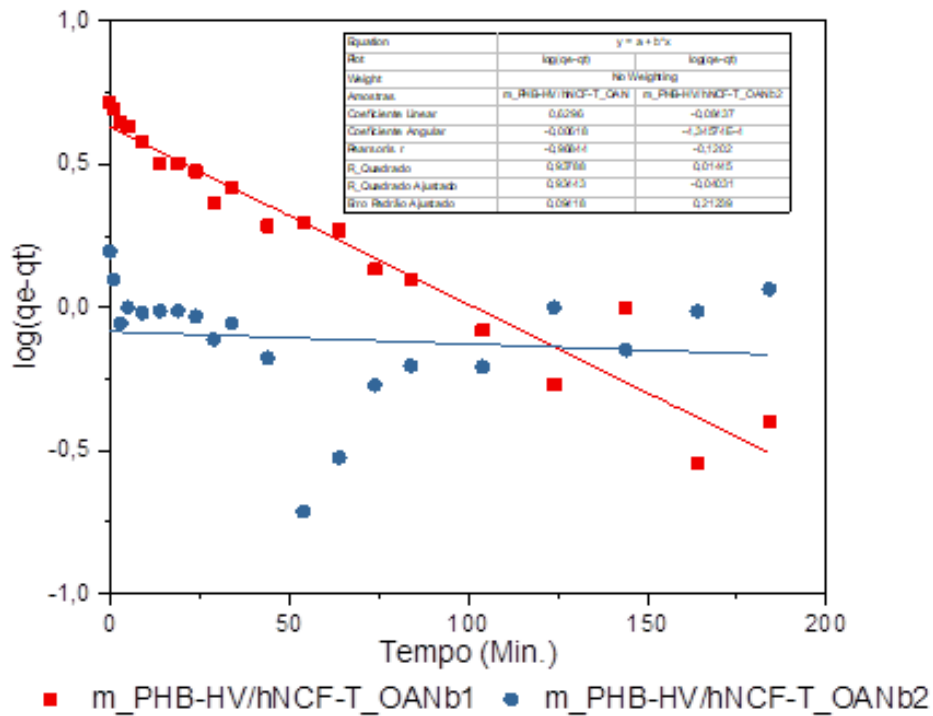


Figura 37. Cinética de pseudoprimeira ordem.

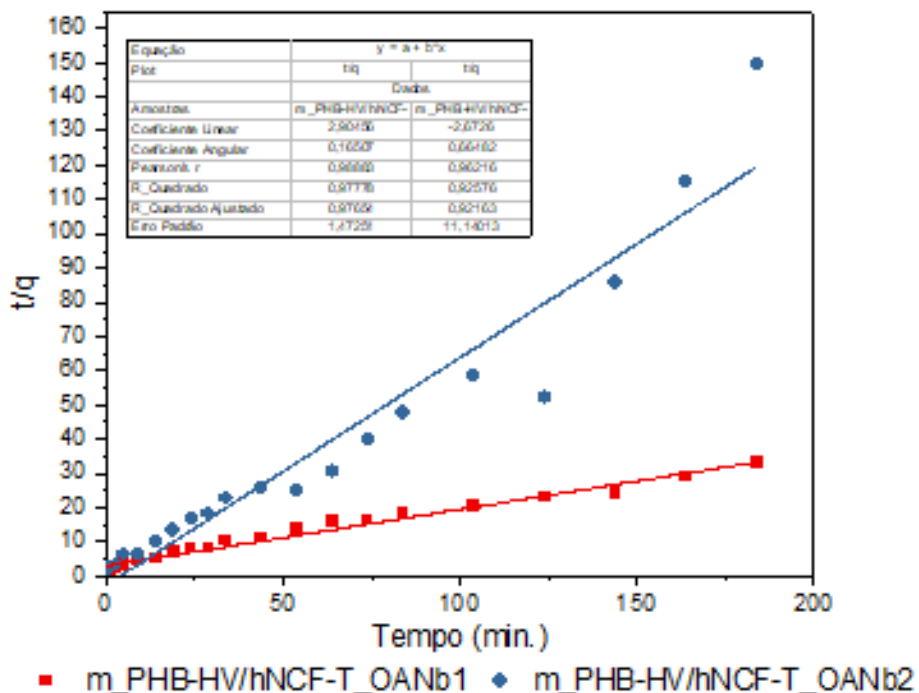


Figura 38 Cinética de pseudossegunda ordem para as membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Esse trabalho teve por objetivo a síntese de uma membrana de PHB-HV com a nanocelulose funcionalizada com TEOS e dopada com óxido de nióbio (m\_PHB-HV/hNCF-T\_ONb) com características de rugosidade da superfície capaz de atrair poluentes de preocupação emergente em matriz aquática, mas especificamente poços rasos e profundos.

Primeiramente, estudou-se a síntese dos materiais precursores para a produção da membrana, e para cada material sintetizado inúmeras análises foram desenvolvidas, algumas descartadas por não alcançarem os resultados esperados outras por ao longo da pesquisa o caminho ser outro.

Em seguida, realizou-se um estudo da formação do compósito envolvendo PHB e nanocelulose para a matriz da membrana. A estratégia para a produção da membrana de PHB-HV/hNCF-T\_ONb envolveu a técnica de inversão de fase. Os melhores resultados para a síntese do compósito e produção da membrana foram obtidos com 30 mg de nióbio,

As caracterizações realizadas mostraram que houve a formação do compósito, e a membrana estava funcionalizada com o silano TEOS e possuía ao longo da sua composição a camada do óxido de nióbio em sua superfície o que em conjunto com os demais precursores permitiu valores de rugosidade que possibilitaram a atração do poluente.

Concomitantemente, foram desenvolvidos em laboratório de imagem os invólucros em impressora 3D e na oficina mecânica o protótipo do sistema de filtração para o teste das membranas, que foi inicialmente desenvolvido em molde em 3D para que depois a peça fosse usinada e montada.

Inúmeras membranas foram produzidas até chegar nas membranas de PHB-HV/hNCF-T\_ONb que foram utilizadas nesse estudo. Uma vez obtidos os materiais com as características desejadas, foram estudadas as suas propriedades superficiais e suas interações utilizando conceitos de dimensão fractal. Primeiramente avaliaram-se os parâmetros estatísticos atrelados a cada material e pôr fim ao produto.

O sistema completo composto por membrana e invólucro foi testado em processo de batelada onde optou-se em coletar amostras com o sistema fechado e com o sistema aberto. Todas as amostras foram ensaiadas em cromatografia líquida.

A finalização da pesquisa se deu com as análises em HPLC para a determinação das isotermas de Freundlich e Langmuir e a cinética de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Para as análises em HPLC foram necessárias inúmeras etapas que iniciaram com a criação da curva de calibração e finalizaram com a validação do método para a cafeína passando

por métodos de seletividade, replicabilidade, dentre outros para que fossem atendidos os parâmetros solicitados pela RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017 do Ministério da Saúde - MS Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Esse processo assegura a qualidade do produto utilizado e fundamenta os critérios de boas práticas laboratoriais garantindo que os resultados analíticos obtidos são confiáveis. Informações mais detalhadas encontram-se nos apêndices.

Em resumo, com a finalização da pesquisa encontrou-se que membranas poliméricas de PHB nanoestruturadas com nanofibras de celulose funcionalizadas com tetraetoxissilano e dopadas com óxido de nióbio podem atrair poluentes pelo mecanismo de interações interfaciais que é influenciado pela rugosidade da superfície da membrana e quanto maior a rugosidade e o diâmetro fractal maior a eficiência da membrana para detecção de PPE.

## **CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para melhor interpretação dos resultados apresentados nessa tese é interessante realizar estudos complementares, das quais sugere-se:

- Estudar o processo de difusão de multicamadas do óxido de nióbio em diferentes tipos de nanocelulose fibrilada;
- Estudar para membranas com diferentes tipos de nanocelulose se as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e se a dimensão fractal sofre alterações.
- Verificar a possibilidade de desenvolvimento de padrões estatísticos com dimensão fractal para diferentes nanoceluloses;
- Aplicação da membrana para a adsorção de medicamentos a base de cafeína;
- Caracterização da membrana antes e depois pelo método conjunto de DRX e FRX;
- Estudar a cinética da degradação para a membrana após adsorção dos diferentes fármacos;
- Aplicar a membrana em processos que capturem poluentes com metais pesados;
- Estudar o processo adsorptivo utilizando outros modelos matemáticos de ajustes de isotermas;

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P.C. Villar, As águas subterrâneas e o direito à água em um contexto de crise, *Ambient. Soc.* XIX (2016) 83–102.
- [2] R. Hirata, A.V. Suhogusoff, S.S. Marcellini, P.C. Villar, L. Marcellini, A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento., *Trata Bras. Saneam. e Saúde.* (2019) 36.  
[http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo\\_aguas\\_subterraneas\\_FINAL.pdf](http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/aguas-subterraneas-e-saneamento-basico/Estudo_aguas_subterraneas_FINAL.pdf).
- [3] CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 2019.
- [4] A.V. Dordio, S. Miranda, J.P. Prates Ramalho, A.J.P. Carvalho, Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.091>.
- [5] M.C. Canela, W.F. Jardim, F.F. Sodre, M.T. Grassi, M.T. Canela, M.C. Jardim, W.F. Sodré, F.F. Grassi, *Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil*, Editora Cubo, Brasil, 2014.
- [6] M.G. Cantwell, D.R. Katz, J. Sullivan, A. Kuhn, Evaluation of the artificial sweetener sucralose as a sanitary wastewater tracer in Narragansett Bay, Rhode Island, USA, *Mar. Pollut. Bull.* 146 (2019) 711–717.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.036>.
- [7] A.J. Parker, C. Boxall, M.J. Joyce, A method for the replacement of  $^{137}\text{Cs}$  with  $^{40}\text{K}$  as a non-hazardous radioactive tracer for open-source decommissioning research applications, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298 (2013) 797–802.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-013-2423-0>.
- [8] Y. Hirayama, A. Okawa, K. Nakamachi, T. Aoyama, Y. Okada, T. Oi, K. Hirose, Y. Kikawada, Estimation of water seepage rate in the active crater lake system of Kusatsu-Shirane volcano, Japan, using FDNPP-derived radioactive cesium as a hydrological tracer, *J. Environ. Radioact.* 218 (2020) 106257.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106257>.
- [9] D.J. Madigan, Z. Baumann, O.E. Snodgrass, H.A. Ergül, H. Dewar, N.S. Fisher, Radiocesium in pacific bluefin tuna *thunnus orientalis* in 2012 validates new tracer technique, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 2287–2294.  
<https://doi.org/10.1021/es4002423>.
- [10] V. Leontidis, S. Youssef, D. Bauer, New insights into tracer propagation in partially

- saturated porous media, *Oil Gas Sci. Technol.* 75 (2020).  
<https://doi.org/10.2516/ogst/2020021>.
- [11] R. Haggerty, A. Argerich, E. Martí, Development of a “smart” tracer for the assessment of microbiological activity and sediment-water interaction in natural waters: The resazurin-resorufin system, *Water Resour. Res.* 46 (2008) 1–10.  
<https://doi.org/10.1029/2007WR006670>.
- [12] A. Marques, S.M. Da Luz, Use of biodegradable polymer for development of environmental tracers: A bibliometric review, *Polimeros.* 31 (2021) 1–14.  
<https://doi.org/10.1590/0104-1428.00221>.
- [13] Â.V. Canova, R.F. dos S. Salazar, Águas subterrâneas do município de Ibirubá-RS, *Ciência Tecnol.* 2 (2018) 75–88.
- [14] C.A. Lobler, J.L.S. da Silva, Vulnerabilidade à contaminação das águas subterrâneas do município de Nova Palma , Rio Grande do Sul , Brasil, *Ambient. Água.* 10 (2015) 141–152. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>.
- [15] D.F. Soares, A.M. Faria, A.H. Rosa, Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil, *Eng. Sanitária e Ambient.* 22 (2017) 277–284.  
<https://doi.org/10.1590/S1413-41522016139118>.
- [16] CPRM, Siagas Web, (2021). [http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/visualizar\\_mapa.php](http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/visualizar_mapa.php).
- [17] F.C. Moreira, J. Soler, M.F. Alpendurada, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.* 105 (2016) 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.036>.
- [18] Ministério da Saúde, Manejo de corpos no contexto do novo coronavírus COVID-19  
Manejo de corpos no contexto do novo coronavírus COVID-19, 2020.
- [19] A.F. Tormen, C.A. Tasso, E.P. Korf, Estudo da contaminação de águas subterrâneas por cemitérios, *Perspect. Online.* 16 (2016) 50–57.
- [20] M.M. Betio, M. Moreira, Monitoramento das oscilações do nível freático na área do antigo lixão de Rolândia – PR, in: XIX Congr. Bras. Águas Subterrâneas, Campinas, 2016: pp. 1–17.
- [21] L.B.D. de Lima, P.B. de Moraes, R.L.T. de Andrade, L.V. Mattos, S.E. Moron, Use of biomarkers to evaluate the ecological risk of xenobiotics associated with agriculture, *Environ. Pollut.* 237 (2018) 611–624. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.011>.
- [22] S. Dovidauskas, I.A. Okada, A interação entre Vigilância Sanitária e Laboratório de

- Saúde Pública na na detecção da contaminação por nitrato em água subterrânea, *Visa Em Debate*. 3 (2015) 97–104. <https://doi.org/10.3395/2317-269x.00259>.
- [23] R. Ghazavi, Z. Ebrahimi, Assessing groundwater vulnerability to contamination in an arid environment using DRASTIC and GOD models, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 2909–2918. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0813-2>.
- [24] R.S. Feitosa, F.F. Sodr e, A.O. Maldaner, Drogas de abuso em águas naturais e residuárias urbanas: Ocorrência, determina o e aplica es forenses, *Quim. Nova*. 36 (2013) 291–305. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200016>.
- [25] T. Elliot, Environmental tracers, *Water (Switzerland)*. 6 (2014) 3264–3269. <https://doi.org/10.3390/w6113264>.
- [26] P.S.P. Minardi, V. Bomtempo, Traçadores e técnicas isotópicas em hidrologia subterrânea: a experiência do CDTN/CNEN, Brasil, in: 1 Jt. World Congr. Groundwater, 2000: pp. 1–17.
- [27] L.L. Da Silva, C.L. Donnici, J.D. Ayala, C.H. De Freitas, R.M. Moreira, A.M.F. Pinto, Traçadores: O uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos, *Quim. Nova*. 32 (2009) 1576–1585. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000600042>.
- [28] G.L. Ribeiro, E. Dausacker Bidone, M. Aparecida de Melo, I. Pereira Gonzalez da Silva, Traçadores hidrossolúveis para caracteriza o de reservatórios de petróleo, (2016) 23–42.
- [29] L.F. Piacitelli, P.T. Fenner, Avalia o de traçadores met licos para estudos de comportamento reológico dos solos, (2016).
- [30] J.M. Villela, A. Esteves Nogueira, C. Ribeiro De Oliveira, S. Crestana, Desenvolvimento de traçadores para identifica o de fontes de sedimentos, 2017.
- [31] L.L. Da Silva, C.L. Donnici, J.D. Ayala, C.H. De Freitas, R.M. Moreira, A.M.F. Pinto, Traçadores: O uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos, *Quim. Nova*. 32 (2009) 1576–1585. [www.connectedwater.gov.au/framework/artifi-](http://www.connectedwater.gov.au/framework/artifi-).
- [32] C. Vilela, N. Sousa, R.J.B. Pinto, A.J.D. Silvestre, F.M.L. Figueiredo, C.S.R. Freire, Exploiting poly(ionic liquids) and nanocellulose for the development of bio-based anion-exchange membranes, *Biomass and Bioenergy*. 100 (2017) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.016>.
- [33] R.J. Poreda, R.S. Haszeldine, Z.K. Shipton, M. Wilkinson, S.M.V. Gilfillan, S.T. Nelson, He and Ne as tracers of natural CO<sub>2</sub> migration up a fault from a deep reservoir,

- Int. J. Greenh. Gas Control. 5 (2011) 1507–1516.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.08.008>.
- [34] A.L. Pereira, 303-1005-1-PB.pdf, (2001) 16–27.
- [35] I. Nijenhuis, N. Stelzer, M. Kästner, H.H. Richnow, Sensitive detection of anaerobic monochlorobenzene degradation using stable isotope tracers, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 3836–3842. <https://doi.org/10.1021/es0621896>.
- [36] J. Irrgeher, T. Prohaska, Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS - A critical review, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 369–385. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9025-3>.
- [37] F.L. Oliveira, F.C.A. Da Silva, Avaliação da proteção radiológica no uso de traçadores radioativos na indústria de petróleo, (2017).
- [38] E. Masaeli, M. Morshed, M.H. Nasr-Esfahani, S. Sadri, J. Hilderink, A. van Apeldoorn, C.A. van Blitterswijk, L. Moroni, Fabrication, Characterization and Cellular Compatibility of Poly(Hydroxy Alkanoate) Composite Nanofibrous Scaffolds for Nerve Tissue Engineering, *PLoS One.* 8 (2013).  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0057157>.
- [39] M.I. Vázquez, R. de Lara, J. Benavente, Chemical surface, diffusional, electrical and elastic characterizations of two different dense regenerated cellulose membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008) 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.019>.
- [40] J.D. Seader, Ernest J. Henley, D.K. Roper, Solutions Chapter 19, in: John Wiley (Ed.), *Sep. Process Princ.*, 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., 2013.
- [41] M.I. Baig, P.G. Ingole, J. deok Jeon, S.U. Hong, W.K. Choi, H.K. Lee, Water vapor transport properties of interfacially polymerized thin film nanocomposite membranes modified with graphene oxide and GO-TiO<sub>2</sub> nanofillers, *Chem. Eng. J.* 373 (2019) 1190–1202. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.122>.
- [42] I. Kolesnyk, V. Konovalova, K. Kharchenko, A. Burban, J. Kujawa, W. Kujawski, Enhanced transport and antifouling properties of polyethersulfone membranes modified with  $\alpha$ -amylase incorporated in chitosan-based polymeric micelles, *J. Memb. Sci.* 595 (2020) 117605. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117605>.
- [43] Y. Wen, J. Yuan, X. Ma, S. Wang, Y. Liu, Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 1539–1551.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-019-00895-9>.
- [44] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 251–263.



- <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.010>.
- [45] H.-C. Chien, L.-D. Tsai, C.-M. Lai, J.-N. Lin, C.-Y. Zhu, F.-C. Chang, Characteristics of high-water-uptake activated carbon/Nafion hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*. 226 (2013) 87–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.017>.
- [46] S.E. Wu, K.J. Hwang, T.W. Cheng, Y.C. Lin, K.L. Tung, Dynamic membranes of powder-activated carbon for removing microbes and organic matter from seawater, *J. Memb. Sci.* 541 (2017) 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.006>.
- [47] R.N. Costanzi, I. Hespanhol, L.N. Asada, A. Marques, Tratamento de efluente por reator biológico aeróbio com membrana visando o reúso de água, *Rev. Bras. Eng. Agric. e Ambient.* (2005) 164–170.
- [48] R. Carlos, C. Domingues, Desenvolvimento de Membranas de Poli(Ácido Láctico) Para Aplicação Como Condutite de Guia Neural, (2017) 160.
- [49] E. Gultepe, D. Nagesha, S. Sridhar, M. Amiji, Nanoporous inorganic membranes or coatings for sustained drug delivery in implantable devices., *Adv. Drug Deliv. Rev.* 62 (2010) 305–15. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.11.003>.
- [50] K. Yin, S. Yang, X. Dong, D. Chu, J.A. Duan, J. He, Robust laser-structured asymmetrical PTFE mesh for underwater directional transportation and continuous collection of gas bubbles, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018).  
<https://doi.org/10.1063/1.5039789>.
- [51] M. Bassyouni, M.H. Abdel-Aziz, M.S. Zoromba, S.M.S. Abdel-Hamid, E. Drioli, A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification, *J. Ind. Eng. Chem.* 73 (2019) 19–46. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045>.
- [52] N.A.A. Hamid, A.F. Ismail, T. Matsuura, A.W. Zularisam, W.J. Lau, E. Yuliwati, M.S. Abdullah, Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO<sub>2</sub>) ultrafiltration membranes for humic acid removal, *Desalination*. 273 (2011) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.052>.
- [53] G.F. Brito, P. Agrawal, E.M. Araújo, T.J.A. Mélo, Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes, (2011) 127–139. [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br).
- [54] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *J. Memb. Sci.* 375 (2011) 1–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- [55] Y. Liao, C.H. Loh, M. Tian, R. Wang, A.G. Fane, Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and

- applications, *Prog. Polym. Sci.* 77 (2018) 69–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003>.
- [56] Y. Cai, X. Hou, W. Wang, M. Liu, J. Zhang, H. Qiao, F. Huang, Q. Wei, Effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on structure and property of form-stable phase change materials made of cellulose acetate phase inversion membrane absorbed with capric-myristic-stearic acid ternary eutectic mixture, *Thermochim. Acta.* 653 (2017) 49–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.027>.
- [57] M.G. Rojano-Molina, M. Domínguez-Díaz, H. Martínez-Valencia, J. Escorcia-García, R.F. Balderas-Valadez, The Hydrophilic to Superhydrophilic Change Induced by Polyhydroxybutyrate in Polyethylene glycol:Polyhydroxybutyrate Electrospun Samples by Plasma Treatment, *MRS Adv.* 1 (2016) 2125–2131.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2016.423>.
- [58] A. Mautner, Y. Kwaw, K. Weiland, M. Mvubu, A. Botha, M.J. John, A. Mtibe, G. Siqueira, A. Bismarck, Natural fibre-nanocellulose composite filters for the removal of heavy metal ions from water, *Ind. Crops Prod.* 133 (2019) 325–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.032>.
- [59] J. Zhu, G. Sun, Facile fabrication of hydrophilic nanofibrous membranes with an immobilized metal-chelate affinity complex for selective protein separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 925–932. <https://doi.org/10.1021/am4042965>.
- [60] J. Qian, R. Yan, X. Liu, C. Li, X. Zhang, Modification to solution-diffusion model for performance prediction of nanofiltration of long-alkyl-chain ionic liquids aqueous solutions based on ion cluster, *Green Energy Environ.* 5 (2020) 105–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.10.001>.
- [61] R. Castro-Muñoz, J. González-Valdez, New trends in biopolymer-based membranes for pervaporation, *Molecules.* 24 (2019) 1–17.  
<https://doi.org/10.3390/molecules24193584>.
- [62] W.J.B. De Sousa, R.C. Barbosa, M.V.L. Fook, P.T.D. Filgueira, A.F. Tomaz, Membranes polyhydroxybutyrate with hydroxyapatite for use as biomaterials | Membranas de polihidroxibutirato com hidroxiapatita para utilização como biomaterial, *Rev. Mater.* 22 (2017). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170004.0236>.
- [63] L. Ma, Z. Zhang, J. Li, X. Yang, B. Fei, P.H.M. Leung, X. Tao, A New Antimicrobial Agent: Poly (3-hydroxybutyric acid) Oligomer, *Macromol. Biosci.* 19 (2019).  
<https://doi.org/10.1002/mabi.201800432>.

- [64] L. Ferreira, G. Cabrera, D. De Microbiologia, I.D.C. Biomédicas, U.D.S. Paulo, A. Prof, L. Prestes, S.P. Sp, R. Costa, S. Rocha, M. Keico, J. Geraldo, Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil, *Quim. Nova.* 30 (2007) 1732–1743.
- [65] R. Crétois, N. Follain, E. Dargent, J. Soulestin, S. Bourbigot, S. Marais, L. Lebrun, Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites, *J. Memb. Sci.* 467 (2014) 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.015>.
- [66] A.J. Owen, J. Heinzl, Ž. Škrbić, V. Divjaković, Crystallization and melting behaviour of PHB and PHB/HV copolymer, *Polymer (Guildf).* 33 (1992) 1563–1567. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90139-N](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90139-N).
- [67] Z. Li, J. Yang, X.J. Loh, Polyhydroxyalkanoates: Opening doors for a sustainable future, *NPG Asia Mater.* 8 (2016) e265–20. <https://doi.org/10.1038/am.2016.48>.
- [68] G. Yildirmaz, S. Akgöl, M.Y. Arica, H. Sönmez, A. Denizli, Polyhydroxyethylmethacrylate/polyhydroxybutyrate composite membranes for fluoride release, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2002) 976–981. <https://doi.org/10.1002/app.11397>.
- [69] L. Mächler, M.S. Brennwalda, L. Tyrollerab, D.M. Livingstonea, R. Kipfer, Conquering the outdoors with on-site mass spectrometry, *Chimia (Aarau).* 68 (2014) 155–159. <https://doi.org/10.2533/chimia.2014.155>.
- [70] S. Lai, W. Sun, T. Don, Preparation and Characterization of Biodegradable Polymer Blends From Poly ( 3-hydroxybutyrate )/ Poly ( vinyl acetate ) - Modified Corn Starch, 1 (2015). <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [71] M. Koller, Advances in polyhydroxyalkanoate (PHA) production, *Bioengineering.* 4 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4040088>.
- [72] E. Ten, L. Jiang, M.P. Wolcott, Crystallization kinetics of poly ( 3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate )/ cellulose nanowhiskers composites, *Carbohydr. Polym.* 90 (2012) 541–550. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.076>.
- [73] D. Daranarong, R.T.H. Chan, N.S. Wanandy, R. Molloy, W. Punyodom, L.J.R. Foster, Electrospun polyhydroxybutyrate and poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) composites as nanofibrous scaffolds, *Biomed Res. Int.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/741408>.
- [74] A. Lopera-Valle, J. V. Caputo, R. Leão, D. Sauvageau, S.M. Luz, A. Elias, Influence of epoxidized Canola Oil (eCO) and Cellulose Nanocrystals (CNCs) on the mechanical and thermal properties of polyhydroxybutyrate (PHB)-Poly(lactic acid) (PLA) blends, *Polymers (Basel).* 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11060933>.

- [75] J. Huang, I. Ahmad, M. Mariano, S. Thomas, H. Kargarzadeh, A. Dufresne, N. Lin, A. Gałęski, Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 87 (2018) 197–227. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>.
- [76] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, Nanocelluloses: A new family of nature-based materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- [77] M. Song, M. Tang, S. Lv, X. Wang, B. Jin, Z. Zhong, Y. Huang, The pyrolysis of multi-component municipal solid waste in fixed bed reactor for activated carbon production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 109 (2014) 278–282. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.018>.
- [78] H. Kargarzadeh, J. Huang, N. Lin, I. Ahmad, M. Mariano, A. Dufresne, S. Thomas, A. Gałęski, Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 87 (2018) 197–227. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>.
- [79] K.J. De France, T. Hoare, E.D. Cranston, Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4609–4631. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00531>.
- [80] M.B. Thürmer, C.E. Diehl, F.J.B. Brum, L.A. Dos Santos, Preparation and characterization of hydrogels with potential for use as biomaterials, *Mater. Res.* 17 (2014) 109–113. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.223613>.
- [81] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, *J. Adv. Res.* 6 (2015) 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>.
- [82] Lh. Yahia, History and Applications of Hydrogels, *J. Biomed. Sci.* 04 (2015) 1–23. <https://doi.org/10.4172/2254-609x.100013>.
- [83] L. Muthulakshmi, U. Pavithra, V. Sivaranjani, N. Balasubramanian, K.M. Sakthivel, C.I. Pruncu, A novel Ag/carrageenan–gelatin hybrid hydrogel nanocomposite and its biological applications: Preparation and characterization, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 115 (2021) 104257. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104257>.
- [84] A.N. DE MINERAÇÃO, Anuario Mineral Brasileiro, Principais Substâncias Metálicas (Ano Base 2017), *Anuário Miner. Bras.* 1 (2018) 22. [http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb\\_2018.pdf](http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf).
- [85] O.F. Lopes, V.R. de Mendonca, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, Oxido de niobio:

- Uma visao sobre a sintese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicacao em fotocatalise heterogenea, *Quim. Nova.* XY (2015) 1–12.
- [86] M. Jurić, L. Androš Dubraja, D. Pajić, F. Torić, A. Zorko, A. Ozarowski, V. Despoja, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte, Experimental and Theoretical Investigation of the Anti-Ferromagnetic Coupling of Cr<sup>III</sup> Ions through Diamagnetic -O-NbV-O- Bridges, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 6879–6889. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00181>.
- [87] M. Trejda, J. Kujawa, M. Ziolk, J. Mrowiec-Białoń, Nb-containing mesoporous materials of MCF type-Acidic and oxidative properties, *Catal. Today.* 139 (2008) 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.006>.
- [88] M.R. Joya, J.J. Barba Ortega, A.M. Raba Paez, J.G. da Silva Filho, P.D.T. Cavalcante Freire, Synthesis and characterization of nano-particles of niobium pentoxide with orthorhombic symmetry, *Metals (Basel).* 7 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.3390/met7040142>.
- [89] A.D. Burnham, A.J. Berry, B.J. Wood, G. Cibin, The oxidation states of niobium and tantalum in mantle melts, *Chem. Geol.* 330–331 (2012) 228–232. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.002>.
- [90] R.L. Ciceo, M. Todea, D. Toloman, M. Muresan-Pop, V. Simon, Structure-composition correlation in niobium containing borophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 542 (2020) 120102. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120102>.
- [91] M. Ziolk, Niobium-containing catalysts - The state of the art, *Catal. Today.* 78 (2003) 47–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00340-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00340-1).
- [92] R.T. Antonello, C.H. Araujo Filho, Oscar Olimpio de; Gonszalez, S.L. Urtiga Filho, F. Ambrozio Filho, Técnica De Metalurgia Do Pó De Moagem De Alta, 65º Congr. Anu. Da ABM. (2010) 3206–3214.
- [93] C.J. Carmalt, E.S. Peters, I.P. Parkin, T.D. Manning, A.L. Hector, Chemical vapor deposition of niobium disulfide thin films, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4470–4476. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400308>.
- [94] O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application in heterogeneous photocatalysis, *Quim. Nova.* 38 (2014) 106–117. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>.
- [95] G.N. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, R. Sobolewski, Picosecond superconducting

- single-photon optical detector, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 705–707.  
<https://doi.org/10.1063/1.1388868>.
- [96] C.C.M. Pereira, M.H.C. De La Cruz, E.R. Lachter, Liquid phase alkylation of anisole and phenol catalyzed by niobium phosphate, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 367–370.  
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000200025>.
- [97] F.H. Allen, research papers The Cambridge Structural Database : a quarter of a million crystal structures and rising research papers, *Acta Cryst. B* 58 (2002) 380–388.
- [98] J. Buha, D. Arčon, M. Niederberger, I. Djerdj, Solvothermal and surfactant-free synthesis of crystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, and Co-doped HfO<sub>2</sub> nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15537–15543.  
<https://doi.org/10.1039/c0cp01298j>.
- [99] I. Nowak, M. Ziolek, Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.  
<https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- [100] R.A. Rani, A.S. Zoolfakar, A.P. O’Mullane, M.W. Austin, K. Kalantar-Zadeh, Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 15683–15703.  
<https://doi.org/10.1039/c4ta02561j>.
- [101] P.R. Paraíso, A. Ito, F.F.M. Susuki, R. Bergamasco, E.S. Cossich, Produção E Caracterização De Membranas Poliméricas, Usando Os Aditivos Cloreto De Potássio E De Lítio, Em Condições Idênticas, *Engevista*. 18 (2018) 142.  
<https://doi.org/10.22409/engevista.v18i1.711>.
- [102] Y.C. Choi, B. Park, Effects of high-temperature exposure on fractal dimension of fly-ash-based geopolymer composites, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 7655–7668.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.034>.
- [103] L.I. Skatkov, V. V. Konotop, P.G. Cheremskoy, V.P. Gomozov, B.I. Bayrachny, Surface fractal dimension of sintered porous solid niobium, *Appl. Surf. Sci.* 81 (1994) 427–429. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90046-9).
- [104] R. Socoteanu, M. Anastasescu, G. Dobrescu, R. Boscencu, G. Vasiliu, C. Constantin, AFM imaging, fractal analysis and in vitro cytotoxicity evaluation of Zn(II) vs. Cu(II) porphyrins, *Chaos, Solitons and Fractals*. 77 (2015) 304–309.  
<https://doi.org/10.1016/j.chaos.2015.06.013>.
- [105] M.N. Starodubtseva, I.E. Starodubtsev, E.G. Starodubtsev, Novel fractal characteristic of atomic force microscopy images, *Micron*. 96 (2017) 96–102.

- <https://doi.org/10.1016/j.micron.2017.02.009>.
- [106] S. Thielen, B. Magyar, A. Piros, Reconstruction of three-dimensional turned shaft surfaces with fractal functions, *Tribol. Int.* 95 (2016) 349–357.  
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.028>.
- [107] Y. Morag, I. Etsion, Resolving the contradiction of asperities plastic to elastic mode transition in current contact models of fractal rough surfaces, *Wear.* 262 (2007) 624–629. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.07.007>.
- [108] X.-D. Wang, C.-X. Shi, Z.-W. Liao, X.-S. He, L. Wang, Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process, *Huanjing Kexue/Environmental Sci.* 39 (2018) 4249–4256.  
<https://doi.org/10.13227/j.hjcx.201711229>.
- [109] M.N. Starodubtseva, I.E. Starodubtsev, N.I. Yegorenkov, N.S. Kuzhel, E.E. Konstantinova, S.A. Chizhik, Physical-mechanical image of the cell surface on the base of AFM data in contact mode, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 256 (2017).  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/256/1/012016>.
- [110] P. Baveye, J.-Y. Parlange, B.A. Stewart, *Fractals in soil science*, Geoderma. (2000).  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00118-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00118-9).
- [111] N. Kojima, M. Laba, X.M. Velez Liendo, A. V. Bradley, A.C. Millington, P. Baveye, Causes of the apparent scale independence of fractal indices associated with forest fragmentation in Bolivia, *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 61 (2006) 84–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2006.08.001>.
- [112] D.J. Whitehouse, *Handbook of Surface and Nanometrology*, Handb. Surf. Nanometrology. (2003). <https://doi.org/10.1887/0750305835>.
- [113] D. Johnson, N. Hilal, Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: A comprehensive review, *Desalination.* 356 (2015) 149–164. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.019>.
- [114] T. Tsuchihara, S. Yoshimoto, H. Minakawa, K. Shirahata, S. Ishida, A review of environmental tracer-based research of interaction between surface water and groundwater, *J. Groundw. Hydrol.* 60 (2018) 169–192.  
<https://doi.org/10.5917/jagh.60.169>.
- [115] V.J. Morris, A.R. Kirby, A.P. Gunning, *Atomic Force Microscopy for Biologists*, (2010) 399.
- [116] L. Bao, J. Ma, W. Long, P. He, T.A. Zhang, A. V. Nguyen, Fractal analysis in particle dissolution: A review, *Rev. Chem. Eng.* 30 (2014) 261–287.

- <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0032>.
- [117] L. Zhao, M. Zhang, Y. He, J. Chen, H. Hong, B.Q. Liao, H. Lin, A new method for modeling rough membrane surface and calculation of interfacial interactions, *Bioresour. Technol.* 200 (2016) 451–457.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.055>.
- [118] A. Otero-Fernández, P. Díaz, J.A. Otero, R. Ibáñez, A. Maroto-Valiente, L. Palacio, P. Prádanos, F.J. Carmona, A. Hernández, Morphological, chemical and electrical characterization of a family of commercial nanofiltration polyvinyl alcohol coated polypiperazineamide membranes, *Eur. Polym. J.* 126 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109544>.
- [119] C. Morlay, J.P. Joly, Contribution to the textural characterisation of Filtrasorb 400 and other commercial activated carbons commonly used for water treatment, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 535–543. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9322-3>.
- [120] K.C. Khulbe, C.Y. Feng, T. Matsuura, *Synthetic Polymeric Membranes*, Berlin, 2008.
- [121] A.H. Bahremand, S.M. Mousavi, A. Ahmadpour, M. Taherian, Biodegradable blend membranes of poly (butylene succinate)/cellulose acetate/dextran: Preparation, characterization and performance, *Carbohydr. Polym.* 173 (2017) 497–507.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.010>.
- [122] L.M. Peixoto F., E. Batitucci, C.B.S. Daroz, H.R. Sampaio F., Tratamento térmico do silano para melhorar a cimentação adesiva de restaurações cerâmicas odontológicas, *Cerâmica.* 59 (2013) 460–465. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132013000300017>.
- [123] X. Chen, J. Zhou, N. Ding, Fractal characterization of pore system evolution in cementitious materials, *KSCE J. Civ. Eng.* 19 (2015) 719–724.  
<https://doi.org/10.1007/s12205-013-0320-2>.
- [124] Y. Gao, K. Wu, Q. Yuan, Limited fractal behavior in cement paste upon mercury intrusion porosimetry test: Analysis and models, *Constr. Build. Mater.* 276 (2021) 122231. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122231>.
- [125] H. Sun, D. Mašín, J. Najser, V. Neděla, E. Navrátilová, Fractal characteristics of pore structure of compacted bentonite studied by ESEM and MIP methods, *Acta Geotech.* 15 (2020) 1655–1671. <https://doi.org/10.1007/s11440-019-00857-z>.
- [126] X. Chen, D. Shi, S. Guo, Experimental Study on Damage Evaluation, Pore Structure and Impact Tensile Behavior of 10-Year-Old Concrete Cores After Exposure to High Temperatures, *Int. J. Concr. Struct. Mater.* 14 (2020). <https://doi.org/10.1186/s40069-020-0393-5>.



- [127] G. V Tagliaferro, P.H.F. Pereira, L.Á. Rodrigues, M.L.C. Pinto Da Silva, Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea, *Quim. Nova.* 34 (2011) 101–105.  
<https://doi.org/10.1590/s0100-40422011000100020>.
- [128] N. Asasian, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.040>.
- [129] K.V. Kumar, Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 564–567. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.018>.
- [130] E. Salehi, S.S. Madaeni, F. Heidary, Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane: Isotherms, thermodynamics and kinetics, *Sep. Purif. Technol.* 94 (2012) 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.004>.
- [131] B. Sizirici, I. Yildiz, A. AlYammahi, F. Obaidalla, M. AlMehairbi, S. AlKhajeh, T.A.Q. AlHamadi, Adsorptive removal capacity of gravel for metal cations in the absence/presence of competitive adsorption, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 7530–7540. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0999-6>.
- [132] V. Russo, R. Tesser, D. Masiello, M. Trifuoggi, M. Di Serio, Further verification of adsorption dynamic intraparticle model (ADIM) for fluid-solid adsorption kinetics in batch reactors, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1197–1202.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.066>.
- [133] S. Hajati, M. Ghaedi, S. Yaghoubi, Local, cheap and nontoxic activated carbon as efficient adsorbent for the simultaneous removal of cadmium ions and malachite green: Optimization by surface response methodology, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 760–767.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.009>.
- [134] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, P. Llewellyn, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00013-9>.
- [135] J. Paul Chen, J.T. Yoon, S. Yiacoumi, Effects of chemical and physical properties of influent on copper sorption onto activated carbon fixed-bed columns, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1635–1644. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00117-9).
- [136] A.R. Vasques, *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*, Universidade Federal de

Santa Catarina, 2008.

- [137] L.A. Mercante, M.H.M. Facure, D.A. Locilento, R.C. Sanfelice, F.L. Migliorini, L.H.C. Mattoso, D.S. Correa, S. Carlos, S.P. Departamento, D.E. De Materiais, U. Federal, D.S. Carlos, Adsorção de contaminantes orgânicos em nanofibras compósitas de PMMA-óxido de grafeno reduzido, (2017) 365–368.
- [138] P. Coussot-Rico, G. Clarotti, A.A. Benaoumar, A. Najimi, J. Sledz, F. Schue, R. Quatrefages, Relation entre Lénergie de surface de membranes a base de polyhydroxyalkanoates et ládsorption des proteines sur ces memes membranes, Eur. Polym. 30 (1994) 1327–1333.
- [139] R. Dafouz Ramírez, Y. Valcárcel Rivera, Cafeína como contaminante ambiental, Rev. Toxicol. 34 (2017) 136–142.
- [140] J.M.M. Bega, J.N. de Oliveira, L.L. Albertin, W.D. Isique, Uso da cafeína como indicador de poluição por esgoto doméstico em corpos d’água urbanos, Eng. Sanit. e Ambient. 26 (2021) 381–388. <https://doi.org/10.1590/s1413-415220190084>.
- [141] A.C. Bernegossi, A.P. Ogura, G.B. Castro, M.C. Felipe, M.R.D.L. e Silva, J.J. Corbi, Contaminação emergente de cafeína em ambientes tropicais: aspectos ecotoxicológicos aplicados à gestão dos recursos hídricos, in: A.C. Carvalho (Ed.), Gestão Ambient. Nos Trópicos Úmidos Impactos Das Ações Humanas Nos Recur. Nat. Das Front. Amaz., 1st ed., Editora Científica Digital, 2021: p. 306.
- [142] A. Mizukawa, T.C. Filippe, L.O.M. Peixoto, B. Scipioni, I.R. Leonardi, J.C.R. de Azevedo, Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers, Rev. Bras. Recur. Hidricos. 24 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1590/2318-0331.241920180184>.
- [143] E.A. Campos, Y. Gushikem, Composite Membrane of Niobium ( V ) Oxide and Cellulose Acetate : Preparation and Characterization, 126 (1997) 121–126.
- [144] M. Zanini, A. Lavoratti, L.K. Lazzari, D. Galiotto, C. Baldasso, A.J. Zattera, Obtaining hydrophobic aerogels of unbleached cellulose nanofibers of the species eucalyptus sp. and pinus elliottii, J. Nanomater. 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/4646197>.
- [145] S. Fujisawa, T. Saito, S. Kimura, T. Iwata, A. Isogai, Surface engineering of ultrafine cellulose nanofibrils toward polymer nanocomposite materials, Biomacromolecules. 14 (2013) 1541–1546. <https://doi.org/10.1021/bm400178m>.
- [146] E. Indarti, Marwan, W. Wan Daud, Dispersion stability of nanocellulose in nonpolar solvent: Chloroform, Mater. Sci. Forum. 998 MSF (2020) 170–175. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.998.170>.
- [147] C.A. Casagrande, W.L. Repette, Monitoring tetraethoxysilane hydrolysis/condensation

- in solutions with low alcoholic content by infrared spectroscopy, *Rev. Mater.* 23 (2018). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0571>.
- [148] L. Zhang, X. Deng, Z. Huang, Miscibility, thermal behaviour and morphological structure of poly(3-hydroxybutyrate) and ethyl cellulose binary blends, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 5379–5387. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)84642-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)84642-3).
- [149] K. Beck, H. Seyeda, U. Sulkowski, A. Rosenkranz, United States Patent : US 7.241,911 B2 - Niobium Compound, 2007.
- [150] K. Pereira, Antonio, Telhado, De Oliveria, process of production of ammonium Niobium oxalate, 2006. <http://www.google.com.bd/patents/US7763563>.
- [151] J.C. Mierzwa, PHA3418 - Processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes, *J. Chem. Inf. Model.* 53 (2017) 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [152] E. Karimzadeh, A. Arman, B. Astinchap, A. Ahmadpourian, B. Safibonab, A. Boochani, Investigation Fractal and Thickness Effect on Oxidize Layer Behavior of Cu Thin Films by AFM, *Eur. J. Sci. Res.* 111 (2013) 491–499. <http://www.europeanjournalofscientificresearch.com>.
- [153] S. Kulesza, M. Bramowicz, A comparative study of correlation methods for determination of fractal parameters in surface characterization, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.132>.
- [154] A. Chollangi, M.M. Hossain, Separation of proteins and lactose from dairy wastewater, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 46 (2007) 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.05.022>.
- [155] K. Rajan, A. Djiouleu, G. Kandhola, N. Labbé, J. Sakon, D.J. Carrier, J.W. Kim, Investigating the effects of hemicellulose pre-extraction on the production and characterization of loblolly pine nanocellulose, *Cellulose*. 27 (2020) 3693–3706. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03018-8>.
- [156] A. Atakhanov, I. Turdikulov, B. Mamadiyrov, N. Abdullaeva, I. Nurgaliev, Y. Khaydar, S. Rashidova, Isolation of Nanocellulose from Cotton Cellulose and Computer Modeling of Its Structure, *Open J. Polym. Chem.* 09 (2019) 117–129. <https://doi.org/10.4236/ojpcem.2019.94010>.
- [157] K. Rahbar Shamskar, H. Heidari, A. Rashidi, Study on Nanocellulose Properties Processed Using Different Methods and Their Aerogels, *J. Polym. Environ.* 27 (2019) 1418–1428. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01438-7>.
- [158] A.J. Ramiro de Castro, G.D. Saraiva, A.C. Oliveira, V.O. Sousa Neto, A.J. Paula, A.G.

- Souza Filho, O.P. Ferreira, Ordered porous carbons from hydrothermally treated biomass: Effects of the thermal treatments on the structure and porosity, *Vib. Spectrosc.* 111 (2020) 103175. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103175>.
- [159] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, S. Shruti, Gallium-containing phosphosilicate glasses: Functionalization and in-vitro bioactivity, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 3190–3196. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.046>.
- [160] C.A. Casagrande, S.H.P. Cavalaro, W.L. Repette, Ultra-high performance fibre-reinforced cementitious composite with steel microfibres functionalized with silane, *Constr. Build. Mater.* 178 (2018) 495–506. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.167>.
- [161] J. Peng, Y. Yao, X. Zhang, C. Li, Q. Yang, Superhydrophobic mesoporous silica nanospheres achieved via a high level of organo-functionalization, *Chem. Commun.* 50 (2014) 10830–10833. <https://doi.org/10.1039/c4cc03975k>.
- [162] T.S. Santos, F. Cotting, V.R. Capelossi, Study of the obtaining conditions of vinyltretoxysilane film as corrosion protection of the galvanized steel [Estudo das condições de obtenção do filme viniltriétoxisilano na proteção contra a corrosão do aço galvanizado], *Rev. Mater.* 25 (2020) 1–16. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85090634621&doi=10.1590%2FS1517-707620200002.1052&partnerID=40&md5=ad4dbe5f8ef7bb775e52cf375549c829>.
- [163] M. Resina, J. Macanás, J. de Gyves, M. Muñoz, Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Memb. Sci.* 289 (2007) 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.049>.
- [164] D. Chattopadhyay, B. Patel, Synthesis, Characterization and Application of Nano Cellulose for Enhanced Performance of Textiles, *J. Text. Sci. Eng.* 06 (2016). <https://doi.org/10.4172/2165-8064.1000248>.
- [165] M.M.Y. Zaghoul, Y.S. Mohamed, H. El-Gamal, Fatigue and tensile behaviors of fiber-reinforced thermosetting composites embedded with nanoparticles, *J. Compos. Mater.* 53 (2019) 709–718. <https://doi.org/10.1177/0021998318790093>.
- [166] E.C. Lengowski, G.I.B. Muniz de, S. Nisgoski, W.L.E. Magalhães, Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity, *Sci. For. Sci.* 41 (2013) 185–194.
- [167] I.L.M. Costa, A.R.R. Alves, D.R. Mulinari, Surface Treatment of *Pinus Elliottii* Fiber

- and its Application in Composite Materials for Reinforcement of Polyurethane, *Procedia Eng.* 200 (2017) 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.048>.
- [168] S. Han, Q. Sun, H. Zheng, J. Li, C. Jin, Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.024>.
- [169] K.C. Reis, J. Pereira, A.C. Smith, C.W.P. Carvalho, N. Wellner, I. Yakimets, Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films, *J. Food Eng.* 89 (2008) 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.04.022>.
- [170] A.R.T. Machado, P.F.Q. Martins, E.M.B. Fonseca, K.C. Reis, Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café, *Rev. Mater.* 15 (2010) 400–404. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762010000300002>.
- [171] W.T. Wulandari, A. Rochliadi, I.M. Arcana, Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 107 (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012045>.
- [172] N.S. Lani, N. Ngadi, A. Johari, M. Jusoh, Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites, *J. Nanomater.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/702538>.
- [173] D.J. Kim, H.Y. Hwang, S.Y. Nam, Characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES)/silica-phosphate sol-gel composite membrane: Effects of the sol-gel composition, *Macromol. Res.* 21 (2013) 1194–1200. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1162-y>.
- [174] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, Electrical and structural characterisation of plasma-polymerized TEOS thin films as humidity sensors, *Moroccan J. Condens. Matter.* 12 (2011) 208–212. <http://revues.imist.ma/?journal=MJCM&page=article&op=view&path%5B%5D=276>.
- [175] T.V.B. Figueiredo, M.I. Campos, L.S. Sousa, J.R. Da Silva, J.I. Druzian, Produção e caracterização de polihidroxialcanoatos obtidos por fermentação da glicerina bruta residual do biodiesel, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1111–1117. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140183>.
- [176] A.S. Asran, K. Razghandi, N. Aggarwal, M.G. H., T. Groth, Nanofibers from Blends of Polyvinyl Alcohol and Polyhydroxy butyrate as a potential scaffold material for, *Biomacromolecules.* 11 (2010) 3413–3421.

- [177] A.L. Shiguihara, M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino, Chemical modification of niobium layered oxide by tetraalkylammonium intercalation, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1366–1376. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000700024>.
- [178] L.D. Gómez, J.E. Rodríguez-Páez, Micro/nanoscale mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles: Effect of synthesis conditions and doping with N, C, or S on their properties, *Nano-Structures and Nano-Objects.* 17 (2019) 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.11.002>.
- [179] Cleonilson M. Barbosa, M.V.M. Souto, M.J.S. Lima, U.U. Gomes, C.P. de Souza, A.B. Vital, Síntese E Caracterização Do Precursor Oxálico, *Abm.* (2013) 4082–4089.
- [180] G.M.M.M. Lustosa, Síntese via método dos precursores poliméricos e caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> modificadas com zinco-nióbio e cobalto-nióbio, 2017.
- [181] S. Tahara, Y. Takeda, Y. Sugahara, Preparation of organic-inorganic hybrids possessing nanosheets with perovskite-related structures via exfoliation during a sol-gel process, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6198–6204. <https://doi.org/10.1021/cm0514793>.
- [182] Y. Peng, D.J. Gardner, Y. Han, A. Kiziltas, Z. Cai, M.A. Tshabalala, Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity, *Cellulose.* 20 (2013) 2379–2392. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>.
- [183] A.L.S. Pereira, E.M.S. Cordeiro, D.M. Nascimento, J.P.S. Morais, M. de S.M. Sousa, M.F. Rosa, Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do Pseudocaule de bananeira, *V Congr. Norte - Nord. Pesqui. e Inovação.* (2010) 8.
- [184] J. do N. Lunz, S.B. Cordeiro, J.C.F. Mota, M. de F. V. Marques, Otimização do processo de obtenção de nanocelulose a partir da fibra de curauá, *Congr. Bras. Polim.* (2011) 429–434.
- [185] M. Zanini, A. Lavoratti, M.V.G. Zimmermann, D. Galiotto, F. Matana, C. Baldasso, A.J. Zattera, E. Di Maio, Aerogel preparation from short cellulose nanofiber of the *Eucalyptus* species, *J. Cell. Plast.* 53 (2017) 503–512. <https://doi.org/10.1177/0021955X16670590>.
- [186] C.S.K. Achoundong, N. Bhuwania, S.K. Burgess, O. Karvan, J.R. Johnson, W.J. Koros, Silane modification of cellulose acetate dense films as materials for acid gas removal, *Macromolecules.* 46 (2013) 5584–5594. <https://doi.org/10.1021/ma4010583>.
- [187] M. Smyth, C. Fournier, C. Driemeier, C. Picart, E.J. Foster, J. Bras, Tunable Structural and Mechanical Properties of Cellulose Nanofiber Substrates in Aqueous Conditions

- for Stem Cell Culture, *Biomacromolecules*. 18 (2017) 2034–2044.  
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00209>.
- [188] E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman, Roughness parameters, *J. Mater. Process. Technol.* 123 (2002) 133–145.  
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2).
- [189] R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, F.M. Yamaji, F.L. Leite, Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, *At. Force Microsc. - Imaging, Meas. Manip. Surfaces At. Scale*. (2012). <https://doi.org/10.5772/37583>.
- [190] W. Zahn, A. Zösch, The dependence of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy, *Fresenius. J. Anal. Chem.* 365 (1999) 168–172.  
<https://doi.org/10.1007/s002160051466>.
- [191] M. Fani, M.A. Wankenne, A celulose microcristalina na indústria alimentícia, *Foods Ingredients Bras.* 27 (2013) 38–42.
- [192] D.R. Morse, J.H. Lawton, M.M. Dodson, M.H. Williamson, Fractal dimension of vegetation and the distribution of arthropod body lengths, *Nature*. 314 (1985) 731–733.  
<https://doi.org/10.1038/314731a0>.
- [193] J.R. Mureika, Primordial black hole evaporation and spontaneous dimensional reduction, *Phys. Lett. Sect. B Nucl. Elem. Part. High-Energy Phys.* 716 (2012) 171–175. <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2012.08.029>.
- [194] S. Nagarajan, E.M. Woo, Three-dimensional periodic architecture in Poly( $\epsilon$ -caprolactone) crystallized in bulk aggregates, *Polymer (Guildf)*. 210 (2020) 123059.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123059>.
- [195] S. Kim, K.W. Park, H. young Woo, J. Hong, Time-resolved fractal dimension analysis in ferroelectric copolymer thin films using R-based image processing, *Mater. Lett.* 230 (2018) 195–198. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.125>.
- [196] S.S. Kalagi, P.S. Patil, Studies on electrochemical activity of CNT/PANI composite thin film coating on ITO coated glass surfaces: Effect of concentration on fractal dimension, *Electrochim. Acta*. 231 (2017) 521–528.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.047>.
- [197] F.M. Mwema, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, Dependence of fractal characteristics on the scan size of atomic force microscopy (AFM) phase imaging of aluminum thin films, *Mater. Today Proc.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.316>.
- [198] E. Pehlivan, G.A. Niklasson, Fractal dimensions of niobium oxide films probed by

- protons and lithium ions, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2337164>.
- [199] Y.L. Kong, S. V. Muniandy, K. Sulaiman, M.S. Fakir, Random fractal surface analysis of disordered organic thin films, *Thin Solid Films*. 623 (2017) 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.007>.
- [200] A. Adeniyi, R. Mbaya, P. Popoola, F. Gomotsegang, I. Ibrahim, M. Onyango, Predicting the fouling tendency of thin film composite membranes using fractal analysis and membrane autopsy, *Alexandria Eng. J.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.aej.2020.07.046>.
- [201] W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview, *Tsinghua Sci. Technol.* 10 (2005) 639–664. [https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(05)70134-6).
- [202] J. Ribeiro Lopes, R. Azevedo dos Reis, L.E. Almeida, Production and characterization of films containing poly(hydroxybutyrate) (PHB) blended with esterified alginate (ALG-e) and poly(ethylene glycol) (PEG), *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.44362>.
- [203] X. Lin, S. Li, J. Jung, W. Ma, L. Li, X. Ren, Y. Sun, T.S. Huang, PHB/PCL fibrous membranes modified with SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-based core@shell composite nanoparticles for hydrophobic and antibacterial applications, *RSC Adv.* 9 (2019) 23071–23080. <https://doi.org/10.1039/c9ra04465e>.
- [204] T.M. Machado, Estabilização de emulsões concentradas de óleo de laranja com isolado proteico de ervilha, 2019.
- [205] D. Hansen, N. Bomholt, J.C. Jeppesen, A.C. Simonsen, Contact angle goniometry on single micron-scale fibers for composites, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.018>.
- [206] N. Picolo, S.M.G. Lebrão, Análise do ângulo de contato de materiais superhidrofóbicos, Mauá, 2018. <https://maua.br/files/122018/analise-do-angulo-contato-materiais-superhidrofobicos-281650.pdf>.
- [207] J.-M. Jeong, K.Y. Rhee, S.-J. Park, Effect of chemical treatments on lithium recovery process of activated carbons, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.009>.
- [208] B.Y. Jeong, E.H. Jung, J.H. Kim, Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.111>.
- [209] E.A. Campos, Y. Gushikem, Composite membrane of Niobium(V) oxide and cellulose



- acetate: Preparation and characterization, *J. Colloid Interface Sci.* 193 (1997) 121–126.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5051>.
- [210] F.A. Pavan, M.S.P. Francisco, R. Landers, Y. Gushikem, Adsorption of Phosphoric Acid on Niobium Oxide Coated Cellulose Fiber : Preparation , Characterization and Ion Exchange Property, 16 (2005) 815–820.
- [211] D. Ge, W. Shi, L. Ren, F. Zhang, G. Zhang, X. Zhang, Q. Zhang, Variation analysis of affinity-membrane model based on Freundlich adsorption, *J. Chromatogr. A.* 1114 (2006) 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.026>.
- [212] B. Van Der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds, 29 (2002) 23–31.

## APÊNDICE I – Validação do método analítico

Validação de método cromatográfico para o poluente de preocupação emergente (fármaco de estudo (Cafeína))

### Preparo da amostra

Após os primeiros testes, verificou-se que o trabalho seria realizado utilizando como fase móvel metanol: água ultrapura (70:30, v/v), a uma vazão de 0,5 mL/min, injeção de 20 µL, forno a temperatura ambiente com sala controlada a 19 °C, detector a 272 nm e tempo de análise de 5 min. Tendo como referencial esses primeiros testes, a validação analítica foi iniciada com o preparo das soluções de cafeína a serem testados.

Inicialmente, três soluções mãe de cafeína de 1 mg/mL foram preparadas em balão volumétrico de 10 ml utilizando a fórmula:

$$\text{Concentração} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (1)$$

Assim, substituindo os valores na fórmula obteve-se o valor de 0,01 g a ser pesado. Como a concentração da solução mãe é alta, foi realizada a diluição para uma concentração final de 10 µg/mL, também em balão volumétrico de 10 ml de acordo com a fórmula abaixo

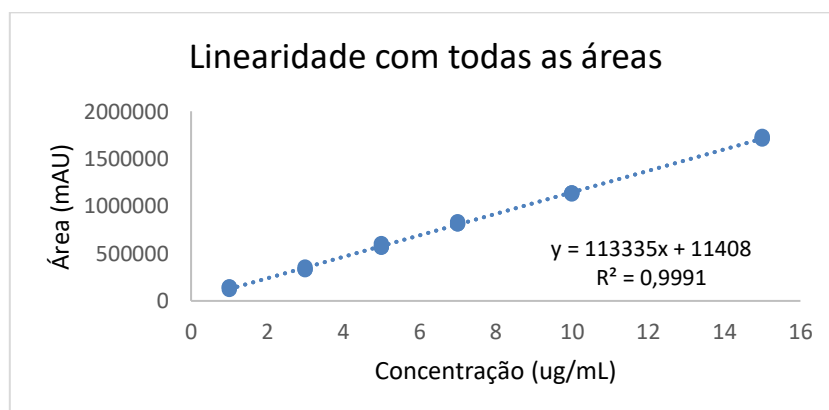
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (2)$$

Onde  $C_1$  é a concentração da solução mãe,  $V_1$  corresponde ao volume a ser pipetado da solução mãe,  $C_2$  é a concentração final da diluição e  $V_2$  corresponde ao volume que será utilizado para fazer a diluição. Assim, substituindo os valores na fórmula, foi pipetado 100 µL da solução mãe em um balão de 10 mL e completado com o solvente de interesse.

Pode-se observar que todas as grandezas precisam estar com os valores na mesma unidade e, por isso na fórmula foi inserido o valor de 1000 µg/mL e não 1 mg/mL. Além disso, o valor a ser pipetado é diretamente proporcional ao volume do balão volumétrico utilizado. Dessa mesma forma, os valores de concentração também podem ser substituídos para saber o volume a ser pipetado para o preparo de diferentes concentrações, como realizado na linearidade (Tabela 18).

**Tabela 16. Parâmetros de validação de método analítico com precisão e exatidão utilizando seis concentrações em triplicata**

Concentração teórica (µg/mL)	Área (mAU)	Média (mAU)	Desvio Padrão	Concentração real (µg/ml)	Precisão	Exatidão
1	119579					
1	139058	134268,67	12975,759	1,084	9,664	8,405
1	144169					
3	333741					
3	326282	337241,33	13066,011	2,875	3,874	-4,168
3	351701					
5	570394					
5	564015	579390	21345,541	5,012	3,684	0,231
5	603761					
7	807160					
7	808214	815633,67	13774,116	7,096	1,689	1,371
7	831527					
10	1126186					
10	1134391	1132091,3	5155,6891	9,888	0,455	-1,118
10	1135697					
15	1701454					
15	1714846	1716574,7	16054,951	15,045	0,935	0,302
15	1733424					



### Determinação dos limites de detecção e quantificação

O limite de detecção é a menor concentração da substância analisada que pode ser detectada, mas não necessariamente será quantificada pelo equipamento. Esse limite pode ser

determinado de acordo com a intensidade do sinal gerado em relação ao ruído, que deve ser maior ou igual a 2:1 e pode ser calculado de acordo com a equação:

$$\text{Limite de detecção} = \frac{3,3 \cdot \sigma}{IC}$$

(5)

Onde, IC é a inclinação da curva de calibração estabelecida no parâmetro de linearidade e  $\sigma$  pode ser obtido a partir do desvio padrão do intercepto com o eixo Y de três curvas de calibração construídas com concentrações próximas ao limite de detecção esperado. Ou seja, o limite de detecção pode ser simplificado na equação apresentada abaixo:

$$\text{Limite de detecção} = \frac{3,3 \cdot \text{Desvio padrão do coeficiente linear}}{\text{Média do coeficiente angular}}$$

(6)

Já o limite de quantificação é a menor concentração da substância desejada capaz de ser determinada com exatidão e precisão. Assim como no limite de detecção, esse limite também é identificado pela razão de sinal/ruído que, neste caso, deve ser ao menos de 10:1.

$$\text{Limite de quantificação} = \frac{10 \cdot \sigma}{IC}$$

(7)

Onde, IC é a inclinação da curva de calibração estabelecida no parâmetro de linearidade e  $\sigma$  pode ser obtido a partir do desvio padrão do intercepto com o eixo Y de três curvas de calibração construídas com concentrações próximas ao limite de detecção esperado. Ou seja, o limite de quantificação pode ser simplificado na equação apresentada abaixo:

$$\text{Limite de quantificação} = \frac{10 \cdot \text{Desvio padrão do coeficiente linear}}{\text{Média do coeficiente angular}}$$

(8)

O limite de detecção e quantificação foram de 0,23  $\mu\text{g/mL}$  e 0,70  $\mu\text{g/mL}$ , respectivamente.

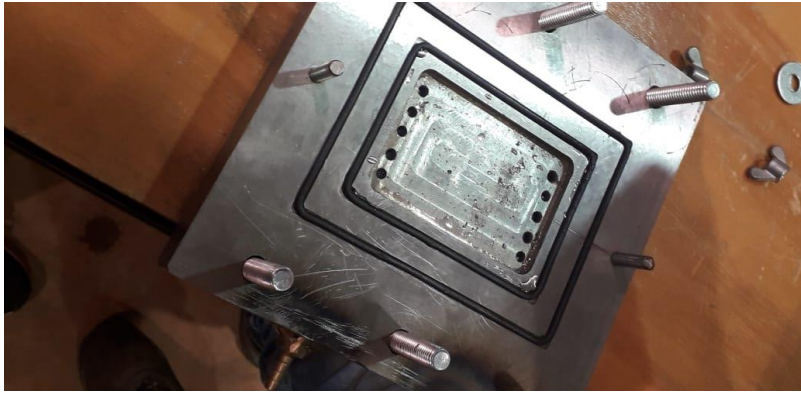
## APÊNDICE II – Desenvolvimento da célula de fluxo

A seguir são apresentados o molde em 3D e a peça usinada para o desenvolvimento do sistema de filtração. A Figura 37 apresenta a célula de fluxo produzida em impressora 3D esse foi o primeiro protótipo que deu origem a célula de fluxo do trabalho.



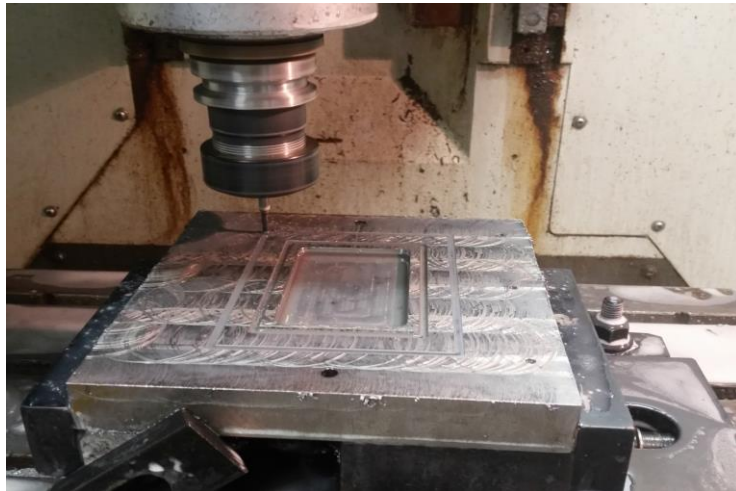
**Figura 39 Célula de Fluxo em PLA em impressão 3D sistema de filtração para membranas**

A seguir na Figura 38, apresenta a célula de fluxo usinada para o sistema de membrana de filtração.



**Figura 40 Célula de Fluxo usinada sistema de filtração para membranas**

A Figura 39 apresenta o processo de produção da célula de fluxo em uma fresadora específica com controle numérico.



**Figura 41 Usinagem do sistema/ processo de criação com cabeçote similar a fresadora**