

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas

**ESPUMA DE POLIURETANO DE BASE BIOLÓGICA CUSTOMIZADA COM
RECOBRIMENTOS DE COPOLÍMEROS HÍBRIDOS NANOESTRUTURADOS
PARA TRATAMENTO DE MÚLTIPLOS CONTAMINANTES AQUOSOS**

Autor: Philipe Augusto Pocidonio Silva
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréface

Belo Horizonte
2024

Philippe Augusto Pocidonio Silva

**ESPUMA DE POLIURETANO DE BASE BIOLÓGICA CUSTOMIZADA COM
RECOBRIMENTOS DE COPOLÍMEROS HÍBRIDOS NANOESTRUTURADOS
PARA TRATAMENTO DE MÚLTIPLOS CONTAMINANTES AQUOSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice.

Belo Horizonte

2024

S586e

Silva, Philippe Augusto Pocidonio.

Espuma de poliuretano de base biológica customizada com recobrimentos de copolímeros híbridos nanoestruturados para tratamento de múltiplos contaminantes aquosos [recurso eletrônico] / Philippe Augusto Pocidonio Silva. - 2024.

1 recurso online (213 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 208-213.

Bibliografia: f. 186-208.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Água - Purificação - Teses. 4. Nanocompósitos (Materiais) - Teses. 5. Dióxido de titânio - Teses. 6. Copolímeros - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A tese intitulada "Espuma de Poliuretano de Base Biológica Customizada com Recobrimentos de Copolímeros Híbridos Nanoestruturados para Tratamento de Múltiplos Contaminantes Aquosos", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pelo candidato **Philippe Augusto Pocidonio Silva**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Rodrigo Lambert Oréfice
Orientador (UFMG)

Dr. Hugo Guimarães Palhares
(UFMG)

Dr. João Paulo Ferreira Santos
(CEFET/MG)

Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo
(UFMG)

Dr. Otávio Bianchi
(UFRGS)

OTAVIO
BIANCHI:00316
305022

Assinatura eletrônica por certificado
Assinatura eletrônica
Assinatura eletrônica

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 19 de abril de 2024

AGRADECIMENTOS

Inicio esses agradecimentos oferecendo tudo o que foi feito nesses quatro anos à Deus. Sem a confiança total nos planos DEle dificilmente teria chegado até esse momento.

Esse trabalho também não seria realizado se eu não tivesse pessoas tão importantes que me mantivessem sonhando, trabalhando e reerguendo todos os dias. Em especial agradeço à minha família, minha avó Maria José da Silva, 100 anos de sabedoria e muito amor para comigo. Meus pais Amauri Silva e Rosângela Silva pela criação, exemplos de vida, amor e carinho. Vocês fizeram tudo que podiam para que eu alcançasse essa vitória! Minha noiva e companheira de vida Laryssa Félix, incondicional é meu amor por você assim como sua confiança em meu potencial. Seu amor para comigo e sua motivação diária foram essenciais para que eu continuasse nessa trajetória. Só isso me fez chegar até aqui.

Agradeço também ao meu amigo e orientador Rodrigo Lambert Oréface, você é minha inspiração, influência profissional e pessoal. Como o mundo acadêmico está carente de pessoas como você, humanas, humildes, compreensivas, gentis e prestativas. Não basta apenas a genialidade, na verdade o esforço pode superar os talentos naturais, mas acredite, o senhor tem tudo isso em si, o que gera um orientador fantástico. Obrigado por tudo! Não posso me esquecer dos meus companheiros de LEPCom e UFMG, Giovani Savini, Ana Eliza, Ricardo, Catarina, Andréia, Miguel, Alice, Talita, Breno, Hugo, Patrícia, Cida, Witor, Tiago, são tantas pessoas boas que de tantas formas contribuíram com auxílios, conversas, incentivos, sorrisos, até mesmo lamentos compartilhados que provavelmente me esqueci de citar de alguém. Muito obrigado a todos vocês.

Agradeço também aos professores Eduardo Nunes e Marys Almeida pelas contribuições técnicas, conversas, amizade, colaborações.

Por fim, para aqueles que leram até este momento, me aproprio da frase de Albert Einstein para dizer que “Cem vezes todos os dias lembro a mim mesmo que minha vida interior e exterior, depende dos trabalhos de outros homens, vivos ou mortos, e que devo esforçar-me a fim de devolver na mesma medida que recebi”, para dizer que não faltará dedicação desse que vos fala, apenas começamos! Espero na minha insignificância mudar o mundo a minha volta. Obrigado Philipe.

RESUMO

Projeções mostram que, em 2025, metade da população mundial estará vivendo em áreas com escassez de água. A ausência de águas superficiais, as atividades antropogênicas, e processos de obtenção de águas potáveis dispendiosos contribuem cada vez mais para esse cenário. Assim há a necessidade de desenvolver novos materiais multifuncionais e cada vez mais efetivos. Neste projeto foi produzido um sistema híbrido, composto por uma espuma de poliuretano, nanosistemas mesoporosos de celulose/haloisita, recobertos de copolímeros dibloco de poli(estireno-*b*-etileno-*ran*-butileno-*b*-estireno) (SEBS) e de *poli*(estireno-*b*-4-vinilpiridina) (PS-*b*-P4VP) contendo (TiO₂) titânia. A partir da mimetização de estruturas hierárquicas porosas recorrendo ao uso de técnicas de síntese via sol-gel, hidrotermal, polimerização *in situ* com expansão química, e processos de inversão de fases gerando estruturas automontáveis obteve-se a funcionalidade necessária para um sistema descontaminante de corante azul de metileno, adsorção de metais pesados como Manganês, Níquel e Cobalto, e adsorção de proteínas (mioglobina) de águas contaminadas. O estudo do novo material revelou que o nanocompósito mesoporoso de celulose/haloisita em proporções diferentes (0, 5 e 10)m/m% na espuma foi responsável por um aumento de 5,5 vezes na capacidade de adsorção de manganês (Mn²⁺) após 30 minutos de contato com uma solução contendo este íon em pH=6,5 para a espuma contendo 5% de nanocompósito e 11,4 vezes para a espuma contendo 10% de nanocompósito, em comparação a amostra de poliuretano puro. Os valores de adsorção também elevaram para o níquel Ni²⁺ e Cobalto Co²⁺. As membranas de copolímero contendo mesoporos e nanopartículas de titânia (0; 0,5; 1,0)m/m% foram obtidas e elevaram a adsorção de mioglobina em pelo menos 50% em comparação a espuma contendo 10% de nanocompósito (Ce/Ha). Além disso, a nanopartícula de TiO₂ acrescida pela primeira vez pela solução de não solvente no processo de inversão de fases, possibilitou elevar em 10% a atividade fotocatalítica e de degradação de corante azul de metileno nas composições testadas. O sistema desenvolvido neste trabalho foi pela primeira vez modulado e demonstra grande potencial único na atuação como múltiplo descontaminante em meio aquoso.

Palavras-chave: Poliuretano; nanocompósito; dióxido de titânio; separação de fase; automontagem; copolímeros em bloco; águas.

ABSTRACT

Projections show that, by 2025, half of the world's population will live in areas with water scarcity. This scenario of the absence of disponibility water is also due to anthropogenic activities and expensive drinking water-obtaining processes. Therefore, there is a need to develop new multifunctional and increasingly effective materials. In this project, a hybrid system was produced consisting of polyurethane foam, mesoporous cellulose/halloysite nanosystems covered with diblock copolymers of poly(styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) (SEBS) and poly(styrene-b -4-vinylpyridine) (PS-b-P4VP) containing (TiO₂) titania. From the mimicry of hierarchical porous structures using synthesis techniques via sol-gel, hydrothermal, in situ polymerization with chemical expansion, and phase inversion processes generating self-assembling structures, the necessary functionality for a dye decontaminating system was obtained. methylene blue, adsorption of heavy metals such as Manganese, Nickel and Cobalt, and adsorption of proteins (myoglobin) from contaminated water. The study of the new material revealed that the cellulose/halloysite mesoporous nanocomposite in different proportions (0, 5 and 10)m/m% in the foam was responsible for a 5.5 times increase in the manganese (Mn²⁺) adsorption capacity after 30 minutes of contact with a solution containing this ion at pH=6.5 for the foam containing 5% nanocomposite and 11.4 times for the foam containing 10% of nanocomposite, compared to the pure polyurethane sample. Adsorption values also increased for nickel Ni²⁺ and Cobalt Co²⁺. Copolymer membranes containing mesopores and titania nanoparticles (0; 0.5; 1.0) m/m% were obtained and increased myoglobin adsorption by at least 50% compared to foam containing 10% nanocomposite (Ce/Ha). Furthermore, the TiO₂ nanoparticle added for the first time by the non-solvent solution in the phase inversion process, made it possible to increase the photocatalytic activity and degradation of methylene blue dye in the tested compositions by 10%. The system developed in this work was modulated for the first time and demonstrates an unique potential in acting as a multiple decontaminant in aqueous media.

Keywords: Polyurethane; nanocomposite; titanium dioxide; phase separation; self-assembl; block copolymers; wastewater treatment.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Compreensão das estruturas hierárquicas porosas em materiais naturais adaptado ²⁷	24
Figura 3.2 – Estrutura química dos poliuretanos adaptado ²⁶	27
Figura 3.3 - Particulados efetivamente capturados ao longo de membranas com distinções entre tamanhos de poros. Adaptado ⁵⁴	29
Figura 3.4 – Esquema geral de formação e obtenção de polímeros com microporosidades intrínsecas, Adaptado ²⁹	32
Figura 3.5 – Arranjo esquemático de monômeros distintos em estruturas moleculares de copolímeros. Adaptado ⁶⁵	33
Figura 3.6 – Diagrama de fase esquemático de separação dos domínios de copolímeros A-B dibloco lineares de acordo com o parâmetro de Flory-Huggins (χ_{AB}) o comprimento das cadeias (N) e a fração volumétrica dos comonômeros (f_A). Adaptado ⁶⁶	35
Figura 3.7 – Esquema geral para obtenção de membranas via SNIPS usando copolímeros em bloco automontáveis. Adaptado ⁶⁷	37
Figura 3.8 – Metodologia de obtenção recobrimento por <i>Dip-coating</i> (revestimento por imersão) de copolímero tribloco PI-PS-PDMA automontável via SNIPS em fibra de PVDF. Adaptado ⁶²	39
Figura 3.9 – (a) Estratégias gerais para obtenção de membranas de copolímero em bloco automontadas funcionais (b) possíveis aplicações dessas membranas. Adaptado ¹³	40
Figura 3.10 – Influência do tamanho das partículas na introdução dos domínios dos copolímeros em bloco. a) Partículas de diâmetro menor alocadas na interface dos blocos do copolímero. b) Partículas de diâmetro maior alocadas em um dos blocos do copolímero. Adaptado ⁶⁶	44
Figura 3.11 – Esquema de degradação de produtos por fotocatalise pela formação de espécies reativas. Adaptado ⁹⁷	48
Figura 4.1– Fluxograma da metodologia de desenvolvimento do projeto de doutorado.	58
Figura 4.2 – Reator de vidro encamisado com circulação de água para resfriamento e lâmpada UVA alocada bulbo de quartzo.	71
Figura 4.3 – Desenho esquemático do processo medição de fluxo através do sistema obtido. (Autor).....	73
Figura 5.1 – Espectro de FTIR para amostra de titânia TiO ₂	75
Figura 5.2 – Difratoograma referente ao TiO ₂	76

Figura 5.3 – Análise de microscopia eletrônica de varredura de TiO ₂ evaporação de etanol - A) 100x - B) 2000x.....	78
Figura 5.4 – Análise termogravimétrica (TGA) do TiO ₂	79
Figura 5.5 – Análise de FTIR do algodão puro, algodão tratado e da celulose/ureia obtidos..	80
Figura 5.6 – Análise de FTIR da haloisita pura e tratada com CTABr.	81
Figura 5.7 – Análise de FTIR do nanocompósito Ce/Ha e de seus precursores.	82
Figura 5.8 –Análise do Potencial Zeta do nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha).....	87
Figura 5.9 – Prováveis interações do nanocompósito de celulose/haloisita durante síntese da espuma de poliuretano. Adaptado ¹³⁹	87
Figura 5.10 – Análise do ângulo de contato da nanopartícula de Ce/Ha	88
Figura 5.11 –Análise de TGA dos precursores e do nanocompósito Ce/Ha.....	89
Figura 5.12 –Análise de microtomografia de raios-X das espumas de poliuretanos - A) PU-0, B) PU-5 e C) PU-10.	94
Figura 5.13 – Análise de microscopia eletrônica de varredura A) PU-0 – 200x, 200x medida, 1000x; (b) PU-5 – 200x, 200x medida, 1000x; (c) PU-10 – 200x, 200x medida, 1000x;	96
Figura 5.14 – Análise de FTIR realizado para a espuma PU-0, PU-5, PU-10 e nanocomposito Ce/Ha.....	98
Figura 5.15 – Análise de ângulo de contato realizado para a espuma de poliuretano (a) PU-0 (b) PU-5 (c) PU-10.....	102
Figura 5.16 – Análise do potencial zeta realizado para as espumas de poliuretano, PU-0, PU-5 e PU-10.....	103
Figura 5.17 – Análise termogravimétrica (TGA) realizada para as espumas de poliuretano PU-0, PU-5 e PU-10.	105
Figura 5.18 – Mecanismos de degradação térmica para poliuretanos discutidos a partir da analise de TGA da espuma PU-0.....	106
Figura 5.19 – Curvas de calibração obtidas via UV-Vis em pH=2,00 para íons a) Manganês (Mn ²⁺), b) Cobalto (Co ²⁺) e c) Níquel (Ni ²⁺) e em água DI, pH=6,5 para íons d) Manganês (Mn ²⁺), e) Cobalto (Co ²⁺), f) Níquel (Ni ²⁺).	109
Figura 5.20 – Curvas de % eficiência de adsorção em pH=2.00 e em água DI, pH=6,5 para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 para íons a) Manganês (Mn ²⁺) 30min de contato, b) Manganês (Mn ²⁺) 120h de contato, c) Cobalto (Co ²⁺) 30min de contato, d) Cobalto (Co ²⁺) 120h de contato e) Níquel (Ni ²⁺) 30min de contato, f) Níquel (Ni ²⁺) 120h de contato.	110
Figura 5.21 – Curvas de capacidade de adsorção em pH=2,0 e em água DI pH=6,5 para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 e íons a) Manganês (Mn ²⁺) 30min de contato, b) Manganês (Mn ²⁺)	

120 de contato, c) Cobalto (Co^{2+}) 30min de contato, d) Cobalto (Co^{2+}) 120h de contato e) Níquel (Ni^{2+}) 30min de contato, f) Níquel (Ni^{2+}) 120h de contato.	113
Figura 5.22 – Curvas de eficiência de adsorção em pH~2.00 e em água DI para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 para íons a) Manganês (Mn^{2+}), b) Cobalto (Co^{2+}) d) Níquel (Ni^{2+}) de 30min até 120h (7200min) de contato.	115
Figura 5.23 – Curvas de cinética de adsorção exemplificando o comportamento geral em pH=2,00 e em pH=6,5 para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 dentre os íons a) Manganês (Mn^{2+}), b) Cobalto (Co^{2+}) e c) Níquel (Ni^{2+}).	116
Figura 5.24 – Alterações visuais na coloração das soluções preparadas de cobalto (parte superior) e manganês (parte inferior) da imagem e sua aparência após 120h de testes de imersão pH~2.00 e pH~6.5.	121
Figura 5.25 – Imagens de MEV-BSED com 100x de aumento para a espuma PU-5 para os íons Mn^{2+} (5.25a), Co^{2+} (5.25b) e Ni^{2+} (5.25c).	121
Figura 5.26 – Mapas químicos para as espumas PU-0, PU-5 e PU-10 após 120h de imersão solução de Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} em pH=2.	122
Figura 5.27 – Aspecto das amostras do sorvente após ensaio de imersão em cobalto.	127
Figura 5.28 – Aspecto visual das amostras de espumas após ensaio de imersão.	127
Figura 5.29 – Espectro de FTIR para os recobrimentos de SEBS contendo TiO_2	129
Figura 5.30 - Análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS para detecção de Ti (titânio) realizada para revestimento de SEBS - A) SEBS/ TiO_2 -0, B) SEBS/ TiO_2 -0.5, C) SEBS/ TiO_2 -1.0.	131
Figura 5.31 - Análise de microscopia eletrônica de varredura (A) PU-10-SEBS/ TiO_2 -0 – 50x, 100x, 250x, 5000x; (B) PU-10-SEBS/ TiO_2 -0,5 – 50x, 100x, 250x, 5000x; (C) PU-10-SEBS/ TiO_2 -1,0 – 50x, 100x, 250x, 5000x;	133
Figura 5.32 - Análise elementar das amostras de espumas recobertas via EDS.	134
Figura 5.33 - Análise de microtomografia de raios-X das espumas de poliuretano recobertas com copolímero SEBS e titânia - A) PU-10-SEBS/ TiO_2 -0, B) PU-10-SEBS/ TiO_2 -0.5 e C) PU-10-SEBS/ TiO_2 -1.0.	136
Figura 5.34 - Análise de ângulo de contato realizado para a espuma de poliuretano contendo revestimento de SEBS e diferentes percentuais de TiO_2 . (a) PU-10-SEBS/ TiO_2 -0 (b) PU-10-SEBS/ TiO_2 -0,5 (c) PU-10-SEBS/ TiO_2 -1,0.	137
Figura 5.35 - Análise termogravimétrica (TGA) realizada para revestimento de SEBS sem nanopartícula (SEBS/ TiO_2 -0) e para as espumas de poliuretano PU-10 contendo revestimento	

de SEBS e diferentes percentuais de TiO ₂ (PU-10-SEBS/TiO ₂ -0, PU-10-SEBS/TiO ₂ -0.5 e PU-10-SEBS/TiO ₂ -1.0).....	139
Figura 5.36 - Curvas de calibração obtida via UV-Vis para Azul de metileno em A) pH=2,0 B) em água DI, pH=6,5.	141
Figura 5.37 - Curvas de redução da concentração de azul de metileno ao longo do tempo, na ausência e na presença de luz UVA, obtida via UV-Vis. A) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0 em pH=2,0, B) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0.5 em pH=2,0, C) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 1.0 em pH=2,0, D) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0 em água DI, pH=6,5, E) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0.5 em água DI, pH=6,5, F) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 1.0 em água DI, pH=6,5.....	143
Figura 5.38 – Redução máxima percentual de azul de metileno após 180 minutos de fotocatalise em pH=2,0 e pH=6,5 em água, para as amostras PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0, PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0.5 e PU-10-SEBS/TiO ₂ – 1.0	144
Figura 5.39 - Curvas de ajuste cinético de oxidação fotocatalítica para determinação de constante reacional fotocatalítica obtida via UV-Vis. A) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0 em pH=2,0, B) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0.5 em pH=2,0, C) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 1.0 em pH=2,0, D) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0 em água DI, pH=6,5, E) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 0.5 em água DI, pH=6,5, F) Amostra PU-10-SEBS/TiO ₂ – 1.0 em água DI, pH=6,5.....	146
Figura 5.40 – Espectro de FTIR para os recobrimentos de PS-b-P4VP contendo TiO ₂	148
Figura 5.41 – Análise do potencial zeta realizado para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO ₂ , PS-b-P4VP/TiO ₂ -0, PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 e PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0	152
Figura 5.42 – Análise de DSC do segundo aquecimento do copolímero automontável com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO ₂ , PS-b-P4VP puro, PS-b-P4VP-TiO ₂ -0, PS-b-P4VP-TiO ₂ -0.5 e PS-b-P4VP-TiO ₂ -1.0.....	153
Figura 5.43 – Análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO ₂ , A) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0, B) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0.5 e C) PS-b-P4VP-TiO ₂ -1.0	155
Figura 5.44 – Análise de microscopia de força atômica, para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO ₂ , em diferentes tempos de tratamento de exposição ao vapor de clorofórmio a) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0 (0min), b) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0 (30min), c) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0 (60min), d) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0.5 (0min), e) PS-b-P4VP-TiO ₂ -	

0.5 (30min), f) PS-b-P4VP-TiO ₂ -0.5 (60min) e g) PS-b-P4VP-TiO ₂ -1.0 (0min), h) PS-b-P4VP-TiO ₂ -1.0 (30min), i) PS-b-P4VP-TiO ₂ -1.0 (60min). Escala de 5µm x 5µm.	159
Figura 5.45 – Imagens topográficas de AFM em filmes de PS-b-P4VP revestidos por imersão a partir de soluções de THF de 5 e 10 mg/mL. Diferentes espessuras do filme e taxas de recobrimento. Adaptado ¹¹⁵ . (barras de escala 200 nm)	160
Figura 5.46 – Imagem topográfica em AFM com o espaçamento médio determinado pelo <i>software</i> XEI 1.8.0 Build1.6 da Park Systems	161
Figura 5.47 – Análise de microscopia de força atômica, para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO ₂ , em diferentes tempos de tratamento de exposição ao vapor de clorofórmio - a) PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (0min), b) PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (30min), c) PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (60min), d) PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (0min), e) PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (30min), f) PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (60min) e g) PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (0min), h) PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (30min), i) PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (60min). Escala de 5µm x 5µm.	164
Figura 5.48 - Análise de microtomografia de raios-X das espumas de poliuretanos recobertas com copolímero PS-b-P4VP e titânia em diferentes tempos de tratamento em vapor de clorofórmio - A) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (0min), B) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (30min) e C) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (60min).	166
Figura 5.49 - Análise de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações, realizado para a amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 após tempos diferentes de tratamento em vapor de clorofórmio A) 0 min, B) 30min e C) 60min.	168
Figura 5.50 - Análise de ângulo de contato realizado para a espuma de poliuretano contendo revestimento de PS-b-P4VP e mesmo percentual de TiO ₂ (1%), em tempos diferentes de tratamento em vapor de clorofórmio e diferentes pH's - A) pH=2,0, B) pH=6.5 (água) C) pH=12 e D) Todas as condições simultaneamente.	171
Figura 5.51 – Fluxo desenvolvido através da amostra PU-10, PU-10-SEBS/TiO ₂ -1.0 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (60min) em A) água deionizada e em B) solução de albumina mais mioglobina.	174
Figura 5.52 – Curvas de calibração obtidas via UV-Vis em água DI, pH=6,5 para solução de A) albumina, B) mioglobina e C) albumina e mioglobina.	177
Figura 5.53 – Curvas de capacidade de adsorção de mioglobina para amostras PU-10, PU-10-SEBS/TiO ₂ -1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ (60min) - A) adsorção total, B) influência dos copolímeros na capacidade de adsorção, C) relação entre influência da espuma de do copolímero SEBS na capacidade de adsorção e D) relação entre influência da espuma de do copolímero P4VP na capacidade de adsorção.	178

Figura 5.54 – Curvas de cinética de capacidade de adsorção de mioblobina em pH=6,5 para as amostras A) PU-10, B) PU-10-SEBS/TiO ₂ -1 e C) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1 (60min).....	182
Figura 5.55 – Curvas de cinética de adsorção de mioblobina em pH=6,5 considerando o efeito do copolímero no recobrimento das amostras - A) PU-10-SEBS/TiO ₂ -1 e B) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1 (60min).....	184
Figura 5.56 – Curvas de eficiência de adsorção de mioblobina em pH=6,5 em diferentes tempos de contato com as amostras PU-10, PU-10-SEBS/TiO ₂ -1, e PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1 (60min) - A) 30min de contato, B)240min de contato e C) Entre 0 e 240min de contato.	186
Figura A-1 – Nanosistemas obtidos A) nanocompósito Ce/Ha, B) TiO ₂ em pastilha e na forma dispersa em etanol.	214
Figura B-1 – Análise de DSC realizada para o revestimento de SEBS puro (SEBS/TiO ₂ -0), contendo 0.5% de TiO ₂ (SEBS/TiO ₂ -0.5) e 1.0% de TiO ₂ (SEBS/TiO ₂ -1.0).....	215
Figura C-1 – Aspectos visuais do copolímero PS-b-P4VP como recebido e transformado em filme.....	215
Figura C-2 – Data Sheet do material PS-b-P4VP nome comercial P43207-S4VP	216
Figura D-1 – Microscopia eletrônica de varredura do recobrimento de PS-b-P4VP contendo 0% de TiO ₂ tratado ou não em clorofórmio depositados na superfície da espuma PU-10 - a) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (0 min) 50x, b) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (0 min) 5000x, c) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (0 min) 50000x, d) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (30 min) 50x, e) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (30 min) 5000x, f) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (30 min) 50000x, 10 g) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (60 min) 50x, h) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (60 min) 5000x, i) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0 (60 min) 50000x.....	217
Figura D-2 - Microscopia eletrônica de varredura do recobrimento de PS-b-P4VP contendo 0.5% de TiO ₂ tratado ou não em clorofórmio na superfície da espuma PU-10 - a) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (0 min) 50x, b) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (0 min) 5000x, c) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (0 min) 50000x, d) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (30 min) 50x, e) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (30 min) 5000x, f) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (30 min) 50000x, g) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (60 min) 50x, h) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (60 min) 5000x, i) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5 (60 min) 50000x.....	218
Figura E-1 – Microscopia ótica do recobrimento de PS-b-P4VP contendo 1.0% de TiO ₂ tratado ou não em clorofórmio na superfície da espuma PU-10 - a) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (0 min) 50x, b) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (0 min) 500x, c) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (30 min) 50x, d) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (30 min) 500x e) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (60 min) 50x, f) PU-10-PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0 (60 min) 500x	219

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Nomenclatura das amostras segundo perspectiva inicial de estudo	57
Tabela 4.2 – Sais fonte dos íons de interesse utilizado nas análises UV-Vis.....	70
Tabela 5.1- Lista de picos para amostra de Titânia	76
Tabela 5.2- Análise de DLS diâmetro de particulados de titânia	77
Tabela 5.3- Número de onda das (bandas) e assinaturas químicas (grupos químicos) dos precursores e do nanocompósito Ce/Ha referentes a Figura 5.7	82
Tabela 5.4 - Análise de DLS diâmetro de particulados do nanocompósito Ce/Ha	86
Tabela 5.5– parâmetros de porosidade para espuma PU-0, PU-5 e PU-10.	95
Tabela 5.6 - Número de onda e assinaturas químicas (grupos químicos) das espumas de poliuretano, referentes a Figura 5.14	98
Tabela 5.7 – Constantes K1 ou K2 e capacidade de adsorção no equilíbrio (qe) para amostras PU-0, PU-5 e PU-10 em pH=2 e pH=6,5 em água DI para íons Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}	117
Tabela 5.8 - Quantificação dos elementos químicos nas espumas por EDS, após imersão. ..	123
Tabela 5.9 – Número de onda e assinaturas químicas do revestimento de SEBS contendo TiO_2	129
Tabela 5.10 – Número de onda e assinaturas químicas do revestimento de PS-b-P4VP contendo TiO_2	148

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Ce/Ha - celulose e haloisita;

CTABr - Brometo de hexadecil tri-metil amônio

DEMET/UFMG – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais– Universidade Federal de Minas Gerais;

E_{bg} - band-gap do sistema;

EMIP - Espumas molecularmente impressas de poliuretano;

f_A - fração volumétrica dos comonômeros;

HMDI - Poli(hexametileno diisocianato);

HPC - hierarquicamente porosos de carbono;

Hz – Hertz;

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry;

IPDI - Isoforeno diisocianato;

K_B - constante de Boltzmann;

kV – quilo Volt;

mN – mili Newtons;

MDI - Metil difenil isocianatos;

Mg-Al/PF - Magnésio-Alumínio/fibras porosas;

N - comprimento de cadeia polimérica;

NIPS - non-solvent induced phase separation (separação de fase induzida por não-solvente);

NTC - Nanotubos de carbono;

PAA - poli(ácido acrílico);

PDMA- poli(N,Ndimetilacrilamida);

PEG – polietilenoglicol;

PEO-b-PPO-b-PEO - poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno);

PI-b-PS-b-PDMA – poli(isopreno-b-estireno-b- N,Ndimetilacrilamida);

PIMs - Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) (polímeros com microporosidades intrínsecas);

PS- poliestireno;

PS-b-PEO - poli(estireno-b-óxido de etileno)

PS-b-PMMA - poli(estireno-b- metacrilato de metila);

PS-b-P4VP - poli(estireno)-b-poli(4-vinilpiridina)

PU – poliuretano;

PU-X - Sistema de Poliuretano contendo nanocompósito celulose/haloisita onde X = percentual de Ce/Ha;

PU-X-SEBS/TiO₂-Y - Sistema de poliuretano recoberto por copolímero não ordenável contendo titânia, onde Y = percentual de TiO₂;

PU-X-PS-b-P4VP/TiO₂-Y - Sistema de poliuretano recoberto por copolímero dibloco ordenável contendo titânia, onde Y = percentual de TiO₂;

PVDF - poli(fluoreto de vinilideno);

RGO-TiO₂ - óxido de grafeno reduzido contendo titânia;

SEBS - Copolímero de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)

Si-N-C - silício-nitrogênio-carbono;

SNIPS - self-assembly and non-solvent induced phase separation (automontagem e separação de fases induzida por não-solvente);

T – temperatura;

TDI - Tolueno diisocianato;

TIPT- Tetraisopropil-ortotitanato;

UV – ultravioleta;

WHO (World Health Organization) – OMS (Organização Mundial da Saúde);

z - contatos por sítio de rede ou de vizinhos próximos;

χ_{AB} - parâmetro de Flory-Huggins;

ϵ_{AB} - Entalpias de interação dos contatos entre as substâncias A-B;

ϵ_{AA} - entalpia dos contatos entre substâncias A-A;

ϵ_{BB} - entalpia dos contatos entre substâncias B-B;

CuK α – Emissão energética de fonte de cobre;

λ – comprimento de onda;

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	13
ÍNDICE DE TABELAS	19
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	20
1.INTRODUÇÃO	19
2.OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo geral	23
2.2 Objetivos específicos	23
3.REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1 Sistemas hierarquicamente porosos	24
3.1.1 Espumas de poliuretanos possuindo porosidade hierárquica	26
3.1.2 Estratégias para obtenção de espumas de poliuretanos com porosidades hierárquicas	29
3.2 Sistemas de copolímeros.....	32
3.2.1 Fabricação de copolímeros porosos automontáveis via NIPS ou SNIPS e modificações nas estruturas de poros	36
3.2.2 Membranas de copolímeros ordenadas contendo nanopartículas	41
3.3 Nanosistemas funcionais para a purificação de águas	45
3.3.1 Fotocatálise através de nanopartículas de TiO ₂ (titânia)	47
3.3.2 Adsorção de metais-traço e nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha).	50
3.4 Conclusão da revisão da literatura	53
4. METODOLOGIA CIENTÍFICA	56
4.1 Materiais, equipamentos/infraestrutura.....	58
4.2 Metodologia	60
4.2.1 Obtenção das nanopartículas	60
4.2.1.1 Obtenção das nanopartículas de TiO ₂ (titânia)	60
4.2.1.2 Obtenção do nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha).....	61

4.2.2. Obtenção da espuma de poliuretano contendo nanocompósito (Ce/Ha).....	62
4.2.3. Obtenção da solução de copolímero em bloco (SEBS) e recobrimento via <i>dip-coating</i> da espuma de poliuretano com copolímero via nips, contendo nanopartículas de TiO ₂	63
4.2.4 Obtenção da solução de copolímero em bloco (PS-b-P4VP) e recobrimento via <i>dip coating</i> da espuma de poliuretano com copolímero via snips, contendo nanopartículas de TiO ₂	64
4.2.5. Caracterização das amostras.....	65
4.2.5.1 Análises físico-químicas.....	65
4.2.5.2 Análises térmicas.....	67
4.2.5.3 Análises morfológicas.....	68
4.2.5.4 Comportamento da espuma de poliuretano contendo Ce/Ha em meio aquoso.....	69
4.2.5.5 Comportamento da espuma recoberta por copolímero (SEBS) contendo TiO ₂ em meio aquoso.....	71
4.2.5.6 Comportamento da espuma recoberta por copolímero (PS-b-P4VP) contendo TiO ₂ com tratamento em vapor de clorofórmio em meio aquoso.....	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
5.1 Nanopartícula de titânia (TiO ₂).....	74
5.2 Nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha).....	79
5.3 Espumas de poliuretano.....	93
5.4 Comportamento das espumas de poliuretano em relação a adsorção de metais traços.....	108
5.5 Espumas de poliuretano recobertas com copolímero sebs via (<i>non solvent induced phase separation</i>) nips, contendo titânia.....	128
5.6 Comportamento de fotodegradação de corante das espumas de poliuretano revestidas de copolímero sebs via (<i>non solvent induced phase separation</i>) nips, contendo titânia.....	140
5.7 Espumas de poliuretano revestidas de copolímero PS-b-P4VP via (<i>self assembly non solvent induced phase separation</i>) snips contendo titânia.....	147

5.8 Comportamento em meio aquoso das espumas de poliuretano revestidas de copolímero PS-b-P4VP via (<i>self assembly non solvent induced phase separation</i>) SNIPS, contendo titânia	173
6. CONCLUSÕES.....	188
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	190
8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS RELATIVAS AO TRABALHO	191
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	192
APÊNDICE A – NANOSISTEMAS OBTIDOS	214
APÊNDICE B – ANÁLISE EXTRA DO SEBS/TiO₂.....	214
APÊNDICE C – PROPRIEDADES E ASPECTOS VISUAIS DO COPOLÍMERO PS-b-P4VP	215
APÊNDICE D – AVALIAÇÕES PRÉVIAS DA AMOSTRA PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 E PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 NA AUSÊNCIA DE TRATAMENTO DE VAPOR DE CLOROFÓRMIO E NA PRESENÇA DE VAPOR DE CLOROFÓRMIO POR 30 E 60 MINUTOS	216
APÊNDICE E – AVALIAÇÕES PRÉVIAS DA AMOSTRA PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0	219

1.INTRODUÇÃO

Atualmente os dados relativos ao uso da água potável pelo ser humano ainda permanecem alarmantes. A WHO (World Health Organization) informa que 785 milhões de pessoas no mundo ainda carecem de água potável, incluindo 144 milhões de pessoas que dependem exclusivamente de fonte de água superficiais. A expansão das cidades em muitas partes do mundo eleva a procura de água doce e as estratégias do mundo não são claras sobre como combater a escassez de água¹. Portanto, é iminente o colapso causado pelas atividades humanas nos últimos recursos hídricos, onde efluentes como corantes, microplásticos, proteínas, metais pesados, pesticidas, produtos farmacêuticos e biomoléculas são todos os dias descarregados em meios aquosos²⁻⁵.

As proteínas estão presentes em muitos produtos, por isso são essenciais para muitas indústrias⁶. Consequentemente, esta alta produção leva proteínas ao meio aquoso na forma de poluição. Os principais desafios são desenvolver processos adequados e determinar as condições ideais para purificar, separar e recuperar proteínas na forma de poluição⁶. Outros problemas envolvem desastres ambientais como os ocorridos em importantes rios brasileiros devido ao rompimento de barragens de mineração, elevando os níveis de metais pesados na água^{4,7-9}, como Manganês (Mn^{2+}) ($1,638mg.L^{-1}$)⁴, Cobalto (Co^{2+})⁸, e o níquel (Ni^{2+}) ($1,078 mg.L^{-1}$)⁴.

Outros contaminantes orgânicos, corantes, geralmente vêm de fibras têxteis, que têm uma produção anual mundial de mais de 80 milhões de toneladas, gerando cerca de 7×10^5 toneladas de corantes. A contaminação ambiental de corantes têxteis inibe o crescimento das plantas e se acumula através na cadeia alimentar aquática, resultando em danos ao ambiente aquático e em diversas doenças em animais e seres humanos¹⁰. Mesmo que esses corantes sejam descartados em proporção baixa, 10%, eles exercem enormes impactos negativos no meio ambiente¹¹.

Além disso, pelo menos 2 bilhões de pessoas ainda ingerem fontes de água potável contaminada com fezes, passíveis de transmissão de doenças como diarreia, cólera, disenteria, febre tifoide e poliomielite. Estima-se que a ingestão dessas águas cause anualmente em torno de 485.000 mortes por diarreia¹². As estimativas mostram dados ainda mais preocupantes. Prevê-se que 2025, metade da população mundial estará vivendo em áreas com escassez de água¹².

Como estas questões não ficam concentradas numa parte do mundo, todos são afetados, é necessário conceber soluções para mitigar e reparar os danos causados. Além disso, precisamos acabar com a visão problemática e as atividades que visam apenas o lucro e não a redução da poluição¹. Devido ao nível real do problema, abordagens multifuncionais são essenciais para sermos mais eficazes na busca de uma solução, e este é outro “gargalo”.

Alternativamente, pesquisadores e empresas tem visualizado a possibilidade de extrair água potável de fontes de água salgada, ou de purificar águas contaminadas pela ação humana, utilizando sistemas industriais convencionais compostos de múltiplas etapas de limpeza incluindo tanques de decantação, de filtração de particulados, captura de metais-traço, limpeza de microrganismos e dessalinização. Isso ainda mantém os processos muitas vezes dispendiosos, complexos, energeticamente desfavoráveis, e conseqüentemente inacessíveis a grande parte da população mundial^{1,13,14}.

Frente a necessidade de obtenção de água potável por maneiras mais acessíveis, algumas novas tecnologias, materiais e abordagens têm sido propostas para facilitar etapas destes processos. A primeira delas baseia-se no uso de nanomateriais. O uso de materiais para purificação de água é datado desde os sumérios e egípcios à 3570 a.C. que usavam carvão de madeira, passando pelo carvão ativado na década de 1940 e nas últimas décadas pelo uso de nanomateriais como os nanotubos de carbono (NTC), materiais a base de grafeno, nanofibras de carbono¹. Esses nanomateriais agrupam notórias propriedades em termos de mecanismos de adsorção, oxidação catalítica por ar úmido, separação baseada em membrana, desinfecção, detecção e monitoramento, podendo ser materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos¹.

Dióxido de titânio, titânia (TiO_2), por exemplo, tem sido utilizada para a descontaminação de legumes irrigados por águas contaminadas por (*Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella Typhimurium*) através de reações fotocatalíticas e também na limpeza de biofilmes aderidos de peças mecânicas retiradas de águas contaminadas^{15,16}. Membranas de nanotubos de carbono verticalmente orientadas foram funcionalizadas com grupos químicos reativos e possibilitaram a seleção de íons do meio aquoso e seu transporte químico gerando uma membrana seletiva¹⁷. Outro exemplo de nanopartícula ou nanomateriais que vêm sendo utilizados em aplicações em meios aquosos são nanobastões de óxido de neodímio (Nd_2O_3) com filmes finos de prata (Ag). Esse último material tem sido pesquisado como sensor capaz de monitorar o ácido tânico, um produto químico perigoso em águas naturais¹⁸. Atualmente nanocompósitos de celulose e haloisita (Ce/Ha) também apresentaram resultados animadores na captura de metais-traço dos ambientes aquosos.

Pesquisadores, por exemplo, conseguiram recuperar no nanocompósito particulado, mais de 90% de íons chumbo (Pb^{+2}), e cádmio (Cd^{+2}) e ainda reutilizá-lo em outros ciclos de recuperação¹⁹.

Muitos são os poluentes e muitas são as estratégias de despoluição, entretanto, isoladamente esses nanomateriais não conseguem desempenhar em etapa única, todos processos envolvidos na obtenção de águas potáveis.

Nem mesmo o uso de outras tecnologias, como de membranas de purificação formada por copolímeros, por exemplo, se sustentam sozinhas com esse objetivo. Mesmo assim, o uso de copolímeros em bloco tem permitido abordar individualmente etapas de seleção, filtração e detecção em águas contaminadas¹³. Esses copolímeros em bloco possuem regiões quimicamente distintas na cadeia polimérica, capazes de se organizarem em micro e nano domínios após tratamento com solventes, o que faz desses materiais bons candidatos para obtenção de membranas¹³. Membranas baseadas em poli(estireno-b-metacrilato de metila) (PS-b-PMMA), por exemplo, foram usadas para filtrar com sucesso rhinovírus-14 humano de soluções aquosas²⁰.

Atualmente, os estudos com membranas de copolímeros se focam na funcionalização dos domínios que constituem esses materiais para proporcionar-lhes propriedades e capacidades seletivas específicas. Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS), um copolímero tribloco, foi funcionalizado com agentes naturais (*Satureja hortensis*, SH) e sintéticos (TiO_2), para obtenção de nanofibras compostas pelos métodos de eletrofiliação e eletropulverização. As nanofibras SEBS exibiram atividade antibacteriana e promoveram a filtração da água, mas a produção e escalabilidade do material foram muito difíceis[13]. Na membrana seletiva, nano ordenada de poli(estireno-b-2-vinilpiridina), os nanoporos foram ordenados em forma de colmeia²¹. Estruturas de poli(estireno)-b-poli(4-vinil piridina) (PS-b-P4VP) têm sido formadas por este copolímero, devido sua grande capacidade de ordenamento de fases e formação de poros, uso em membranas e fibras ocas, funcionalização do grupo químico vinilpiridina, múltiplos comportamentos em diferentes pH's e capacidade de ligação com partículas inorgânicas²²⁻²⁴.

Outra estratégia de limpeza de águas contaminadas baseia-se no uso de espumas poliméricas porosas. De acordo com o pH da água, pesquisadores conseguiram remover um pesticida conhecido como atrazina, de águas contaminadas, utilizando espumas de poliuretano (PU) carregadas de resíduos de catalisadores da indústria petroquímica²⁵. Espumas molecularmente impressas de poliuretano (EMIP) também apresentaram resultados semelhantes na retirada de um fármaco conhecido como alprazolam do ambiente aquoso²⁶.

Mesmo assim, essas abordagens se resumem apenas a uma etapa do processo de purificação de águas, seja a erradicação de microrganismos, ou filtração de particulados, ou recuperação de compostos químicos, ou a dessalinização, e separação de substâncias. Em todas estratégias, a condição, distribuição, e morfologia de poros é extremamente importante para acrescentar várias funções no material, de forma que a hierarquia de poros possa acrescentar ao sistema múltiplas funções¹.

Para isso, cada uma das tecnologias brevemente discutidas foi reunida compondo uma espuma de poliuretano, acrescentando-lhe múltiplos tamanhos de poros (porosidades hierárquicas), capacitando o sistema a excluir contaminantes de distintas distribuições de tamanho. Essa espuma, de base biológica já obtida pelo grupo de pesquisa em trabalhos anteriores, foi sintetizada de forma inédita na presença do nanocompósitos de celulose/haloisita (Ce/Ha) melhorando a adsorção de metais-traço em ambiente aquoso. Nanopartículas de TiO₂, desenvolvidas em parceria com grupos de pesquisa na UFMG, foram adicionadas de forma inédita à dois filmes de copolímero em bloco via o processo NIPS (non-solvent induced phase separation/separação de fases induzida por não-solvente); ou SNIPS (self-assembly and non-solvent induced phase separation/automontagem e separação de fases induzida por não-solvente); e depositados à espuma, melhorando a adsorção de proteínas contaminantes em água permitindo além disso, a realização fotocatalise corante azul de metileno.

O ineditismo desse trabalho também é observado na investigação da estrutura hierárquica porosa dos copolímeros sobre um substrato irregular macroporos, na indução de morfologias nos copolímeros pela introdução de partículas orgânicas nos microdomínios do sistema e desses efeitos na mitigação da poluição em meios aquosos. Além disso, a contribuição do nanocompósito de Ce/Ha na elevação da capacidade de adsorção da espuma bem como a capacidade de se obter um sistema único com múltiplas tarefas de descontaminação mostraram-se inovações importantes trazidas nesse trabalho.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Desenvolver um sistema hierarquicamente poroso multifuncional a partir de poliuretanos macroporosos, pela introdução de nanopartículas e modulação de processos de inversão de fase utilizando copolímeros em bloco automontáveis, obtendo um sistema aplicável à descontaminação de metais-traços, corantes poluentes e proteínas poluidoras de meios aquosos.

2.2 Objetivos específicos

- Obter e caracterizar nanopartículas de Ce/Ha e de titânia TiO_2 ,
- Obter e caracterizar espumas hierarquicamente porosas de poliuretano contendo nanopartículas Ce/Ha;
- Obter revestimentos de copolímero de poli(estireno)-b-poli(butadieno-ran-etileno)-b-poli(butadieno) SEBS contendo nanopartículas de titânia (TiO_2);
- Obter revestimentos de copolímero dibloco automontável de poli(estireno-b-4-vinilpiridina) PS-b-P4VP contendo nanopartículas de titânia (TiO_2);
- Recobrir espumas de poliuretano com os revestimentos dos copolímeros via imersão (*dip-coating*), consolidando o revestimento via processo NIPS (non-solvent induced phase separation) (separação de fase induzida por não solvente), ou consolidando o revestimento e ordenado as porosidades a partir do processamento via SNIPS (self assembly non solvent induced phase separation) (automontagem via separação de fase induzida por não solvente);
- Avaliar a sensibilização do recobrimento obtido por processamento SNIPS pelo tratamento em atmosfera de vapor de clorofórmio e seus efeitos nos poros obtidos;
- Investigar a capacidade de adsorção do material para de metais traços (níquel, cobalto e manganês) em água em diferentes pH's.
- Investigar a capacidade de fotocatalise oxidativa do material do corante azul de metileno em água em diferentes pH's
- Investigar a capacidade de adsorção de mioglobina em água visando purificação do sistema aquoso.

3.REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Sistemas hierarquicamente porosos

O *design* e síntese de materiais hierarquicamente porosos tem despertado interesse em diversas áreas relacionadas a ciência, devido a imensa capacidade que vêm desempenhando na conversão e armazenamento de energia, catálise, fotocatálise, adsorção e separação de substâncias²⁷. Várias formas biológicas, como diatomáceas, borboletas, nossos ossos por exemplo, se organizam em vários níveis composições de porosidade. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) faz essa classificação principalmente quanto as dimensões desses poros (micro <2 nm, meso 2–50 nm e macro poros >50 nm) todos sendo nanoporos limitados a 100 nm^{27–29}. Tais formas biológicas podem conter porosidades duplas: micro-microporos, micro-mesoporos, micro-macroporos, meso-mesoporos, meso-macroporos, macro-macroporos³⁰ e porosidades múltiplas: micro-meso-macroporos e meso-meso-macroporos, por exemplo, possibilitando a elas a execução de suas funções da forma mais eficiente possível²⁷.

A partir dessa compreensão mimética, exemplificada na Figura 3.1, os cientistas apresentaram cada vez mais interesse em implementar e controlar os poros nos materiais²⁷.

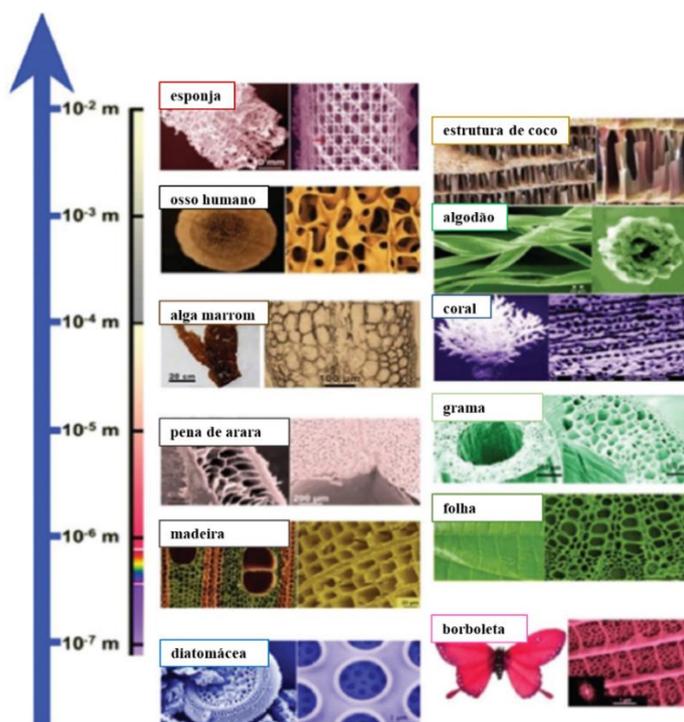


Figura 3.1 – Compreensão das estruturas hierárquicas porosas em materiais naturais adaptado²⁷.

O desenvolvimento desses materiais hierarquicamente porosos, isto é, materiais que possuem estruturas de poros organizadas em níveis de tamanho de poro (micro, meso, macro poros) interligados³¹, permite agregar aos mesmos, melhor desempenho e sustentabilidade. Outras vantagens no uso desses sistemas também devem ser consideradas. Um grande número de estratégias de síntese, por exemplo, tem sido estudado, onde são preparados materiais utilizando modelagem com surfactante duplo, modelagem de cristal coloidal, modelagem de polímero, processos de bioinspiração, modelagem de emulsão, liofilização, separação de fase, lixiviação seletiva, replicação, zeolitização, controle sol-gel, pós-tratamento e formação espontânea²⁷.

Cita-se também como outras vantagens destes materiais a possibilidade do controle fino de várias estruturas e morfologias, onde se é possível ajustar os poros em níveis distintos de tamanho, controlar suas morfologias e padrões, incluindo nesses sistemas múltiplas funcionalidades desempenhadas por cada tipo diferente de poro, ampliando cada vez mais as aplicações potenciais²⁷.

Inicialmente as aplicações desses sistemas se voltaram para a fabricação de catalisadores e suportes catalíticos^{32,33}. Atualmente as aplicações estão cada vez mais distintas assim como as classes de materiais utilizados, sendo materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos²⁷. Na área de energia, sistemas hierarquicamente porosos, são utilizados em reações de oxirredução³⁴, sensores³⁵, células de combustível³⁶, supercapacitores³⁷ e baterias de íon-lítio³⁸, devido a maior capacidade desses materiais em coletar luz de forma eficiente, separar rapidamente cargas e alta densidades de corrente, melhorar a permeabilidade a gás, o transporte e armazenamento de elétrons e íons, e oferecer pequena resistência elétrica. No setor de ciências da saúde, as aplicações destas estruturas hierárquicas tem possibilitado a biomateriais e sistemas de entrega controlada de drogas melhorar sua biocompatibilidade, adesão e atividade celular, além da melhoria de propriedades mecânicas dos dispositivos^{27,39,40}. No quesito separação e adsorção, sistemas hierarquicamente porosos merecem destaque devido a possibilidade de alterar a permeabilidade a fluidos, homogeneizar e controlar o fluxo de substâncias, alterar propriedades de superfície além de possibilitar o uso de estruturas monolíticas⁴¹⁻⁴⁴.

Meng e colaboradores⁴¹, por exemplo, desenvolveram um sistema hierarquicamente poroso através de reações de pirólise, composto por silício-nitrogênio-carbono (Si-N-C) que apresentava micro-macroporos e uma capacidade de adsorver através de interações eletrostáticas e físico-químicas, tingimentos orgânicos como o azul de metileno, fucsina ácida, fucsina básica e verde malaquita em meios aquosos. Entretanto, o processo de pirólise necessário para obtenção desse material, temperaturas aproximadas de 600°C, envolvem um

grande gasto energético e podem inviabilizar a aplicação desse sistema em grandes volumes de águas contaminadas⁴¹.

Chang et al., 2017⁴⁵ utilizaram lignina sulfonada de sódio como carbono precursora para obtenção de materiais hierarquicamente porosos de carbono (HPC). Os poros nestes materiais foram obtidos utilizando modelo de esferas de silício através de carbonização a 500°C e depois foram tratados em meio básico a temperaturas de 850°C, para a obtenção de grupos funcionais, com o objetivo de se obter uma estrutura porosa com afinidade química para um antibiótico bastante utilizado em tratamento humano e de animais e que contamina grande quantidade de água, a sulfametazina⁴⁵. Apesar de promissor, esse material ficou restrito ao uso em pequena escala e possuindo apenas uma única funcionalidade, recuperar a sulfametazina.

O uso de materiais hierarquicamente porosos multifuncionais voltados para a limpeza de águas ainda é muito restrito e apresenta desvantagens como a escalabilidade desses materiais e o alto custo^{41,45}. Alternativamente ao alto custo e a produção em pequena escala laboratorial, os polímeros conseguem reunir condições interessantes para o processo de purificação de água.

Através de uma síntese simples, Zhang e colaboradores, 2017⁴⁶, desenvolveram uma espuma hierarquicamente porosa de poliestireno (PS), contendo nanopartículas de Fe₃O₄, capaz de remover do meio aquoso, óleos, em quantidades de até 16 vezes a massa da espuma após 10 ciclos de absorção. Além disso, a espuma possuía sensibilidade a campos magnéticos devido a presença das nanopartículas, podendo ser removida do meio aquoso facilmente utilizando separação magnética. Entretanto não havia nesse sistema a capacidade múltipla de limpeza e purificação de água, havendo apenas o objetivo de recuperação de óleo do meio.

Naturalmente, ao estudar espumas poliméricas, as espumas de poliuretanos recebem grande destaque. Com grande versatilidade de síntese, é possível modelar a rigidez dessas espumas e alterá-las de acordo com os objetivos em termos de filtração e limpeza do meio aquoso além de funcionalizá-las como sensores que ativam e desativam dependendo do estímulo^{25,26,47}. Dessa forma os poliuretanos com porosidades têm sido utilizados como materiais na limpeza de águas contaminadas, onde devido a sua elevada escalabilidade e versatilidade, foram escolhidos como matriz polimérica porosa neste estudo sendo discutida com maiores detalhes a seguir^{25,26,47}.

3.1.1 Espumas de poliuretanos possuindo porosidade hierárquica

As espumas de poliuretano apresentam algumas propriedades que as tornam aptas à utilização em meio aquoso para limpeza e purificação. Os grupos polares e apolares na estrutura

química dos poliuretanos, Figura 3.2, permitem alta resistência química e térmica, capacidade de sorção, de retenção de vários tipos de substâncias, tornando-as absorventes promissores. Além disso, há nessa classe de materiais, a condição de se alterar alguns grupos químicos na estrutura molecular do material, visando um objetivo específico²⁵.

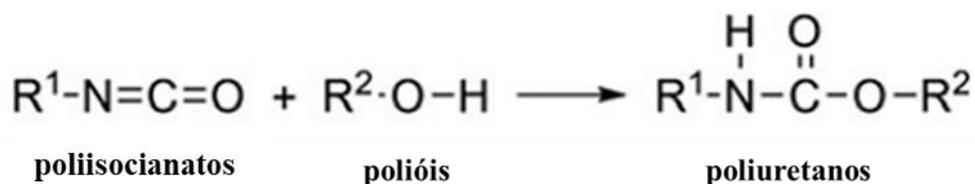


Figura 3.2 – Estrutura química dos poliuretanos adaptado²⁶.

Os poliuretanos, com fórmula molecular simplificada indicada na Figura 3.2, são obtidos, de forma simples, pela reação entre grupos isocianatos e hidroxilas gerando ligações uretânicas. A enorme versatilidade de polióis (poliéteres, poliálcoois), e de polisocianatos, alifáticos, aromáticos, insaturados e outros, permite a formação de espumas rígidas e flexíveis, termoplásticos, elastômeros, poliuretanos verdes (cuja matéria-prima advém de fontes renováveis), apresentando diversas propriedades e condições de aplicação para a limpeza de águas contaminadas^{25,26,47-50}.

As espumas de poliuretano têm sido utilizadas na extração por fase sólida de solventes e substâncias orgânicas desde a década de 1970 se mostrando um bom adsorvente. Também foram usadas posteriormente na adsorção de íons metálicos como mercúrio (Hg^{2+}) e ferro (Fe^{3+}) em meio aquoso²⁶. Além disso é possível alterar nestes materiais a forma dos poros (globular e esferoidizado) de acordo com o conteúdo de bolhas de gases formadas durante a síntese da espuma, além de ser materiais de baixo custo, abundante e facilmente disponível, com método de síntese muito simples usado em fábricas industriais e produção rápida sem a necessidade de controlar a condição de síntese²⁶.

Ni Lingfeng e colaboradores, 2016⁴⁷, por exemplo, observando a possibilidade de utilizar poliuretanos na limpeza de águas, desenvolveram espumas de poliuretanos modificadas com nanopartículas de prata, grafeno e TiO_2 . Somente a presença da espuma permitiu a obtenção de um sistema fotocatalisador, onde alocou-se em sua estrutura porosa as nanopartículas citadas, utilizando-as em reações fotocatalíticas, cujo o objetivo era restrito em degradar óleo diesel do ambiente aquoso. Nesse sistema, substratos comuns para catalisadores como sílica por exemplo, foram substituídos pela espuma de poliuretano porosa sintetizada

diretamente com as partículas, uma vez que esses substratos comuns não são capazes de realizar sua função *in situ* no meio aquoso, flutuando em um rio por exemplo⁴⁷. Com este nanocompósito obtido com grafeno, prata e titânia, foi possível fazer fotocatalise no comprimento de onda do visível em pH 7,0 e degradar 70% em massa de óleo diesel após 16 horas em meio aquoso, o que mesmo assim não configurou este sistema como um sistema multifuncional⁴⁷.

Além da possibilidade de ser utilizada isoladamente ou como substrato para outras substâncias, as espumas de poliuretano com tamanhos de poros distintos, podem ser moduladas pela ativação e desativação de suas propriedades de acordo com estímulos semelhante a sensores²⁵. Almeida et al., 2018²⁵ desenvolveram uma espuma de poliuretano com macroporosidades de diâmetros distintos, contendo resíduo de catalisador utilizado na indústria petroquímica. A estrutura porosa foi capaz de adsorver do ambiente aquoso a atrazina, um herbicida largamente utilizado em lavouras, que contamina de maneira direta e indireta as reservas de água potável. Em pH's ácidos, próximo ao pH 2, a espuma conseguiu reter em sua estrutura 25% em massa de atrazina durante 3 ciclos de adsorção. Em pH's básicos a atrazina era desacoplada da estrutura da espuma devido a mudanças na carga de superfície do adsorvente, que se tornava apto novamente a outras adsorções²⁵.

Em termo de tamanhos de poros produzidos em poliuretanos, as sínteses mais tradicionais, utilizando por exemplo emulsões, têm obtido espumas com macroporos, isto é, acima de 50nm de diâmetro, que possibilita apenas a passagem de fluidos pela espuma e a filtração de particulados e estruturas geralmente maiores que 50nm, presentes no meio de estudo^{25,31,47}. Não há entretanto, registros de espumas de poliuretanos hierarquicamente porosas multifuncionais que possuam também alguma distribuição de tamanho de poro na faixa de micro ou mesoporos³⁰.

A introdução de particulados nesses sistemas porosos tem se mostrado capaz de reduzir e refinar o tamanho dos poros^{27,28}. A distribuição de porosidade, por exemplo, variou com a incorporação de resíduos de catalisadores no trabalho de Almeida et al., 2018, de dimensões de 1200µm para 10µm em diâmetros de poros²⁵. Outra maneira de tentar reduzir ou modular o tamanho de poros é utilizar modelos de sacrifício (partículas, moléculas, copolímeros, membranas pré fabricadas)⁵¹⁻⁵³ na faixa de tamanho de poros desejadas, e sintetizar a espuma na presença desses modelos, retirando-os posteriormente da estrutura do polímero, nos chamados polímeros molecularmente impressos. Mesmo assim, para espumas de poliuretanos, é pouco provável que haja a obtenção de micro e mesoporos, o que geralmente possibilita para espuma a aplicação em uma única função^{26,48}.

A importância da obtenção do sistema de poliuretano com micro e mesoporos está na capacidade de gerar um sistema multifatorial, semelhante a uma membrana única, capaz de separar seletivamente materiais usando os poros que atuam como uma barreira física. Um sistema semipermeável que permita que a água flua, enquanto retém partículas de soluto através de mecanismos de peneiramento e difusão e prováveis interações químicas conforme pode ser exemplificado na Figura 3.3⁵⁴.

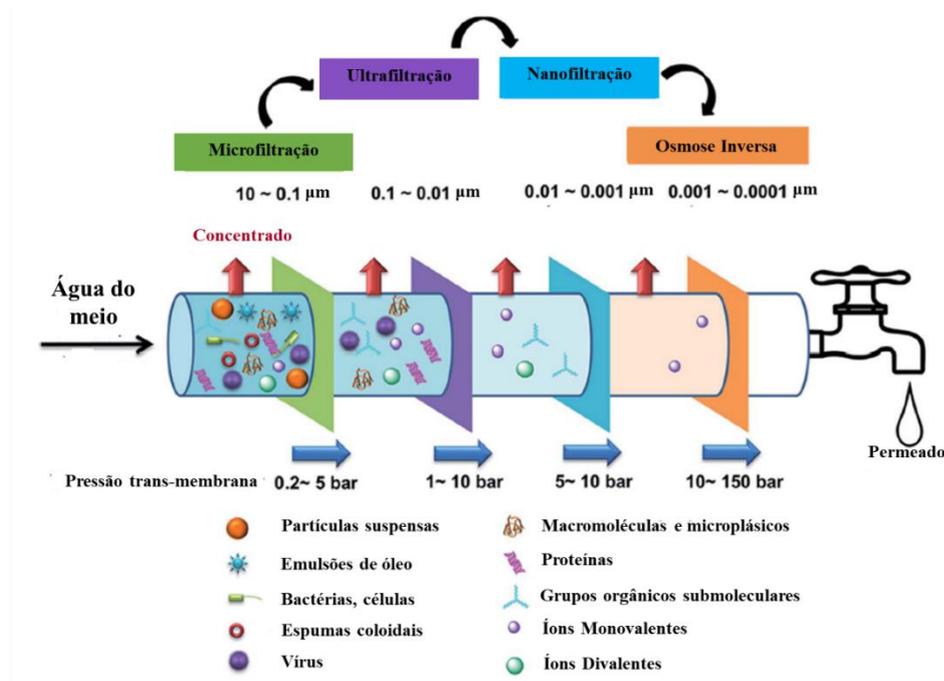


Figura 3.3 - Particulados efetivamente capturados ao longo de membranas com distinções entre tamanhos de poros. Adaptado⁵⁴.

Apesar das dificuldades em se obter micro e mesoporos em espumas de poliuretano, serão discutidas algumas estratégias visando viabilizar a obtenção de um sistema de poliuretano hierarquicamente poroso. 1) A combinação dessa espuma com partículas funcionais e 2) aplicação de copolímeros, e a 3) modulação da síntese dessa espuma de poliuretano.

3.1.2 Estratégias para obtenção de espumas de poliuretanos com porosidades hierárquicas

As espumas de poliuretano são estruturas compostas pelo poliuretano e espaços substituídos em sua estrutura por vazios, onde a quantidade de vazios, bem como os reagentes utilizados no processo de síntese indicarão as propriedades da espuma produzida⁴⁸. Como comentado anteriormente, os poliuretanos são obtidos via reações entre um poliálcool ou poliéter

com polisocianatos e extensores de cadeia em condições catalíticas capazes de conduzir a reação por completo⁵⁵. A maioria desses polióis utilizados para fabricação de espumas de poliuretano advém de insumos ou da área petroquímica, fontes não renováveis, em processos com grandes gastos energéticos⁵⁵. Dessa forma, recentemente pesquisadores tem utilizado cada vez mais polióis de fontes renováveis para viabilizar, reduzir custos, e minimizar danos ambientais, utilizando por exemplo óleos de soja, mamona, colza, cardanol, e até mesmo polipropilenos dióis advindos de CO₂ atmosférico⁵⁵⁻⁵⁸. Geralmente, os poliuretanos elásticos, macios, podem ser produzidos a partir de segmentos longos e flexíveis de polióis, enquanto os rígidos e resistentes são obtidos por meio de maior quantidade de reticulação partir de cadeias mais curtas e com segmentos rígidos. A combinação de cadeias longas com reticulação média geralmente induz a obtenção de poliuretanos adequados para a fabricação de espuma⁵⁹.

Os polisocianatos, por sua vez são muito tóxicos⁶⁰, e em sua grande maioria são provenientes da indústria petroquímica, como o tolueno diisocianato (TDI)^{25,55}, metil difenil isocianato (MDI)²⁶, poli(hexametileno diisocianato) (HMDI)⁶¹ isoforeno diisocianato (IPDI)⁵⁹. Essa moléculas apresentam alta reatividade, embora sua reação com polióis geralmente seja lenta em temperatura ambiente devido geralmente à incompatibilidade de fase (poliol polar e menos denso e da fase de isocianato relativamente apolar e mais densa)⁵⁹. Portanto, surfactantes e catalisadores com ação baseada na polarização do isocianato ou do composto hidroxila por meio da interação polar adequada, são necessários para obter uma taxa de reação mais rápida entre eles⁵⁹.

A definição dos reagentes utilizados para a síntese de poliuretanos com porosidades hierárquicas é muito importante. Existem alguns parâmetros que ditam a morfologia e a microestrutura da espuma de PU. O grau de reticulação desejado após a reação entre o poliol e o diisocianato, o movimento segmentar do grupo da ureia, a natureza da interação entre o poliol e a ureia, o que faz também com que a espuma seja mais ou menos flexível, são passíveis de controle a partir da escolha dos precursores. A síntese de espumas de PU flexíveis geralmente envolve duas etapas principais que são sopro e gelificação. A partir da reação de sopro, dióxido de carbono e ureia são produzidos, os quais são aprisionados pela mistura de reação. A gelificação diz respeito ao enrijecimento da espuma⁵⁹. Por mais fino que seja controle das reações, as porosidades geradas geralmente são na escala macroporosa.

Tavakoli e colaboradores^{26,48} conseguiram o objetivo de desenvolver uma espuma para separação de Alprazolam utilizando na síntese conceitos de impressão molecular reagindo poliéter poliol e MDI na presença ácido metacrílico como agente de acoplamento, ou de nanopartículas de Fe₂O₃ e Alprazolam que era o analito de interesse. Em suma, estes

pesquisadores sintetizaram a espuma na presença da nanopartícula e do analito de interesse criando sítios de ligação com o Alprazolam (template), que ficavam disponível para a captura desse reagente após lavagem do mesmo da espuma. Foi possível introduzir mesoporos presentes na nanopartícula na estrutura da espuma com essa técnica²⁶, mas em contrapartida, há a necessidade de que as espumas sejam bastante rígidas para manter a forma do sítio ativo gerado⁴⁸, bem como há a dificuldade em se desempenhar um sistema multifuncional, onde o sistema geralmente é desenvolvido apenas para uma única função^{26,48}.

Outra tentativa de obtenção de espumas de poliuretano com porosidades hierárquicas foi relatada no trabalho de Ni Lingfeng, 2016⁴⁷ onde a adição de nanopartículas de prata, titânia e grafeno contendo nanoporos agregou mesoporos a a espuma. A síntese desse sistema foi possível pela adição de MDI e poli(etileno-co-propileno glicol) e as nanopartículas modificadas e introduzidas *in situ* durante a reação de síntese para obtenção da espuma. Mais uma vez, esses trabalhos corroboram com a possibilidade de introduzir partículas com êxito em sistemas de espumas de poliuretano e possibilitar, pela presença de poros nas partículas, agregar aos macroporos da espuma, micro ou meso poros pertencentes a nanopartícula.

Em muitos casos, como discutido, a introdução de outras distribuições de tamanhos de poros, além dos macroporos, nas espumas hierarquicamente porosas de poliuretano, depende da adição de partículas e sistemas com micro e mesoporos. Para que isso seja possível, em certos casos, há a necessidade da introdução de agentes químicos que permitam a compatibilização e adequação das partículas ou da espuma de poliuretano. As partículas a serem acopladas à espuma podem ser modificadas para apresentar compatibilidade à estrutura porosa como realizado por Zhang e colaboradores⁵⁰. Neste trabalho, os pesquisadores produziram uma espuma de poliuretano hierarquicamente porosa via adição de nanocompósito poroso de (magnésio-alumínio/fibras porosas) (Mg-Al/PF) na espuma de poliuretano durante sua síntese. A fim de aumentar as propriedades hidrofóbicas e oleofílicas, as superfícies do nanocompósitos foram quimicamente modificadas usando o agente de acoplamento de silano (KH 570), possibilitando um acoplamento do nanossistema a espuma⁵⁰.

Além da modificação das partículas, para que pudesse acoplar alprazolam na estrutura da espuma de poliuretano obtida, Tavakoli et al, 2019⁴⁸ utilizaram ácido metacrílico para modificar a espuma, onde os grupos (OH) do ácido ligaram-se a estrutura da espuma, e a região hidrofóbica dessa molécula atraiu o alprazolam, interagindo com esta molécula também hidrofóbica. Esse tipo de artifício pode ser uma possibilidade, por exemplo, para compatibilização de outras estruturas além de nanopartículas nas espumas de poliuretano, agregando outras porosidades, como por exemplo, derivadas de copolímeros.

O mais recente avanço tecnológico, que pode ser capaz de introduzir múltiplas porosidades em espumas de poliuretano, está atrelado aos chamados PIMs (polymers of intrinsic microporosity (PIMs) (polímeros de microporosidades intrínsecas). Estes polímeros com poros de dimensões abaixo até de 20nm, reticulados ou não, são formados a partir da escolha correta dos reagentes e conseqüentemente dos meros que irão compor o sistema. Para a formação dessas microporosidades, é necessário que as moléculas, que vão gerar o polímero, possuam um volume livre interno possibilitado pela sua estrutura química, e algum sítio de contorção na cadeia. Estes sítios, em termos de unidades estruturais, possibilitam a formação concavidades entre as moléculas que são unidas entre si por um agente de ligação, que por sua vez, proíba a rotação entre as estruturas²⁹.

Logo, elementos de volume livre maior são gerados a partir do empacotamento no estado sólido conforme mostra a Figura 3.4. Pode-se especular que se utilizando os reagentes corretos seja possível o desenvolvimento de estruturas de poliuretanos com meso e microporos assim como os PIMs, sem a introdução de nanosistemas na espuma. Entretanto isso ainda não foi obtido devido a necessidade de desenvolvimento de rotas químicas específicas para poliuretanos com essas moléculas.

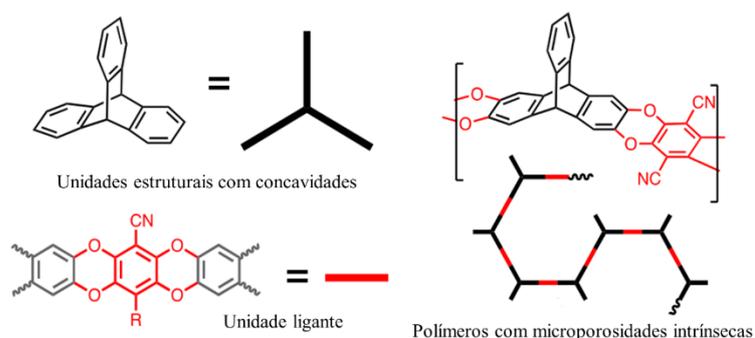


Figura 3.4 – Esquema geral de formação e obtenção de polímeros com microporosidades intrínsecas, Adaptado²⁹.

Assim copolímeros e nanopartículas ganham destaque uma vez que podem ajudar na obtenção direta ou indireta de uma espuma de poliuretano hierarquicamente porosa. Os copolímeros, polímeros que podem se organizar em fases nanométricas, que depois podem ser tratadas formando nanoporosidades, também podem ser utilizados para compor espumas de poliuretano^{13,21,62}, e são discutidos à frente.

3.2 Sistemas de copolímeros

Misturas de diferentes polímeros geralmente separam-se em fases, mesmo no caso em que os monômeros formadores dos polímeros se misturam homoganeamente. Isso ocorre devido, de forma geral, à baixa entropia de mistura de duas cadeias poliméricas associado a uma maior entalpia de formação da mistura. Dessa forma, as blendas poliméricas geralmente se separam em micro domínios, compostos por polímeros diferentes e suas interfaces em uma mistura heterogênea⁶³. No caso dos copolímeros, polímeros cuja cadeia polimérica é formada por unidades monoméricas distintas ligadas covalentemente, os comonômeros se dispõem em diferentes arranjos moleculares, e podem separar em domínios dependendo da distribuição dos grupos monoméricos. Mais tradicionalmente, esses copolímeros são classificados de acordo com a distribuição dos monômeros na cadeia, sendo agrupados em copolímeros aleatórios ou estatísticos, copolímeros em bloco ou segmentados, copolímeros de enxertia ou grafitizados, copolímeros alternados, como copolímeros periódicos, e mais recentemente como copolímeros gradiente, e copolímeros aperiódicos^{64,65}. A Figura 3.5, mostra esquematicamente os possíveis arranjos em copolímeros cujos meros distintos apresentam-se em vermelho e laranja.

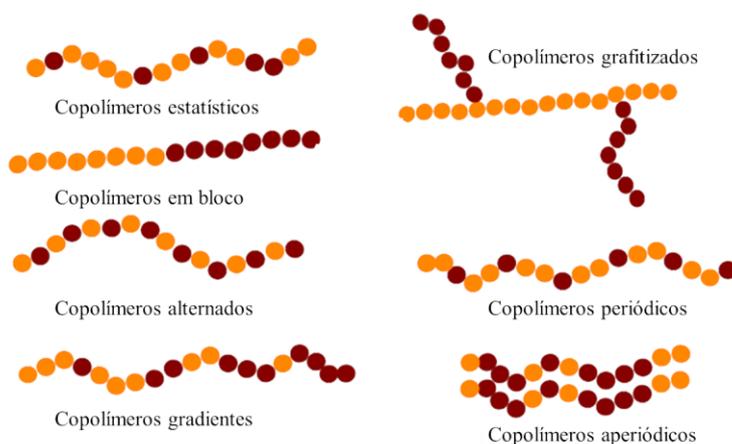


Figura 3.5 – Arranjo esquemático de monômeros distintos em estruturas moleculares de copolímeros. Adaptado⁶⁵.

Diferentemente das blendas poliméricas, os copolímeros em bloco podem se separar também em domínios de dimensões nanométricas, uma vez que os blocos na estrutura da molécula atuam de forma semelhante a duas fases distintas, como numa mistura de polímeros, entretanto com dimensões moleculares⁶⁶. Essa separação de fases tem sido trabalhada para desenvolver dispositivos que permitam utilização desses nanodomínios com objetivo de filtração e purificação de águas contaminadas⁶². Além disso, sob certas condições, materiais inorgânicos na forma de nanopartículas podem ser compatíveis a copolímeros em bloco e

incorporados seletivamente em domínios específicos, retendo assim o controle da estrutura do copolímero em bloco e ampliando ainda mais a possibilidade de aplicação dessas estruturas⁶⁶.

A relação entre a separação de fases em copolímeros em bloco e incompatibilidade entre elas, pode ser descrita termodinamicamente assim como para misturas de polímeros. A contribuição entrópica é muito menor para a mistura de polímeros em comparação com moléculas de baixa massa molar, o que resulta do fato de que há um comprimento de cadeia crescente (N) nos polímeros (também representativo da massa molar). As contribuições entálpicas para a mistura de dois componentes A e B são descritas pelo parâmetro de Flory-Huggins (χ_{AB}) descrito na equação 3.1⁶⁶.

$$\chi_{AB} = \frac{z}{K_B T} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad 3.1$$

com ele, se comparam as entalpias de interação dos contatos entre as substâncias A-B (ε_{AB}) em relação a entalpia dos contatos entre A-A (ε_{AA}) e B-B (ε_{BB}), multiplicados pelo número desses contatos por sítio de rede (z) ou de vizinhos próximos a uma certa temperatura T e constante de Boltzmann (K_B). De forma geral, esse parâmetro é positivo e indica que a mistura entre A-B é desfavorável, e o produto $\chi_{AB} \cdot N$ determina se os segmentos serão miscíveis ou não⁶⁶.

Para os copolímeros de diblocos lineares em que o A e o bloco B está conectado covalentemente, por exemplo, a segregação de fase não pode ocorrer em escala macroscópica, pois as ligações covalentes restringem a separação das fases A e B a uma escala de comprimento maior que a da ordem do tamanho dos blocos de polímero (2–100 nm). O produto $\chi_{AB} \cdot N$ indica separação de fases em valores maiores que 10,5. Para valores muito menores que 10,5, os polímeros componentes do bloco se misturam homoganeamente. Conforme $\chi_{AB} \cdot N$ se aproxima de 10,5, as cadeias dos blocos A e B começam a segregar em fase com uma morfologia desordenada. Finalmente, para valores de $\chi_{AB} \cdot N$ maiores que 10,5, uma mesofase periódica é formada, onde a morfologia gerada depende da fração volumétrica de A (f_A), e o aumento adicional de $\chi_{AB} \cdot N$ resulta em um estreitamento da interface A – B⁶⁶. Em outras palavras, o produto entre parâmetro de Flory-Huggins (χ_{AB}) o comprimento das cadeias (N) e a fração volumétrica dos comonômeros indica se haverá ou não separação de fases nos copolímeros e se a separação irá conduzir a formação de fases periódicas e organizadas, conforme mostra o diagrama de fases da Figura 3.6.

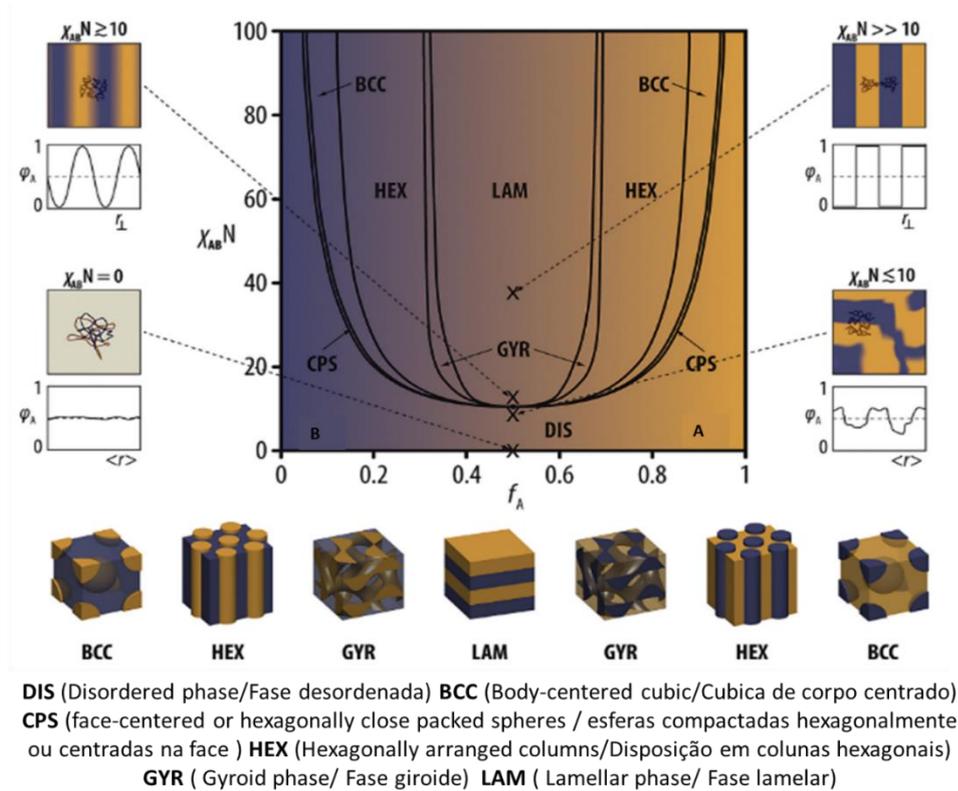


Figura 3.6 – Diagrama de fase esquemático de separação dos domínios de copolímeros A-B dibloco lineares de acordo com o parâmetro de Flory-Huggins (χ_{AB}) o comprimento das cadeias (N) e a fração volumétrica dos comonômeros (f_A). Adaptado⁶⁶.

Nas condições em que há separação de fase, pesquisadores têm utilizado o ordenamento das estruturas segregadas em copolímeros diblocos ou triblocos para a obtenção de poros e consequentemente de dispositivos capazes de filtrar e separar solventes de solutos, uma vez que a organização em fases nestes materiais geralmente produz fases com mesoporos (20-50nm) ordenados^{66,67}. Assim trabalhando esses ordenamentos e nanoestruturas, é possível se obter membranas ou estruturas tridimensionais, capazes por exemplo, de compor uma espuma de poliuretano, fornecendo à mesma, dimensões de poros os quais naturalmente, com a síntese da espuma, não se é capaz de obter⁶⁸.

A utilização desses copolímeros em bloco, macromoléculas projetadas, permite que os domínios separados por microfases formem o poro na estrutura do material. Geralmente isso ocorre utilizando-se técnicas de separação de fase induzida por não solvente (non-solvent induced phase separation)(NIPS) ou pela automontagem de polímeros em bloco em

nanoestruturas ordenadas e a subsequente remoção de uma das fases por meio de técnicas de ataque seletivo para produzir estruturas monolíticas com poros⁶⁹.

Nesse processo NIPS, basicamente aplicam-se materiais poliméricos que em solução podem ser processados e consolidados a partir da aplicação de não solventes. A evaporação desse solvente, bem como a capacidade desses em extrair uma fase do copolímero mantendo as demais fases organizadas, cria e mantém poros no material. Nesses materiais poliméricos incluem-se copolímeros em bloco não ordenáveis capazes de formar membranas ou estruturas porosas com poros variados, que por isso apresentam fluxos distintos para determinadas soluções, baixa capacidade de seleção de poluentes, mas que são mais comuns e de mais fácil obtenção⁷⁰.

Na estratégia conhecida como SNIPS (self-assembly and non-solvent induced phase separation/automontagem e separação de fases induzida por não-solvente), utiliza-se copolímeros em bloco capazes de auto ordenar em microestruturas que geram poros de tamanho e morfologias muito próximas (isoporos). Uma vez tendo sido possível gerar porosidades ordenadas, pesquisadores tentam utilizá-las na purificação de águas contaminadas^{3,62,67,68} devido principalmente à capacidade de fabricar membranas com camadas seletivas mais finas, que resultam em fluxos mais elevados sem comprometer a seletividade pelo tamanho⁶⁹.

3.2.1 Fabricação de copolímeros porosos automontáveis via NIPS ou SNIPS e modificações nas estruturas de poros

Atualmente, uma variedade de técnicas tem sido utilizada para traduzir efetivamente os benefícios teóricos do uso de copolímeros em bloco automontáveis para membranas. O processo de fabricação SNIPS combina a inversão de fases através da aplicação de solventes em copolímeros em bloco (NIPS), com a aplicação de copolímeros que naturalmente separam seus domínios de forma organizada devido a incompatibilidade entre as fases (self-assembly) (S), desenvolvendo tamanhos de poros graduados em poros de escalas nanométricas com ordenamentos periódicos. Além disso, recentemente têm sido estudados terpolímeros em bloco, uma vez que a introdução de um bloco extra têm sido utilizada visando melhorar as propriedades mecânicas nessas membranas⁶⁷.

A síntese de membranas porosas hierarquicamente ordenadas contendo copolímeros via SNIPS contempla uma sequência geral de dissolução do copolímero em bloco, em uma solução de solventes para o sistema. Na segunda etapa do processo SNIPS, essa solução composta por polímero solubilizado e solventes é alocada numa superfície onde se formará a membrana após

a evaporação dos solventes, tempo durante o qual um gradiente de concentração se desenvolve ao longo da espessura do filme. Durante esse tempo, o copolímero tende a migrar e se concentrar na superfície superior do filme sendo carregado pelo solvente, atingindo uma concentração suficientemente alta para começar a se automontar na presença de solvente, formando uma camada semelhante a uma pele. Finalmente, à membrana é adicionada a um “não solvente”, fazendo com que o copolímero precipite à medida que os solventes que o solubilizaram trocam com o não solvente, ambos congelando a estrutura superficial automontada e formando uma subestrutura assimétrica de fase invertida, conforme exemplifica o esquema da Figura 3.7⁶⁷.

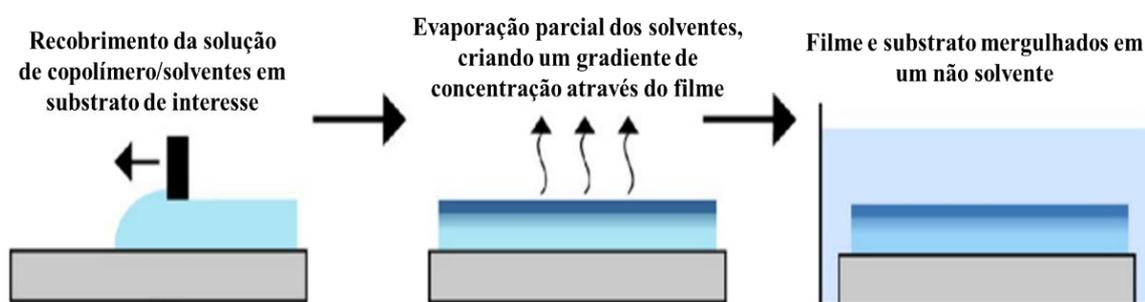


Figura 3.7 – Esquema geral para obtenção de membranas via SNIPS usando copolímeros em bloco automontáveis. Adaptado⁶⁷.

Vários parâmetros podem ser ajustados dentro do processo SNIPS, entre os quais: concentração de polímero, massa molecular do copolímero, sistema de solvente orgânico e solvente orgânico residual, parâmetros de deposição do filme no substrato, tempo de evaporação do solvente, temperatura da solução, umidade ambiental e o não solvente⁶⁷. Além dessa variedade de parâmetros e consequentemente de perspectivas de alteração em torno desse processo, uma característica única da SNIPS é a formação de materiais continuamente porosos sem a necessidade de um pós tratamento⁶⁷.

Zhang e colaboradores⁶² desenvolveram um sistema promissor que poderia ser aplicado à ultrafiltração, composto por membrana produzida via SNIPS em uma mistura de solvente de 1,4-dioxano e tetra-hidrofurano (7/3), utilizando um terpolímero em bloco automontável de poli(isopreno-b-estireno-b-N, N-dimetil acrilamida) (PI-b-PS-b-PDMA), e depositando esse sistema via *dip coating* em um suporte poroso de forma cilíndrica. Esse trabalho abre precedentes para uma nova forma de aplicação desses copolímeros automontáveis em substratos distintos, via *dip coating*, imergindo o substrato, como por exemplo espumas de poliuretano hierarquicamente porosas, na solução de copolímero. Além disso, esse trabalho

agrega o diferencial do desenvolvimento de microporos organizados no que seria a membrana de copolímero e trazendo microporos à espuma no sistema final obtido⁶². A estrutura não funcionalizada consegue excluir 100% dos solutos com até 2nm de diâmetro e 50% com até 1,5nm, podendo direcionar essa membrana para nanofiltração⁶².

Os pesquisadores conseguiram alterar quimicamente, após síntese da membrana, a estrutura química do bloco de poli(dimetil acrilamida) (PDMA) com um ataque ácido contendo HCl, transformando algumas regiões em poli(ácido acrílico) (PAA). Essas regiões são sensorizáveis e capazes de dilatar ou comprimir sua estrutura, de acordo com o pH do meio, alterando o tamanho do diâmetro de poros semelhante a um canal iônico de células. Com essa estrutura, funcionalizada foi possível excluir mais de 80% de solutos com até 1,5nm de diâmetro, excluindo 100% dos solutos de até 2nm de diâmetro⁶². Além disso, essa membrana foi aplicada diretamente por imersão (*dip coating*), revestindo uma fibra oca de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), usando um reservatório de personalizado com uma pequena abertura na parte inferior⁶². Uma película fina da solução do copolímero foi aderida ao suporte de fibra oca, através da movimentação contínua da fibra para cima dentro do reservatório. Então, o solvente evapora parcialmente através do filme fino, por um período de tempo predeterminado, antes que a fibra revestida fosse mergulhada no banho de não solvente, produzindo um revestimento superficial ordenado de poros pelo processo SNIPS, conforme mostra a Figura 3.8. Essa aplicação sugere que essa membrana poderia ser utilizada por exemplo para compor e envolver um sistema de espuma de poliuretano hierarquicamente porosa⁶².

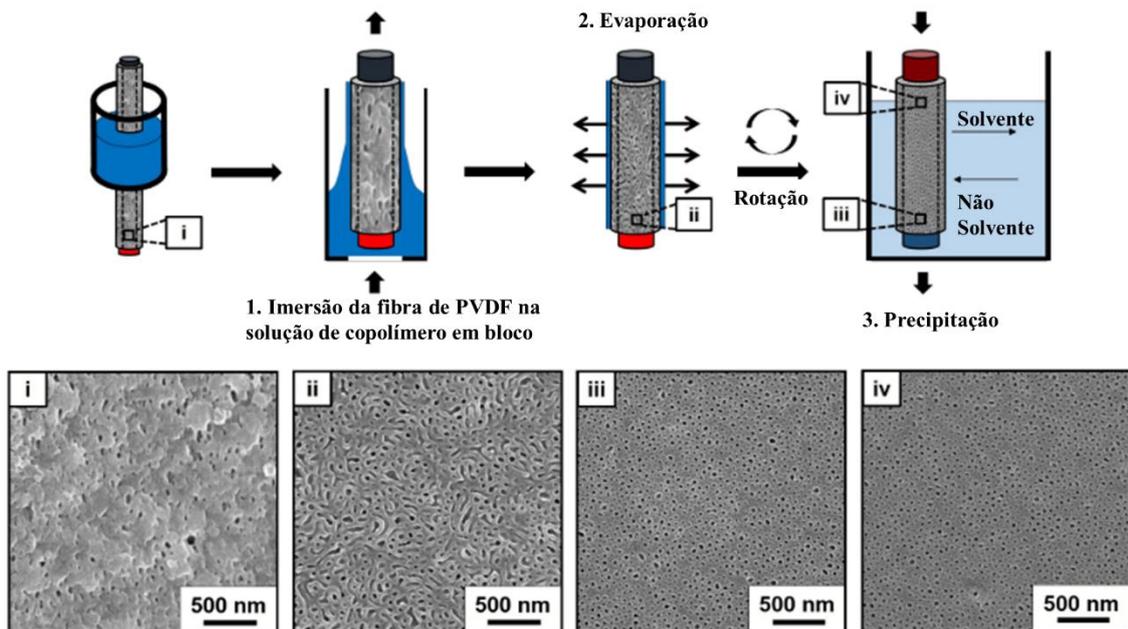


Figura 3.8 – Metodologia de obtenção recobrimento por *Dip-coating* (revestimento por imersão) de copolímero tribloco PI-PS-PDMA automontável via SNIPS em fibra de PVDF. Adaptado⁶².

Visando um sistema de membrana de copolímero em bloco capaz também de dessalinizar água, é preciso compreender que o diâmetro médio do ânion Cl^- hidratado e do cátion de sódio Na^+ é respectivamente de 0,77nm e 0,64nm e enquanto a espessura da “casca” de água ao redor de um íon está entre 0,25nm e 0,33nm. Dessa forma, pode ser necessária a redução do tamanho de poros obtidos nas membranas^{13,62}. Esses valores podem variar de acordo com o modelo matemático utilizado no cálculo¹³.

Complementando tal finalidade, cita-se uma distribuição uniforme dos poros na membrana. Em alguns estudos com membranas de copolímeros, simulações utilizando a direção transversal dos poros como configuração experimental, indicaram que, conforme a solução passava pelas membranas, as dimensões em nano escala permitiram comprimentos de difusão curtos, da linha central do poro para a parede do poro, reduzindo as limitações de transferência de massa¹³. Além disso, os tamanhos de poros uniformes nas membranas de copolímero em bloco forneceram uma vantagem única sobre a maioria das membranas de última geração direcionadas a aplicações de filtração. A nanoestrutura bem definida resultou em uma distribuição estreita de tempo de residência associados a cada poro, permitindo um fluxo uniformemente distribuído que regulasse a transferência de massa de uma maneira mais eficiente, evitando a canalização e utilizando a alta densidade de empacotamento de grupos funcionais confinados dentro dos poros de forma mais eficaz¹³.

A funcionalização química de poros, como foi feito na referência⁶², pode trazer para o sistema, associado também a redução do tamanho de poros, a capacidade de interagir via atrações intermoleculares com as espécies do meio. A modificação da química dos poros pode permitir aplicações mais refinadas, transformando membranas de copolímero em bloco que trabalham no regime de nanofiltração e ultrafiltração para o regime de osmose inversa, Figura 3.3¹³. A incorporação de entidades reativas ao longo das paredes dos poros tem sido usada também para converter uma membrana em um reator com uma alta densidade de sítios ativos dentro de um pequeno volume¹³.

A Figura 3.9a) exemplifica de forma geral as estratégias 1, 2 e 3, a seguir, de modificação dos poros das membranas de copolímero em bloco e a Figura 3.9b) mostra aplicações dessas estruturas¹³.

Membranas automontadas funcionais são alcançadas pela **(1)** incorporação dos produtos químicos funcionais no precursor da membrana. A química funcional (bloco vermelho) pode ser incorporada ao polímero de bloco precursor antes da fabricação da membrana. Com a identificação de parâmetros do processo SNIPS adequados, é gerada uma membrana automontada com paredes de poros funcionais que não requerem reações de funcionalização adicionais. **(2)** Pelo uso de membrana automontada como um modelo e enxerto de moléculas na parede dos poros, ou preenchimento dos poros com um material funcional. Neste caso a química do polímero em bloco facilita a formação de uma estrutura automontada e posteriormente, a superfície da membrana é modificada por meio de um revestimento (pontos laranja) ao qual são fixadas estruturas químicas funcionais (espirais verdes). É possível também pelo **(3)** projeto de uma porção reativa no precursor de membrana que permite a introdução pós-montagem de estruturas químicas funcionais. O bloco de revestimento da parede do poro (magenta) é projetado como uma química reativa que pode ser convertida em uma variedade de químicas funcionais por meio de reações de acoplamento¹³.

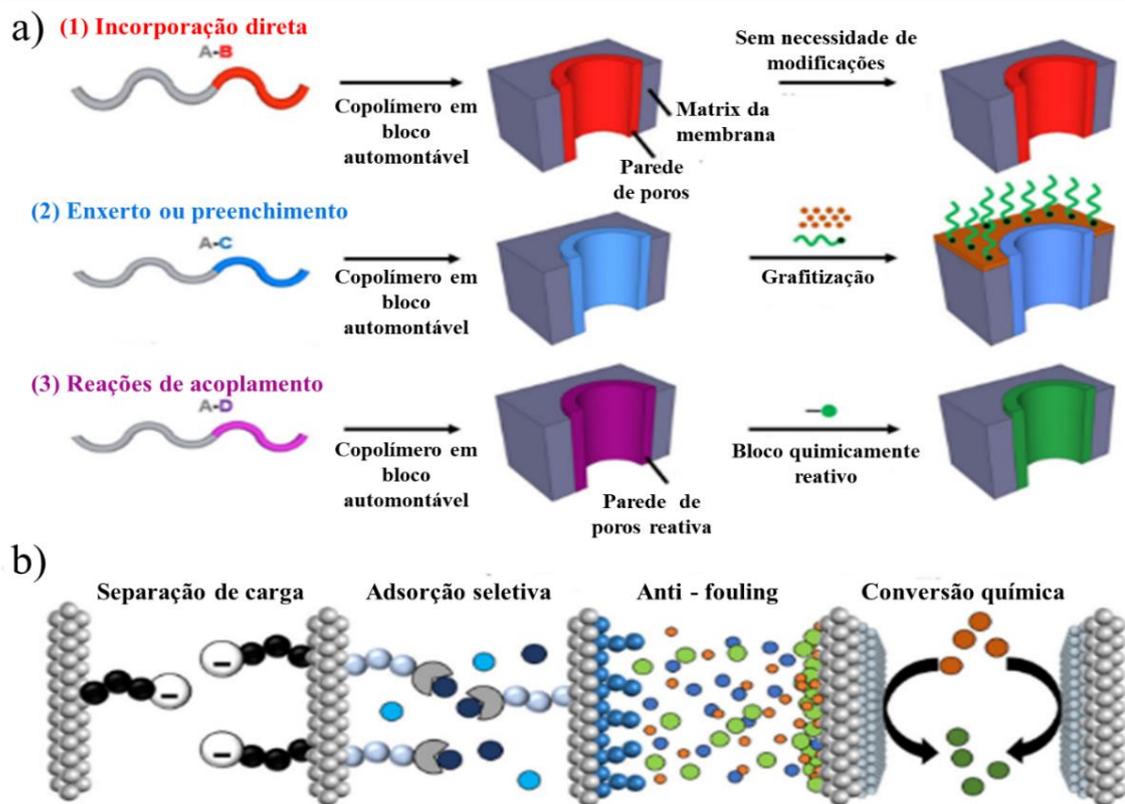


Figura 3.9 – (a) Estratégias gerais para obtenção de membranas de copolímero em bloco automontadas funcionais (b) possíveis aplicações dessas membranas. Adaptado¹³.

Dessa forma, as membranas podem desenvolver o potencial de atender à demanda emergente por membranas de dessalinização por exemplo, mais seletivas, e que permitem a passagem de água enquanto remove completamente todos os solutos dissolvidos¹³.

Um sistema contendo copolímeros diblocos anfifílicos têm ganhado bastante notoriedade devido a capacidade de se automontar de forma simples, através de fácil combinação de solventes e pode ser explorada também como outras formas de recobrimento, tendo uma funcionalidade nos poros da sua estrutura, causados pela natureza química de um dos seus blocos, o copolímero de poli(estireno)-b-poli(vinilpiridina)⁷¹.

Esse sistema dibloco é capaz de produzir membranas isoporosas e recobrimentos por processo SNIPS a partir da combinação, em geral, dupla de solventes como a N’N’-dimetil formamida (DMF) e o tetrahidrofurano (THF), bem como permite gerar estruturas de ultrafiltração e nanofiltração de acordo com o tamanho de poros, a concentração do copolímero, fração volumétrica entre os blocos²², permite gerar fibras ocas ordenadas⁷², membranas ultrafinas com poros ordenados⁷³, permite usar processos avançados de recobrimento via spray coating com soluções com apenas 1% em massa de copolímero²³, alterar quimicamente o grupo vinilpiridina nos blocos⁷⁴⁻⁷⁶, sensibilizar reduzindo ou aumentando o diâmetro de poros de acordo com o pH do meio^{71,77}, separar proteínas do meio de acordo com a interação química de um dos blocos⁷⁸, além de receber nanopartículas inorgânicas em uma das suas fases^{79,80}, sendo assim a escolha mais versátil estudada dentre todos os copolímeros dibloco atualmente^{76,81-83}.

É importante ressaltar que cada uma dessas abordagens de modificação das membranas e a escolha do copolímero em bloco tem suas vantagens e desvantagens. Além de uma distribuição fina e menor de porosidades, bem como a funcionalização química desses poros, a automontagem do sistema de acordo com uso de solventes, massa molar, não solventes, outra forma de agregar funcionalidade a membrana de copolímero produzida pode estar na introdução de partículas a algum bloco do copolímero⁶⁶, estratégia que depende da seleção da partícula de interesse.

3.2.2 Membranas de copolímeros ordenadas contendo nanopartículas

No início das pesquisas com copolímeros e partículas, pesquisadores visavam alterar o tamanho dos domínios porosos e das fases devido a separação no copolímero. Ficou claro, por exemplo, que em trabalhos utilizando copolímeros em bloco e partículas inorgânicas (sílica e alumino silicatos) foi possível alterar as morfologias dos domínios conforme discutido e

exemplificado na Figura 3.6, e estabilizá-las durante o processo de síntese de filmes. Além disso, foi possível reduzir o tempo necessário para a fabricação dos copolímeros com uma morfologia específica, apenas pela alteração do conteúdo da partícula inorgânica⁶⁶.

Posteriormente o objetivo tornou-se utilizar outras partículas como óxidos de metais de transição mesoporosos, com os compatibilizantes e estabilizantes necessários, como surfactantes, por exemplo. Essas partículas não só tinham o objetivo de estabilizar morfologias, mas dar alguma funcionalidade ao sistema como, por exemplo, suas propriedades catalíticas e semicondutoras. A dificuldade estava relacionada à síntese complicada de híbridos de óxido de metal de transição orgânica e pela hidrólise e condensação muito mais rápida dos óxidos de metal de transição em comparação à sílica, por exemplo⁶⁶.

Uma gama de óxidos e híbridos de metais mesoestruturados (de transição) como TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , HfO_2 , SnO_2 , bem como os óxidos mistos $\text{SiAlO}_{3.5}$, ZrTiO_4 , Al_2TiO_5 , ZrW_2O_8 foram preparados *in situ* a partir dos cloretos metálicos correspondentes em etanol, e utilizados em filmes de copolímeros, retendo mesoestruturas hexagonais e cúbicas. Plurionics®, copolímeros tribloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno) (PEO-b-PPO-b-PEO), foram empregados⁸⁴. Nanopartículas de ouro, prata, índio, chumbo, estanho e bismuto foram introduzidas, por exemplo, no domínio poliestireno (PS) de um filme de PMMA-b-PS fino através da exposição do filme de copolímero em bloco puro a vapores do respectivo metal⁶⁶.

Sanchez e colaboradores⁸⁵ investigaram a formação de filmes mesoporosos de titânia altamente organizados modelados com Plurionics® em detalhes e descreveram a importância de uma gama de parâmetros como a água, umidade relativa, acidez, composição do molde e a razão do precursor de titânia, bem como a temperatura durante o revestimento por imersão. Os autores descobriram que, após a maior parte do solvente ter evaporado, a umidade relativa é crucial para a transição de desordem para ordem⁸⁵.

Além das possibilidades em adicionar partículas e nanopartículas nos copolímeros, os mesmos podem ser utilizados também apenas como moldes alocando as partículas em posições distintas nos blocos do copolímero, periodicamente, e depois calcinando o copolímero mantendo apenas uma estrutura porosa composta pelas partículas. Essa é geralmente a abordagem mais comumente utilizada⁶⁶.

Independente do objetivo, as nanopartículas geralmente devem ser funcionalizadas com algum composto estabilizante com o objetivo de evitar a aglomeração, por exemplo. Esse fato gera uma dificuldade em alocar as nanopartículas em uma região específica do copolímero, hidrofílica ou hidrofóbica, uma vez que esses compostos podem diminuir afinidade da

nanopartícula com o copolímero. Dessa forma, muitas pesquisas não conseguem por exemplo, atribuir totalmente ou parcialmente, as propriedades da nanopartícula separadamente à estrutura do copolímero, na formação de um híbrido copolímero em bloco e nanopartícula⁶⁶.

Nem sempre são aplicados copolímeros automontáveis ou com ordenamento isoporoso. Copolímero em blocos poli(estireno)-b-poli(butadieno-ran-etileno)-b-poli(butadieno) que, apesar de possuir alta elasticidade, alta rigidez, estabilidade termo-oxidativa, resistência aos raios UV, alta temperatura de serviço e aplicação diversificada, foram aplicados na separação de gases através de membranas densas, não se auto ordenaram. Esses copolímeros de mais fácil disponibilidade auxiliam na compreensão do comportamento desses materiais contendo nanosistemas⁸⁶.

Em resumo, o campo de montagem de nanopartículas de copolímero em bloco teve um grande desenvolvimento iniciando na aplicação e obtenção de materiais de sílica mesoporosa amorfa, seguindo por óxidos de metal de transição mesoestruturados cristalinos altamente ordenados e até metais obtidos via calcinação e retirada do copolímero da estrutura após ordenamento das nanopartículas. Esses exemplos demonstram a capacidade promissora desses materiais na preparação de materiais de próxima geração altamente ordenados, entretanto faltam desenvolvimentos práticos e com aplicações das nanopartículas sendo mantidas nos filmes dos copolímeros em bloco, principalmente na aplicação para purificação de águas contaminadas⁶⁶.

A relação da distribuição das nanopartículas nos domínios dos copolímeros em blocos, ainda exige muita compreensão. Alguns estudos mostram que o aumento do parâmetro de Flory-Huggins, ocasionado pela introdução de compatibilizantes nas partículas, que elevam por exemplo a possibilidade de interações de hidrogênio com algum bloco do copolímero, ou a afinidade entre um bloco de interesse e a partícula, ou o tamanho da cadeia grafitizada em copolímeros grafitizados elevando o volume livre, pode induzir a alocação das partículas na interface entre os blocos ou em um bloco de interesse⁶⁶.

Alguns trabalhos indicam que o tamanho da nanopartícula exerce influência nessa distribuição nos blocos, onde para partículas maiores, a acomodação ocorre geralmente no domínio do bloco do copolímero, e para partículas menores essa acomodação ocorre geralmente na interface entre os domínios dos blocos para baixas densidades de partículas, Figura 3.10, não havendo definição de faixa de tamanho entre a determinação de partículas pequenas ou grandes. De fato, cada sistema deverá apresentar sua peculiaridade, não havendo regras gerais.

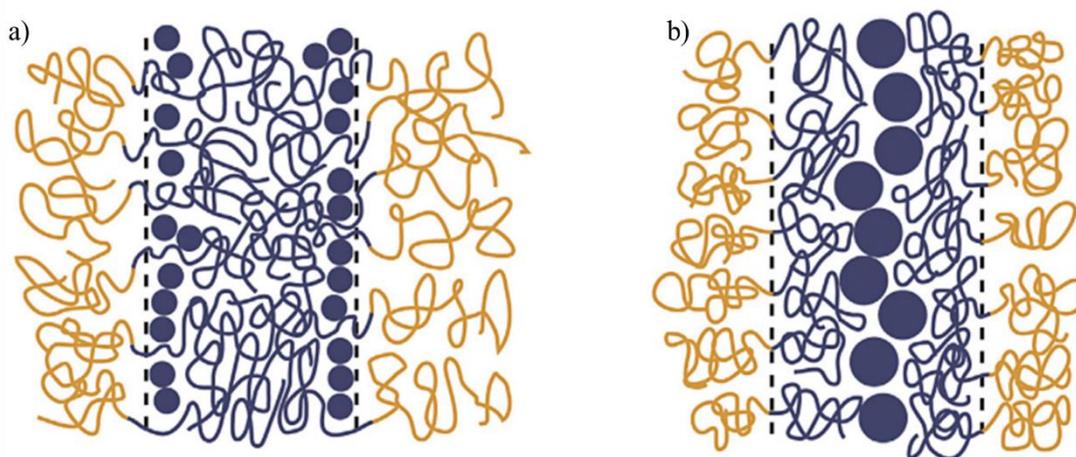


Figura 3.10 – Influência do tamanho das partículas na introdução dos domínios dos copolímeros em bloco. a) Partículas de diâmetro menor alocadas na interface dos blocos do copolímero. b) Partículas de diâmetro maior alocadas em um dos blocos do copolímero. Adaptado⁶⁶.

A combinação de membranas únicas mesoporosas ordenadas e nanopartículas funcionais têm sido explorada utilizando copolímeros em bloco de poliestireno-b-poli(4-vinilpiridina) (PS-b-P4VP)^{79,80}. No trabalho de Guoqi Zhang⁷⁵, por exemplo, o grupo químico 4-vinilpiridina, foi aproveitado e quimicamente modificado para receber precursores de nanopartículas de prata, de maneira que foi possível acoplar quimicamente a prata nanométrica nas regiões da 4-vinilpiridina (4-VP), o que pode ser também explorado nos domínios químicos 4-VP para obtenção de membranas de copolímero contendo partículas. Zhao e colaboradores⁸⁰ e Madhavan e colaboradores⁷⁹ optaram não pelo acoplamento químico dessas nanopartículas, mas usaram das características do grupamento de vinilpiridina em copolímeros em bloco PS-b-P4VP, para direcionar nanopartículas de ouro e prata para essas regiões dos poros das membranas isoporosas ordenadas produzidas com o copolímero. Num dos casos⁸⁰ obteve-se uma membrana com atividade catalítica e noutro caso⁷⁹ uma membrana com atividade biocida, através da mistura das nanopartículas na solução do copolímero antes do processo de inversão de fase. As nanopartículas tendem preferencialmente ser complexadas pelos grupos piridina no copolímero⁷⁹.

Assim como o copolímero em bloco a ser utilizado deve ser selecionado, a escolha do nanossistema deve ser aprofundada e direcionada às propriedades desejadas e ao objetivo final, permitindo o planejamento do sistema híbrido, isto é, onde estarão alocadas as nanopartículas, a morfologia da estrutura híbrida desejada, e conseqüentes modificações no sistema a fim de alcançar tais objetivos.

3.3 Nanosistemas funcionais para a purificação de águas

Várias estratégias podem ser aglutinadas visando a obtenção de um único sistema multifuncional aplicado ao tratamento e purificação de águas contaminadas. Novas estratégias para o desenvolvimento de uma espuma de poliuretano hierarquicamente porosa foram apresentadas, bem como as estratégias mais recentes de obtenção de membranas de copolímero automontáveis com ou sem nanopartículas. Em ambas abordagens, a utilização de nanopartículas tem sido amplamente estudada a fim de agregar ou permitir a esses sistemas monolíticos ou de membranas, desempenhar os objetivos aos quais eles foram propostos. Dessa forma torna-se imprescindível compreender os nanosistemas funcionais em desenvolvimento e sua utilização na purificação de águas. Estes podem ser adicionados e trazer ainda mais funcionalidade às espumas híbridas de poliuretano hierarquicamente porosas como suporte para membranas de copolímeros automontáveis.

Os nanosistemas, em geral, apresentam elevadas áreas específicas em relação ao seu volume e conseqüentemente uma elevada densidade de sítios reativos por massa. Dessa forma, quando tamanhos ótimos são alcançados para estes materiais, efeitos quânticos e comportamentos físico-químicos peculiares também são obtidos, tornando esses nanosistemas potencialmente mais efetivos dentre todos outros materiais no tratamento de águas contaminadas. Além disso, esses nanosistemas podem ser compostos pela adição de surfactantes, polímeros, outras nanopartículas cerâmicas agregando cada vez mais versatilidade no tratamento de águas contaminadas⁸⁷.

Além da síntese e parâmetros de fabricação, a efetividade desses nanosistemas para a purificação de água, depende do meio ao qual os mesmos serão inseridos, incluindo a composição e os tipos de poluentes do meio, a população e tipos de microrganismos, fluxo dos fluidos envolvidos e pH da água por exemplo, e que os próprios nanosistemas não sejam tóxicos e poluentes para o meio aquoso. Dessa forma a determinação do nanosistema, seja um nanocompósito ou uma nanopartícula pura, deve levar em consideração o meio que serão direcionados⁸⁷.

A nanotecnologia destes sistemas deve considerar também a realização de “mais com menos”, isto é, quanto mais reduzida são as dimensões desses nanosistemas, mais efetivas devem ser suas propriedades para a limpeza de águas contaminadas, e eles devem possuir outros aspectos importantes como, a funcionalidade, a remoção de um ou mais contaminantes em

níveis estabelecidos como aceitáveis, seletividade, sensibilidade, manuseabilidade, e atividade pelo tempo necessário¹.

Alguns exemplos desses nanosistemas podem ser ressaltados nas mais diversas aplicações. Com o objetivo de dessalinizar, por exemplo, foi desenvolvida uma membrana nanoporosa integrada a um substrato de cerâmica. A fibra de carbono hidrofóbica de 10 μ m de espessura com um tamanho de poro mínimo de ~30nm no substrato mostrou rejeição de sal superior a 99% e fluxo de água 3-20 vezes maior do que as membranas poliméricas tradicionais⁸⁸.

A utilização de nanopartículas TiO₂ com distribuição média de 21nm de diâmetro em suspensão aquosa poluída advinda de esgotos, ou de soluções sintéticas que imitavam a condição de contaminação, permitiu a purificação da água através da fotocatalise solar ou utilizando lâmpadas UV. Foi possível a remoção de nitrogênio proveniente de constituintes de amônio, a remoção de fósforo provenientes de resíduos químicos e de sínteses bacterianas. De forma geral foi possível obter sinais de desinfecção da água e além disso, foi possível reutilizar as nanopartículas após sua limpeza e centrifugação. O único contra dessa utilização foi a aglomeração de partículas de TiO₂ no sistema reduzindo a atividade fotocatalítica, o que poderia ser reduzido com a utilização de um sistema que mantivesse a dispersão das mesmas¹⁶.

Outros nanomateriais, como nanotubos de carbono, por exemplo, comumente são estudados para a aplicação na adsorção de compostos orgânicos e de íons metálicos^{89,90}. Além desses materiais, os óxidos de metais em nível nanométrico, como óxidos de ferro foram utilizados como adsorventes de baixo custo para metais-traço como Arsênio^{91,92}. Estruturas poliméricas de polietileno usadas como suporte para nanopartículas de TiO₂ foram aplicadas de forma eficiente na purificação de poluentes através de fotocatalise como compostos à base de clorados (1,2 diclorobenzeno)⁹³.

Nanomateriais antimicrobianos, como nanopartículas de prata, foram fixados em membranas poliméricas de ultrafiltração para evitar a fixação de bactérias e seu desenvolvimento na superfície como um biofilme (*anti-fouling*) e, além disso, a mesma nanopartícula de prata permitiu a desativação de vírus⁹⁴⁻⁹⁶.

Dentre o grande número de nanomateriais e aplicações destes como materiais mitigadores em danos a ambientes aquosos, destaca-se a titânia sendo utilizada em várias vertentes de pesquisa devido sua versatilidade em condições de aplicação e capacidade de ativação contínua, principalmente por estímulos ambientais como a radiação ultravioleta. Dessa forma essa nanopartícula poderia ser prontamente utilizada na composição de um sistema purificador.

3.3.1 Fotocatálise através de nanopartículas de TiO₂ (titânia)

A desinfecção de fontes contaminadas desempenha um papel importante no controle de patógenos e espécies microbianas na água prevenindo epidemias propagadas pela água bem como em doenças infecciosas. O grande entrave com o uso desinfetantes convencionais como cloro, e ozônio é que estes produtos químicos podem estar ligados à formação de subprodutos de desinfecção prejudiciais, e além disso, alguns patógenos não são destruídos efetivamente em baixas dosagens desses produtos químicos, como a *Giardia* e o *Cryptosporidium*⁹⁷.

A fotocatalise é considerada um processo tecnológico alternativo para reduzir a poluição ambiental pela mineralização fotooxidativa de compostos orgânicos e pela capacidade de destruição de microrganismos nocivos para a saúde humana^{15,98}. As propriedades fotocatalíticas do TiO₂ são atribuídas aos pares elétron-vazio gerados pela luz ultravioleta (UV). Nesse processo, os elétrons são promovidos da banda de valência para a de condução, criando buracos na banda anterior. Os vazios foto gerados podem se difundir em direção à superfície, reagindo com as moléculas de água adsorvidas, nos chamados processos de oxidação avançada, formando radicais hidroxila (HO•) que são fortes agentes oxidantes ($E^\circ=2,8\text{eV}$). Tanto os vazios foto gerados quanto os radicais hidroxila oxidam moléculas orgânicas na superfície do TiO₂ capazes de promover a mineralização de poluentes orgânicos, direcionando sua aplicação, por exemplo, ao tratamento de efluentes da indústria têxtil, pela degradação total dos corantes poluentes e evitando em muitos casos a poluição secundária advinda de subprodutos em processos tradicionais de purificação. Além disso, os elétrons promovidos à banda de condução podem participar de processos de redução, que normalmente levam à produção de radicais superóxidos (O₂⁻), conforme mostra a Figura 3.11. Essas espécies reativas formadas pelo contato com o oxigênio, possuem também a capacidade de desinfecção⁹⁹.

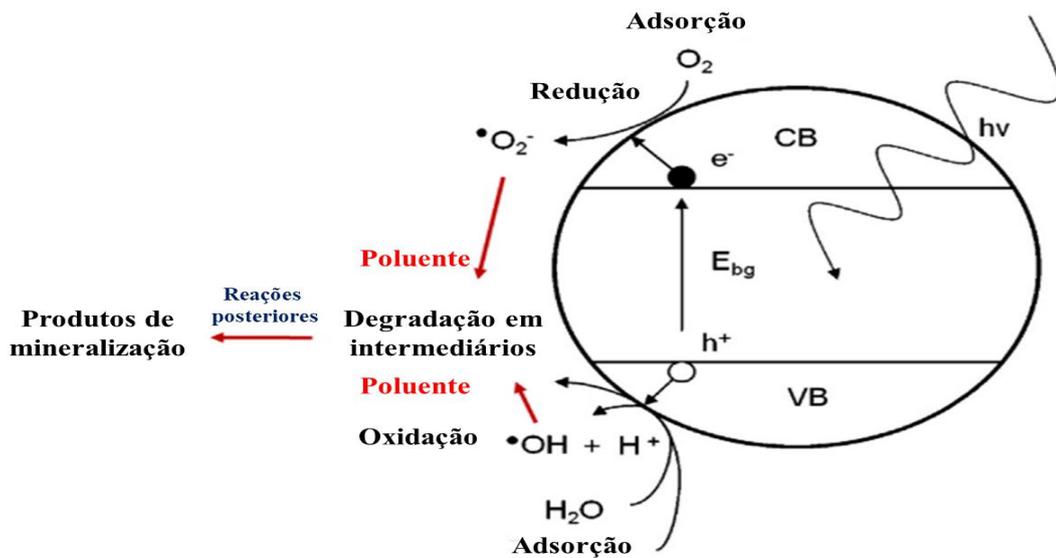


Figura 3.11 – Esquema de degradação de produtos por fotocatalise pela formação de espécies reativas. Adaptado⁹⁷.

Dessa forma, a fotocatalise é uma abordagem promissora para o tratamento desses efluentes, e conseqüentemente limpeza de águas contaminadas, onde é possível alcançar a mineralização completa dos poluentes com baixo consumo de energia, e destruição de microorganismos^{98,100}.

Ajustes cinéticos permitem descrever o desempenho do fotocatalizador durante uso. Esses tipo de ajustes, permitem a determinação de constantes reacionais, bem como o tempo de processamento da reação de fotocatalise, inclusive de nanopartículas de TiO₂. A cinética da oxidação fotocatalítica foi amplamente utilizado para investigar a fotocatalise de muitos corantes por TiO₂ onde seguiu-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)^{98,100,101} que é dado pela equação:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{K \cdot k \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad 3.2$$

onde r é a taxa de oxidação do corante, azul de metileno, ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C é a concentração do corante ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), t é o tempo de irradiação em minutos, k é a taxa de reação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e K é o coeficiente de ligação ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). Essa equação, para soluções muito diluídas como no caso do experimento, tem solução uma expressão de primeira ordem:

$$\ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right) = k_{app} \cdot t \quad 3.3$$

onde k_{app} é a constante que representa a constante de taxa aparente de primeira ordem (min^{-1}), t é o tempo de irradiação da luz UVA (min), C é a concentração do corante no tempo em que a luz é acionada, C_{eq} é a concentração do corante em um tempo no experimento, ambos em (mg.L^{-1}). Geralmente, a cinética de primeira ordem é apropriada para toda a faixa de concentração até poucos ppm e vários estudos foram razoavelmente bem ajustados por esse modelo cinético¹⁰¹. O modelo L – H foi estabelecido para descrever a dependência da taxa de reação observada nas concentrações iniciais de soluto.

Um dos materiais que tem apresentado bons desempenhos fotocatalíticos através dessas avaliações cinéticas é o TiO_2 , que tem sido amplamente estudado também devido baixa toxicidade, insolubilidade em água, significativas estabilidades térmicas e químicas, baixo custo⁹⁷⁻¹⁰⁰. Além disso, trata-se de um material muito versátil o qual permite modificações, visando tanto seu acoplamento e inserção em estruturas como filmes, substratos, blendas poliméricas, quanto permite a melhoria de propriedades fotocatalíticas, acelera a degradação de sistemas poliméricos e aumenta até mesmo propriedades mecânicas em compósitos poliméricos¹⁰².

E. Kowalska e colaboradores⁹⁹ aprimoraram as propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas sob radiação UV e luz visível da titânia com o acréscimo de nanopartículas de prata. A prata é conhecida e estudada como agente antibacteriano até na ausência de luz e suas nanopartículas têm sido comercializadas como desinfetante para produtos de consumo, e roupas, em respiradores, cosméticos, detergentes, meias, sapatos e telefones celulares. Sua ação bactericida ocorre devido à adsorção de íons de prata na parede celular bacteriana carregada negativamente, causando a desativação de enzimas celulares, rompimento da permeabilidade da membrana, conduzindo a eventual lise celular e morte⁹⁷. No sistema estudado por E. Kowalska e colaboradores⁹⁹, a prata auxiliou na estabilização da relação elétron-vazio, melhorando a capacidade fotocatalítica do sistema, bem como a capacidade de desinfecção, e permitiu a sensorização da titânia em suspensão, que quando irradiada com radiação UV mudava da cor branca para a marrom ou violeta⁹⁹.

Palhares, H.G, 2019⁹⁸, produziram TiO_2 via rota sol-gel, e adicionaram SiO_2 na titânia, com o objetivo compreender o efeito do tratamento hidrotérmico na estrutura e nas propriedades do material $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. TiO_2 cristalino foi sintetizado obtendo nanocristais de anatásio (5-6nm de diâmetro) dispersos em suspensões altamente estáveis, como resultado de um baixo grau de aglomeração de partículas, através de rota bem estabelecida e com sínteses hidrotermais em baixas temperaturas próximas a 130°C . Isso permitiu a obtenção de titânia com propriedades superiores às tradicionalmente obtidas, como maior estabilidade térmica, maior percentual de

anatásio e mais efetiva ação fotocatalítica¹⁰⁰. A eficiência fotocatalítica do TiO₂ é fortemente influenciada por sua estrutura cristalina, área de superfície específica onde a estrutura cristalina anatásio exibe desempenho fotocatalítico superior em comparação com a estrutura rutilo, uma vez que há uma taxa mais rápida de recombinação elétron-buraco no rutilo e maior densidade de radicais hidroxila no anatásio¹⁰⁰.

O mesmo grupo de pesquisa anteriormente citado, agora no trabalho de Gonçalves, B.S.¹⁰⁰ obtiveram nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e titânia (RGO-TiO₂) por meio de um tratamento hidrotérmico de uma única etapa alterando as propriedades fotocatalíticas do material. Nesse trabalho, também por uma síntese hidrotermal à baixas temperaturas (130°C) foi possível obter TiO₂ puro e RGO-TiO₂ ambos em dimensões nanométricas abaixo de 10nm e com apenas a fase anatásio presentes. A introdução do óxido de grafeno no sistema gerou uma redução do band-gap do sistema (E_{bg}) permitindo cada vez mais a movimentação dos elétrons com maior liberdade no material, melhorando capacidade adsorção superficial no mesmo. O composto com maior fotoatividade foi o que apresentou uma carga RGO de 1% em massa¹⁰⁰.

Dessa forma o TiO₂ se torna um excelente candidato na composição da estrutura da membrana automontável de copolímero em bloco, aplicados à síntese de um sistema híbrido para a limpeza de águas contaminadas. Especula-se que será possível agregar ao sistema uma capacidade fotocatalítica para a limpeza e destruição de patógenos ou no tratamento de produtos químicos (corantes). A grande variedade de estudos na área utilizando esse fotocatalisador abre caminho para possíveis adaptações à partícula visando uma boa adequação a um filme de copolímero que poderá recobrir a espuma de poliuretano.

3.3.2 Adsorção de metais-traço e nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha).

Frente aos resíduos geralmente presentes em ambientes aquosos, os metais-traço são bastante nocivos à saúde humana. Portanto devem ser exploradas estratégias de adsorção e retirada destes, de ambientes aquosos contaminados, reduzindo a sua capacidade de causar caos tóxico no metabolismo humano, bem como à flora e da fauna¹⁰³. Dentre esses metais-traço inclui-se arsênio (As⁺), cádmio (Cd²⁺), cromo (Cr⁴⁺), cobre (Cu²⁺), chumbo (Pb²⁺), mercúrio (Hg⁺), zinco (Zn²⁺)¹⁰³.

As técnicas convencionais de limpeza desses poluentes, geralmente apresentam algumas falhas, como formação de lodo tóxico, alta sensibilidade ao pH da solução, problemas de corrosão e inviabilidade econômica, baixa capacidade de adsorção, falta de reutilização e regeneração, tornando geralmente o processo de remoção de metais-traço improdutivo^{19,103}.

Dessa forma, conforme comentado, os nanomateriais podem atuar diretamente nessas lacunas¹⁰³.

A adsorção, por outro lado, devido ao seu baixo custo, alta eficiência e simplicidade de operação, é considerada o método mais promissor para remover vestígios de íons de metais-traço de efluentes. Nanotecnologias que objetivam adsorver esses metais são muito utilizadas devido a maior eficiência de processo e pela possibilidade de reduzir a quantidade de materiais usados para tal finalidade¹⁰³.

O estudo do comportamento desses materiais durante processos de adsorção é muito útil para demonstrar a efetividade do nanomaterial. Quando o equilíbrio de adsorção é estabelecido, a relação entre a quantidade de adsorvatos nos adsorventes e as concentrações de equilíbrio dos adsorvatos sob temperaturas constantes é chamada de isoterma de adsorção¹⁰⁴. Existem vários tipos de modelos de isotermas para determinar a adsorção em nanomateriais, como o modelo de Langmuir, Freundlich, e Sips, por exemplo, que são utilizados em vários trabalhos, merecendo uma rápida menção¹⁰⁴.

O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre uniformemente nos sítios de adsorção dos adsorventes (nanomateriais) que, uma vez preenchidos pelos adsorvatos (metais-traço), não apresentarão mais comportamento de adsorção. Além disso, todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia de ligação e é capaz de ligar-se apenas a um único adsorvato¹⁰⁴.

O modelo de isoterma de Freundlich baseia-se em outra equação empírica que pode ser usada para descrever os comportamentos de sorção não ideais relacionando uma distribuição exponencial de centros ativos, característica de superfícies heterogêneas, e baseando na adsorção multicamadas¹⁰⁴.

O último modelo mencionado, o modelo da isoterma de Sips, é um modelo híbrido das isotermas de Langmuir e Freundlich muito usado para prever os sistemas de adsorção heterogêneos e podendo evitar a limitação da concentração crescente de adsorvato associada ao modelo de isoterma de Freundlich. Esse modelo de isoterma, em baixas concentrações de adsorvato, reduz-se efetivamente à isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações de adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir¹⁰⁴.

Além da compreensão dos modelos de adsorção, a cinética de adsorção descreve as relações entre a quantidade de adsorvatos adsorvidos nos adsorventes (qt) e o tempo de contato (t), sendo vital para o projeto de sistemas de adsorção e a etapa de controle da taxa de reação conforme a reação química ocorre¹⁰⁴. Os modelos cinéticos de adsorção comumente usados

incluem o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartículas, onde cada um desses modelos descrevem particularmente uma fenomenologia¹⁰⁴.

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagrange, pode ser geralmente expresso como segue¹⁰⁴:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad 3.4$$

e sua forma integrada¹⁰⁵:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad 3.5$$

onde q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t é a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) quando o tempo de contato é t , e k_1 é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem modelo de adsorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso da seguinte forma¹⁰⁴:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad 3.6$$

e a integral desta equação é dada como segue¹⁰⁵:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot (k_2 \cdot t)}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad 3.7$$

onde q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t é a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) quando o tempo de contato é t , k_2 é a constante de velocidade do modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem.

O modelo de difusão intrapartícula por Weber e onde q_t é a capacidade de adsorção em um determinado momento t , k_{wm} é a constante de taxa de difusão intrapartícula e c uma constante arbitrária é apresentado a seguir¹⁰⁵:

$$q_t = k_{wm} \cdot t^{1/2} + c \quad 3.8$$

A eficiência desses nanomateriais na adsorção de metais-traço no meio aquoso pode ser descrita com o auxílio das isotermas de adsorção, da compreensão da cinética de adsorção, e além disso, pela seleção e conhecimento prévio de um sistema que possua boa seletividade, e

vida útil, e das condições em que será aplicado, como esgotos, sistemas com pH's extremos, temperaturas elevadas ou muito baixas, por exemplo^{103,104,106}.

Técnicas de caracterização têm sido extensamente exploradas para quantificar a capacidade de adsorção desses materiais da forma mais exata e precisa onde análise por espectroscopia de absorção atômica (AAS) ou espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) são geralmente as técnicas de escolha mais fácil e intuitiva quanto a obtenção dos resultados, porém de mais complexa utilização e maior valor agregado¹⁰⁷. Dessa forma, torna-se necessário explorar outras formas de caracterização com tal finalidade, citando claramente também a necessidade de desenvolvimento de novos materiais adsorventes.

Em 2019, Abu-Danso e colaboradores¹⁹ desenvolveram um nanocompósito bastante interessante e eficiente na adsorção de Cádmio (Cd^{2+}) e Chumbo (Pb^{2+}). Esse nanocompósito foi obtido de dois materiais sustentáveis, a celulose e uma argila (haloisita). A estrutura química do mineral de argila formada por folhas de alumino-silicatos, e cristais de outros minerais com poros complexos e alta área de superfície específica, podem ser facilmente funcionalizadas pela intercalação das folhas de alumino-silicato ou ter seus grupos funcionais ionizados em pH mais alto para se ligar a polímeros. Já a celulose que é um biopolímero de repetição de cadeias de β -D-glucopiranosose anidra (glicose), advém de várias fontes naturais e pode apresentar grande área superficial específica, quiralidade e uma grande quantidade de grupamentos hidroxila, que podem ser explorados para aumentar o desempenho do material na aplicação e tratamento de água sozinho, ou combinada a outros materiais¹⁹.

Neste trabalho, os pesquisadores utilizaram algodão como a fonte de celulose, e extraíram dessa matéria-prima, após alguns processos químicos, o gel de celulose. A Haloisita foi quimicamente tratada e esfoliada no gel de celulose solubilizado, onde posteriormente, à tal mistura foi adicionado polietilenoglicol (PEG), e levados em autoclave. Esse processo resumido gerou um nanocompósito de celulose e haloisita de diâmetro médio de partícula de 34,98nm capaz de adsorver 99% de Pb^{2+} e 96% de Cd^{2+} em pH=7, encontrando um equilíbrio cinético de adsorção de 60min para o Pb^{2+} e de 100min para o Cd^{2+} , e mantendo o desempenho de adsorção por pelo menos 4 ciclos de adsorção¹⁹. Esses resultados animadores induzem uma possibilidade de adicionar tal nanocompósito num sistema formado por uma espuma hierarquicamente porosa de poliuretano, agregando condições para adsorção de metais-traço.

3.4 Conclusão da revisão da literatura

Até este ponto, descreveu-se diversas possibilidades para a construção de um sistema multifuncional com capacidade de purificar água contaminada. A abordagem inicial retratou as diversas modificações que podem ser adicionadas a um sistema monolítico de espuma de poliuretano visando a inserção de novas distribuições de tamanhos de poros na estrutura, a fim de conduzir a obtenção de porosidades hierárquicas que permitam, principalmente por exclusão de tamanho, selecionar poluentes do meio aquoso e retê-los, permitindo apenas a passagem de água com maior pureza.

Geralmente uma espuma de poliuretano dificilmente apresenta em sua estrutura mesoporos, microporos ou poros ordenados pelas vias tradicionais de síntese. Outras configurações de poros são importantes, por exemplo, para permitir retenção de particulados com tamanho menores que 100nm, distribuição de tamanho a qual encontram-se espécies iônicas e grupos orgânicos submoleculares.

Dessa forma, algumas estratégias são cogitadas como forma de avanço científico para essa limitação, onde pôde-se introduzir o conceito de PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) (polímeros de microporosidades intrínsecas) na construção e definição dos reagentes da espuma. Além disso, acrescentar partículas funcionais no sistema espuma, reduzindo o tamanho de poros pelo preenchimento desses poros por estruturas menores, bem como o uso de nanopartículas com microporosidades e copolímeros com a capacidade de auto ordenamento.

Os copolímeros em bloco, automontáveis, podem ser acrescentados à espuma na forma de membranas por *Dip coating*, introduzindo mesoporosidades, desordenadas via processo NIPS ou ordenadas via processo SNIPS, gerando na espuma a capacidade de reter compostos macromoleculares como resíduos de microplásticos ou de biomoléculas, fornecendo teoricamente ao sistema, uma capacidade de separar cada vez mais poluentes menores.

Ainda assim, pode ser necessário reduzir o tamanho das porosidades geradas nessas membranas, ou crescer outras abordagens. Nesses casos o objetivo pode ser realizado pela introdução de nanopartículas na membrana ou modificação do tamanho de poros de certas regiões do copolímero através de tratamentos na morfologia do sistema, permitindo a atração de moléculas de interesse.

A introdução de nanopartículas na membrana/revestimento e na espuma, pode ser feita visando não apenas uma redução do tamanho do diâmetro de poros, pelo preenchimento dos mesmos, mas também, acrescentando ao sistema maiores funcionalidades. No caso das membranas de copolímero em bloco, especula-se que a adição de nanopartículas de titânia pode trazer além da redução no tamanho dos poros induzidos na separação de fases dos blocos, uma atividade

fotocatalítica capaz de degradar espécies químicas do ambiente aquoso como, corantes, ou até mesmo defensivos agrícolas, microplásticos e induzir a desativação de vírus e bactérias que por vez, ficarem retidas na espuma recoberta com o filme. A introdução de um nanocompósito de celulose/haloisita na estrutura da espuma de poliuretano, pode por sua vez, dar ao sistema a capacidade de adsorver metais-traço do ambiente aquoso.

Finalizando assim as estratégias discutidas, especulou-se sobre a possibilidade de obter um sistema único, purificador por exclusão de tamanho, fotocatalise, adsorção e interações físico-químicas, partindo de uma espuma polimérica de poliuretano de micro/ultrafiltração, para um sistema hierarquicamente poroso com todos estes constituintes, podendo realizar ultrafiltração, e obter água purificada a partir de sistemas aquosos contaminados, sejam os mais variados contaminantes.

Para isso, foi necessário produzir as nanopartículas de titânia e o nanocompósito de celulose/haloisita e posteriormente, incorporá-las ao sistema espuma. Durante uma etapa de síntese, polimerizou *in situ* a espuma de poliuretano na presença do nanocompósito Ce/Ha e a recobriu com os filmes de copolímeros, acrescentando também a nanopartícula de titânia primeiro via processo NIPS e depois modificando o processo para SNIPS. Essas estratégias serão discutidas posteriormente nas próximas sessões.

4. METODOLOGIA CIENTÍFICA

A fim de investigar a capacidade de purificação de águas contaminadas por metais-traço, corantes orgânicos, e proteínas, em um único sistema de tratamento, foram englobados vários sistemas de materiais e técnicas em uma espuma polimérica de poliuretano, visando introduzir estruturas hierarquicamente porosas nessas espumas que naturalmente possuem macroporos, além de sistemas capazes de promover adsorção, e fotodegradação.

Avaliou-se o acompanhamento da condição do tamanho de poros no sistema que evoluiu a espuma de um sistema de microfiltração para ultrafiltração, conforme indicado na Figura 3.3. O acréscimo do nanocompósito de Ce/Ha adicionou a condição de adsorção de metais-traço. A introdução de revestimentos de copolímero dibloco contendo partículas de titânia visou a promoção de processos fotoativos que pudessem integrar a fotocatalise de compostos químicos do meio aquoso, e a melhora nos processos de adsorção de proteínas.

A metodologia de pesquisa, a partir das hipóteses anteriores, contou com a obtenção dos nanosistemas particulados, TiO_2 e Ce/Ha, em uma **etapa prévia/preliminar** a etapa inicial.

Na **primeira etapa** do projeto, a espuma de poliuretano recebeu proporções distintas (0%, 5% e 10%) m/m do nanocompósito Ce/Ha em relação a soma dos polióis e isocianato em sua síntese.

A titânia obtida na etapa preliminar foi utilizada durante a **segunda etapa** do projeto. Esta etapa ocorreu a partir da definição dos resultados mais promissores relativos a introdução do nanocompósito Ce/Ha na espuma polimérica de poliuretano. Foi selecionada uma composição da espuma para ser recoberta via imersão (*Dip-coating*) pelos copolímeros. Os recobrimentos de copolímeros de SEBS foram realizados com a solução de copolímero fornecido, seguida de posterior inversão de fase desses recobrimentos utilizando soluções (não solvente) contendo três proporções distintas 0%, 0,5% e 1,0% em massa titânia relativa a massa de copolímero utilizada.

Na **terceira etapa** do projeto, a partir das caracterizações realizadas, foi testada na estrutura híbrida mais promissora obtida (poliuretano contendo Ce/Ha + recobrimento de copolímero contendo titânia), uma formulação contendo copolímero automontável composto de PS-b-P4VP cujo ordenamento dos poros é realizado e pode ser alterado a partir de processos de tratamento em atmosfera de vapor de clorofórmio.

Dessa forma espera-se obter as seguintes amostras tabeladas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Nomenclatura das amostras segundo perspectiva inicial de estudo

Primeira etapa	
(m/m)% Ce/Ha	Sistema de poliuretano contendo nanocompósito celulose/haloisita (PU-X) onde X = percentual de Ce/Ha
0	PU-0
5	PU-5
10	PU-10
Segunda etapa	
(m/m)% TiO₂	Sistema de poliuretano recoberto por copolímero contendo titânia (PU-X-SEBS/TiO ₂ -Y) onde Y= percentual de TiO ₂
0	PU-X- SEBS/TiO ₂ -0
0,5	PU-X- SEBS/TiO ₂ -0,5
1,0	PU-X- SEBS/TiO ₂ -1,0
Terceira etapa	
Tempo de tratamento em vapor	Sistema de poliuretano recoberto por copolímero dibloco potencialmente ordenável contendo titânia (PU-X-PS-b-P4VP/TiO ₂ -Y)
0 min	PU-X- PS-b-P4VP/TiO ₂ -Y (0min)
30 min	PU-X- PS-b-P4VP/TiO ₂ -Y (30min)
60 min	PU-X- PS-b-P4VP/TiO ₂ -Y (60min)

A seleção das melhores espumas poliméricas na primeira etapa conduziu posteriormente a segunda etapa, conforme apresentado na tabela 4.1, baseando-se nos melhores resultados dos materiais obtidos e caracterizados, detalhados no item 4.2.2. Da mesma forma, o teor de TiO₂ usado na obtenção do revestimento de copolímero PS-b-P4VP na terceira etapa foi definido a partir dos melhores recobrimentos obtidos e descritos no item 4.2.3, utilizando SEBS, que foram caracterizados e testados. O revestimento cuja obtenção está descrita na seção 4.2.4 foi funcionalizado com vapor de clorofórmio para investigação das estruturas porosas formadas. O fluxograma da Figura 4.1 descreve as etapas do projeto.

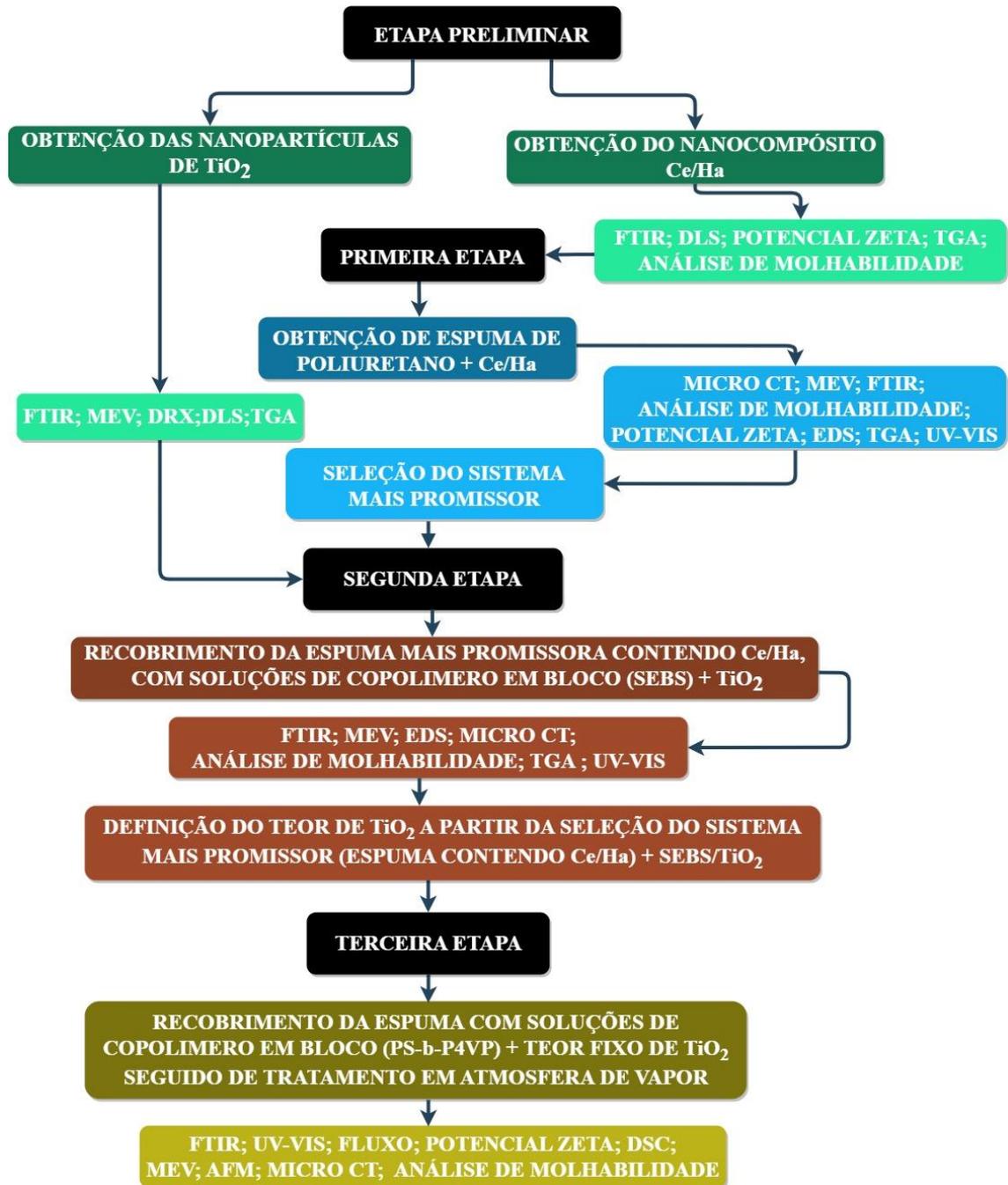


Figura 4.1– Fluxograma da metodologia de desenvolvimento do projeto de doutorado.

4.1 Materiais, equipamentos/infraestrutura

Para a realização do projeto, foram necessários os seguintes materiais, apresentados de acordo com as etapas metodológicas:

Obtenção das nanopartículas de TiO₂ (Titânia):

- Etanol (C₂H₅OH) 99,5%;

- Ácido Clorídrico (HCl) (37%);
- Tetraisopropil-ortotitanato (TIPT) (97%);

Obtenção do nanocompósito de Ce/Ha (Celulose/Haloisita):

- Algodão hidrófilo em bolas (Topz® Cremer);
- Etanol (C₂H₅OH) (99,5%);
- Tolueno (C₇H₈) (PA-ACS 100%);
- Hidróxido de sódio (NaOH) (98%);
- Ureia (CON₂H₄) (ReagentPlus®, ≥99.5%, pellets)
- Haloisita (Al₂Si₂O₅(OH)₄·2H₂O)
- Brometo de hexadecil tri-metil amônio [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br (CTABr) (≥98%);
- Polietilenoglicol (1.450g.mol⁻¹)

Obtenção da espuma de poliuretano:

- Polioli de óleo de mamona (Biopol® 411);
- 2,4-tolueno diisocianato/2,6-tolueno diisocianato (80/20) (C₉H₆N₂O₂) (TDI) (Desmodur®T80);
- Estanho (II) 2-etilhexanoato ou octoato de estanho (II) ou octoato estano (C₁₆H₃₀O₄Sn) (Liocat®29);
- Silicone (Tegostab® B8135);

Obtenção da solução de copolímero SEBS para recobrimento e recobrimento da espuma de poliuretano:

- Copolímero de Poli(estireno)-b-(polietileno-ran-butileno)-b-poliestireno SEBS 29% wt de estireno, Mw = 118000 (g/mol) obtido da SigmaAldrich.
- Tetrahidrofurano (C₄H₈O) (THF);
- Etanol (C₂H₅OH)(99,5%);

Obtenção da solução de copolímero PS-b-P4VP para recobrimento e recobrimento da espuma de poliuretano com o filme de copolímero:

- Copolímero de PS₁₆₀-b-P4VP₄₂ (g/mol) nome comercial P43207-S4VP obtido da Polymer Source™, Inc Canadá - Mn~ 200.000 g.mol⁻¹, PDI = 1,04
- Tetrahidrofurano (C₄H₈O) (THF) (P.A.-A.C.S. 100%);

- N,N-Dimetil formamida (DMF) ($\geq 99.8\%$);
- Etanol (C_2H_5OH)(99,5%);

Estudo da modificação dos poros do recobrimento de copolímero na espuma recoberta com vapor:

- Clorofórmio ($CHCl_3$) ($\geq 99\%$);

4.2 Metodologia

A metodologia proposta para o desenvolvimento desse trabalho, resumida no fluxograma da Figura 4.1, é detalhada nos itens 4.2.1 a 4.2.4.

4.2.1 Obtenção das nanopartículas

4.2.1.1 Obtenção das nanopartículas de TiO_2 (titânia)

O processo de obtenção das nanopartículas de TiO_2 foi baseado e é detalhado nas referências^{98,100,108,109}. Inicialmente uma solução estoque de titânia (sol) é preparada^{108,109} para posterior processamento hidrotérmico. O preparo da solução estoque envolve a adição de 0,5mL de ácido clorídrico (37%) e 0,26mL de água Milli-Q deionizada em um recipiente contendo 53,7mL de etanol, sob agitação por 10min e em temperatura ambiente de $\sim 25^\circ C$ (solução 01). Em outro recipiente são adicionados 13mL de tetraisopropil-ortotitanato em 41,5mL de etanol para manter ao final a concentração de TIPT em 0,4M e agitar por 10min. (solução 02). Com as duas soluções preparadas, mistura-se 02 na solução 01, e agitar-se intensamente a solução resultante por 30min.

Após a homogeneização da solução anterior, deve-se permitir seu envelhecimento em temperatura ambiente por pelo menos 48 horas e a razão molar de TIPT:HCl:H₂O nessa solução preparada deve ser de 1:0,13:0,82 o que gera um pH ~ 1.27 . A solução envelhecida precisa ser diluída em 71mL de água Milli-Q sob gotejamento para obter um sol com uma razão molar (TIPT:H₂O de 1:90) com 0,24mol/L de TIPT em 180mL de solução e deve ser agitada por pelo menos 5min. Neste ponto, nanopartículas de TiO_2 amorfas estarão presentes no sol. A suspensão preparada é autoclavada a $130^\circ C$ durante 6h gerando uma separação de fases entre um líquido incolor sobrenadante e uma pastilha aglomerada de titânia no fundo do recipiente.

Deve-se remover o líquido sobrenadante com excesso de água e ácido através de coleta do mesmo com pipetas, mantendo apenas a pastilha aglomerada no fundo do recipiente. Logo em sequência, substitui-se a suspensão por etanol, recobrando novamente a pastilha obtida por este solvente em um processo que precisa ser repetido por pelo menos 3 vezes. Para obtenção das nanopartículas dispersas em etanol, adiciona-se etanol, sobre a pastilha na última etapa de substituição da suspensão, e deve-se agitar todo o sistema obtido em temperatura ambiente por 30min para quebrar o aglomerado de partículas. Em seguida, a solução deve ser levada ao ultrassom por 1h para promover a re-dispersão dos nanocristais de TiO_2 .

Após essa sequência de processamento, foi obtido TiO_2 em solução com concentração $\sim 0,02093\text{g/mL}$.

4.2.1.2 Obtenção do nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha)

O processo de obtenção dos nanocompósitos de Ce/Ha foi baseado na referência¹⁹, e foi reproduzido neste estudo observando-se as adaptações e alterações necessárias. Inicialmente extraiu-se a celulose de fontes naturais e a modificou quimicamente com ureia para permitir seu processamento com argila (haloisita). Para tal 8g de algodão foram pré tratados para expor as fibras e facilitar sua dissolução, utilizando-se extrator Soxhlet, contendo uma solução de tolueno e etanol (2:1v/v). Solução foi aquecida por 6h entre 90-100°C. O algodão foi, subsequentemente, lavado com etanol para remoção do tolueno e seco em estufa a 80°C durante 4h.

4g do algodão, anteriormente tratado foi triturado e adicionado em uma solução contendo hidróxido de sódio 2,5M, e ureia 3,0M a -10°C. O algodão foi adicionado nessa solução sob agitação de 300rpm, durante 60min, visando a despolimerização de cadeias grandes, solubilização da celulose e formação de um gel de celulose/ureia. O processo de gelificação é finalizado a temperatura ambiente $\sim 25^\circ\text{C}$ com a centrifugação a 7500rpm por 5min do gel para separar a celulose e o sobrenadante. O gel separado é então congelado, liofilizado por 96h e triturado para uso posterior.

O processo de obtenção do nanocompósito Ce/Ha continuou quando 2g de argila, haloisita, foram dissolvidos em água deionizada e a mistura foi agitada durante 3h para formar uma dispersão uniforme. Foram adicionados 1,5g de brometo de hexadecil trimetilamônio (CTABr) à solução e agitou-se a mesma vigorosamente durante o período entre 8-12h. A argila-CTABr foi lavada com água deionizada por 5 vezes em papel filtro para remover o excesso de

CTABr (espuma sobrenadante) e foi seca a 50°C em estufa por 72h, triturada e armazenada na forma de pó fino.

A etapa final de produção do nanocompósito consiste na esfoliação da argila e reticulação com o gel de celulose-ureia. Uma solução de NaOH a 20% (em massa) ~50mL foi preparada e resfriada a -10°C. A celulose modificada foi dispersa em alguns minutos nesta solução de NaOH sob agitação de 300RPM. A esfoliação da argila haloisita ocorre a partir da adição da argila modificada previamente na solução anterior de celulose e NaOH sendo agitada vigorosamente por 24h. A agitação vigorosa e a solução concentrada de NaOH gera calor (~40°C), recozendo a argila e ligando-a ao CTABr ligado à celulose e diretamente a celulose^{19,110}. Depois de 24h de agitação, adiciona-se polietilenoglicol à mistura e agitou-se a mesma por 3h. O reacionado então foi submetido a aquecimento pressurizado (200°C) em vaso de pressão por 8h e 30min para causar a desintegração das folhas de argila e para completar as reações de redução. O biocompósito autoclavado foi resfriado, congelado e liofilizado por 48h. Finalmente o mesmo foi triturado em almofariz e pistilo de porcelana (Chiarrotti).

4.2.2. Obtenção da espuma de poliuretano contendo nanocompósito (Ce/Ha)

A adição do Ce/Ha (nanocompósito) nas proporções de 5% e 10% em massa do nanocompósito, foi definida a partir da massa inicial de polioliol e isocianato incorporados na espuma de 24,15g. O processo de obtenção das espumas com razão molar [NCO]/[OH] de 2,22 é descrito detalhadamente em^{25,47} e a seguir foram consideradas modificações para acréscimo do nanossistema. Inicialmente foi misturado em um béquer uma quantidade de (1,25g) polipropileno glicol e uma fonte renovável de um polioliol (Biopol®411) (11,25g). Este é um polioliol básico de ésteres de óleo de mamona, contendo hidroxilas terminais (Número de hidroxilas (mg KOH/g): 294, funcionalidade 2,7, e água (% em massa): 0,3%; obtido por craqueamento e manipulação das moléculas de óleos vegetais. A solução anterior, adicionou-se água deionizada (0,4g) (agente de expansão químico: isocianatos com água resultam na formação de ureia e gás carbônico), (0,025g) octoato estano (C₁₆H₃₀O₄Sn) (Liocat®29) catalisador de estanho, e (0,1g) silicone (estabilizador da espuma), seguido por 2min de agitação mecânica a 1000rpm. Foram adicionados em outro recipiente (11,65g) de (Desmodur®T80), mistura contendo 80/20 de 2,4-tolueno diisocianato e 2,6-tolueno diisocianato (TDI's). Acrescentou-se a solução anterior esse reagente continuou-se com a agitação a 1000rpm por 30s totalizando 2min e 30s de reação, com todas as etapas ocorrendo na temperatura ambiente

~25°C. Posteriormente, a espuma obtida é deixada no ambiente para término do processo de cura por 24h. Após estes processamentos, obteve-se espuma de poliuretano PU-0.

Para obtenção das composições PU-5 (5% de Ce/Ha) e PU-10 (10% de Ce/Ha) repetiu-se o processo até a etapa com a seguinte modificação. Adicionou-se ao béquer contendo Desmodur®T80, o nanocompósito (Ce/Ha) seco e triturado na forma de pó extremamente fino, homogeneizando a mistura de nanocompósito e isocianato por 30 segundos. Sequencialmente adicionou-se o sistema anterior, à solução obtida de polióis após 2min de agitação mecânica a 1000rpm, e agitou-se o sistema por mais 15s, também totalizando 2min e 15s de síntese. Posteriormente, a espuma obtida é deixada no ambiente para término do processo de cura por 24h.

A espuma obtida foi cortada em amostras de volume aproximado de 1cm³.

4.2.3. Obtenção da solução de copolímero em bloco (SEBS) e recobrimento via *dip-coating* da espuma de poliuretano com copolímero via nips, contendo nanopartículas de TiO₂

A espuma mais promissora obtida anteriormente, recebeu o recobrimento de SEBS¹¹¹⁻¹¹³ cuja matriz é formada majoritariamente de poli(estireno), semelhante ao copolímero PS-b-P4VP. Esta etapa foi promissora na investigação da possibilidade de acréscimo da nanopartícula de TiO₂ no revestimento da espuma, sem modificações estruturais na mesma, além da união da nanopartícula com a espuma via interface de copolímero SEBS. O processo NIPS de obtenção da espuma revestida é descrito a partir da solubilização do copolímero de poli(estireno)-b-(polietileno-ran-butileno)-b-poliestireno SEBS de Mw = 118000 (g/mol) obtido da SigmaAldrich em solvente (THF) na proporção de 10% da massa de solvente utilizado. Assim, agitou-se por 1h o copolímero na mistura anterior, em recipiente fechado até solução obter aspecto incolor e viscoso, gerando aproximadamente 15mL de solução a partir de 10g iniciais de THF. A solução obtida pode ser armazenada em temperatura ambiente ~20°C;

Foi obtida uma solução de não solvente de etanol e titânia (TiO₂), nas proporções de 0,5% e 1% de TiO₂ em relação a massa do copolímero utilizado, separando os sistemas em dois recipientes. Um para a solução contendo copolímero e outro para solução contendo o não solvente (etanol+TiO₂). Verteu-se as soluções em cada recipiente seguido da imersão de uma das faces da espuma de poliuretano na solução contendo copolímero. Retirou-se a espuma da solução do copolímero e evaporou-se o excesso de solvente em temperatura ambiente ~20°C, por 15s;

Para consolidação final do revestimento, submergiu a espuma na solução do não solvente por 20 minutos em temperatura ambiente de 20°C seguido de secagem da espuma por 30 min a 70°C em estufa.

4.2.4 Obtenção da solução de copolímero em bloco (PS-b-P4VP) e recobrimento via dip coating da espuma de poliuretano com copolímero via snips, contendo nanopartículas de TiO₂.

Baseando-se na estratégia única de recobrimento/revestimento por imersão (*dip-coating*) e ordenamento de estruturas porosas composta pelo copolímero via método de automontagem e separação de fases induzida por não solvente (SNIPS) adaptado das referências apresentada nos trabalhos^{22,24,62,77,79,81}, recobriu-se uma região, face, da espuma porosa de poliuretano contendo nanocompósito Ce/Ha com o copolímero. A diluição em massa do copolímero geralmente varia de 19-35%^{22,24,77,79,81} em massa de copolímero para massa de solvente. Essas condições produzem membranas com espessuras variadas entre 200 e 500µm de membrana com alta permeabilidade, tempo reduzido de secagem do solvente, que promove uma rápida organização dos poros. Essa condição, no entanto, exige um grande gasto de copolímero. Bucher e colaboradores²³ conseguiram recentemente obter solução contendo copolímero em 1% em massa de solventes utilizando uma técnica de *spray-coating* para produção de membranas. Nos baseamos nas referências citadas e em testes prévios com SEBS para definir a concentração de 10% em massa de copolímero em um mistura de solventes de tetrahydrofurano (THF) e dimetilformamida (DMF) 50/50% m/m, e nos parâmetros de processo e estruturas obtidas por²² para ajudar definir as características do copolímero em termos da massa molar, frações mássicas entre as fases e os solventes. O processo de recobrimento via SNIPS foi iniciado com a dissolução do copolímero de PS₁₆₀-b-P4VP₄₂ nome comercial P43207-S4VP obtido da Polymer Source™, Inc Canadá - Mn~ 200.000 g.mol⁻¹, PDI = 1,04 em 10% massa dos solventes utilizados;

Foi obtida uma solução 50/50% massa/massa THF/DMF, em 10g seguido de agitação por 1h do copolímero na solução anterior, em recipiente fechado até o sistema obter aspecto incolor e viscoso, gerando aproximadamente 15mL de solução;

Armazenou-se a solução anterior em temperatura ambiente ~20°C para imersão das espumas. Foi obtido uma solução de não solvente formada por etanol e titânia (TiO₂), nas proporções de 0,5% e 1% de TiO₂ em relação a massa do copolímero utilizado.

Dois recipientes são aplicados no processo onde um foi utilizado para a solução contendo copolímero e outra para solução contendo o não solvente (etanol+TiO₂). Espumas cortadas

tiveram uma face submersa na solução contendo copolímero e evaporou-se o excesso de dos solventes dessa solução em temperatura ambiente $\sim 20^{\circ}\text{C}$, por 15s. Logo, adicionou-se a espuma na solução do não solvente por 20 minutos em temperatura ambiente de 20°C seguido de secagem da espuma por 30min a 70°C em estufa.

O processo final de condução do ordenamento da morfologia desse revestimento foi avaliado em tratamento das espumas em atmosfera de vapor de clorofórmio por 30 minutos ou 60 minutos. Para tal, 10mL de clorofórmio foram introduzidos na em uma câmara fechada. As amostras localizadas no centro da câmara, foram expostas ao vapor de clorofórmio por períodos de tempo para induzir a separação microfase do PS-b-P4VP.

O último processo envolveu a exposição da espuma ao ar ambiente para evaporação do clorofórmio.

4.2.5. Caracterização das amostras

As análises dos materiais estão agrupadas nas técnicas de caracterização a seguir.

4.2.5.1 Análises físico-químicas

Difração de raios X (DRX)

A partir da análise por difratômetro de raios X, realizada no equipamento marca Philips-Panalytical, modelo PW 1710, foi possível obter informações relacionadas as fases cristalinas presentes na nanopartícula de TiO_2 obtida e do tamanho de cristalitos. Os parâmetros de ensaio para essa técnica consistiram numa taxa de varredura de $5^{\circ}.\text{min}^{-1}$, ângulo de varredura $2(\theta)$ entre 3° e 90° , passo de $0,06\text{s}^{-1}$ utilizando uma fonte ($\text{CuK}\alpha$) ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

A análise de FTIR permitiu a avaliação dos grupamentos químicos presentes nas amostras. Para isso espectros foram obtidos no equipamento marca Bruker, modelo Alpha II,) no acessório de refletância total atenuada (ATR – Single point) na faixa de 4000 a 400cm^{-1} , com cristal de diamante, ou de 4000 a 650cm^{-1} com cristal de SeZn, com uma resolução de 4cm^{-1} , e 128 varreduras.

Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

A análise de espectroscopia ultravioleta-visível foi realizada no equipamento marca UV-2600, Shimadzu Corporation, modelo TCC-240A, e utilizada em avaliações das concentrações de analito utilizado, averiguando a funcionalidade das amostras produzidas. Dessa forma cada análise foi discutida de acordo com o objetivo da caracterização.

Análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e de cargas superficiais (POTENCIAL ZETA)

Essas análises, realizadas no mesmo equipamento marca Malvern Lampac Instruments, modelo ZetaSiker, foram importantes para a compreensão do comportamento superficial em termos de cargas nas amostras, bem como a distribuição do tamanho em diâmetro das mesmas. Para as medições do tamanho de partícula por DLS, as partículas de TiO₂ e do Ce/Ha foram dispersas em etanol utilizando 1 hora de agitação via ultrassom. Para a partícula de TiO₂, diluiu-se o nanosistema em etanol obtendo uma concentração aproximada de 0,2mg/mL. Para o nanosistema Ce/Ha, 12mg de partícula foram dispersos em 50mL de etanol com concentração aproximada de 0,24mg/mL.

Os potenciais Zeta foram determinados em diferentes pHs variando do pH 2 ao 12 para a partícula de Ce/Ha e para as espumas de poliuretano (PU, PU-5 e PU-10). O preparo para o potencial Zeta foi realizado a partir de soluções contendo 12mg do analito em 50mL de água em pH=2, pH=4, pH=6 definidos pela adição de HCl e em pH=8, pH=10, pH=12 definidos pela adição de NaOH e aferidos por medidor de pH. As soluções passaram por dispersão em ultrassom por 1 hora.

As espumas foram trituradas a partir do seu congelamento em nitrogênio líquido. A nanopartícula Ce/Ha na forma de pó foi prontamente dispersa na solução.

Mesmo preparo para as espumas puras foi feito para o copolímero PS-b-P4VP contendo percentuais diferentes de titânia, cujo potencial zeta foi determinado nos pH's 2, 4, 6, em água

~ 6.5, 8, 10 e 12. As soluções passaram por dispersão em ultrassom por 1 hora após fratura em nitrogênio líquido.

Medições do ângulo de contato (CA)

Essa análise permitiu a compreensão do comportamento hidrofílico das amostras produzidas. Foram realizadas medições diretas em temperatura ambiente empregando o método da gota séssil no modo de energia de superfície do software fornecido. O ângulo de contato estático foi então definido pelo ajuste de uma equação ao redor da gota, no goniômetro DIGIDROP, GBX Instruments. Foi depositada uma gota de água deionizada de 3 μ L na superfície das nanopartículas de Ce/Ha produzidas e prensadas em temperatura ambiente, bem como para as espumas PU, PU-5 e PU-10 cortadas em lâminas, e nas espumas funcionalizadas com os copolímeros.

Foi possível também comparar mudanças no comportamento hidrofílico da espuma antes e após a adição os recobrimentos dos copolímeros. Nas espumas contendo revestimento do copolímero em bloco PS-b-P4VP, foram avaliadas gotas em três pH's distintos, pH=2.0, pH=água e pH=12.

4.2.5.2 Análises térmicas

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtidos no equipamento marca SEIKO, modelo EXSTAR 7020, possibilitaram verificar as transições térmicas das amostras de copolímero além dos seus comportamentos térmicos. Para isso as amostras foram inicialmente aquecidas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min de 25°C até 200°C, mantidas isotermicamente por 10min nesta temperatura a fim de eliminar vestígios de processamento do material, antes de serem resfriadas a 25°C a uma taxa de resfriamento de -10°C/min. Os resultados avaliados foram da varredura de 25°C a 200°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min no segundo aquecimento e todo processo ocorreu sob uma purga de gás nitrogênio com vazão de 30mL/min.

Análise termogravimétrica (TGA)

A análise TGA, obtida no equipamento marca SEIKO, modelo EXSTAR 7020, permitiu a verificação da integridade térmica bem como a presença de impurezas ou umidade nas amostras. Além disso auxiliou na quantificação a quantidade de partículas de titânia e Ce/Ha incorporadas nos sistemas. As análises de TGA foram realizadas através de aquecimento à taxa de 10°C/min em atmosfera de N₂ com vazão de 30mL/min de 25°C até a temperatura de 800°C.

4.2.5.3 Análises morfológicas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura possibilitou uma visualização de aglomerados formados pelo TiO₂ e a microestrutura do nanocompósito. Além disso, observaram-se as morfologias superficiais e internas da espuma com e sem recobrimento. As amostras foram recobertas por metal condutor, carbono ou ouro. O acessório de detecção de energia dispersiva (EDS) pôde auxiliar na compreensão química pontual e em área nas amostras, auxiliando a identificação dos componentes nos sistemas. Essas análises foram realizadas no microscópio marca FEI, modelo inspect S50, e EDX, marca EDAX modelo GENESIS, com tensão de aceleração de 15kV.

Microtomografia de raios X (Micro CT)

Detalhes morfológicos micrométricos e milimétricos das espumas, distribuição de poros e de possível aglomerados de partículas na estrutura da espuma tridimensionalmente, foram capturados por microtomografia de raios X, equipamento Skyscan 1174, Aartselaar, usando uma tensão na fonte de raios X de 35kV e uma corrente de 800μA. Imagens bidimensionais das amostras posicionadas serão capturadas usando feixes de raios X não filtrados em intervalos de 0,7°, seguido por reconstituição tridimensional auxiliada por software (Fiji), CTAN v.1.15.4.0 (Bruker microCT), e CTVol v.2.3.1.0 (Skyscan, Bruker microCT).

Microscopia de força atômica (AFM)

Detalhes morfológicos e topográficos nanométricos, dos revestimentos auto ordenáveis do copolímero em bloco de PS-b-P4VP contendo ou não nanopartículas de TiO₂, foram obtidos

no microscópio de força atômica Park Systems, INC modelo XE-70, no modo não-contato utilizando microcantilever de silício, na frequência de oscilação de 0.5-1.5 Hz com medidas obtidas no sistema de contraste de fase.

4.2.5.4 Comportamento da espuma de poliuretano contendo Ce/Ha em meio aquoso

Determinação da capacidade de adsorção de metais traço em solução

A capacidade de adsorção das espumas obtidas na primeira etapa foi determinada com o auxílio de espectroscopia UV-VIS. Foram determinados metais traços de maior importância encontrados atualmente em meio aquoso contaminado pela ruptura das barragens de mineração em Mariana e Brumadinho, sendo o Níquel, Cobalto, Manganês^{4,7,9,107}, analisados e a partir da metodologia a seguir adaptada. Embora a lei de Beer-Lambert, equação 4.1, possa ser aplicada a qualquer concentração, a literatura mostra que a relação é segura para absorvâncias entre 0.1 e 2.0, faixa na qual verifica-se uma medição mais precisa da concentração da solução independentemente da precisão do receptor do espectrômetro¹⁰⁷.

$$A = -\log_{10} T - \log_{10} \frac{I_0}{I} = C \times \epsilon \times l \quad 4.1$$

onde a absorvância da luz na solução (A) é proporcional a concentração molecular da solução (C), ao caminho ótico da luz através da solução (l) e a absorvância molar (ϵ). T é a transmissão da radiação e I_0 e I são respectivamente a intensidade do feixe antes após contato com a solução. Como a absorvância molar de cada solução em concentrações diferentes permanece a mesma, a absorção só pode ser controlada alterando o comprimento do caminho ótico da luz percorrida através da amostra e pela concentração da solução permitindo assim o desenvolvimento de curvas de calibração para os íons de interesse e verificação desses em meio aquoso nessa faixa de concentração¹⁰⁷.

Utilizando-se uma faixa de análises 250nm até 850nm e caminho ótico de 10mm (cubeta de quartzo) e observando-se que os comprimentos de onda de máxima absorção para os íons em estudo foram, Níquel (Ni) $\lambda_{\text{máx}} = 394\text{nm}$; Cobalto (Co) $\lambda_{\text{máx}} = 512\text{nm}$; Manganês (Mn) $\lambda_{\text{máx}} = 401\text{nm}$, foram obtidas curvas de calibração contendo 4 pontos cada, a partir da síntese de soluções de sais contendo Ni, Co e Mn segundo os dados da tabela 4.2 abaixo adaptado da referência¹⁰⁷.

Tabela 4.2 – Sais fonte dos íons de interesse utilizado nas análises UV-Vis

Íon de interesse	Sal utilizado	Solubilidade do sal à 20°C (g/L)	Concentração correspondente do íon (g/L)	Faixa de concentração do íon (g/L)
Ni ²⁺	NiSO ₄ .6H ₂ O	625	140	1, 4 , 7, 10
Co ²⁺	CoSO ₄ .7H ₂ O	362	76	1, 7,33, 13,66 20
Mn ²⁺	MnSO ₄ .H ₂ O	762	248	1, 24, 47, 70

As avaliações da capacidade de adsorção ocorreram em pH=2.00 e em pH da água pura que pode oscilar entre 6-8, mas com resistividade mantida em 18.2MΩ.cm.

As soluções foram preparadas pela diluição dos sais sólidos em água deionizada, e em água deionizada contendo H₂SO₄ pH=2,00, utilizados em contato com as espumas de proporção PU-0, PU-5, PU-10, após cada tempo de adsorção, como branco das análises.

Experimentos de adsorção em lote foram realizados para estudar o processo de adsorção pela espuma de poliuretano hierarquicamente porosa contendo Ce/Ha. Para compreender a cinética de adsorção, amostras do adsorvente, de mesmo volume (~1cm³) e massa aproximadamente de 60mg, foram adicionadas a soluções aquosas de 30mL dos respectivos íons.

Após cada tempo de equilíbrio em contato das amostras com a solução, (30min, 1h, 2h, 4h, 24h, 48h e 120h) foram removidas alíquotas de 3mL em cada tempo e analisadas para verificar a concentração do íon em solução ao longo do processo de adsorção. As soluções ficaram sobre agitação de 100RPM a 20°C para evitar efeitos de concentração no meio.

A quantidade de íons metálicos removidos, eficiência de adsorção (E), pela espuma será dada pela equação 4.2

$$E\% = \frac{(C - C_{eq})}{C} \cdot 100 \quad 4.2$$

onde C é a concentração inicial do íon metálico em solução e C_{eq} é a concentração do íon metálico após tempo adsorção.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos na espuma, capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), será dada pela equação 4.3.

$$qe = \frac{(C - C_{eq})}{m} \cdot V \quad 4.3$$

onde m é a massa da amostra de adsorvente utilizada e V é o volume inicial da solução.

4.2.5.5 Comportamento da espuma recoberta por copolímero (SEBS) contendo TiO_2 em meio aquoso

Atividade fotocatalítica em corantes poluentes

Foi possível também avaliar a atividade fotocatalítica dos recobrimentos contendo titânia em copolímero em bloco de SEBS (poliestireno-b-(butadieno-ran-etileno)-b-butadieno) nas espumas sintetizadas, amostras PU-10-SEBS/ TiO_2 -Y com concentrações Y variando de 0, 0.5 e 1.0% de TiO_2 em relação a massa do copolímero. Para isso utilizou-se uma configuração descrita na referência⁹⁸ onde, uma lâmpada Osram Dulux 9W/78 UVA (1,5W entre 315 e 400 nm) foi posicionada no centro de um reator de vidro encamisado com circulação de água para resfriamento, em um bulbo de quartzo. O corante utilizado na avaliação fotocatalítica foi o corante azul de metileno. A lâmpada no bulbo de quartzo evita o contato direto da mesma na solução de azul de metileno contendo as amostras, Figura 4.2.



Figura 4.2 – Reator de vidro encamisado com circulação de água para resfriamento e lâmpada UVA alocada bulbo de quartzo.

As alíquotas de soluções contendo azul de metileno foram analisadas no equipamento UV-VIS após curva de calibração ser obtida. As curvas de calibração foram obtidas em processo semelhante ao descrito na seção 4.2.5.4, utilizando uma faixa de análises 500nm até

900nm e caminho ótico de 10mm (cubeta de quartzo) e observando que o comprimento de onda de máxima absorção para o azul de metileno (MB) $\lambda_{\text{máx}} = 664\text{nm}^{24,114}$, nas concentrações de (10mg.L^{-1} , 20mg.L^{-1} , 30mg.L^{-1} , 40mg.L^{-1} , 50mg.L^{-1}).

Nesses experimentos, 10 amostras de espuma de poliuretano cada uma com massa aproximada de 60mg, (1cm^3) recobertas com a membrana de copolímero (SEBS) contendo titânia em diferentes proporções (0, 0,5 e 1%) de massa em relação a massa do copolímero, foram imersas em 300mL de solução aquosa de azul de metileno (30mg.L^{-1} ou 30ppm). As amostras foram testadas em $\text{pH}=2$ e $\text{pH}\sim 6,5$, pH da água deionizada de $18.2\text{M}\Omega.\text{cm}$.

3 alíquotas de 3mL, da solução foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, havendo ou não exposição da solução à radiação UVA. Após a coleta, foram examinadas por espectroscopia UV-VIS através da Lei de Beer-Lambert e da equação 4.1, a concentração remanescente de azul de metileno na solução.

Os testes de fotodegradação foram precedidos por testes de adsorção na ausência de iluminação UV por 30 min⁹⁸. Além disso, testes prévios de degradação na ausência de amostras foram realizados para verificar a estabilidade do corante, à luz UVA e a pH 's diferentes. A avaliação da cinética da oxidação fotocatalítica do corante na solução permitiu compreender a atividade fotocatalítica do material.

A razão de redução relativa do corante em solução foi dada pela equação 4.4⁹⁸:

$$R = \frac{(C_{\text{eq}})}{(C)} \quad 4.4$$

onde C é a concentração inicial do íon metálico em solução e C_{eq} é a concentração do íon metálico após tempo de contato em solução.

4.2.5.6 Comportamento da espuma recoberta por copolímero (PS-b-P4VP) contendo TiO_2 com tratamento em vapor de clorofórmio em meio aquoso

Determinação do fluxo e capacidade de adsorção preferencial do sistema

Caracterizar membranas automontáveis obtidas a partir do processo SNIPS utilizando o copolímero PS-b-P4VP têm sido relativamente comum^{78,79,115-117}. Entretanto, não há registros de caracterizações quanto a aplicação destes sistemas atuando como revestimentos de copolímeros sobre espumas de poliuretanos contendo nanopartículas.

Dessa forma buscou-se adaptar as referências^{78,116}, numa avaliação que pudesse definir o comportamento em fluxo do sistema em água e em solução contendo proteínas de tamanhos distintos, albumina e mioglobina, bem como a capacidade de adsorção e eficiência de adsorção do sistema para a mioglobina. Essa proteína de tamanho menor⁷⁸ em comparação a albumina^{79,116} possui avaliação da absorbância em UV-Vis na faixa de 409nm⁷⁸, faixa distinta da albumina, 280nm. A faixa de absorção da albumina pode interferir com absorções presentes em grupos da espuma de poliuretano^{25,118,119} e portanto a concentração de tal proteína não foi avaliada.

O fluxo (J) do sistema foi definido através da avaliação da passagem da solução aquosa contendo mioglobina e albumina (solução de alimentação), e também pela passagem apenas do solvente (água deionizada) pelo sistema recoberto. A amostra, em formato de discos com uma das suas extremidades recobertas pelo copolímero PS-b-P4VP, foi testada em uma montagem do tipo *dead-end*, semelhante ao esquema da Figura 4.3.

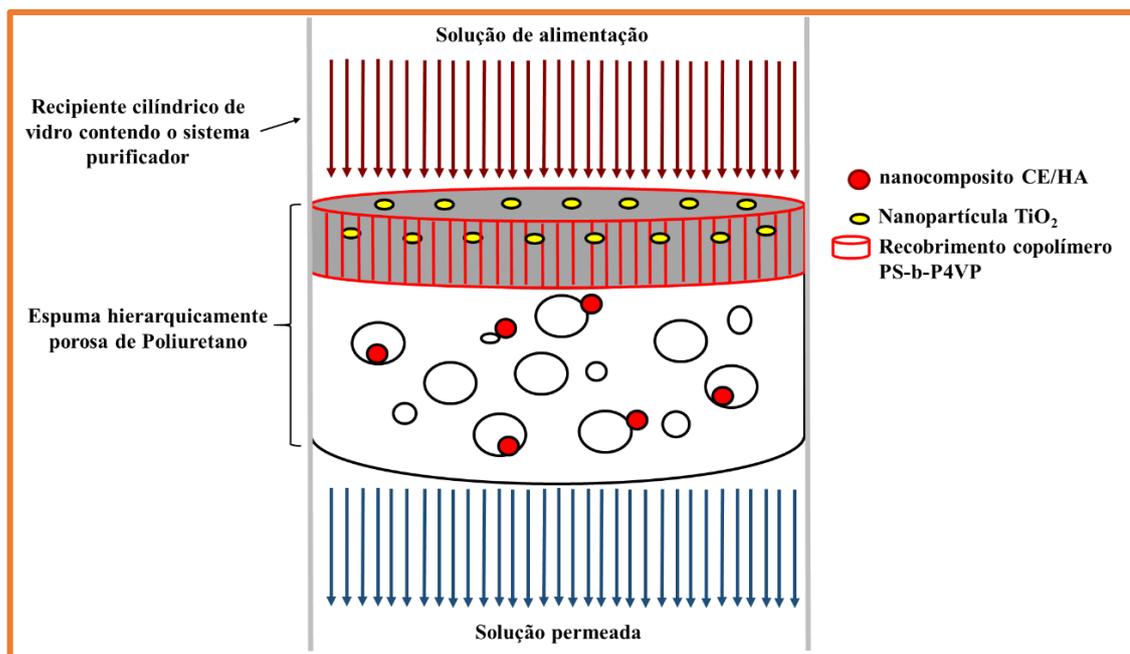


Figura 4.3 – Desenho esquemático do processo medição de fluxo através do sistema obtido. (Autor)

Os fluxos foram determinados pela equação 4.5:

$$J = \frac{V}{\Delta t \cdot A} \quad 4.5$$

onde J é o fluxo obtido ($L.m^{-2}.h^{-1}$), V é o volume filtrado/permeado, t é o tempo de filtração e A é a área da seção transversal em contato com a solução^{54,78,116,120}.

Foram comparados os fluxos entre amostras de espuma sem o revestimento e contendo revestimento de copolímero (SEBS) e copolímero (PS-b-P4VP), em pelo menos triplicatas cada amostra a cada volume fixo eluido.

Para a determinação da eficiência de adsorção e capacidade de adsorção de mioglobina pelo sistema, respectivamente as equações 4.2 e 4.3 já discutidas, curvas de calibração nas concentrações (0,125mg/mL, 0,250 mg/mL, 0,500mg/mL, 1,00 mg/mL) no equipamento UV-Vis através da equação de Beer-Lambert, equação 4.1, foram obtidas.

20mL em triplicatas de solução contendo mioglobina e albumina com concentração 0,500mg/mL foram produzidas e mantidas em contato com as amostras para serem analisadas no UV-Vis em tempos distintos, 30min, 60min, 120min, 180min e 240min. Três amostras de aproximadamente $1cm^3$ dos adsorventes foram cortadas e pesadas, bem como as massas dos copolímeros inseridas nas amostras obtidas via *dip-coating*, tanto para o SEBS quanto para o PS-b-P4VP.

Para cada tempo de contato das amostras com a solução, verificou-se a concentração de mioglobina ao longo do tempo após processo de adsorção. As soluções ficaram sobre agitação de 100rpm a 20°C para evitar efeitos de concentração no meio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Nanopartícula de titânia (TiO_2)

Análises físico-químicas

A análise de FTIR, apresentada na Figura 5.1, revela o espectro característico da partícula de titânia e é demonstrada a seguir.

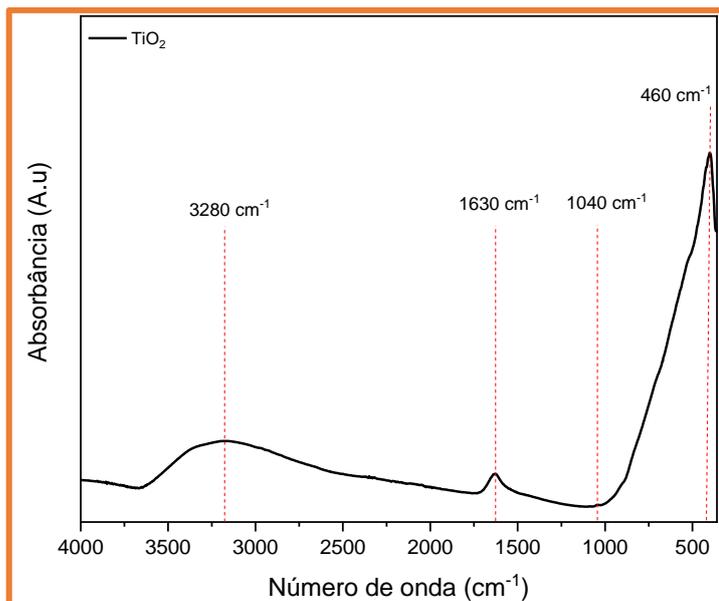


Figura 5.1 – Espectro de FTIR para amostra de titânia TiO₂.

A análise dos grupos mostrou que banda alargada próxima a 3280 cm⁻¹ está atribuída à vibração de estiramento do grupo hidroxila associados as nanopartículas de titânia. A segunda banda é observada em torno de 1630 cm⁻¹, correspondendo aos modos de flexão da água fisissorvida, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados as moléculas, Ti-OH e também grupos hidróxido de titânio¹²¹, enquanto a banda mais característica está relacionada a vibração de 460cm⁻¹ referente ao alongamento assimétrico de ligações Ti-O-Ti^{98,100,122}. Todos esses modos de vibração identificados permitiram concluir que houve transformação do precursor de TIPT, em partículas de TiO₂ após processo de síntese sol-gel. Nenhuma característica relacionada a resíduos orgânicos foi identificada na Figura 5.1, especialmente o estiramento referente a grupamentos C-H na região de 2850–3000 cm⁻¹ e o grupamento relacionado ao grupo C-O em 1050–1150cm⁻¹ esperado para o precursor TIPT¹⁰⁰.

O difratograma apresentado na Figura 5.2 é referente a amostra de titânia obtida após síntese sol-gel. Nele são destacados os picos que são identificados na tabela 5.1, bem como o valor em angstroms (Å) da distância interplanar referente ao pico de difração.

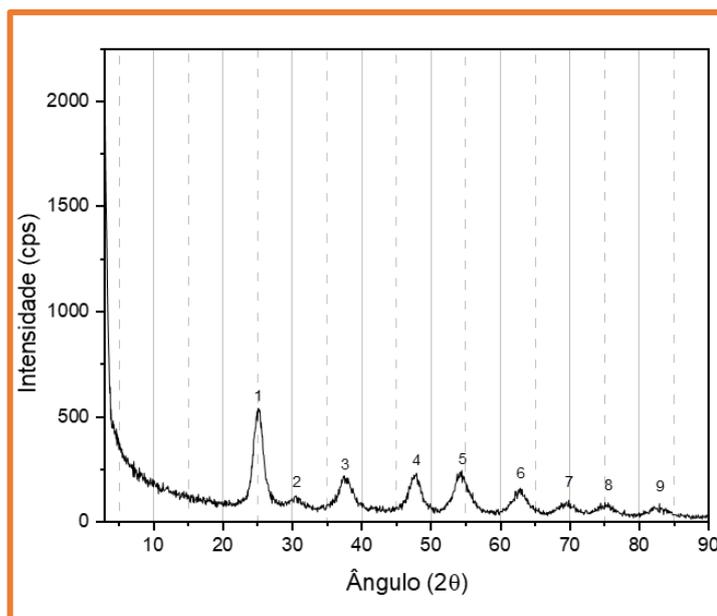


Figura 5.2 – Difratograma referente ao TiO_2

A identificação dos picos de difração, a partir da consulta da base de dados COD 9008256, 9001681e 9004137 além da referência⁹⁸, permitiu identificar as fases presente na amostra obtida, resumidas na tabela 5.1.

Tabela 5.1- Lista de picos para amostra de Titânia

Lista de picos para amostra			
Nº pico	d[Å]	2θ[deg]	Fases
1	3,51446	25,230	Anatásio
2	2,90710	30,510	Brookita
3	2,40626	37,530	Anatásio
4	1,90066	47,970	Anatásio
5	1,68865	54,510	Anatásio
6	1,47737	62,910	Anatásio
7	1,35194	69,930	Anatásio
8	1,26042	75,510	Anatásio
9	1,16722	83,010	Anatásio

A partir da lista de picos identificados para a amostra de titânia, observou-se uma amostra de titânia constituída majoritariamente pela fase Anatásio^{98,100}, contendo traços de brookita⁹⁸. Essas fases identificadas, confirmam que o tratamento hidrotermal a 130°C conduzem com êxito a transformação de fases na partícula de titânia de uma estrutura amorfa, para uma partícula constituída quase totalmente de anatásio¹⁰⁰. A importância da obtenção majoritária de anatásio na amostra está no fato de que esta estrutura cristalina apresenta maior

eficiência fotocatalítica em comparação a estrutura cristalina da brookita e do rutilo. Isso ocorre uma vez que há uma taxa mais rápida de recombinação elétron-buraco (e^-/h^+) no rutilo, inativando os elétrons produzidos, e a uma maior densidade de radicais hidroxila no anatásio¹⁰⁰

O tamanho do cristalito ou o comprimento do cristalito primário (D_{HKL}) foi obtido via equação de Debye-Scherrer utilizando o pico de maior intensidade da fase de interesse na amostra (pico 1, anatásio)^{98,123}. A equação 5.1 exemplifica a forma de realização do cálculo.

$$B_{HKL} = \frac{(K\lambda)}{D_{HKL} \cdot \cos \theta_{HKL}} \quad 5.1$$

Onde B_{HKL} é a largura do pico a meia altura da intensidade do pico de maior intensidade em radianos, K é a constante que depende da forma da partícula e varia de 0.89 até 1. Adotamos 0,9 para partículas esféricas^{98,123}, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes ($Cu = 1,54 \text{ \AA}$) e θ_{HKL} é o ângulo central do pico de difração.

Adotando os valores obtidos do difratograma para $B_{HKL} = 0,02792\text{rad}$, e $\theta_{HKL} = 12,615$ obtivemos o comprimento do cristalito calculado apresentando de 5,09nm que estão em conformidade com os valores apresentados na referência⁹⁸. Esse diâmetro de cristalito confirma a possibilidade da obtenção partículas de titânia puderam ser obtidas em diâmetros nanométricos, abaixo de 10nm.

As análises realizadas por DLS, auxiliaram na verificação do tamanho dos particulados, que puderam ser entendidos como cristalitos aglomerados. A tabela 5.2 apresenta os valores de diâmetro médio do tamanho de partícula obtidos e o desvio padrão, bem como o menor e o maior diâmetro de partícula definido.

Tabela 5.2- Análise de DLS diâmetro de particulados de titânia

Tamanho de particulados de titânia		
Diâmetro médio da partícula (nm)	Menor diâmetro de partícula (nm)	Maior diâmetro de partícula (nm)
78,1 ± 2,3	20,3	84,0

O diâmetro médio de partícula indicou que geralmente está em solução um média de aproximadamente 15 cristalitos aglomerados, podendo variar de 4 até 17 cristalitos de acordo com o maior e o menor diâmetro de partículas avaliados.

Análise morfológica

A análise de microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a organização do material na forma de aglomerados de partículas compactados. O preparo da amostra, a partir da secagem de gota da dispersão em etanol das partículas e agitada em ultrassom por 2 horas, gerou a amostra da Figura 5.3A.

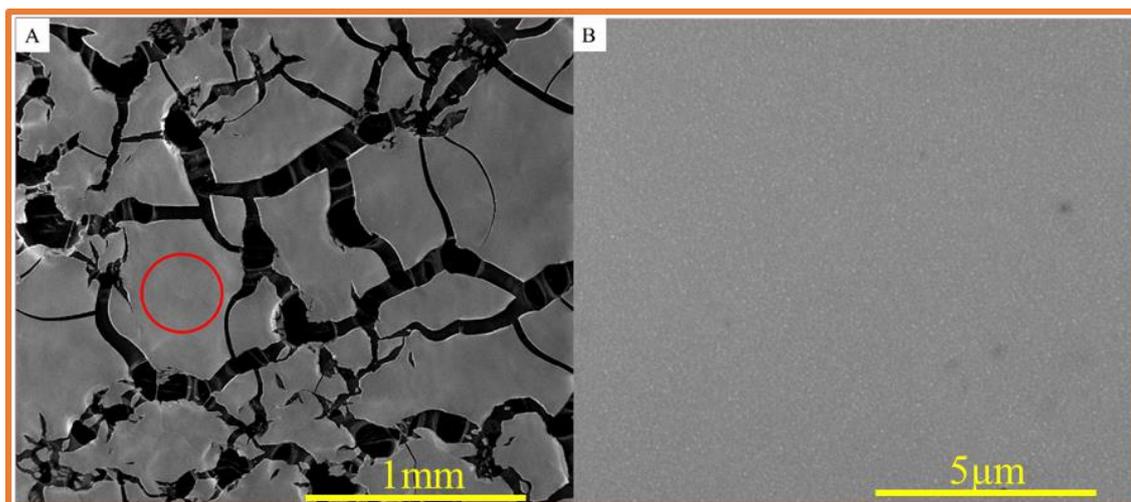


Figura 5.3 – Análise de microscopia eletrônica de varredura de TiO₂ evaporação de etanol - A) 100x - B) 2000x

A Figura 5.3B apresenta um aumento de 2000x de uma região circutada em vermelho na imagem 5.3A. Avaliando o aumento nesta região, percebe-se ainda não ser possível distinguir a interface entre as partículas secas, o que exemplifica a distribuição nanométrica do material sintetizado.

Análise térmica

O comportamento térmico da amostra de TiO₂, investigado via análise de TGA, permitiu compreender a estabilidade térmica do material, que posteriormente pôde ser utilizado em outros processamentos sem sofrer alterações significativas em sua estabilidade. A Figura 5.4 apresenta a curva termogravimétrica para amostra de titânia produzida.

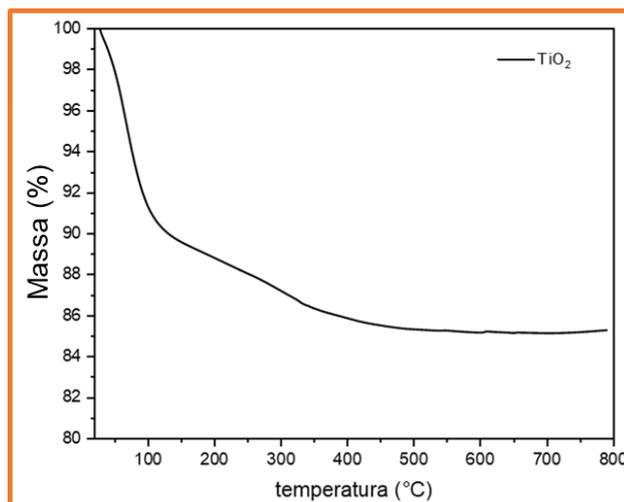


Figura 5.4 – Análise termogravimétrica (TGA) do TiO₂.

A primeira perda de massa referente a 10% de perda, ocorre próximo a 100°C, e pode ser atribuída a saída de água adsorvida no material, que foi discutida anteriormente nas análises de FTIR⁹⁸. A segunda queda de massa referente ao intervalo de temperatura de 200 a 400 °C, poderia ser atribuída a perda de resíduos orgânicos na partícula advinda dos precursores de TIPT⁹⁸. Entretanto a análise do espectro de FTIR não indicou tal peculiaridade na amostra analisada. Dessa forma, sugere-se que a segunda perda de massa observada na faixa de na Figura 5.4 pode não corresponder a resíduos orgânicos como se poderia suspeitar, mas sim a água quimicamente absorvida (grupos superficiais OH) advindo do processamento hidrotermal⁹⁸. Lee K, E. e colaboradores relatam que essa perda de massa corresponde a remoção da hidroxila superficial ligada covalentemente em grupos Ti-OH principalmente, e em menor grau água quimicamente ligada¹²⁴. A partir de 400°C verifica-se então uma grande estabilidade do material sem perdas de massa significativas.

5.2 Nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha)

Análises físico-químicas

Inicialmente, foi acompanhada a evolução dos processamentos dos materiais até a obtenção da nanopartícula final de celulose/haloisita. Algodão médico hidrófilo (Cremer/Topz®) 100% algodão foi utilizado como fonte de obtenção da celulose. O algodão já desencerado (Algodão puro), foi tratado novamente para exposição das fibras e retirada de qualquer resíduo de cera (Algodão tratado). O tratamento baseou-se na extração utilizando

extrator Soxhlet contendo uma mistura 2:1 Tolueno/ Etanol durante 6 horas entre 90 e 100°C. Os espectros FTIR dos produtos obtidos estão apresentados na Figura 5.5

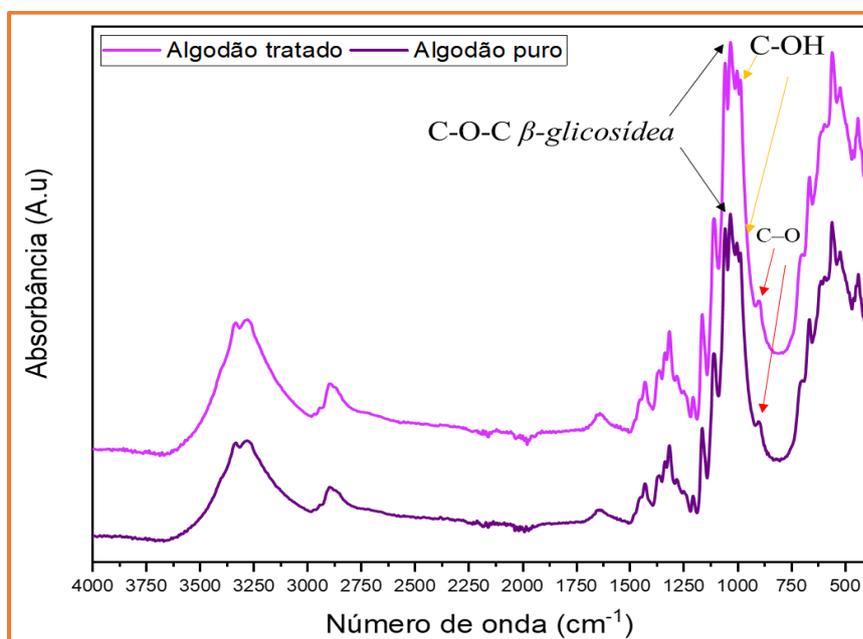


Figura 5.5 – Análise de FTIR do algodão puro, algodão tratado e da celulose/ureia obtidos.

Poucas alterações foram visualizadas no espectro do algodão puro e algodão tratado. As bandas em 3420 cm^{-1} e 3330 cm^{-1} para o algodão tratado, são referentes a grupos OH mais expostos em relação a abertura das fibras do algodão contendo celulose bem como a banda de 2900 cm^{-1} referentes a grupos CH_3 que também estão presentes na celulose. Grupos em torno de 1150 cm^{-1} referentes a ligação (C-O-C β -glicosídea)¹²⁵, 1063 cm^{-1} , a vibração esquelética do anel de piranose (C-OH) no carbono 3 e oxigênio 3^{125,126} e vibração de valência (C-O) no sexto carbono da glicose que pode ser visualizada em torno de 998 cm^{-1} e podem também estar relacionadas a uma maior exposição das fibras do algodão, fonte de celulose.

Avaliação semelhante a anterior foi realizada para a haloisita que foi tratada com o tensoativo CTABr. A haloisita foi mantida sob agitação em água deionizada por 3 horas para formação de uma dispersão, e após tal processo, foi adicionado ~40% de CTABr, em relação a massa de haloisita. A dispersão ocorreu por agitação por mais 24 horas, seguida de filtragem da mistura e secagem por 72h a 50°C transformando novamente a solução em um pó fino. Os espectros dessas amostras são apresentados na Figura 5.6 a seguir.

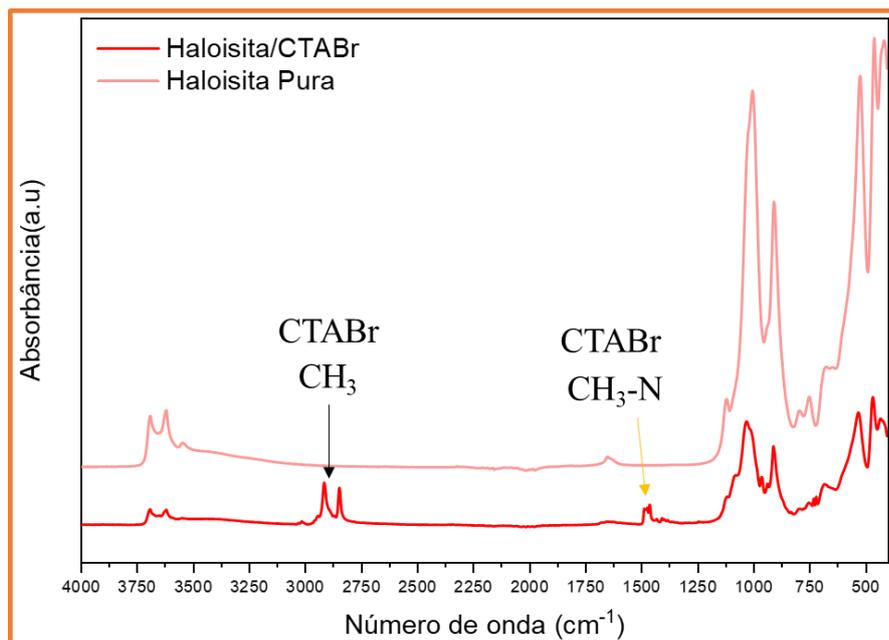


Figura 5.6 – Análise de FTIR da haloisita pura e tratada com CTABr.

Em torno 3700 e 3650, cm^{-1} bandas relativas a presença de água na haloisita (O-H) foram visualizadas. A presença do CTABr devido a forma de preparo do precursor do haloisita/CTABr, também pôde ser notada. Assim como os grupos hidroxilas vistos, em 3100 também são visualizados esses grupos OH sendo mantidos após tratamento com CTABr¹²⁷. Essas bandas também estão associadas a alongamentos de grupos Al_2OH em 3698cm^{-1} e em 3620cm^{-1} ^{127,128}. As bandas mais significativas para a análise do precursor haloisita-CTABr são os estiramentos de 2915cm^{-1} e 2845cm^{-1} que dentro do espectro estão associados respectivamente à simetria e vibrações de alongamento assimétrico do (CH_3) grupos contidos nas cadeias alquílicas do CTABr, indicando uma incorporação desse tensoativo na estrutura da haloisita^{129,130}. Além dessas bandas características do emulsificante, outra banda exclusiva à molécula de CTABr foi encontrada em 1490cm^{-1} representando o alongamento da ligação $(\text{CH}_3\text{-N})$ ¹³¹.

Após tratamentos anteriores discutidos, o algodão tratado, Figura 5.5, foi atacado com solução de hidróxido de sódio 2,5M para exposição das fibras de celulose e a celulose foi reticulada com ureia 3,0M (celulose/ureia), e centrifugada para obtenção do gel de celulose produzido. O gel foi liofilizado e utilizado como precursor do nanocompósito de celulose/haloisita para uso posterior.

A síntese do nanocompósito Ce/Ha ocorreu utilizando a haloisita/CTABr, celulose/ureia advinda do algodão tratado, e polietileno glicol (PEG) através de síntese e tratamento

hidrotermal em vaso de pressão por 8 horas¹⁹. A Figura 5.7 apresenta os espectros de FTIR desses precursores e do nanocompósito Ce/Ha obtido.

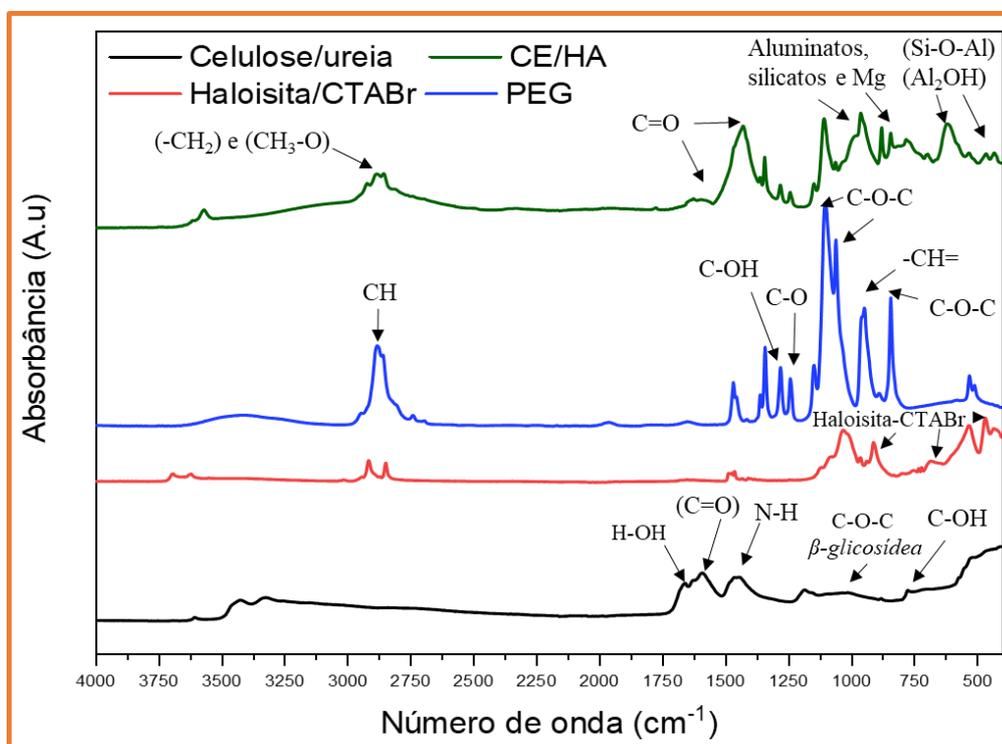


Figura 5.7 – Análise de FTIR do nanocompósito Ce/Ha e de seus precursores.

Foi possível confirmar a presença de grupos químicos importantes para a confirmação de cada precursor e do nanocompósito obtido. As bandas discriminadas na tabela 5.3 resumem as assinaturas químicas de maior interesse para esses materiais.

Tabela 5.3- Número de onda das (bandas) e assinaturas químicas (grupos químicos) dos precursores e do nanocompósito Ce/Ha referentes a Figura 5.7

Número de onda e as assinaturas químicas							
Celulose/Ureia		Haloisita/CTABr		Polietileno glicol (PEG)		Nanocompósito Ce/Ha	
Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos
3420	-OH	3700 e 3698	Alongamento Al ₂ O-H e -OH	3440	Alongamento -OH	3570	-OH
3330		3650	-OH adsorvido	2880	-CH assimétrico	2915	-CH assimétrico

2900	-CH, -CH ₂ e grupos CH ₃ -O	2915	-CH assimétrico	1413	-C-H alongamento alifático	2880	-CH assimétrico
1675	H-OH	2845	-CH simétrico	1341	-C-H vibrações de flexão	2854	-CH simétrico
1592	C=O	1490	-CH ₃ -N	1280	-C-OH	1625	C=C estiramento
1420	-NH	1090	-SiO e SiO ₂ amorfo	1240	Estiramento de grupo (C-O)	1594	C=O
1150	C-O-C vibração assimétrica	1030	SiO ₄ simétrico e SiO nanotubos	1140	-CH ₂ Vibração de deformação	1427	-NH
1063	C-OH	912	Estiramento Al ₂ O-H	1120	-C-O-C em conformação gauche	1360	-RNO ₂
998	C-O	906	-SiO ou -Si-Al-O	1085	-C-O-C em conformação trans	1341	C-H curvatura
877	C-O-C vibração de valência	800	SiO ₄ simétrico assimétrico	1050	-C-O	1280	Estiramento no grupo C-OH
671	OH flexão fora do plano	688	Al ₂ OH-dobramento	960	(-CH=) deformação em trans C=C	1240	Estiramento de grupo C-O
		530	Si-O-Al flexão	878	C-O-C vibração de valência	1145	C-O-C vibração assimétrica
		465	SiO flexão			1105	C-C conformação gauche ou vibração de alongamento C-O
						1085	-C-O-C em conformação trans
						998	C-O
						960	(-CH=) deformação em conformação trans
						878	C-O-C vibração de valência
						840	O-H ligado ao íon magnésio
						789	Si-O alongamento de quartzo e sílica
						690	grupos aluminato (Al(OH) ₄) ⁻
						615	Si-O-Mg ou Mg-OH
						530	Si-O-Al flexão
						464	SiO flexão

Os estiramentos relacionados à celulose reticulada com ureia, celulose/ureia, geraram um espectro mostrado na Figura 5.7 em preto. Em torno de 3400 a 3330cm⁻¹ o estiramento que

apresenta um pico bastante alongado é atribuído aos grupos hidroxilas (OH) presentes na celulose. Esse pico alongado estende-se até faixas de 2000cm^{-1} . Em torno de 2900cm^{-1} , por exemplo, temos estiramentos relacionados a grupamentos (-CH) (-CH₂ em “tesoura”) no carbono 6 e (CH₃-O) na celulose^{110,125}. Em torno de 1675 o estiramento presente está associado à presença de água ligada na estrutura da celulose (H-OH). A presença importante de grupos químicos em 1420cm^{-1} está relacionada com a vibração de estiramento de amins alifáticas (N-H) que indica fortemente a reticulação das cadeias de celulose a partir da reação de grupos NH₂ presentes na ureia¹¹⁰. Esse grupo também é usado para indicar a presença de celulose amorfa¹¹⁰. O estiramento em 1592cm^{-1} é referenciado como um estiramento de carbonilas (C=O) decorrente também do tratamento com NaOH e da própria ureia¹²⁵. Em 1150cm^{-1} inicia-se grupos característicos das estruturas de repetição da glicose onde observa-se um estiramento referente a assimétrica da ligação (C-O-C *β-glicosídea*)¹²⁵. Um pico surge em 1063cm^{-1} , e outro surge da vibração esquelética do anel de piranose (C-OH) no carbono 3 e oxigênio 3^{125,126} e da ligação de valência C-O-C *β-glicosídea* no carbono 1 ou de deformação no carbono 1 da celulose em 877cm^{-1} ¹²⁵ respectivamente. A ausência de picos em torno de 1710 e 1750cm^{-1} , que pudessem indicar ruptura desses grupos, sugere que a celulose não sofreu despolimerização¹¹⁰. A vibração de valência (C-O) no sexto carbono da glicose pode ser visualizada em torno de 998cm^{-1} . A última vibração visualizada para este precursor do nanocompósito está localizada em 671cm^{-1} decorrente da flexão fora do plano da ligação, de grupos (OH)¹²⁵.

As absorções de bandas da haloisita/CTABr, em vermelho na Figura 5.7, iniciam-se em 3700 , 3650cm^{-1} devido a presença de grupos (OH) internos em sua estrutura ligados ao átomo de (Al) ou de oxigênio (O) e de hidroxilas superficiais, o que também indica se tratar de uma haloisita hidratada. Grandes mudanças são observadas na faixa de 400 a 1200cm^{-1} . Segundo as referências^{127,131} trata-se de uma região cujos estiramentos podem ser relacionados a presença de complexos haloisita/CTABr. Em 912cm^{-1} o acréscimo de intensidade neste pico foi documentado como a formação de complexos entre grupos Al₂OH-CTABr, onde o alumínio da haloisita forma complexos com a região polar do surfactante catiônico¹²⁷. Na região de 1100cm^{-1} , pico com grande intensidade para amostra de haloisita/CTABr, ocorre interação entre grupos SiO e SiO₂ da haloisita com a região catiônica do CTABr¹²⁷. Além dessas assinaturas, em 906 , 840 , e 518cm^{-1} essa interação pode ocorrer entre o CTABr e grupos Al-Si-O da argila e em 615 e 468cm^{-1} ocorre formações de complexos entre grupos Al-Mg-OH e Mg-OH que podem estar como impurezas nas haloisitas¹²⁷. Logo essas bandas indicam a interação entre a haloisita e o CTABr

Uma série de bandas localizadas entre $1150\text{-}400\text{cm}^{-1}$ está associada à vibração da rede de minerais de argila^{127,128}. A banda em 1090cm^{-1} é associada a grupos SiO presentes em haloisita ou em metacaulinitas lixiviadas de forma que pode também ser relacionada a grupos SiO₂ amorfos^{132,133}. A banda centrada em 1030cm^{-1} por exemplo, está associada a vibração de estiramentos simétricos no tetraedro de SiO₄ que também está associada a forma como esse grupo se organiza na haloisita nanotubular¹³³ e as bandas próximas a 800cm^{-1} associadas a estiramentos assimétricos dessa mesma estrutura¹³². O pico em 908cm^{-1} é atribuído a Si–O ou Si–O–Al, e o pico em 912cm^{-1} e 688cm^{-1} a ligações Al₂OH em dobramento, em característicos do alumino-silicato hidratado¹³⁰. Em 530cm^{-1} visualiza-se o modo de vibração em flexão das ligações Si–O–Al¹³³. A banda localizada em 465cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de flexão de grupos Si–O¹³².

O acréscimo de polietileno glicol aos precursores de haloisita/CTABr e celulose/ureia introduz assinaturas químicas distintas. O espectro FTIR na Figura 5.7 em azul referente ao PEG possui um estiramento próximo a 3440cm^{-1} referente a grupamentos OH do material, que são responsáveis em grande parte pelo comportamento higroscópico desse polímero¹³⁴. O grupo (-CH assimétrico) em 2880cm^{-1} antes ausente nos precursores é atribuído ao acréscimo do poli(etileno glicol) durante o processo de síntese do nanocompósito bem como pico em 1413cm^{-1} relativo ao alongamento alifático de grupos (-C-H) a movimentação em curvatura do grupo (C-H) em 1341cm^{-1} , o estiramento no grupo (C-OH) em 1280cm^{-1} , estiramento de grupo (C-O) em 1240cm^{-1} , (C-O-C) conformação gauche em 1120cm^{-1} ou (C-O-C) em conformação trans em 1085cm^{-1} , (-CO) em 1050cm^{-1} , 960cm^{-1} (-CH=) deformação na posição trans, 878cm^{-1} C-O-C vibração de valência são acrescidos devido a introdução do PEG durante a síntese do nanocompósito¹³⁴⁻¹³⁷.

A análise do FTIR referente ao nanocompósito produzido por processamento hidrotermal, em verde na Figura 5.7, naturalmente apresenta assinaturas químicas congruentes as assinaturas químicas dos seus precursores separadamente, sendo mostrados na tabela 5.3. Alguns desses grupos estão presentes separadamente na haloisita-CTABr e na celulose-ureia e foram visualizados no nanocompósito Ce/Ha como, por exemplo, grupos em 530 , 690 , 878 , 2915cm^{-1} , que representam ligações (Si-O-Al flexão), (Al₂OH- dobramento), (C-O-C vibração de valência) e (-CH assimétrico) o que indica a integridade desses materiais formando o nanomaterial final. Alguns picos também foram melhor evidenciados nestes precursores, uma vez que para o nanocompósito a interação entre grupos químicos pode suprimir algumas bandas devido a aparição de picos mais alongados.

Em 1592cm^{-1} e em 1675cm^{-1} os estiramentos referentes à carbonila presente na celulose/ureia tratada, $\text{C}=\text{O}$, e hidroxilas $\text{H}-\text{OH}$, reduzem a intensidade para o nanocompósito formado, indicando a redução nesses grupos durante o processo hidrotermal em detrimento a um alargamento e aumento da banda 998cm^{-1} referente a grupos $-\text{C}-\text{O}$ formados e 878cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vibração de valência) corroborando com a formação de ligações químicas entre tais grupos na celulose/ureia e o polietileno glicol inserido e a haloisita/CTABr. Dessa forma observa-se que a ureia introduzida no processo de reticulação da celulose, é responsável, bem como os grupos hidroxilados naturalmente presentes na celulose, pelos novos pontos de reticulação no processo hidrotermal durante a síntese do nanocompósito.

Os grupamentos aluminatos que são mais evidentes em 690cm^{-1} , silicatos e contendo magnésio em 789cm^{-1} em 615cm^{-1} respectivamente, indicam a formação de grupos reativos no nanocompósitos que podem conter cargas eletrostáticas capazes de ser utilizadas na adsorção de metais traços do ambiente¹⁹. Tais grupos podem ter sido expostos na estrutura da haloisita após processamento hidrotermal, uma vez que tal interação não havia no precursor de haloisita-CTABr¹³⁸. Este fato corrobora com a importância do processo hidrotermal na formação do nanocompósito. Nesses materiais cerâmicos é comum haver alguns íons substitucionais e rearranjos atômicos¹²⁸.

A Tabela 5.4 apresenta os resultados da análise do tamanho de partícula do nanocompósito de celulose/haloisita produzido.

Tabela 5.4 - Análise de DLS diâmetro de particulados do nanocompósito Ce/Ha

Tamanho de particulados do nanocompósito		
Diâmetro médio da partícula (nm)	Menor diâmetro de partícula (nm)	Maior diâmetro de partícula (nm)
$77,1 \pm 17,6$	18,9	191,6

O diâmetro médio de partícula apresentado é de $77,1\text{nm}$, aproximadamente 4 vezes maior em relação ao menor diâmetro de partícula analisado, indicando certos aglomerados no material. Apesar disso o diâmetro médio obtido encontra-se menores que os macroporos ($\sim 500\mu\text{m}$) definidos para espumas de poliuretano^{25,119}, o que sugere a possibilidade de introdução dessas nanopartículas no interior desses materiais poliméricos durante sua síntese.

O resultado da análise de cargas superficiais do material Ce/Ha produzido é apresentado na Figura 5.8 a seguir.

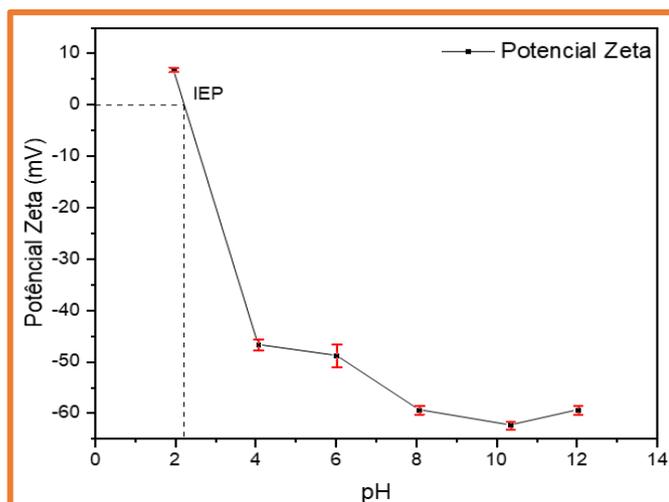


Figura 5.8 –Análise do Potencial Zeta do nanocompósito de celulose/haloisita (Ce/Ha)

O pH de 2,0 apresentou valor de carga positivo de 6,89mV, pH muito próximo ao ponto isoelétrico da partícula (IEP) em pH ~ 2,1. Neste ponto, (IEP) a protonação do meio foi suficiente para equilibrar a carga negativa do nanocompósito. Logo, a partir do pH=4,07, o potencial zeta da partícula assumiu valores negativos abaixo de -40mV indicando a estabilidade da partícula em solução, até assumir um valor máximo de potencial Zeta no pH=10,35 de -62,35mV. A forte carga negativa, mostrada pelo nanocompósito provavelmente advinda de grupos OH presentes na haloisita e celulose e de NaOH da síntese do material, além de grupos silicatos, aluminatos e de $Mg(OH)_2$ formados ou expostos na síntese hidrotérmal do nanocompósito^{19,128,138}, sugere uma grande possibilidade de atração com espécies receptoras de elétrons, isto é, cátions presentes no meio aquoso para alguns metais traços (Pb^{2+} , Cd^{2+}) ou uma grande interação com grupos positivamente carregados em poliuretanos ou durante sua síntese, Figura 5.9.

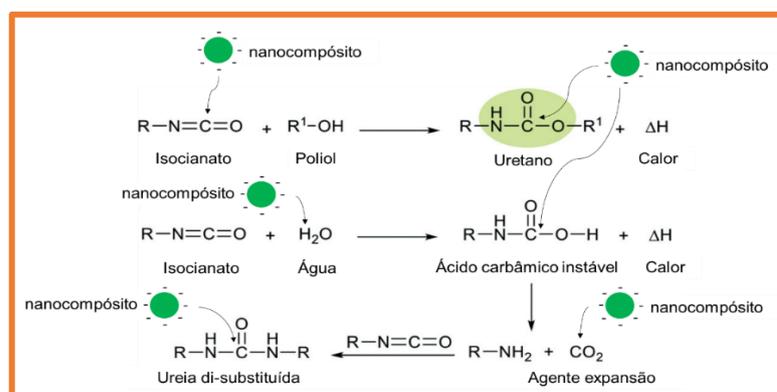


Figura 5.9 – Prováveis interações do nanocompósito de celulose/haloisita durante síntese da espuma de poliuretano. Adaptado¹³⁹.

Especulou-se que a interação do nanocompósito pudesse ocorrer em algumas etapas da síntese da espuma em carbonilas que ficam parcialmente carregadas positivamente antes ou após reação com água, o que teoricamente conduziria as partículas para o interior da massa polimérica. Ou ainda, abstraindo hidrogênios no processo, advindos da água ou durante a formação de aminas, ou interagindo com o CO₂ liberado, e neste caso sendo conduzido aos poros da espuma^{59,139}. Além disso os grupos OH presentes na partícula do nanocompósito podem interagir com espumas de poliuretano através de interações de hidrogênio⁶⁰ num processo no qual a síntese não gerasse reações diretas entre o nanocompósito e a espuma. Importante reconhecer que as medidas de potencial zeta são realizadas em meio aquoso e, portanto, mais importante que possíveis interações entre o nanocompósito e a espuma, é a previsão do comportamento dessas no meio aquoso agora imobilizadas na massa polimérica, e que por sua vez, pode assumir cargas advindas da nanopartícula e apresentar mudanças no processo de adsorção de produtos do ambiente.

O acúmulo de cargas da nanopartícula evidenciado pelas análises de potencial Zeta pode ser traduzido em um comportamento hidrofílico esperado para o material evidenciado a partir das análises de ângulo de contato. A Figura 5.10 apresenta o cálculo do ângulo de contato realizado pelo software Fiji contendo o *plug-in* para tal análise.

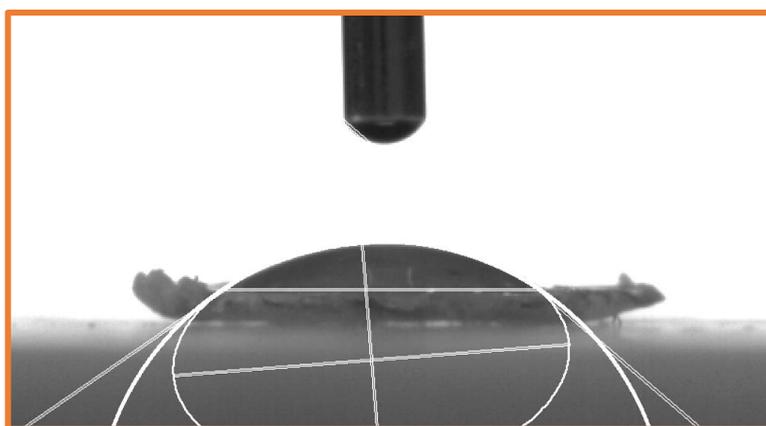


Figura 5.10 – Análise do ângulo de contato da nanopartícula de Ce/Ha

O valor médio do ângulo de contato calculado foi de $27^\circ \pm 4,4$, evidenciando o caráter altamente hidrofílico da nanopartícula produzida^{50,140}. Em comparação ao ângulo de contato da superfície água/espuma de poliuretano, pode-se inferir sobre a tendência desses materiais se misturarem durante uma síntese ou segregar¹⁴¹. Sendo a espuma de poliuretano hidrofóbica, a tendência é que a nanopartícula, ao ser adicionada à espuma de poliuretano possa segregar desse

material, e ser conduzida até a superfície da parede da espuma e conseqüentemente dos poros da mesma. Esse fato deixaria exposta a superfície da nanopartícula, mesmo dentro da espuma, disponível para realizar processos de adsorção²⁵. Frente a esses comportamentos em meio aquoso, Abu-danso, 2020¹⁹ utilizou até 1,2g/L desse nanocompósito em processos de adsorção em meio aquoso de metais traço Pb^{2+} e Cd^{2+} recuperando obtendo respectivamente uma eficiência na recuperação desses contaminantes de 99% e 96% respectivamente. Dessa forma, definiu-se uma massa de adsorvente de 5% e 10% em relação a massa de reagentes utilizados na síntese da espuma de poliuretano (isocianatos + polióis= 24,15g) visando o sucesso obtido em outros testes de adsorção com o nanocompósito puro¹⁹.

Análises térmicas

A Figura 5.11 apresenta as análises térmogravimétricas dos precursores do nanocompósito, Haloisita/CTABr em vermelho, Celulose/ureia em preto, da Haloisita pura em rosa, CTABr em amarelo, PEG em azul, e do nanocompósito Ce/Ha obtido em verde.

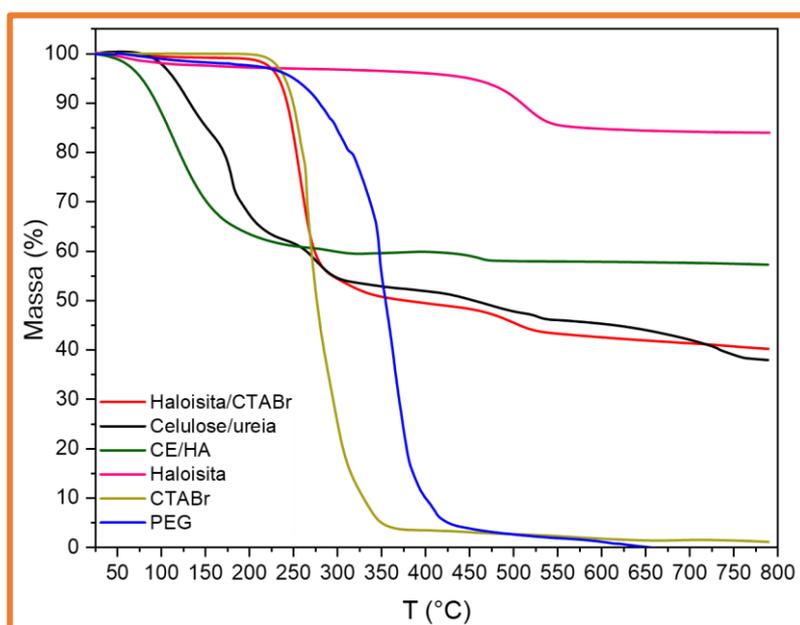


Figura 5.11 –Análise de TGA dos precursores e do nanocompósito Ce/Ha

Para a haloisita pura é evidente um primeiro evento de perda de massa que pode ser descrito como uma perda de água adsorvida ou entre as camadas da argila, ao redor de 100°C. Essa perda permite classificar a haloisita utilizada como uma haloisita hidratada onde há uma perda de cerca de 2,2% em massa no material^{132,142}.

O segundo maior evento de perda para a haloisita pura acontece em torno de 450 e 550°C onde aproximadamente 11% de perda de massa ocorre devido ao processo desidroxilação de grupos AlOH na estrutura da argila^{132,142}. Antes dessa faixa de temperatura, entre 280°C até 320°C, verifica-se uma perda de massa sutil e contínua para a haloisita devido a saída de água estrutural^{132,142}.

Para o precursor de haloisita/CTABr a perda de massa referente a saída de grupos Al-OH, também é visualizada na mesma faixa de temperatura 450°C a 550°C, entretanto com uma perda de massa aproximada de 7%, pouco menor que os 10% de perda verificados para a haloisita pura. A perda de massa inicial em cerca de 100°C praticamente não corre, podendo indicar certa interação do CTABr com a água presente na Haloisita. Esse fato pode justificar a menor saída de massa para essa amostra, referente a desidroxilação de grupos AlOH na faixa de 450°C a 550°C em comparação a amostra de haloisita pura. Essa perda de massa menor na faixa de 450-550°C para esse sistema contendo CTABr é compensada na perda de água estrutural da haloisita em faixas de temperaturas menores que 280°C, no intervalo de temperatura de 220°C até 350°C^{132,142}.

Para o tensoativo CTABr puro, a perda de massa se dá de forma notável em cerca de 96,5% na faixa de temperatura de 200°C até 375°C restando apenas 3,5% de massa residual totalmente perdida até 800°C. Dessa forma, analisando a curva TGA para haloisita/CTABr, onde aproximadamente 50,03% da massa do material é perdida até 375°C, trata-se majoritariamente da saída do CTABr incorporado no material e de uma parte de água ligada da haloisita neste componente. Durante a síntese da haloisita/CTABr, incorpora-se ~42,86% de CTABr no meio contendo haloisita restando 3,5% desses 42,86% de resíduo de CTABr em 375°C. Da massa restante ~1,5% são referentes ao resíduo CTABr, os outros ~48,47% da massa referem-se a haloisita residual dos 57,14% de haloisita adicionados inicialmente, havendo uma perda de massa de haloisita de 8,67% até a temperatura de 375°C. Cerca de 5% de haloisita será perdida até 550°C totalizando uma perda aproximada de 13,6% próximo aos 13,2% de perda de massa para a haloisita pura. Dessa forma nenhum dos reagentes foi consumido no processo, entetanto pequenas diferenças no padrão de perda de massa para a amostra de haloisita/CTABr sugere um grau de interação entre os reagentes.

No intervalo final da terceira perda de massa, entre 400 e 550°C evento devido ao processo desidroxilação de grupos AlOH na estrutura da argila, aproximadamente 7% de perda de massa ocorre para a amostra de haloisita/CTABr, em comparação aos 10% para a amostra de haloisita pura, onde aparentemente 3% de água residual pode ter sido perdida com o CTABr no intervalo de 375°C até 400°C^{132,142}.

Pôde ser observado que para várias fontes de celulose o perfil de perda de massa apresenta geralmente três eventos principais e diversos comportamentos de acordo com as fontes naturais as quais foram obtidas as amostras¹⁴³. Para fins de conhecimento, geralmente em amostras de biomassa não modificadas, o primeiro principal evento ocorre de 200-320°C onde a perda de massa é atribuída à decomposição de hemicelulose. O segundo processo ocorre de 300°C a 400°C e está associado à degradação da celulose. No terceiro processo, a lignina, mais difícil de decompor, se decompõe em temperaturas superiores a 400°C onde foi visualizada até 800°C¹⁴³⁻¹⁴⁶.

Para a amostra da Figura 5.11, em vermelho, a celulose/ureia, obtida a partir de fonte de algodão médico tratado e reticulado com ureia, a perda de 15% de massa até temperaturas de 160°C está relacionada com a evaporação de água adsorvida e ligada e/ou compostos de baixa massa molar adsorvidos na superfície das nanofibras¹⁴³⁻¹⁴⁶.

O segundo evento de perda de 16% da massa do material ocorre entre 160°C e 200°C referente a provável decomposição de ureia¹⁴⁷, provavelmente não reagida, dos 36g adicionados a celulose a fim de gerar reticulações entre as cadeias celulósicas^{19,110}.

O terceiro evento de perda de massa ocorre de 200°C a 320°C onde a perda de aproximadamente 14% de massa é atribuído à decomposição de hemiceluloses. O segundo processo ocorre de 300°C a 400°C e está associado à degradação da celulose, onde visualizou-se a perda de aproximadamente 2% de amostra não reticulada com ureia. No terceiro e final processo de degradação, acredita-se tratar da perda de massa da celulose reticulada, uma vez que grupos aromáticos presentes na lignina não foram identificados através da análise de FTIR da Figura 5.7. Em temperaturas superiores a 400°C até 800°C foi identificada uma perda de aproximadamente 16,7% de massa da amostra^{143,146,148-151} restando cerca de 35% de resíduo. Outro autor referencia a perda de massa entre 150 e ~400°C, como sendo atribuída à decomposição de materiais não celulósicos e celulósicos¹⁴⁴ onde na análise da Figura 5.11 significaria perda de 33,5% desses componentes. Entre ~400 e 600°C, para o mesmo autor, ocorre a terceira perda de massa que está relacionada à degradação do produto de decomposição oriundo da segunda região (150 a ~400°C). Essa decomposição significa para a amostra em estudo ceca de 6,6% de perda de massa¹⁴⁴.

Pôde ser observado que, para várias fontes de celulose, o perfil de perda de massa apresenta geralmente três eventos principais e diversos comportamentos de acordo com as fontes naturais as quais foram obtidas as amostras¹⁴³. Dessa forma, vale inferir que a amostra apresentada na Figura 5.11 trata-se majoritariamente de celulose reticulada com ureia conforme indicou a presença de grupos (NH e C=O) nas análises de FTIR da mesma amostra¹²⁵ e pela

perda de massa analisada por TGA na Figura 5.11, onde parte desse conteúdo trata-se de hemicelulose e parte de celulose reticulada e não reticulada. Algumas variações nas temperaturas das perdas de massas, citadas entre os autores em estudo são justificadas pela presença de celuloses distintas advindas de diferentes fontes naturais entre e no caso em estudo, e pela condição de uma celulose reticulada e não toalmente pura^{110,143-146}.

Após mistura dos precursores de celulose/ureia, haloisita/CTABr, polietileno glicol (PEG) e síntese hidrotermal para obtenção do nanocompósito Ce/Ha, curva verde na Figura 5.11, o perfil de perda de massas da amostra Ce/Ha obtido mostrou diferenças em relação a amostra de celulose/ureia e de haloisita/CTABr. Maior parte da perda de massa para o nanocompósito Ce/Ha, ocorre na faixa de temperatura de 50°C até 225°C onde aproximadamente 37,8% da massa da amostra é perdida devido a evaporação de água adsorvida e ligada e/ou compostos de baixo massa molar adsorvidos na celulose na haloisita modificados. A hemicelulose trata de um composto mais solúvel e de mais fácil degradação que a celulose e devido ao processo de preparo do nanocompósito que envolve solubilização dos precursores celulose/ureia em solução de NaOH e incorporação da haloisita/CTABr e polietileno glicol com posterior tratamento hidrotermal e liofilização, acredita-se que ocorreu a retirada de grande parte da hemicelulose do material, restando apenas a celulose reticulada com ureia e reagida com haloisita/CTABr e polietileno glicol conforme indicou as análises de FTIR já discutidas na Figura 5.7. Dessa forma não é visualizada perda significativa de massa na faixa de 200-320°C referente a saída de hemicelulose em grande proporção como visto no precursor celulose/ureia. O processo desidroxilação de grupos AlOH na estrutura da argila entre 400 e 550°C visualizada para amostra de haloisita/CTABr ocorreu em menor perda de massa no nanocompósito Ce/Ha, cerca de 1,95% considerando que toda massa perdida fosse apenas do processo, em comparação a 11% de perda para a haloisita pura. Temos indícios de que as reações entre grupos de carbonilas presente na celulose/ureia tratada, carbonilas C=O, e hidroxilas H-OH, mostrados na Figura 5.7, podem ter reagido com grupos AlOH na estrutura da haloisita durante o processo hidrotermal, gerando grupos -C-O formados e (C-O-C vibração de valência) de ligações químicas entre, celulose/ureia, o polietileno glicol inserido, e a haloisita/CTABr conduzindo a formação de composto mais estável onde a partir de 475°C não é observada mais perda de massa.

Essa formação de ligações químicas entre os precursores é confirmada a partir da compreensão da síntese hidrotermal no nanocompósito que ocorre com a introdução de ~40% em massa de PEG e haloisita/CTABr na mesma quantidade e 20% em massa de celulose/ureia¹⁹.

Observando portanto a curva de perda de massa do PEG, em amarelo, onde 3% de perda de água adsorvida do material é visualizado entre 100°C e 150°C e a maior perda de massa ocorre de 200°C a 450°C, cerca de 94% referente a degradação do polímero, e cerca de 3% de resíduo de material degradado anteriormente é perdido de 450°C até 650°C¹⁵². Comparando a pequena perda de massa de aproximadamente 10% na curva referente a amostra Ce/Ha na faixa de 200 até 450°C, confirma-se a incorporação e formação de ligações químicas do PEG aos demais precursores do nanocompósito no processo hidrotermal. Se este precursor não fosse incorporado aos demais se esperaria uma perda de massa para o nanocompósito maior que os 20% introduzidos de PEG na síntese do material bem como as perdas referentes a degradação da haloisita/CTABr e da celulose/ureia nessa faixa de temperatura. Logo o processo hidrotermal gera um nanocompósito mais estável e com grupos químicos aptos a realizar ligações físicas com outros componentes.

5.3 Espumas de poliuretano

Análises morfológicas

A Figura 5.12 apresenta as imagens em 3 dimensões (3D) obtidas via análise de microtomografia de raios X e a distribuição do tamanho de poros calculada para cada uma das três composições de espumas obtidas, PU-0, PU-5 e PU-10.

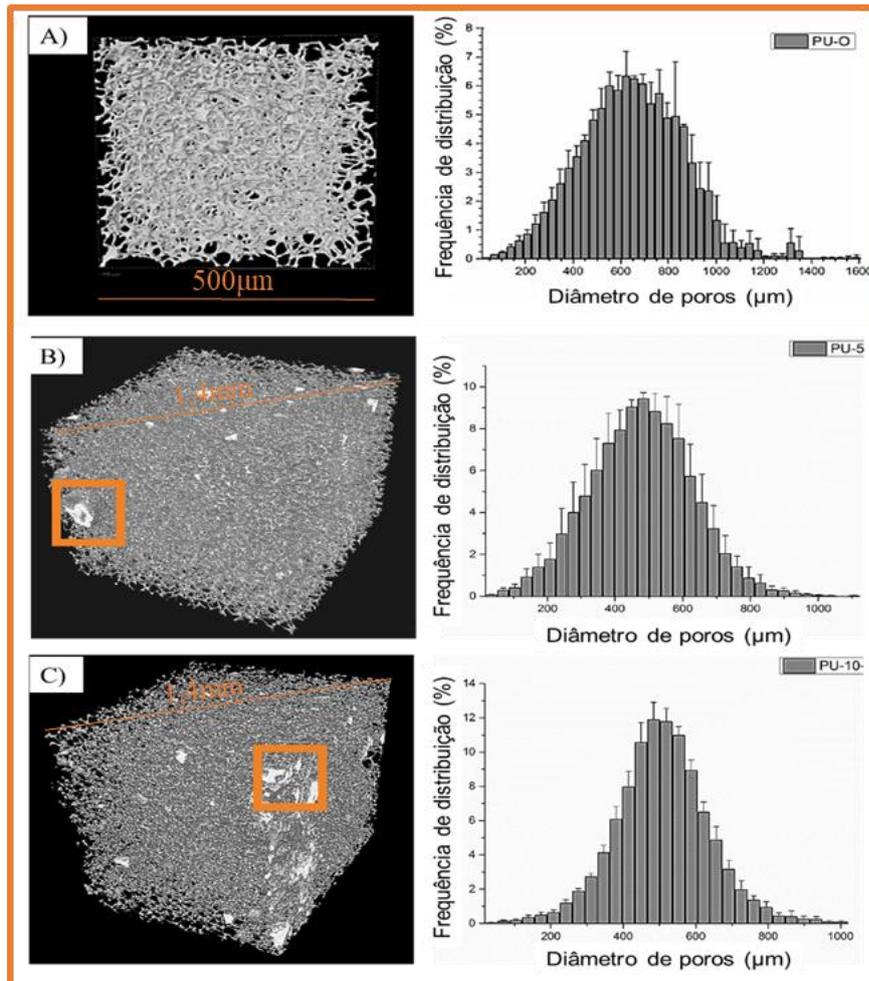


Figura 5.12 –Análise de microtomografia de raios-X das espumas de poliuretanos - A) PU-0, B) PU-5 e C) PU-10.

As imagens de microtomografia mostram que as espumas nas três composições, possuem tamanho de poros na faixa de macroporos^{27,61} interconectados. A composição sem conteúdo do nanocompósito concentra a distribuição de porosidades em torno de 600µm conforme indica a Figura 5.12A). É importante ressaltar que a introdução de nanopartículas na espuma, ocorreu conforme demonstra a imagem de maneira total no material, mas com certas regiões apresentando alguns aglomerados que são visualizados em uma região de maior contraste claro na Figura 5.12B) e 5.12C) marcados com quadrados laranjas. Além disso, a distribuição de tamanho de poros variou para as amostras PU-5 e PU-10 em relação a amostra PU-0. Percebe-se pela análise do gráfico de distribuição de tamanhos, que há um pequeno ganho na distribuição de tamanho de poros abaixo de 150µm²⁵ e um aumento na frequência de distribuição de poros em torno de 500 µm para as composições PU-5 e PU-10, reduzindo de forma geral o tamanho de poros médio apresentados em relação a composição PU-0, com uma

distribuição mais fina. Há a possibilidade de que os pontos sólidos de nucleação de bolhas durante a obtenção da espuma (nanopartículas), possam controlar o crescimento do tamanho de poros interrompendo o crescimento das bolhas de CO₂ e preenchendo regiões de maior vazios nas espumas conforme visto em^{25,119}.

A tabela 5.5 apresenta os parâmetros relativos à porosidade obtidos via análise de microtomografia de raio X das espumas produzidas.

Tabela 5.5– parâmetros de porosidade para espuma PU-0, PU-5 e PU-10.

Espuma de poliuretano 0% de Ce/Ha - PU-0		
Parâmetros	Unidade	Medição
Espessura de parede	µm	67 ± 3
% Porosidade fechada	%	~ 0
% Porosidade aberta	%	95,5 ± 0,7
% Porosidade total	%	95,5 ± 0,7
Espuma de poliuretano 5% de Ce/Ha - PU-5		
Parâmetros	Unidade	Medição
Espessura de parede	µm	141 ± 29
% Porosidade fechada	%	0,6 ± 0,4
% Porosidade aberta	%	95,5 ± 1,1
% Porosidade total	%	95,5 ± 1,1
Espuma de poliuretano 10% de Ce/Ha - PU-10		
Parâmetros	Unidade	Medição
Espessura de parede	µm	129 ± 13
% Porosidade fechada	%	0,8 ± 0,4
% Porosidade aberta	%	98,3 ± 0,2
% Porosidade total	%	98,3 ± 0,2

As espumas apresentam porosidades totalmente abertas e interconectadas o que pode permitir o acesso de solutos em seu interior, e sua ação como um filtro ou membrana de microfiltração⁵⁴. A espessura de parede com tamanho médio de 67,22µm para a espuma PU-0 foi elevada sugerindo que houve limitação do crescimento das bolhas do material, expandindo menos a massa do poliuretano e mantendo a estrutura de parede do material com maior espessura. Para as composições PU-5 e PU-10 a espessura de parede do material cresceu respectivamente 140,60µm e 128,96µm, o que pode ser traduzido em algum ganho de propriedades mecânicas para as composições PU-5 e PU-10¹⁵³. A imagem também mostra que tais composições apresentam quase a totalidade da porosidade aberta, permitindo que os nanosistemas estejam à luz dos poros presentes no material e não encapsulados na matriz polimérica, disponibilizando os sítios ativos da nanopartícula para a realização de processos de adsorção^{19,25,119}.

Devido a resolução menor da análise de microtomografia de raios X em comparação a análise de microscopia eletrônica, não é possível afirmar aqui que as nanopartículas, mesmo

(Figura 5.13 C), apresentam os tamanhos de poros contemplando uma faixa mais ampla de macroporos onde observa-se mais nitidamente uma distribuição de macro-macroporos na espuma o que pode fornecer ao sistema produzido uma seletividade distinta a solutos em comparação com a espuma PU-0. A amostra PU-5 apresenta poros em faixas menores que 100 μm até na ordem de 1000 μm e a espuma PU-10 apresenta poros em faixas menores que 90 μm até na ordem de 600 μm .

A introdução da nanopartícula de Ce/Ha acrescenta a possibilidade do aparecimento de novas distribuições de tamanho de poros nos sistemas produzidos. Há também uma tendência na redução dos tamanhos de poros na estrutura da espuma de poliuretano. As novas distribuições de porosidade ocorrem devido a manutenção das porosidades na superfície desse nanomaterial durante a síntese da espuma e a limitação do crescimento dos poros da espuma pela presença física das partículas^{25,27,31}. Essa variação na distribuição no tamanho de poros do material pode oferecer as espumas PU-5 e PU-10 múltiplas funcionalidades²⁷.

Para observar a acomodação do nanocompósito na estrutura das espumas, as Figuras 5.13A), 5.13B) e 5.13C) mostram na última coluna, as paredes aproximadas das espumas permitindo a visualização do arranjo das nanopartículas. Para a amostra PU-0 não se observa nenhum aglomerado do nanocompósito distribuído pela superfície da espuma. Isso naturalmente ocorre para as amostras PU-5 e PU-10. Nessas amostras é possível visualizar os aglomerados do nanocompósito contendo estruturas semelhante a camadas finas compactadas e esferas com espículas, regiões circulares de vermelho. A análise química pontual dessas regiões apresentou átomos de carbono, oxigênio, sódio, silício, alumínio denotando os átomos presentes nas matérias-primas do nanocompósito, como a haloisita, celulose, e o polietileno glicol. Outra avaliação importante, diz quanto a disposição desse nanomaterial na matriz de poliuretano. Nos dois sistemas em estudo contendo 5% e 10% em massa dessa nanopartícula, o nanomaterial não foi encapsulado pela matriz, dispondo-se à luz das porosidades na espuma, disponível para o acesso à contaminantes do meio aquoso.

Análises físico-químicas

Após a verificação das alterações morfológicas nas espumas produzidas, analisou-se as consequências das alterações conduzidas pela incorporação das nanopartículas de Ce/Ha no sistema matriz de poliuretano. A análise de FTIR apresenta na Figura 5.14 a comparação do sistema espuma de poliuretano pura (PU-0) em preto, contendo 5% em massa de Ce/Ha (PU-5) em vermelho e contendo 10% em massa de Ce/Ha (PU-10) em laranja e a nanopartícula de

Ce/Ha em verde. As linhas pontilhadas em cinza indicam as bandas com alterações significativas entre os espectros.

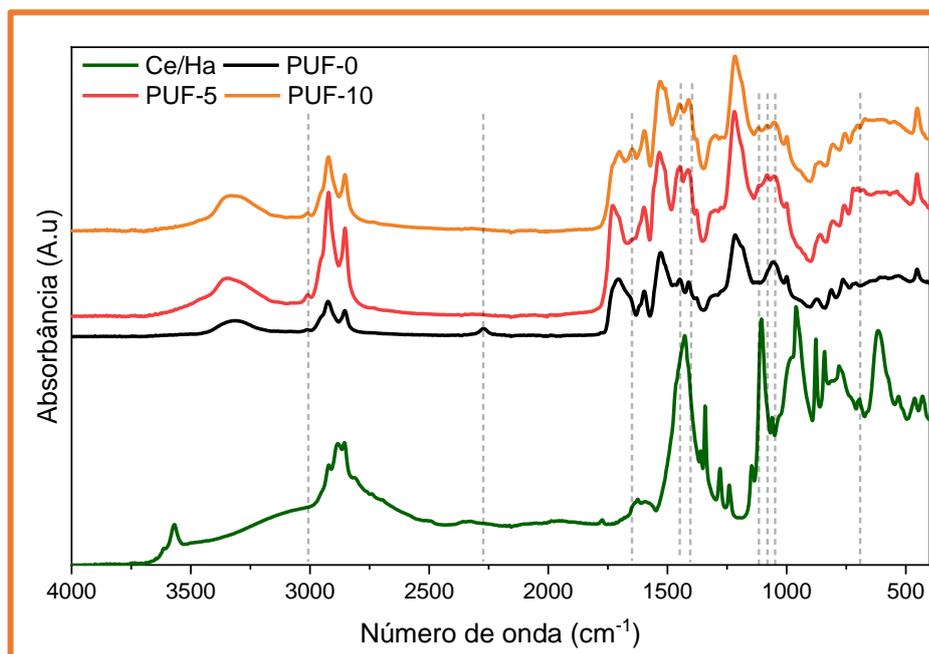


Figura 5.14 – Análise de FTIR realizado para a espuma PU-0, PU-5, PU-10 e nanocomposito Ce/Ha.

A tabela 5.6 resume os grupos químicos identificados para cada espuma de poliuretano analisada, que podem ser comparados em relação a tabela 5.3 que identifica os grupos químicos presentes no nanocomposito Ce/Ha.

Tabela 5.6 - Número de onda e assinaturas químicas (grupos químicos) das espumas de poliuretano, referentes a Figura 5.14

Número de onda e as assinaturas químicas							
Nanocomposito Ce/Ha		PU-0		PU-5		PU-10	
Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos
3570	-OH	3300	-NH e -OH	3300	-NH e -OH	3300	-NH e -OH
2915	-CH assimétrico	2925	-CH assimétrico	3015	-OH e -CH assimétrico	3015	-OH e -CH assimétrico
2880	-CH assimétrico	2845	-CH simétrico	2925	-CH assimétrico	2925	-CH assimétrico
2854	-CH simétrico	2300	-NCO	2857	-CH simétrico	2857	-CH simétrico
1625	C=C estiramento	1720	C=O	1720	C=O	1720	C=O
1594	C=O	1600	estiramento C-N	1625	estiramento-C=C	1630	Estiramento -C=C
1427	-NH	1530	deformação N-H	1600	estiramento C-N	1600	estiramento C-N

1360	-RNO ₂	1210	estiramentos -CN amida terciária e -NH e estiramento assimétrico N-CO-O	1530	deformação N-H	1530	deformação N-H
1341	C-H curvatura	810 à 600	vibrações -CH em grupos aromáticos	1470	-NH	1470	-NH
1280	Estiramento no grupo C-OH			1210	estiramentos -CN amida terciária e -NH estiramento assimétrico N-CO-O	1210	estiramentos -CN amida terciária e -NH estiramento assimétrico N-CO-O
1240	Estiramento de grupo C-O			1105	C-C conformação gauche ou vibração de alongamento C-O	1105	C-C conformação gauche ou vibração de alongamento C-O
1145	C-O-C vibração assimétrica			1085	-C-O-C em conformação trans	1085	-C-O-C em conformação trans
1105	C-C conformação gauche ou vibração de alongamento C-O			810 à 600	vibrações -CH em grupos aromáticos	810 à 600	vibrações -CH em grupos aromáticos
1085	-C-O-C em conformação trans			690	grupos aluminato (Al(OH) ₄) ⁻	690	grupos aluminato (Al(OH) ₄) ⁻
998	C-O			615	Si-O-Mg ou Mg-OH	615	Si-O-Mg ou Mg-OH
960	(-CH=) deformação em conformação trans						
878	C-O-C vibração de valência						
840	O-H ligado ao íon magnésio						
789	Si-O alongamento de quartzo e sílica						
690	grupos aluminato (Al(OH) ₄) ⁻						
615	Si-O-Mg ou Mg-OH						
530	Si-O-Al flexão						
464	SiO flexão						

O grupamento em torno de 3300 cm⁻¹ aparece de forma intensa e refere-se principalmente as assinaturas de (-NH) formadas durante a síntese do poliuretano nas reações entre polióis e isocianatos^{25,119}. Na mesma faixa de número de onda, observa-se para as

amostras contendo o sistema Ce/Ha, um aumento na intensidade da absorbância bem como um alargamento dessa faixa de pico referente a introdução da nanopartícula bastante decorada com grupos (OH) que também absorvem na faixa de 3330 cm^{-1110} . Na região de 3015 cm^{-1} grupos referentes ao $-\text{CH}_3$ em estiramento assimétrico e $-\text{OH}$ são visualizados apenas para amostras PU-5 E PU-10, ausentes na amostra PU-0^{25,119}. Esses grupos são introduzidos na espuma pela presença da nanopartícula, que como foi apresentado, contém esses grupos em grande parte advindos do CTABr e da celulose em seu processamento e da haloisita^{125,127}. Em 2925 cm^{-1} e 2857 cm^{-1} estiramentos característicos de grupos $-\text{CH}$ assimétrico e simétrico respectivamente, são observados para as três composições de espumas, advindos dos reagentes utilizados na obtenção da espuma de PU^{25,119}.

Uma assinatura química de extrema importância aparece em torno de 2300 cm^{-1} referente a grupos NCO não reagidos, advindos do isocianato. Almeida *et al*, 2018²⁵ já havia relatado a presença desse grupo indicando isocianatos não reagidos durante a síntese da espuma de PU. Na Figura 5.14 esse grupamento ocorre apenas para a espuma PU-0 o que sugere que para as outras composições PU-5 e PU-10, onde o grupo está ausente, ocorreram reações desse reagente com o nanocompósito Ce/Ha o qual possui hidroxilas disponíveis para reagir, conduzindo uma incorporação via ligação química da partícula no sistema.

Em 1720 cm^{-1} para todas as composições de poliuretano, foram encontrados estiramentos de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) identificados no polioliol de óleo de mamona Biopol411 e nas ligações uretânicas formadas entre isocianatos e polióis^{25,119}. Adjacente, em 1600 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento de grupos C-N obtidos a partir da formação de grupos uretânicos também são visualizados e ajudam a confirmar a formação da espuma de poliuretano. De forma distinta, um novo pico de estiramento entre duplas ligações de carbono ($-\text{C}=\text{C}$) em 1630 cm^{-1} aparece para as espumas PU-5 E PU-10 em detrimento a ausência desse estiramento na composição PU-0. Neste caso, como essas ligações estavam presentes apenas para o nanocompósito Ce/Ha temos a reafirmação da introdução dessa partícula na espuma mantendo a estrutura química formada celulose e haloisita e o PEG adicionados¹⁹. Nas três composições foi possível observar também em um pico bastante pronunciado em 1530 cm^{-1} : a deformação de grupos N-H decorrente da ligação de ureia formada na síntese dos poliuretanos^{25,119}. Também, em torno de 1470 cm^{-1} , dois picos que podem ser identificados como grupos $-\text{NH}$ ganham notoriedade nas proporções PU-5 e PU-10 após a introdução das partículas de nanocompósito. Tal grupo faz-se presente neste nanocompósito devido a formação de ligações ureia na celulose reticulada, entretanto podem ter ocorrido aqui novas ligações ureia formadas entre as partículas contendo hidroxilas, e os

grupos –NCO em excesso não reagidos presentes somente na composição PU e que estão ausentes nas composições PU-5 e PU-10^{19,25,110,119}.

Em torno de 1210cm^{-1} todas as espumas apresentaram assinaturas químicas referentes ao estiramento característico da amida terciária –CN a deformação -N-H e do estiramento assimétrico N-CO-O comum em poliuretanos^{25,119}.

Outra condição que induz a confirmação da introdução do nanosistema na espuma sem grandes alterações estruturais está no aumento sutil das bandas 1105cm^{-1} referente aos grupos (C-C conformação gauche ou vibração de alongamento C-O) e 1085cm^{-1} (-C-O-C em conformação trans) tipicamente relatados para a celulose, e em 1090cm^{-1} referente a grupos (-SiO e SiO₂) amorfo típico da haloisita, presentes apenas nas composições PU-5 e PU-10^{125,126,132,133}, em razão a banda de 1720cm^{-1} advinda do polioli de óleo de mamona biopol e ligações uretânicas formadas, presentes nas três espumas. A razão relativa entre essas bandas para cada espectro mostrou essa modificação.

A razão entre banda 1085cm^{-1} , relativa a banda 1720cm^{-1} se elevou de 1,16552 na amostra PU-0, para 1,30163 na amostra PU-5 e 1,44062 na amostra PU-10. A razão entre a banda 1090cm^{-1} se elevou de 1,09987 na amostra PU-0 para 1,26674 e 1,412527 respectivamente para PU-5 e PU-10. E a razão para a banda 1105cm^{-1} se elevou respectivamente de 1,02619 para 1,21595 e 1,38031 para PU-0, PU-5 e PU-10.

Em 1047cm^{-1} a banda de estiramento –COC corresponde a presença do polipropileno glicol, segmento macio, na estrutura das espumas PU-0, PU-5 e PU-10 produzidas^{25,119}. Entre 810cm^{-1} e 600cm^{-1} identificam-se 3 grupos presentes nas três espumas referentes a vibrações -CH em grupos aromáticos presentes na estrutura do TDI^{25,119}.

Finalizando a observação dos grupos químicos nos materiais, para a espuma PU-5 e PU-10, importante mas sutil alteração, é observada em picos quase unidos na faixa de 690cm^{-1} referente aos grupos aluminato $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e em 615cm^{-1} referentes a grupos Si-O-Mg ou Mg-OH que foram incorporados a espuma e que sugerem ainda estar disponíveis na estrutura do material podendo ser explorados em sistemas de adsorção.

A análise do ângulo de contato (hidrofilicidade) é um indicativo importante da alteração do comportamento da superfície da espuma em contato com a água. A Figura 5.15 apresenta a análise do ângulo de contato obtida para as espumas PU-0, PU-5, e PU-10.

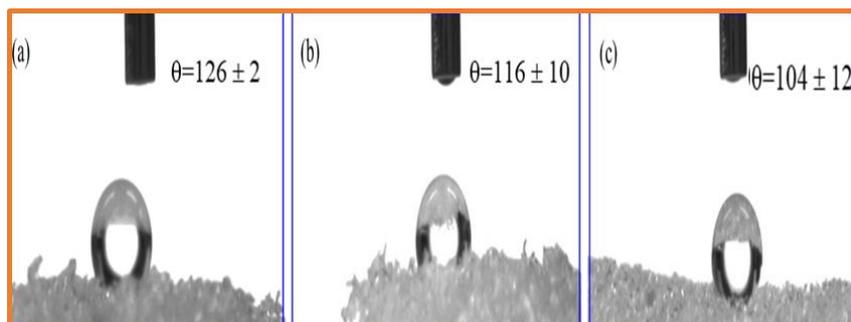


Figura 5.15 – Análise de ângulo de contato realizado para a espuma de poliuretano (a) PU-0 (b) PU-5 (c) PU-10.

O valor médio do ângulo de contato para a amostra PU-0, $\theta = 125,92$, demonstra o caráter hidrofóbico da espuma polimérica produzida¹⁵⁴. Essa mesma análise realizada para a nanopartícula Ce/Ha evidenciou o caráter hidrofílico do nanomaterial. Indiretamente, há uma tendência na qual esses materiais separem de fase gerando o maior número de interfaces entre eles a fim de minimizar as diferenças de energia superficiais. Isso sugere que ocorra uma segregação da nanopartícula para a superfície dos poros da espuma de poliuretano¹⁵⁴. Essa segregação tende a ser comprovada com a elevação do caráter hidrofílico da espuma com a adição da nanocarga mais hidrofílica que a espuma pura. Uma vez que as nanopartículas mais hidrofílicas passa a “decorar” a superfície porosa da espuma, o caráter hidrofóbico da matriz de poliuretano tende a diminuir devido ao aumento do contato das partículas com a água¹⁵⁴. Para a espuma PU-5 o ângulo de contato apresentou valor $\theta = 116,12^\circ$, reduzindo nitidamente o caráter hidrofóbico em comparação a espuma pura. Tal valor de ângulo de contato ainda classifica a superfície da espuma PU-5 como a de um material hidrofóbico¹⁵⁴, entretanto mais hidrofílico que a espuma PU-0.

A espuma PU-10 apresentou valor de ângulo de contato igual a $\theta = 103,86^\circ$, ainda sendo um material hidrofóbico, entretanto demonstrando ser a mais hidrofílica das três composições e afirmando a correlação direta entre o aumento da hidrofilicidade do sistema com o acréscimo do nanocompósito Ce/Ha. Esse comportamento pode auxiliar o desempenho da espuma em meio aquoso, intensificando o contato água e seus poluentes na superfície do adsorvente.

Uma situação chave que oferece indícios da capacidade de adsorção do material através de atrações eletrostáticas é a análise de cargas superficiais realizada em distintos pH's. As três composições de espumas são apresentadas a seguir na Figura 5.16, na análise de potencial Zeta.

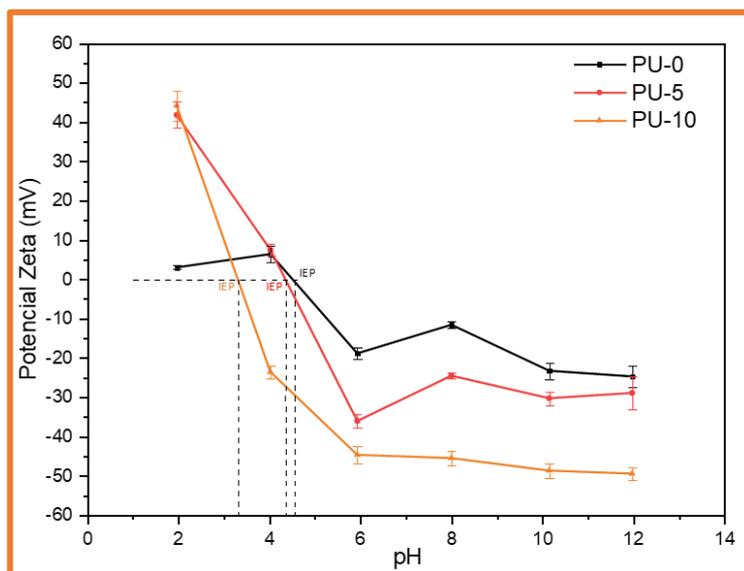


Figura 5.16 – Análise do potencial zeta realizado para as espumas de poliuretano, PU-0, PU-5 e PU-10.

A primeira grande alteração, visualizada pela análise da Figura 5.16, está relacionada à mudança do ponto isoelétrico (IEP) para as três composições de espuma. O ponto isoelétrico para a espuma PU-0 fica em torno do $\text{pH} = 4,6$, e foi relatado situação semelhante para o trabalho de Almeida, et al. 2018²⁵ onde para a região entre $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 6$ as cargas na amostra indicavam o ponto de carga zero, flutuando próximo à esse valor. A adição das nanocargas Ce/Ha na superfície das espumas PU-5 e PU-10, varia o ponto isoelétrico dessas amostras para valores de pH menores, sendo respectivamente determinados para os pH 's iguais a 4,3 e 3,2 para a espuma PU-5 e PU-10. Dessa forma é possível verificar que a nanocarga atrai uma quantidade distinta de cargas elétricas para a superfície da espuma uma vez que as cargas superficiais do material são equilibradas em um meio contendo maior concentração de cargas elétricas (pH menores). Foi reportado que as melhores condições de adsorção de metais traço como Cd^{2+} e Pb^{2+} para o nanocompósito Ce/Ha ocorreram a partir do $\text{pH} = 6$ até o $\text{pH} = 9$ ¹⁹.

Levando em consideração o comportamento de cargas superficiais das espumas produzidas contendo este nanomaterial, próximo ao $\text{pH}=2$ e a partir do $\text{pH} = 6$ até o $\text{pH} = 12$ para as composições PU-5 e PU-10, observa-se uma grande concentração de cargas superficiais nos materiais, com a espuma assumindo um caráter positivo ou carregado negativamente em sua superfície. Essa condição gerou valores máximos de potencial zeta em $\text{pH} = 6$ para a PU-5 onde o valor foi de -38mV e em $\text{pH} = 12$ para a amostra PU-10 onde o valor foi de -53mV .

De forma geral, essas composições apresentaram acúmulo de cargas negativas acima de $\text{pH} = 6$ o que sugere para a espuma PU-5 e PU-10 uma capacidade de adsorção eletrostática de metais traços e espécies positivamente carregadas em pH 's maiores que o $\text{pH}=6$ até o $\text{pH}=12$.

Para $\text{pH} = 2$ o comportamento das espumas se mostrou contrário, onde ambas amostras assumem comportamento positivo com grande quantidade de cargas positivas abrigadas em sua superfície. Para ambas composições contendo o nanocompósito o potencial zeta ficou próximo de $+42\text{mV}$ em $\text{pH} = 2$ o que sugere uma grande capacidade de adsorção de espécimes negativamente carregadas nesse pH em ambiente aquoso, ou ainda, uma capacidade da espuma em liberar íons positivos adsorvidos em pH maiores que 6, num processo de ativação e desativação ou reaproveitamento da capacidade de adsorção da espuma^{25,126}. Em comparação a espuma pura, PU-0, todos os pH 's estudados apresentaram menores quantidades de carga superficiais (potencial zeta em módulo) do que para as composições PU-5 e PU-10. Dentre todas as amostras, a composição PU-10 apresentou, em todos os pH 's, maior valores de potencial zeta em módulo sugerindo que essa composição, por essa análise, possa ter maior capacidade de adsorção de espécimes iônicas do ambiente^{19,25}. De acordo com as análises anteriores de FTIR para essas espumas, a presença de grupos OH advindos da celulose, da haloisita, disponíveis no nanocompósito bem como grupos NH, aluminatos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e outros grupos doadores e aceptores de elétrons podem ser os responsáveis para grande alteração na disposição de cargas superficiais nas espumas PU-5 e PU-10.

Dessa forma, o nanocompósito poderá ter comportamentos semelhantes em termos de adsorção em meios ácidos e básicos uma vez que o valor líquido de cargas nesses pH 's sugere uma tendência a possuir sítios ativos¹⁵⁵.

Análises térmicas

A análise de termogravimetria (TGA) auxilia na compreensão do comportamento térmico da espuma e na compreensão da sua degradação na forma natural e contendo as nanocargas Ce/Ha. A Figura 5.17 retrata a análise TGA das amostras de espuma obtidas.

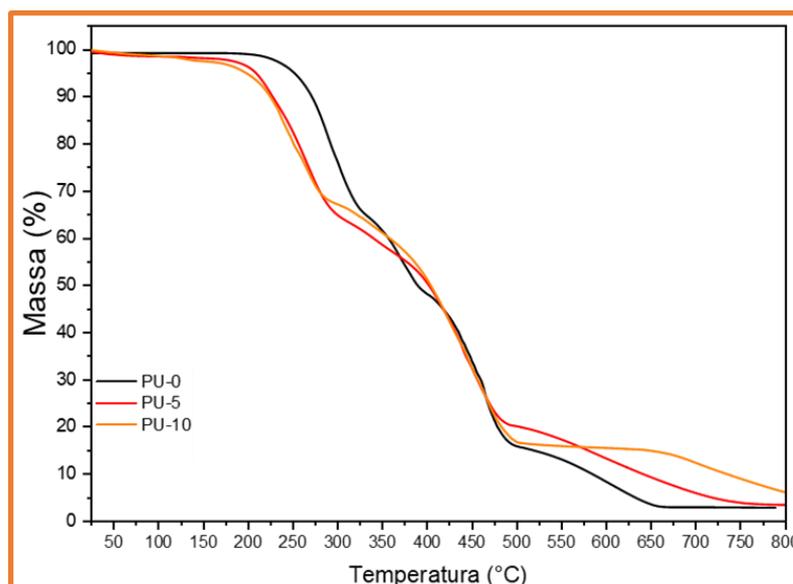


Figura 5.17 – Análise termogravimétrica (TGA) realizada para as espumas de poliuretano PU-0, PU-5 e PU-10.

A observação das curvas de perda de massa indica para todas as composições um fenômeno comum ocorrendo e já anteriormente referenciado, sendo uma decomposição térmica em três passos²⁵. Anterior a esses três grandes passos de decomposição, autores referenciam uma perda de voláteis advindos da síntese da espuma, que não foram reagidos ou de água minimamente adsorvida entre 100°C e 200°C, onde, para a espuma PU-0, essa perda representou cerca de 2% da massa da amostra^{25,119,156}. A amostra PU-0 apresenta um primeiro grande evento de perda de massa iniciando em torno de 210°C e finalizando em 330°C com perda máxima de massa em 290°C, gerando uma perda de 35% da massa da amostra. O mecanismo está relacionado a quebra de segmentos rígidos e grupos funcionais mais sensíveis, como ligações uretânica e ureia do material. Seguido da eliminação destes grupos isocianatos, por exemplo, que são voláteis e acabam saindo da estrutura do material¹⁵⁶ num intervalo de temperatura de 330°C até 350°C, sendo cerca de 3% da amostra do material. Outros voláteis podem ser polióis de menor massa molar.

A partir de 350°C até 400°C, o segundo grande evento consiste numa perda de massa de cerca de 16,65%, referente a decomposição de amins primárias, secundárias e éter vinílicos e a liberação de dióxido de carbono nas estruturas químicas restantes da amostra, bem como na degradação de outros segmentos macios como o polipropileno glicol utilizado na obtenção da amostra^{25,119,156,157}.

Entre 400°C e 650°C ocorre o terceiro grande evento de perda de massa em que, outros mecanismos de degradação continuam a ocorrer. Os isocianatos em cadeias maiores, agora

reduzidos, começam a recombinar em nitretos, grupos aminobenzênicos que são grupos formados por ligações amidas entre benzenos, liberações de novas moléculas de dióxido de carbono, metil e etil benzenos que são voláteis nessa faixa de temperatura, e ligações entre carbonos que representam uma perda de massa aproximada de 40,9%^{119,156}. O resíduo de carbono gerado pela espuma fica em torno de 2,45%. A Figura 5.18 exemplifica os mecanismos de degradação que ocorrem para a espuma PU-0.

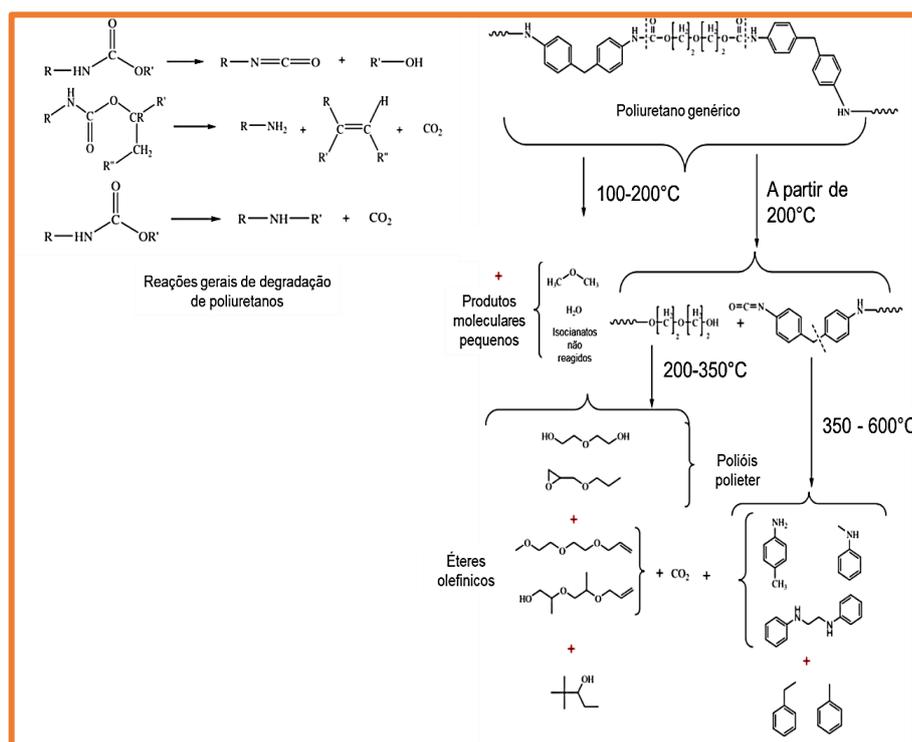


Figura 5.18 – Mecanismos de degradação térmica para poliuretanos discutidos a partir da análise de TGA da espuma PU-0.

Observando a Figura 5.18 visualiza-se que tais mecanismos de degradação ocorreram de forma semelhante para as composições PU-5 e PU-10. Entretanto é mais pronunciada a perda de voláteis na primeira etapa de degradação (referente a quebra de cadeias maiores, segmentos rígidos e grupos funcionais mais sensíveis como ligações uretânica e ureia do material, e na conversão destes em grupos isocianato em polióis de menor massa molar). A introdução das nanopartículas no sistema, e possível incorporação química das mesmas nas espumas, discutidas na análise de FTIR, Figura 5.13, indica que para as amostras contendo nanopartículas outro fator governa a perda de massa inicial mais pronunciada, cerca de 2,35% para amostra PU-5 de 100°C a 200°C e de cerca de 3,87% para amostra PU-10, e não a evaporação de voláteis não reagidos. Isso pode estar relacionado ao conteúdo de água adsorvida na nanopartícula, uma

vez que as análises de FTIR indicam que houve maior reação entre os isocianatos que provavelmente reduziria a fração de voláteis não reagida nas espumas^{25,119,156}. Foi discutido anteriormente que maior parte da perda de massa para o nanocompósito Ce/Ha, ocorre na faixa de temperatura de 50°C até 225°C onde aproximadamente 37,8% da massa do mesmo é perdida devido a evaporação de água adsorvida e ligada e/ou compostos de baixo massa molar adsorvidos na celulose na haloisita modificados.

Dessa forma, cerca de 1,89% da massa de 2,35% perdida entre 100-200°C na espuma PU-5 (37,8% dos 5% de Ce/Ha adicionados) e cerca de 3,78% (37,8% dos 10% de Ce/Ha adicionados) de massa perdida na espuma PU-10 na mesma faixa de temperatura, devem se referir a conteúdos advindos da nanopartícula.

O primeiro grande evento de perda de massa para as composições PU-5 e PU-10 ocorre entre 200°C e 300°C com máximo de perda ocorrendo em 270°C para o PU-5 e em 260°C para o PU-10. A perda de massa foi de 31,45% para amostra PU-5 e de 27,53% para amostra PU-10. Como não foi visualizada perda significativa de massa na faixa de 200-320°C para o nanocompósito Ce/Ha sugere-se que essa perda é referente somente a a quebra de segmentos rígidos e grupos funcionais mais sensíveis como ligações uretânica e ureia da espuma, e em políois de menor massa molar¹⁵⁶. Este primeiro grande evento, ocorrendo em temperaturas pouco menores que observadas na amostra PU-0, sugere uma alteração nos segmentos moleculares na estrutura do poliuretano produzido e que pode ser indício da inserção de grupos químicos do nanocompósito Ce/Ha na estrutura do polímero. A conversão destes em grupos isocianatos, que são voláteis e acabam saindo da estrutura do material num intervalo de temperatura de 330°C até 350°C¹⁵⁶, reduz para 2,83% para o PU-5 e para 2,78% para a espuma PU-10.

Entre 350°C e 400°C, a segunda etapa de degradação gerou uma perda de massa de 8,15% e 9,81% para as espumas PU-5 e PU-10 respectivamente referente a decomposição de amins primárias, secundárias e éter vinílicos e a liberação de dióxido de carbono nas estruturas químicas restantes da amostra, bem como na degradação de outros segmentos macios^{25,119,156,157}. Para essa etapa da degradação as amostras contendo nanocargas se tornaram mais estáveis quimicamente.

A última etapa de perda de massa observada para as espumas ocorreu na faixa de 400°C a 650°C. Nessa faixa de temperatura, há perda de massa do nanocompósito Ce/Ha, cerca de 1,95% totalizando para a nanocarga uma perda de aproximadamente 39,75% até 800°C. As amostras PU-5 e PU-10 nessa mesma faixa apresentaram perda de massa de 41,32% e 36,46% respectivamente. Isso refere-se ao mecanismo de recombinação dos isocianatos reduzidos em

nitretos, grupos aminobenzênicos (grupos formados por ligações amidas entre benzenos), liberações de novas moléculas de dióxido de carbono, metil e etil benzenos que são voláteis nessa faixa de temperatura, e ligações entre carbonos^{119,156} somados à perda de massa do nanocompósito. O resíduo final das espumas PU-5 e PU-10 são respectivamente de 3,6% e 5,83%.

5.4 Comportamento das espumas de poliuretano em relação a adsorção de metais traços

Após compreensão da espuma quanto material, torna-se necessário verificar o desempenho desse sistema em meio aquoso. A análise por espectroscopia UV-Vis possibilitou verificar o comportamento de adsorção em meio aquoso, do adsorvente na presença de íons de Níquel, Cobalto e Manganês. Para tal foi necessário obter-se curvas de calibração em faixas de concentração as quais fosse possível manter a linearidade da lei de Beer-Lambert, equação 4.1, para cada íon em pH=2,00 e em água DI, pH=6,5. As curvas de calibração obtidas pela relação concentração *versus* absorbância para cada íon, bem como as faixas de concentração, tabela 4.2, são apresentados nos gráficos obtidos, Figura 5.19.

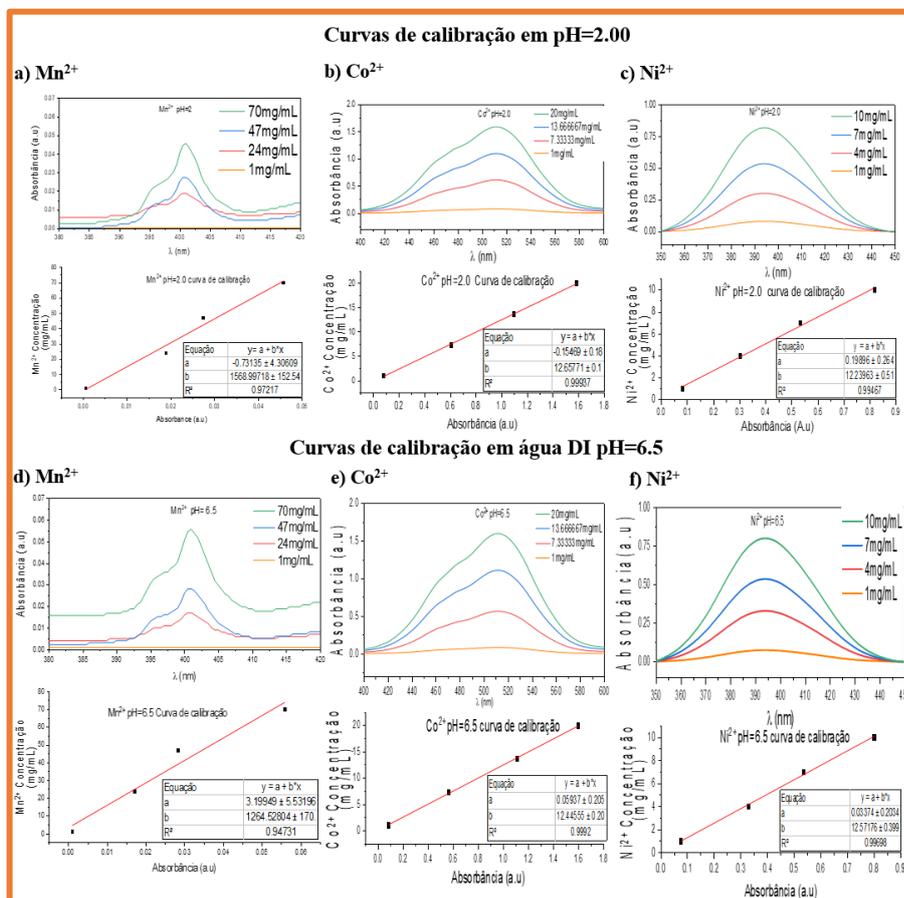


Figura 5.19 – Curvas de calibração obtidas via UV-Vis em pH=2,00 para íons a) Manganês (Mn^{2+}), b) Cobalto (Co^{2+}) e c) Níquel (Ni^{2+}) e em água DI, pH=6,5 para íons d) Manganês (Mn^{2+}), e) Cobalto (Co^{2+}), f) Níquel (Ni^{2+}).

A partir da confirmação da manutenção da lei de Beer-Lambert para os três íons em estudo, foi possível verificar após cada coleta de alíquotas em tempos distintos a capacidade de adsorção do adsorvente. Além disso, a eficiência de adsorção, a cinética de adsorção, bem como a influência do pH do meio aquoso, concentração do nanocompósito na espuma, do adsorvato e de outras peculiaridades do material discutidas a seguir.

A Figura 5.20 representa o comportamento da eficiência de adsorção das espumas para 3 diferentes íons nos 30min iniciais após imersão das amostras e 120h após imersão. É possível verificar a influência do acréscimo em massa do nanocompósito e do pH do meio no processo de adsorção.

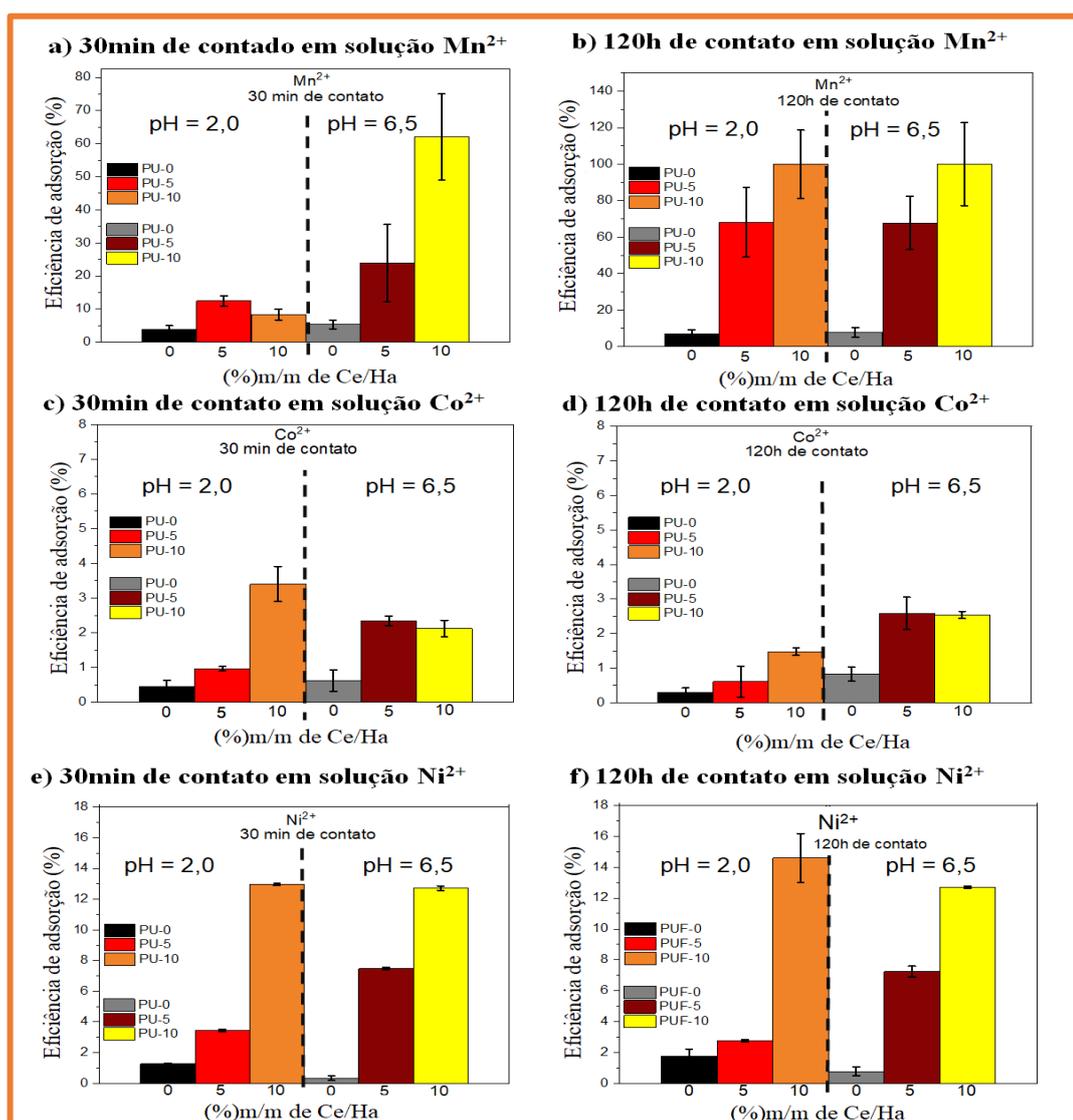


Figura 5.20 – Curvas de % eficiência de adsorção em pH=2.00 e em água DI, pH=6,5 para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 para íons a) Manganês (Mn^{2+}) 30min de contato, b) Manganês (Mn^{2+}) 120h de contato, c) Cobalto (Co^{2+}) 30min de contato, d) Cobalto (Co^{2+}) 120h de contato e) Níquel (Ni^{2+}) 30min de contato, f) Níquel (Ni^{2+}) 120h de contato.

A principal percepção obtida pela presença nanocompósito Ce/Ha é a capacidade de influenciar de forma positiva, elevando a eficiência de adsorção da espuma. Para todos os íons avaliados, ocorreu um aumento na eficiência de adsorção do material antes puro, (PU-0), em comparação ao material contendo o nanosistema (PU-5) e (PU-10), independentemente do pH da solução em estudo. Logo, observando a amostra PU-0, houve um ganho de capacidade de adsorção em PU-5 (5% m/m de Ce/Ha) e PU-10 (10% m/m Ce/Ha) trazido pela incorporação em massa do nanocompósito no sistema confirmando pela melhoria de propriedades.

Para o íon manganês, Figuras 5.20a) e 5.20b), houve resultado mais expressivo quanto a eficiência de adsorção em comparação aos outros íons em estudo, seguido pelo e níquel Figuras 5.20e) e 5.20f) e por fim o cobalto Figuras 5.20c) e 5.20d).

Diferente de outros materiais verdes como a quitosana por exemplo, a espuma apresentou melhor adsorção para o sal monohidratado de Manganês ($MnSO_4 \cdot H_2O$) fonte do íon Mn^{2+} ¹⁵⁸. Ainda de acordo com a referência¹⁵⁸ houve uma concordância na tendência do Níquel (II) e o Cobalto (II) serem adsorvidos, onde as melhores condições de adsorção foram obtidas para o níquel em relação ao cobalto.

A referência¹⁵⁸ baseia-se na série de Irving-Willians¹⁵⁹ para explicar o aumento das condições de adsorção. A principal aplicação da série é sugerir empiricamente uma ordem de estabilidade dentro de complexos de metais de transição de primeira linha (onde o metal de transição está no estado de oxidação II)¹⁵⁹.

Ela indica que há estabilidades relativas de complexos formados por metais de transição, observando que a estabilidade de complexos formados por íons de metais de transição bivalentes de primeira linha geralmente aumenta ao longo do período até uma estabilidade máxima no cobre: $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II)$, e onde a posição do zinco pode ser variável. Dessa forma, o íon manganês seria na "régua", o que possui a menor tendência de se manter na forma de complexos em meio aquoso. A capacidade de adsorção também é altamente dependente do ânion correspondente do sal metálico^{158,160}.

As avaliações químicas fornecidas pela análise FTIR nas Figuras 5.7 e 5.14 ajudam a entender as particularidades dos processos de adsorção mostrados na Figura 5.20. Para todos os íons avaliados, independentemente da condição de pH¹⁶¹, percebeu-se que grupos aluminatos e

grupos hidroxila que são presentes no nanocompósito Ce/Ha foram capazes de interagir com os íons através de ligações eletrostáticas^{19,161,162}. A espuma PU-0, não apresentou altos valores de eficiência de adsorção principalmente pela ausência desses grupos devido a inexistência do nanocompósito. As amostras PU-5 e o PU-10 aumentaram a eficiência de adsorção em ambos os pHs estudados devido à introdução de grupos químicos capazes de ter fortes interações eletrostáticas^{161,162} com os íons, como os grupos aluminatos ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) por exemplo, e os poluentes Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} ¹⁶¹.

O tempo de contato da amostra em solução tendeu a aumentar a eficiência de adsorção do material conforme mostrado na comparação das Figuras 5,20a) e b) para Mn^{2+} , na mesma amostra e mesmo pH. Não foram observadas mudanças significativas na adsorção em função do tempo para Co^{2+} e Ni^{2+} (30 min e 120h nas mesmas condições). Esse fato, pode ter relação com o comportamento cinético de adsorção para cada material.

Avaliando cada íon separadamente, observa-se que para manganês, após 120h de imersão, ocorreu o melhor desempenho em termos de percentual de eficiência de adsorção, para a espuma PU-10 pH=2.0 e PU-10 em pH~6.5, Figuras 5.20a) e b).

10% de nanocompósito (m/m%) permitiu um aumento de 14,49 vezes no percentual de adsorção de manganês em pH=2 e de 13,05 vezes para pH=6,5 na espuma após 120h de imersão em comparação a espuma PU-0, apresentando 100% de eficiência de adsorção. O desempenho da espuma PU-5 nos dois pH's foi respectivamente de 68,17% em pH=2 e 67,77% em pH~6,5 após 120h. De forma semelhante a espuma PU-5 elevou sua capacidade de adsorção em 9,88 vezes em pH=2 e em 8,85 vezes em pH=6,5. Para a espuma de controle, PU-0, a eficiência de adsorção foi de 6,90% em pH=2 e 7,66% em pH=6,5 após 120h.

No caso do cobalto, o acréscimo do nanocompósito gerou melhoria na eficiência de adsorção do material, porém desempenhos semelhantes foram observados para a espuma PU-5 e PU-10 após 120h. Foi determinado em pH=2 eficiências de 0,69% e 1,48% e em pH=6,5 eficiências de 2,58% e 2,54%. Comparativamente, onde eram observados para pH=2 na espuma PU-0 eficiência de 0,29% e de 0,82% para pH=6,5. Nesse caso indiscutivelmente a presença de Ce/Ha, eleva o desempenho da espuma, entretanto, se o objetivo for recuperação de cobalto, pode-se ponderar em utilizar apenas 5% de nanocarga na formulação do material em pH=6,5. Também para o cobalto, o desempenho semelhante ao desempenho de equilíbrio, em 120h, já havia ocorrido após 30min de imersão.

O níquel também apresentou ganhos de eficiência de adsorção comparando-se as espumas contendo nanocompósito em relação ao material puro PU-0. O ganho gerado foi de 8,24 vezes para a composição contendo 10% de Ce/Ha em pH=2.0 e de 16,06 vezes em pH=6,5.

O ganho foi de 1,57 vezes em pH=2,0 e de 9,51 vezes em pH=6,5 para a espuma PU-5, em 120h de imersão, novamente afirmando a importância do acréscimo do nanocompósito na espuma.

Essas condições vão ao encontro do grande acúmulo de cargas superficiais na superfície da espuma contendo nanocompósito (PU-5 e PU-10) conforme mostrou a Figura 5.16 na análise do potencial zeta desses materiais. Principalmente em pH=6,5, o acúmulo de cargas superficiais de caráter negativo no material pode influenciar na adsorção de cargas positivas no meio, como por exemplo íons Mg^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} . Ainda em consonância com aqueles resultados, a espuma que apresentou maiores quantidades de cargas superficiais em módulo (PU-10) apresentou de forma geral melhor desempenho de eficiência de adsorção.

A capacidade de adsorção das amostras é demonstrada na Figura 5.21. A capacidade de adsorção permite compreender o desempenho do material no processo de incorporação de um adsorvato, de forma a permitir a correlação da massa do mesmo incorporada pela massa do material de acordo com o volume inicial da solução¹⁶³. Novamente os resultados mais expressivos são visualizados para o contato em solução de manganês, seguido por solução de níquel e cobalto.

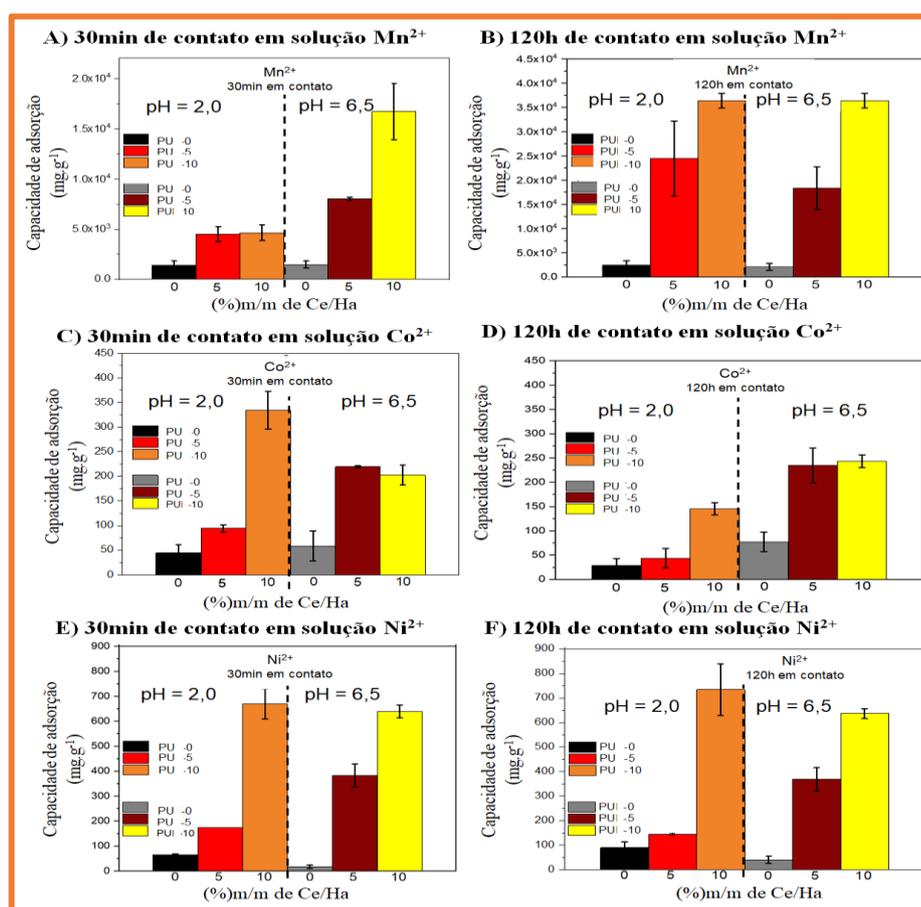


Figura 5.21 – Curvas de capacidade de adsorção em pH=2,0 e em água DI pH=6,5 para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 e íons a) Manganês (Mn^{2+}) 30min de contato, b) Manganês (Mn^{2+}) 120 de contato, c) Cobalto (Co^{2+}) 30min de contato, d) Cobalto (Co^{2+}) 120h de contato e) Níquel (Ni^{2+}) 30min de contato, f) Níquel (Ni^{2+}) 120h de contato.

O uso apenas do nanocompósito Ce/Ha permitiu a determinação de capacidade de adsorção da ordem de 389,78mg/g para cátions de chumbo (Pb^{2+}) e de 115,96mg/g para cátions de cádmio (Cd^{2+}), após 2h de adsorção¹⁹, semelhante as ordens de grandeza encontradas nesse estudo para outros cátions bivalentes.

Quase a totalidade das maiores capacidades de adsorção, tanto em pH=2,0 ou pH=6,5, em 30min ou 120h de processo, foram mais significativas para a espuma PU-10 onde o acréscimo do nanomaterial permitiu a melhora no desempenho da espuma. Acréscimos de 11,38 vezes na capacidade de adsorção de manganês foi encontrado após apenas 30min de adsorção em água DI, para espuma PU-10 e de 5,47 vezes para a espuma PU-5. Em pH=2 essas elevações foram de 3,28 vezes para PU-10 e de 3,19 vezes para a composição PU-5, em comparação as capacidades encontradas para espuma PU-0. Isso demonstra o aumento da capacidade de adsorção já em um tempo curto de imersão do adsorvente. Esses valores são ainda mais expressivos após 120h de imersão, Figura 5.21b.

A capacidade de adsorção para espuma PU-10 em meio contendo cobalto e níquel após 120h foi respectivamente de 145,48mg/g e de 734,69mg/g em pH=2, e de 243,13mg/g e 637,02mg/g em pH=6,5. Para a espuma PU-5 os valores foram de 43,69mg/g e 145,66mg/g respectivamente em pH=2,0 e 234,54mg/g e 369,20mg/g em pH=6,5, indo ao encontro, por exemplo, de valores determinados para o nanocompósito puro em ¹⁹ para outros cátions de metais pesados. Isso reforça a sinergia entre espuma e nanocompósito quanto a capacidade de adsorver metais-traço do ambiente aquoso e ainda manter o adsorvente em condições potenciais de reuso devido imobilização do nanossistema na espuma, e não disperso em solução aquosa.

Observando novamente a Figura 5.21, a espuma PU-10 apresenta de forma geral a melhor capacidade de adsorção em comparação as outras duas composições, em imersão contendo Mn^{2+} e Ni^{2+} . Entretanto, apresentou desempenho semelhante a espuma PU-5 para o cobalto, mas resultados ainda melhores que a composição PU-0, comparativamente em mesmo pH e tempo de contato.

A presença de grupos $Al((OH)_4)^-$, Mg-OH, Si-O-Si e Si-O- na haloisita e grupos hidroxila, grupos N-H e ureia na celulose no nanocompósito Ce/Ha, parece ser é uma ótima ferramenta para aumentar a capacidade de adsorção em todas as amostras contendo o

nanocompósito (PU-5 e PU-10). O mecanismo de adsorção é fornecido principalmente pela interação eletrostática entre os íons e o nanocompósito na espuma de poliuretano. Outros mecanismos de interação^{161,162} podem ocorrer principalmente para o manganês¹⁶⁴, o íon com os maiores resultados em termos de capacidade de adsorção e eficiência de adsorção.

A Figura 5.22, resume o comportamento da eficiência de adsorção ao longo do tempo no intervalo de 120h (7200min). Essa visão ampliada permite verificar o comportamento das espumas em um cenário mais amplo. O processo de adsorção e de interação desses espécimes com o adsorvente pode ser muito complexo mas podem ser analisadas algumas condições que permitem tal comportamento. O primeiro deles condiz com a capacidade de adsorção da espuma pura PU-0 para os três íons na Figura 5.22a) Manganês, b) Cobalto e c) Níquel. A espuma PU-0 apresenta algum grau de adsorção com os três íons como retratado anteriormente por²⁵ onde grupos químicos presentes na estrutura do polímero, principalmente nos grupos uretânicos, que podem carregar diferenças eletrostáticas, induzem certa atração desses íons. Tal atração, ainda que visualizada não é expressiva e condiz com a baixa eficiência de adsorção mantendo-se quase constante para os três adsorvatos ao longo do tempo em pH=2,0 e pH=6,5 (água deionizada). O baixo acúmulo de cargas tanto em pH=2,0 e pH entre 6 e 8 para a espuma PU-0, Figura 5.16, e a alta hidrofobicidade dessa amostra, Figura 5.15, ajudam a explicar essa tímida eficiência de adsorção.

De forma oposta, o que se observa pontualmente a cada tempo, para as amostras PU-5 e PU-10 na Figura 5.22, nos três íons, é um aumento dessa eficiência de adsorção, comparada a amostra PU-0, onde a amostra PU-10 revela o comportamento mais promissor.

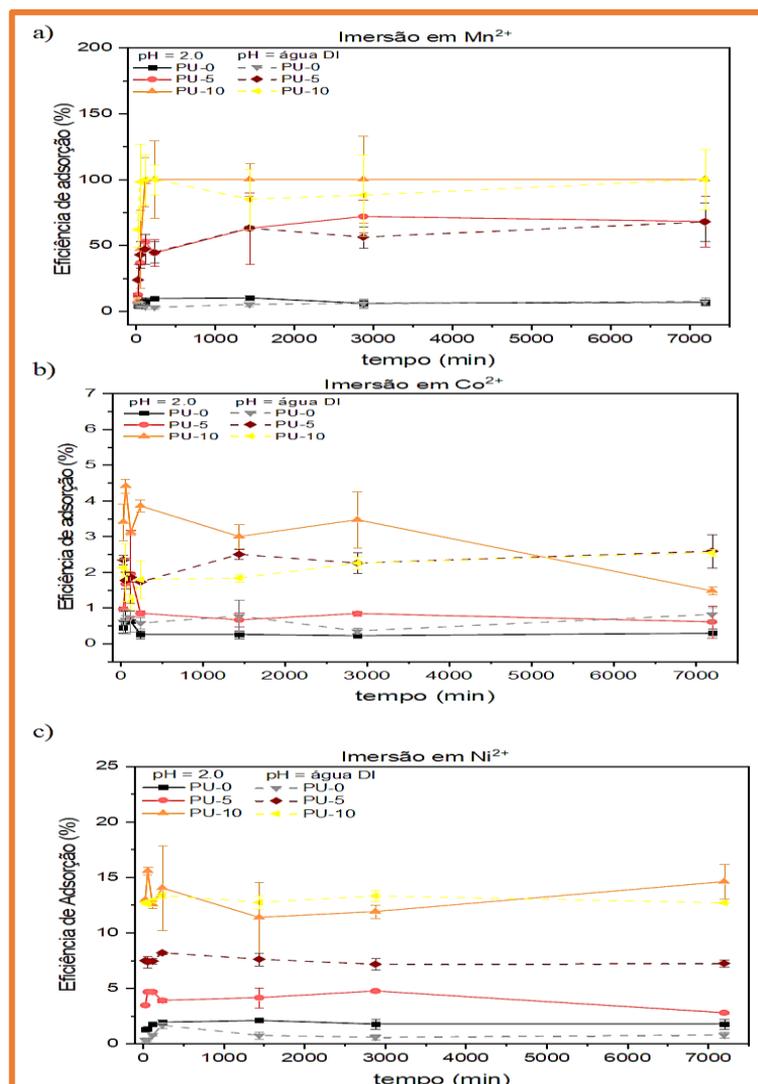


Figura 5.22 – Curvas de eficiência de adsorção em pH~2.00 e em água DI para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 para íons a) Manganês (Mn^{2+}), b) Cobalto (Co^{2+}) d) Níquel (Ni^{2+}) de 30min até 120h (7200min) de contato.

No pH=2,0, as espumas PU-5 e PU-10 apresentam potencial zeta semelhante, próximo a +42mV contendo grande acúmulo de cargas na superfície da espuma, também visualizado em pH=6,5 com valores próximo a -42mV para espuma PU-10 e -30mV para a espuma PU-5. Com a superfície carregada, o que se observa é um aumento da eficiência de adsorção para os cátions estudados tanto pela tendência de esses neutralizarem na superfície do material ou de substituírem as cargas superficiais no mesmo.

Curvas cinéticas de capacidade de adsorção *versus* o tempo de contato do adsorvente com a solução, foram obtidas do ensaio, e exemplificada na Figura 5.23. São apresentadas apenas 3 das 18 curvas analisadas. Elas melhor representam o comportamento dos adsorventes PU-0, PU-5 e PU-10 em contato com os íons em pH's 2,0 ou 6,5. O modelo cinético, pseudo-

primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ou de interdifusão de partículas^{105,165,166}, foi determinado a partir do melhor ajuste quadrático (R^2) para cada curva.

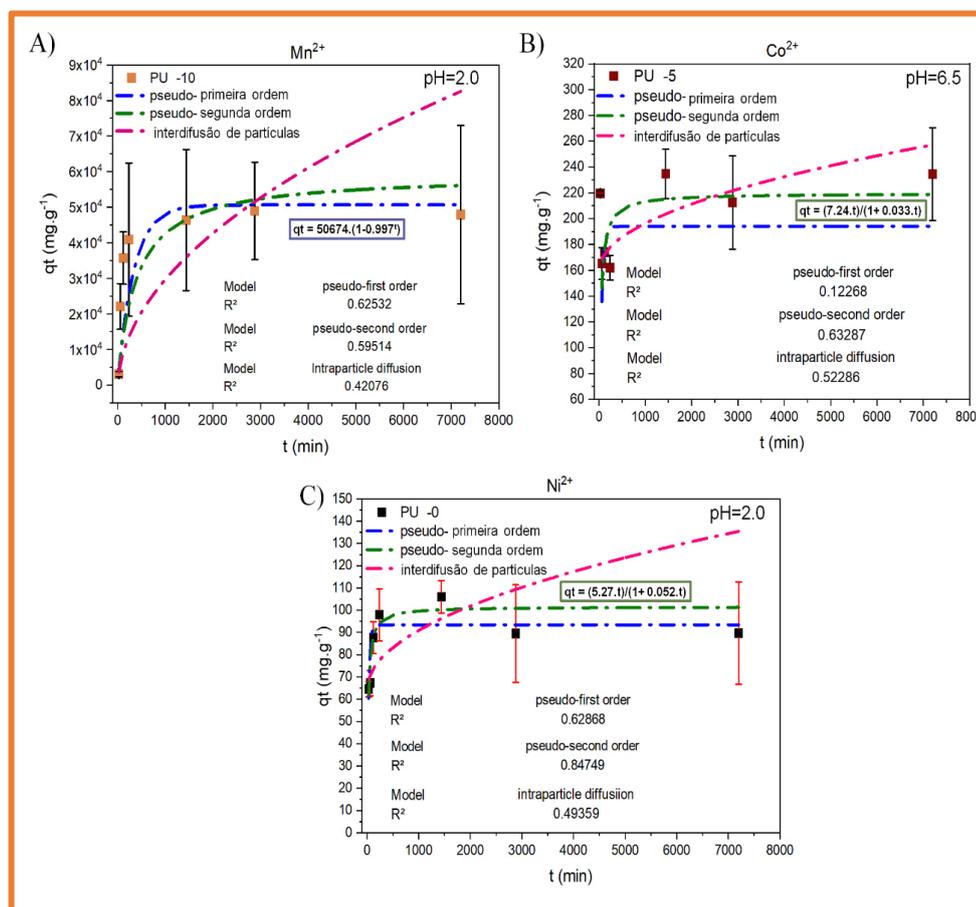


Figura 5.23 – Curvas de cinética de adsorção exemplificando o comportamento geral em pH=2,00 e em pH=6,5 para as espumas PU-0, PU-5, PU-10 dentre os íons a) Manganês (Mn^{2+}), b) Cobalto (Co^{2+}) e c) Níquel (Ni^{2+}).

Uma das avaliações das Figuras 5.23 consiste na determinação inicial do modelo cinético que contempla o fenômeno de adsorção pura.

Os modelos cinéticos que melhor representam o comportamento dos adsorventes em estudo são os modelos de pseudo-primeira-ordem para o íon manganês, e de pseudo-segunda-ordem para os íons de cobalto e níquel.

Para todos os adsorventes verifica-se uma capacidade de purificação elevada em relação às relatadas pela literatura¹⁵⁸. Dessa forma pode estar ocorrendo além de adsorção dos íons nos sítios ativos do nanocompósito, absorção dos mesmos pela espuma^{25,158}, tratando-se portanto de um sorvente onde há simultaneamente um processo de adsorção e absorção desses íons. Além disso, outros trabalhos também mostram a possibilidade de modelos cinéticos distintos

para o mesmo adsorvente, em contato com diferentes adsorvatos¹⁰⁵. Resíduos de grãos usados na fabricação de cerveja, foram usados como adsorventes e obtiveram melhor ajuste cinético de pseudo-segunda ordem para íons ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e de difusão intrapartícula para íon manganês (Mn^{2+})¹⁰⁵.

As curvas cinéticas, Figura 5.23, apresentam a particularidade, independente do íon, de iniciarem a adsorção com taxas mais elevadas, encontrando um limiar para cada íon no qual a capacidade de adsorção tende a um equilíbrio após certo tempo, reduzindo a taxa de adsorção. Tal comportamento é semelhante encontrado para outras espumas de poliuretano²⁵.

Para os íons níquel e cobalto, indica-se um tempo de saturação do sorvente de cerca de 4 horas ou 240min, e para o manganês um tempo de cerca de 24h ou 1440min. O longo tempo de saturação observado para o íon manganês está ligado ao distinto ajuste cinético e a grande capacidade de adsorção para tal íon conforme visto na Figura 5.23. Almeida e colaboradores²⁵ relataram que a grande taxa de adsorção inicial está ligada a grupos químicos prontamente disponíveis na espuma de poliuretano pura. O platô e redução da taxa de adsorção está relacionada a ocupação dos sítios ativos e poros internos na estrutura da espuma e do nanocompósito poroso¹⁹, bem como a elevação das capacidades de adsorção para as espumas PU-5 e PU-10, Figura 5.21, que está diretamente relacionada ao incremento de grupos químicos disponibilizados pelo nanocompósito Ce/Ha e pela sua porosidade¹⁹.

A partir da definição dos melhores ajustes cinéticos em cada condição, as capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) e constantes k_1 ou k_2 para os modelos cinéticos foram apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Constantes K_1 ou K_2 e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) para amostras PU-0, PU-5 e PU-10 em $\text{pH}=2$ e $\text{pH}=6,5$ em água DI para íons Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}

Ion manganês (Mn^{2+})						
Ajuste de pseudo-primeira ordem						
	pH=2,0	pH=2,0	pH=2,0	pH = 6,5	pH = 6,5	pH = 6,5
	PU-0	PU-5	PU-10	PU-0	PU-5	PU-10
q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	3.551,2 ± 291,6	25.271,7 ± 5474,8	50.674,6 ± 18.338,9	1.629,4 ± 178,7	17.484,3 ± 343,8	35.103,2 ± 1875,3
k_1	0,022 ± 0,008	0,011 ± 0,004	0,003 ± 0,001	0,003 ± 0,001	0,002 ± $8,8\times 10^{-5}$	0,022 ± 0,007
R^2	0,653	0,841	0,625	0,201	0,998	0,761

Íon cobalto (Co²⁺)						
Ajuste de pseudo-segunda ordem						
	pH=2,0	pH=2,0	pH=2,0	pH = 6,5	pH = 6,5	pH = 6,5
	PU-0	PU-5	PU-10	PU-0	PU-5	PU-10
qe (mg.g ⁻¹)	40,0 ± 4,3	85,7 ± 39,0	267,5 ± 212,0	45,8 ± 8,7	219,7 ± 16,7	224,6 ± 25,9
k2	3,32x10 ⁻⁴ ± 6,9x10 ⁻⁵	2,19x10 ⁻⁴ ± 2,9x10 ⁻⁵	4,12x10 ⁻⁴ ± 1,9x10 ⁻⁵	1,61x10 ⁻⁴ ± 7,9x10 ⁻⁵	1,50x10 ⁻⁴ ± 6,8x10 ⁻⁵	1,69x10 ⁻⁵ ± 1,5x10 ⁻⁵
R ²	0,713	0,342	0,368	0,747	0,723	0,422
Íon níquel (Ni²⁺)						
Ajuste de pseudo-segunda ordem						
	pH=2,0	pH=2,0	pH=2,0	pH = 6,5	pH = 6,5	pH = 6,5
	PU-0	PU-5	PU-10	PU-0	PU-5	PU-10
qe (mg.g ⁻¹)	101,5 ± 5,4	254,1 ± 14,7	636,7 ± 80,1	52,8 ± 14,7	385,4 ± 9,5	644,8 ± 7,1
k2	5,10x10 ⁻⁴ ± 1,308x10 ⁻⁴	2,99x10 ⁻⁴ ± 1,01x10 ⁻⁴	2,82x10 ⁻⁴ ± 6,60x10 ⁻⁴	4,04x10 ⁻⁴ ± 4,97x10 ⁻⁴	0,010 ± 0,07	0,003 ± 0,005
R ²	0,847	0,763	0,459	0,557	0,154	0,253

É possível definir, portanto as constantes de velocidade k1, e k2, para cada amostra e verificar a concentração de equilíbrio a partir do melhor ajuste encontrado para cada composição. A concentração de equilíbrio eleva para todos as composições contendo nanocompósito em comparação ao material puro PU-0, para o mesmo íon independente do pH em estudo. Separadamente, para o íon Níquel Ni²⁺, observa-se na tabela 5.7 que a capacidade de adsorção no equilíbrio se eleva para o pH =6,5. Comparando-se as mesmas amostras PU-5 e PU-10, em pH=2,0 em pH=6,5, há uma elevação na capacidade de adsorção para o pH = 6,5 (água). Esse fato está alinhado a condição apresentada pelo potencial zeta estudado, onde nessa faixa de pH (6-8) as espumas assumem cargas negativas em sua superfície, estando aptas a interagir com cátions de forma direta. Condição semelhante é vista para os íons de Cobalto¹⁵⁸.

O mesmo comportamento não se repete para o Manganês onde em pH=2,0 houve valores mais elevados de capacidade de adsorção no equilíbrio (qe). Em pH=2,0 pode ocorrer uma condição favorável a dissociação do sal de manganês, que segundo a série de Irving-Williams¹⁵⁸, apresenta menor tendência em formar complexos carregados com a água. O

favorecimento da condição de dissociação de cargas eletrostáticas no meio aquoso pode possibilitar a melhor interação desse íon com o sorvente¹⁵⁸.

Para a adsorção de íons de manganês, os dados cinéticos experimentais foram melhor ajustados em um modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a cinética de adsorção de íons metálicos independe da concentração do adsorvato, sendo a taxa de difusão dos íons metálicos o principal fator que afeta a taxa de adsorção^{163,167}. Este modelo foi considerado um modelo empírico por muito tempo, mas Azizian¹⁶⁸ deduziu o modelo pseudo-primeira ordem do modelo cinético de Langmuir e encontrou interpretações físicas dele¹⁶⁹. Ele concluiu que o modelo de pseudo-primeira ordem representa a condição de que ou existem poucos sítios ativos no material adsorvente ou que alguns íons/moléculas de adsorvato podem interagir com os sítios ativos quando C_{eq} é muito alto ($\sim C_{eq} > 200 \text{mg.g}^{-1}$)^{168,169}. Em geral, os materiais modificados são abundantes com sítios ativos¹⁶⁹. Neste caso o controle para o fim dos processos de adsorção é a difusão externa do poluente^{163,167}, e enquanto houver manganês na solução ele ainda será adsorvido no material. Além disso, o Mn^{2+} foi o único íon adsorvido segundo o modelo de pseudo-primeira ordem, que indica que a amostra foi capaz de conduzir um processo de adsorção multicamada^{168,170}. Por isso o íon manganês tem as melhores condições de adsorção em relação ao Cobalto e Níquel.

Estudos de Azizian¹⁶⁸ mostraram que quando o C_{eq} é baixo, ($\sim C_{eq} < 200 \text{mg.g}^{-1}$), a cinética de Langmuir poderia ser simplificada para o modelo de pseudo-segunda ordem. O comportamento de adsorção de íons de cobalto e níquel foi melhor ajustado em um modelo cinético de pseudo-segunda ordem, o que indica que o estado de equilíbrio é controlado principalmente pela complexação ou troca iônica entre adsorvato e adsorvente^{163,171}. Também podemos concluir que o processo de adsorção ocorreu principalmente em uma única camada¹⁷⁰, pois uma vez preenchidos os sítios químicos ativos, a adsorção para. A formação da monocamada de íons adsorvidos pode ocorrer rapidamente e a saturação da superfície pode inibir a continuidade do processo de adsorção desses íons¹⁷⁰. Isso vai ao encontro de praticamente não ocorrer alterações na capacidade de adsorção ou eficiência de adsorção de 30min a 120h de contato do adsorvente como visto nas soluções de níquel e cobalto.

Outra justificativa para a maior adsorção de manganês é a maior constante de hidrólise (pKh) do manganês (10,70) o que significa que ele prefere mais estar em solução e ser adsorvido do que o cobalto (9,60) e o níquel (9,40), que prefere formar hidróxidos solúveis, complexos de óxido ou precipitados de óxido do que serem adsorvidos pelo adsorvente¹⁷².

A comparação entre níquel e cobalto também é clara. Ambos são bem representados por um modelo cinético de pseudo-segunda ordem e suas diferenças de eletronegatividade podem favorecer a adsorção do níquel em relação ao cobalto, uma vez que o níquel apresenta maior eletronegatividade e tem maior tendência a se ligar aos sítios ativos do nanocompósito^{161,162,164,172}. A eletronegatividade do cobalto é menor que a do níquel, respectivamente 1,88 e 1,91. Nossos resultados concordam com esses dados e as capacidades de adsorção do níquel são superiores às do cobalto, o que é responsável pela alta magnitude das interações observadas para esse metal pesado com os adsorventes PU-5 e PU-10. Como mencionado anteriormente, alguns aspectos do nanocompósito na espuma determinam os mecanismos de adsorção do adsorvente, como a presença de grupos polares superficiais que possibilitam interações com íons metálicos via atração eletrostática, dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio^{161,162,164,170,173}.

A Figura 5.24 apresenta algumas mudanças visuais na coloração das soluções preparadas e sua aparência após testes de imersão. A solução apresentada na parte superior da Figura é de cobalto (rósea) em pH=2,0, e que ao longo do experimento após 120h de imersão da amostra PU-10 apresentou uma coloração rósea menos intensa que a solução preparada ao início do experimento. Na parte inferior da Figura, observa-se a alteração visual ocasionada pelo contato da solução de manganês com as três espumas PU-0, PU-5 e PU-10 em pH=6.5. Observa-se uma tonalidade rosada intensa na solução inicial no experimento e uma solução mais clara, quase incolor para as amostras PU-0 e PU-5 e com tonalidade alaranjada para a solução PU-10.

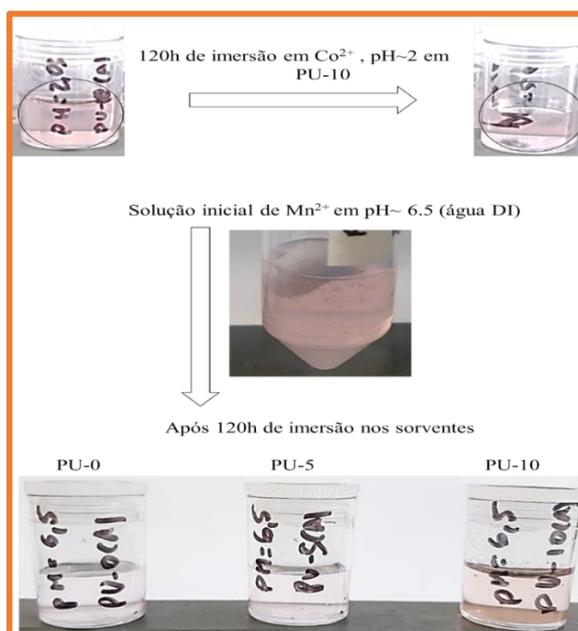


Figura 5.24 – Alterações visuais na coloração das soluções preparadas de cobalto (parte superior) e manganês (parte inferior) da imagem e sua aparência após 120h de testes de imersão pH~2.00 e pH~6.5.

Além da verificação das soluções após processo de purificação pelas amostras em estudo, foi possível verificar o aspecto das mesmas via mapeamento químico por EDS (espectroscopia de raios X por energia dispersiva) e análise por elétrons retroespalhados (BSED) após 120h de imersão em solução contendo os três íons em pH=2,0. A Figura 5.25 apresenta um conjunto de imagens de MEV-BSED com 100x de aumento para a espuma PU-5 para os íons Mn^{2+} (5.25a), Co^{2+} (5.25b) e Ni^{2+} (5.25c)

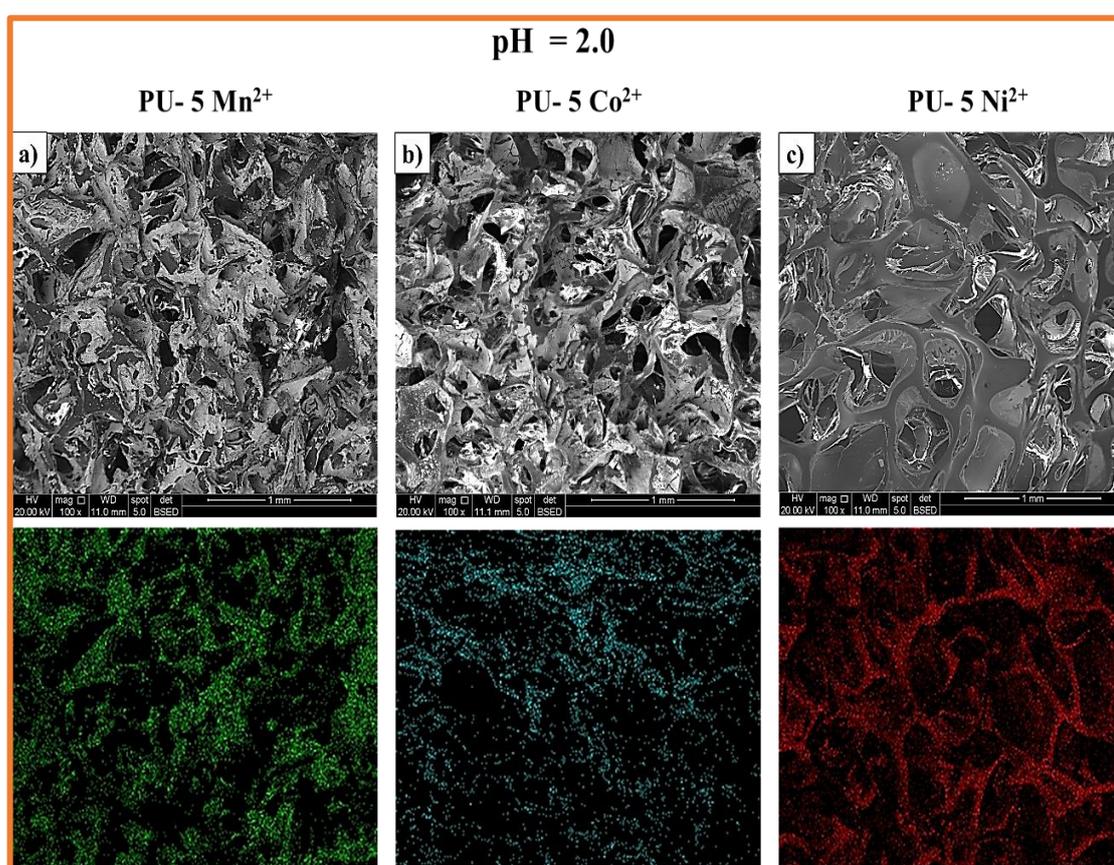


Figura 5.25 – Imagens de MEV-BSED com 100x de aumento para a espuma PU-5 para os íons Mn^{2+} (5.25a), Co^{2+} (5.25b) e Ni^{2+} (5.25c)

A Figura exemplifica a tendência de adsorção dos íons nas regiões contendo polímero e nanocompósito, sendo essas as paredes dos poros e do material. Todas as demais condições de ensaio e amostras, demonstraram a mesma tendência de adsorção dos íons nas superfícies dos adsorventes e confirma a importância da alocação do nanocompósito na parede da espuma, não

sendo imobilizado no interior do polímero. Não houve mudanças significativas no mapeamento químico das amostras quanto na alteração do pH do meio de imersão. Portanto a Figura 5.26 é capaz de generalizar para as amostras PU-0, PU-5, e PU-10 a mesma tendência de adsorção na superfície da espuma para os 3 íons em pH=2.0, reafirmando a capacidade das espumas de atuarem como adsorvente, e demonstrando um ganho de propriedades para as composições PU-5 e PU-10 devido ao acréscimo do nanomaterial.

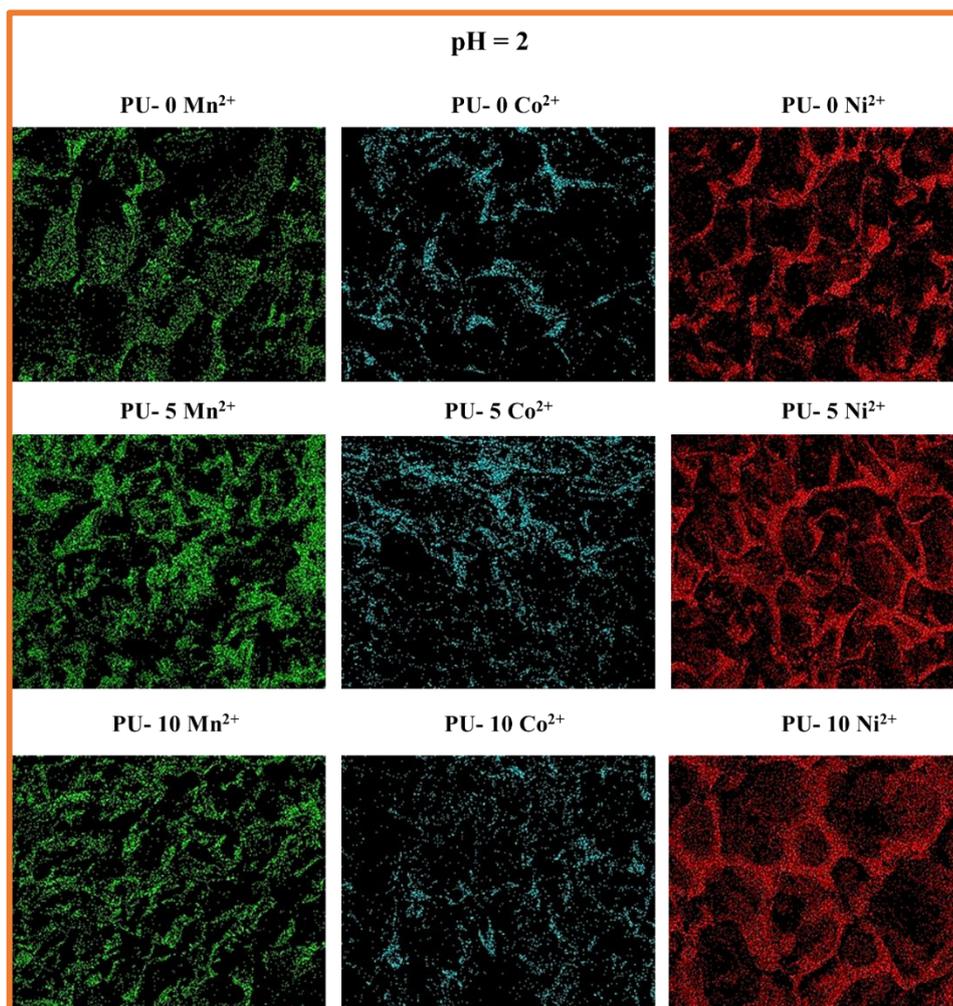


Figura 5.26 – Mapas químicos para as espumas PU-0, PU-5 e PU-10 após 120h de imersão solução de Mn²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ em pH=2.

Os resultados da quantificação dos elementos químicos de todas as análises são apresentados na tabela 5.8.

Tabela 5.2 - Quantificação dos elementos químicos nas espumas por EDS, após imersão.

Meio sem Ni, Co, Mn	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-0		PU-0	
Elemento	Percentual mássico (Wt%)	Percentual atômico (At%)	Percentual mássico (Wt%)	Percentual atômico (At%)
Carbono (C)	78.78	83.18	77.90	82.44
Oxigênio (O)	21.22	16.82	22.10	17.56
Total	100	100	100	100
Meio Manganês	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-0		PU-0	
Carbono (C)	65.71	74.72	61.56	71.79
Oxigênio (O)	26.71	22.81	28.56	25.00
Enxofre (S)	3.32	1.41	3.80	1.66
Manganês (Mn)	4.27	1.06	6.08	1.55
Total	100	100	100	100
Meio Cobalto	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-0		PU-0	
Carbono (C)	72.10	79.57	75.82	82.59
Oxigênio (O)	22.56	18.69	19.71	16.12
Enxofre (S)	2.85	1.18	1.61	0.66
Cobalto (Co)	2.48	0.56	2.87	0.64
Total	100	100	100	100
Meio Níquel	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-0		PU-0	
Carbono (C)	74.64	81.57	71.14	76.80
Oxigênio (O)	20.85	17.11	28.38	23.00
Enxofre (S)	1.68	0.69	0.49	0.20
Níquel (Ni)	2.82	0.63	0.00	0.00
Total	100	100	100	100
Meio sem Ni, Co, Mn	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-5		PU-5	

Elemento	Percentual mássico (Wt%)	Percentual atômico (At%)	Percentual mássico (Wt%)	Percentual atômico (At%)
Carbono (C)	82.48	86.05	83.25	86.88
Oxigênio (O)	17.52	13.95	16.75	13.12
Total	100	100	100	100
Meio Manganês	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-5		PU-5	
Carbono (C)	59.81	71.44	26.26	41.02
Oxigênio (O)	26.99	24.20	37.58	44.06
Enxofre (S)	4.89	2.19	10.60	6.20
Manganês (Mn)	8.31	2.17	25.56	8.73
Total	100	100	100	100
Meio Cobalto	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-5		PU-5	
Carbono (C)	68.27	78.55	40.00	58.91
Oxigênio (O)	20.94	18.09	25.98	28.72
Enxofre (S)	4.23	1.82	8.59	4.74
Cobalto (Co)	6.57	1.54	25.42	7.63
Total	100	100	100	100
Meio Níquel	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-5		PU-5	
Carbono (C)	69.76	80.50	70.80	80.37
Oxigênio (O)	18.59	16.11	19.61	16.71
Enxofre (S)	3.29	1.42	3.55	1.51
Níquel (Ni)	8.36	1.97	6.04	1.40
Total	100	100	100	100
Meio sem Ni, Co, Mn	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
	PU-10		PU-10	
Elemento	Percentual mássico (Wt%)	Percentual atômico (At%)	Percentual mássico (Wt%)	Percentual atômico (At%)
Carbono (C)	82.71	86.43	83.95	87.45

Oxigênio (O)	17.29	13.57	16.05	12.55
Total	100	100	100	100
Meio	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
Manganês	PU-10		PU-10	
Carbono (C)	54.52	66.96	31.69	46.58
Oxigênio (O)	30.34	27.98	37.33	41.20
Enxofre (S)	5.18	2.38	9.87	5.44
Manganês (Mn)	9.96	2.67	21.11	6.79
Total	100	100	100	100
Meio	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
Cobalto	PU-10		PU-10	
Carbono (C)	68.64	79.28	62.52	75.88
Oxigênio (O)	19.96	17.30	21.27	19.38
Enxofre (S)	3.71	1.61	3.50	1.59
Cobalto (Co)	7.69	1.81	12.72	3.15
Total	100	100	100	100
Meio	Amostra em pH=2		Amostra em pH=6.5	
Níquel	PU-10		PU-10	
Carbono (C)	73.56	78.05	67.85	73.87
Oxigênio (O)	26.00	20.53	31.00	25.01
Enxofre (S)	0.20	0.72	0.36	0.15
Níquel (Ni)	0.24	0.70	0.79	0.97
Total	100	100	100	100

A tabela anterior está dividida em três partes iniciando pela composição química determinada via EDS, para as espumas após ensaio de imersão ou do material sem ter sido testado em meio contendo níquel, cobalto ou manganês, apenas introduzido em água DI ou solução de água e ácido sulfúrico pH=2,0.

As avaliações por EDS não são quantitativas, mas podem exemplificar qualitativamente aquilo já discutido pela análise de imersão, avaliando a superfície do adsorvente. Os elementos químicos de carbono e oxigênio aparecem em todas as análises devido principalmente a formação do polímero poliuretano e atmosfera interna do equipamento. O átomo de enxofre

aparece para todas as condições as quais as amostras ficaram em imersão com algum cátion em estudo uma vez que a fonte do sal, seja de níquel, cobalto ou manganês contém enxofre em sua composição.

É importante notar que conforme ocorrem os ensaios de imersão, o percentual de manganês, cobalto e níquel tende-se a elevar independente do pH, para as amostras que contém o nanocompósito, em comparação a espuma pura PU-0. O maior teor mássico de Manganês foi determinado para a espuma PU-10 em pH=2 de 9.96%, seguido pela PU-5 de 8.31% e a PU-0 de 4.27%. Em pH ~6,5 para a água deionizada pura, os teores de manganês na espuma foram respectivamente de 21.11%, 25.56% e 6.08% para a PU-10, PU-5 e PU-0. O pH= 6,5 gerou neste caso melhor desempenho de coleta de manganês conforme as peculiaridades discutidas para o potencial zeta dessas amostras. Para o cobalto pôde ser observado que as espumas PU-5 e PU-10 obtiveram teores de 6,57% e 7,69% em pH=2 e 25,42% e 12.72% em pH=6.5 respectivamente, enquanto os teores para o PU-0 foram de 2.48% em pH=2 e 2.87% em pH~6.5. Em relação as análises de eficiência de adsorção e capacidade de adsorção as tendências dos resultados foram mantidas no que diz respeito ao aumento da eficiência do adsorvente com o aumento do teor de nanocompósito, entretanto tal comparação é qualitativa.

Finalmente é possível concluir sobre a melhora da capacidade de purificação de meios aquosos contendo cátions de metais pesados analisando a superfície dos adsorventes para o último cátion em estudo. O níquel foi encontrado em teores mais elevados também para amostras PU-5 em pH=2 com 8.36% e pH=6.5 em 6.04%. Para amostra PU-10, não houve elevação do teor desse íon em pH=2.0 e pH=6.5 assim como para a PU-0 em pH=6.5. Em pH =2 a amostra PU-0 possuía teor de 2.82%. Importante notar que as regiões analisadas em cada caso podem estar desfavorecidas uma vez que nessa análise a avaliação é pontual.

A Figura 5.27 mostra o aspecto das amostras das espumas após ensaio de imersão em cobalto, anexados ao porta amostra para realização da quantificação por EDS. Em branco na Figura, nas posições 1 e 4 estão as amostras PU-0 em pH=2,0 e pH=6,5. Nas posições 2 e 3 estão as amostras PU-10 em pH=2,0 e PU-10 em pH=6,5 com uma coloração marrom. Nas posições 5 e 6 encontram-se as amostras PU-5 em pH=2,0 e 6,5 respectivamente, com coloração rosa.



Figura 5.27 – Aspecto das amostras do sorvente após ensaio de imersão em cobalto.

A ausência de coloração nas amostras das posições 1 e 4 indica a baixa adsorção e sem mudança no aspecto visual do cobalto para as amostras PU-0. O aumento dessas colorações para as demais posições, 2, 3, 5 e 6 indica o aumento do teor desse íon nas amostras PU-5 e PU-10. O mesmo pode ser observado e inferido para todos os demais íons estudados e visualizados na Figura 5.28 dos adsorventes recuperados após o teste de imersão, em comparação aos mesmos imersos em água DI e solução aquosa pH=2,0. Em cada uma das imagens que compõe a Figura 5.28, a amostra localizada mais à esquerda é referente a amostra PU-0, a amostra central é referente a composição PU-5 e a amostra mais à direita apresenta a composição PU-10

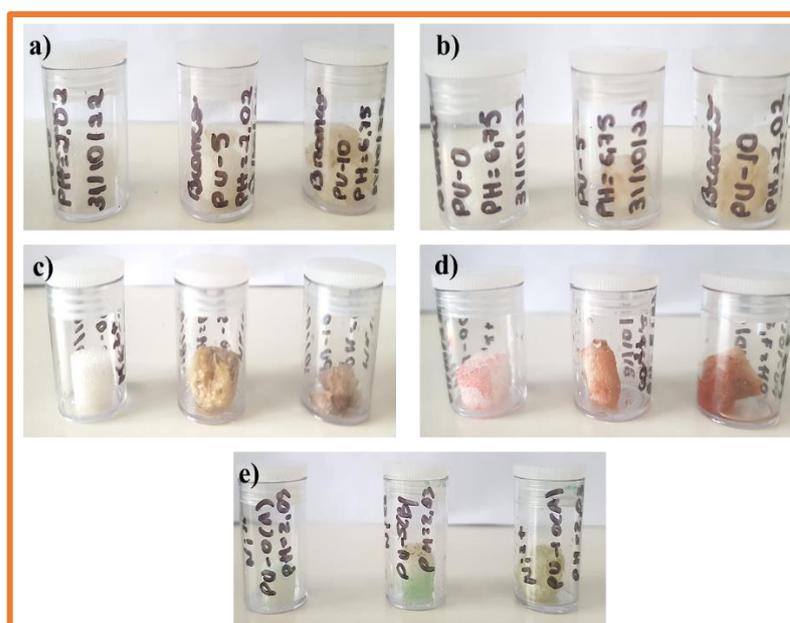


Figura 5.28 – Aspecto visual das amostras de espumas após ensaio de imersão

A Figura 5.28a) e b) apresenta o aspecto visual das espumas PU-0, PU-5 e PU-10 após 120h de imersão em pH=2.0 e água DI, pH=6.5, respectivamente. A composição PU-0 apresenta a coloração mais clara dentre todas as demais composições, enquanto que a composição PU-5 e PU-10 apresenta coloração amarelo-palha. Após imersão em manganês, Figura 5.28c), as composições PU-5 e PU-10 adquiriram coloração amarronzada mais escura que a cor natural da espuma, exceto a composição PU-0 que manteve sua coloração branca. Algo semelhante é observado para o cobalto, Figura 5.28d, onde uma tonalidade marrom-escura foi adquirida pela composição PU-5 e PU-10 e a composição PU-0 apresentou um tom levemente róseo. Finalmente, as amostras em contato com a solução contendo níquel, Figura 5.28e), adquiriram tom verde escuro para as composições PU-5 e PU-10 e a composição PU-0 apresentou tonalidade verde claro.

5.5 Espumas de poliuretano recobertas com copolímero sebs via (*non solvent induced phase separation*) nips, contendo titânia

Análises físico-químicas

Nas sessões 5.4 e 5.3 anteriores, diversas espumas foram caracterizadas e avaliadas com relação ao material obtido e seu desempenho quanto adsorvente de metais traço contaminantes em meio aquoso. Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos, a amostra contendo 10% m/m de Ce/Ha, PU-10, obteve melhor desempenho dentre as outras composições sendo selecionada nesta seção para receber o revestimento de copolímero e nanopartículas de TiO₂.

Os espectros referentes ao copolímero de estrutura molecular poliestireno-b-poli(etileno-r-butileno)-b-poliestireno (SEBS) contendo teores diferentes de TiO₂ (0,5 e 1,0%) em relação a massa utilizada de copolímero são apresentados na Figura 5.29.

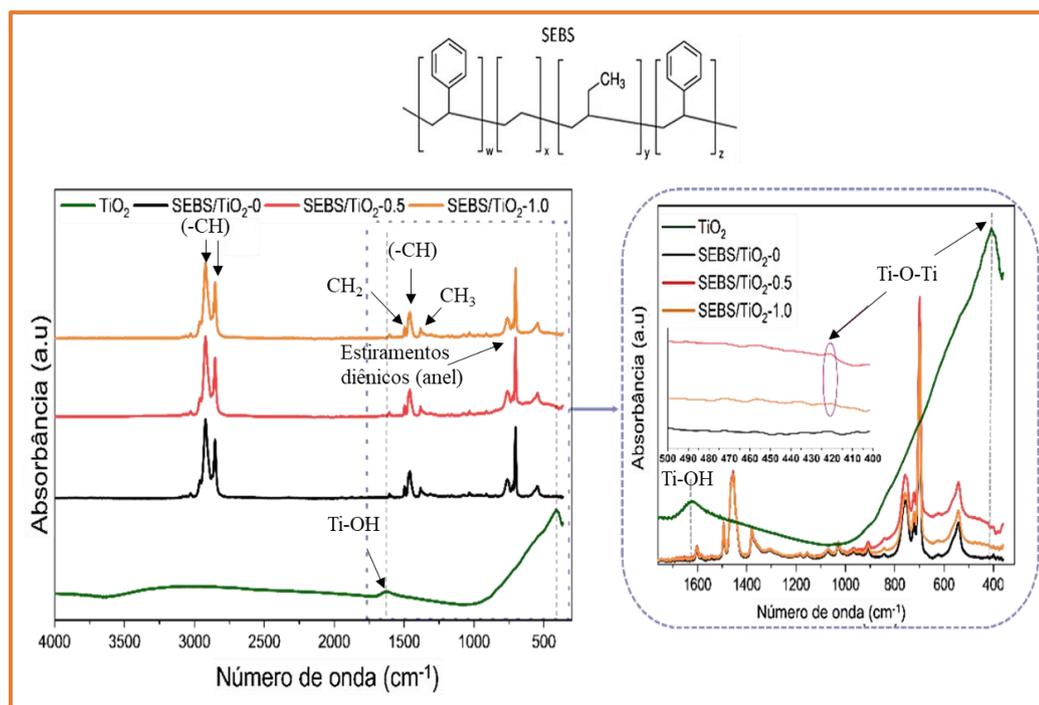


Figura 5.29 – Espectro de FTIR para os recobrimentos de SEBS contendo TiO_2 .

A tabela 5.9 apresenta as bandas de absorção no infravermelho de interesse, avaliados na Figura 5.29.

Tabela 5.9 – Número de onda e assinaturas químicas do revestimento de SEBS contendo TiO_2 .

Número de onda e as assinaturas químicas							
Nanopartícula TiO_2		SEBS-0% TiO_2		SEBS-0.5% TiO_2		SEBS-1.0% TiO_2	
Bandas (cm^{-1})	Grupos químicos	Bandas (cm^{-1})	Grupos químicos	Bandas (cm^{-1})	Grupos químicos	Bandas (cm^{-1})	Grupos químicos
3280	-OH	3025	-CH aromático	3025	-CH aromático	3025	-CH aromático
1630	- Ti-OH	2918	-CH assimétrico	2918	-CH assimétrico	2918	-CH assimétrico
460	Ti-O-Ti	2850	-CH simétrico	2850	-CH simétrico	2850	-CH simétrico
		1600	estiramento-C=C	1600	estiramento-C=C	1600	estiramento-C=C
		1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular	1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular	1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular
		1453	Estiramento do CH em -CH ₂	1453	Estiramento do CH em -CH ₂	1453	Estiramento do CH em -CH ₂
		1378	Flexão do grupo CH ₃	1378	Flexão do grupo CH ₃	1378	Flexão do grupo CH ₃
		1068	-CH	1068	-CH	1068	-CH

		1027	vibrações -CH em grupos aromáticos	1027	vibrações -CH em grupos aromáticos	1027	vibrações -CH em grupos aromáticos
		966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-	966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-	966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-
		756	vibrações -CH em grupos aromáticos	756	vibrações -CH em grupos aromáticos	756	vibrações -CH em grupos aromáticos
		719	=CH- vibração de flexão	719	=CH- vibração de flexão	719	=CH- vibração de flexão
		540	-CH flexão fora do plano em anel aromático	540	-CH flexão fora do plano em anel aromático	540	-CH flexão fora do plano em anel aromático
				460	Ti-O-Ti	460	Ti-O-Ti

Conforme observado na seção 5.1 a caracterização da nanopartícula de TiO₂ apresenta algumas bandas amplas próximas a 3280 cm⁻¹ atribuída à vibração de estiramento dos grupos hidroxila, e em torno de 1630 cm⁻¹, correspondendo aos modos de flexão da água fisissorvida, ou seja, grupos hidroxila fracamente ligados as moléculas, Ti-OH. A banda mais característica está relacionada a vibração de 460cm⁻¹ referente ao alongamento assimétrico de ligações Ti-O-Ti^{98,100}. Essas assinaturas químicas, presentes apenas para a nanopartícula de TiO₂, podem ser apresentar indícios da incorporação da nanopartícula no copolímero através do processo de inversão de fase.

A sutileza em termos da baixa concentração das nanopartículas, reflete, portanto, em picos sutis referentes ao estiramento Ti-O-Ti em 460cm⁻¹ visualizado para as curvas vermelha e laranja, que representam respectivamente os materiais SEBS/TiO₂-0.5 e SEBS/TiO₂-1.0. Sendo este o pico mais característico para a nanopartícula de titânia, é possível verificar indícios da incorporação desse sistema no copolímero de SEBS, o que, em termos de aplicação, pode conduzir à uma capacidade fotocatalítica^{98,100} devido as propriedades relatadas para essas partículas.

Avaliando-se as bandas de absorção relacionadas ao copolímero SEBS, observa-se um primeiro pico característico em 3025cm⁻¹ relativo grupos -CH em anéis aromáticos no SEBS, assim como grupamentos que aparecem em torno de, 1492cm⁻¹, 1027cm⁻¹, 756cm⁻¹e 540cm⁻¹¹⁷⁴⁻¹⁷⁷, que estão presentes principalmente nas estruturas de estireno. O pico de maior intensidade na Figura aparece para o número de onda de 2918cm⁻¹. Refere-se a estiramentos – CH assimétricos advindos de todas as estruturas no polímero, não aromáticos, assim como os grupamentos 2850cm⁻¹, 1068 cm⁻¹. Referem-se ao –CH₂ e –CH no estiramento a assinatura em 1453cm⁻¹^{1175,176,178} e o grupo –CH e –CH₃ em deformação angular em 1492cm⁻¹ e 1378cm⁻¹¹¹⁷⁹. Em 1600cm⁻¹ é revelado o pico referente a estiramentos diênicos em anéis aromáticos advindo

do grupo estireno^{177,180}. Grupos vinil di-substituídos apresentam estiramento em 966cm^{-1} , que para o copolímero refere-se a estrutura do butileno^{177,180}.

Análises morfológicas

A avaliação da morfologia do filme de copolímero ainda não recoberto na espuma de poliuretano é apresentada na Figura 5.30 em conjunto com as respectivas análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) avaliando o elemento químico Titânio (Ti) presente na nanopartícula de TiO_2 adicionada ao material.

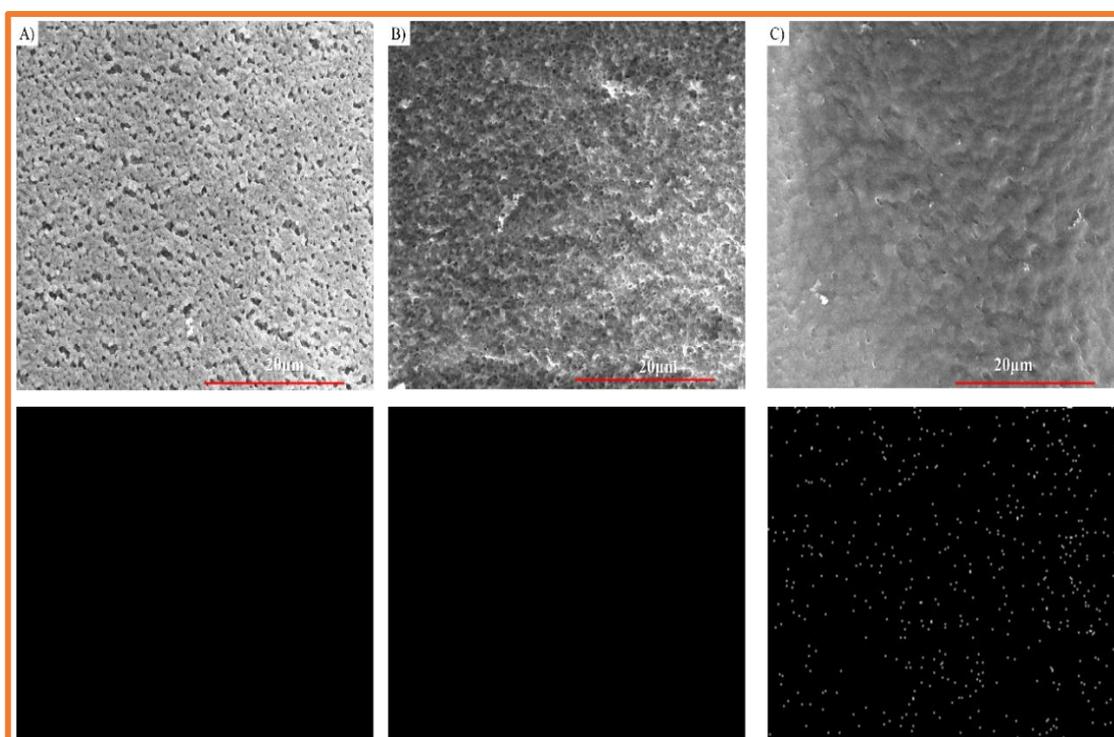


Figura 5.30 - Análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS para detecção de Ti (titânio) realizada para revestimento de SEBS - A) SEBS/ TiO_2 -0, B) SEBS/ TiO_2 -0.5, C) SEBS/ TiO_2 -1.0

Avaliando-se a morfologia dos três recobrimentos, é possível visualizar a presença de titânio mais evidente e disperso por todo o filme produzido na amostra contendo 1.0% de TiO_2 em massa do copolímero dissolvido, através da identificação de pontos brancos referentes a presença do elemento químico na análise do mapa químico. A análise de EDS é efetiva em apresentar a localização de toda partícula dispersa e distribuída pela matriz polimérica, que foi incorporada com sucesso pelo processo de inversão de fases, através da adição das

nanopartículas na solução do não-solvente, diferente do que têm sido apresentado na literatura^{66,68,72,80,113}. Na literatura a nanopartícula geralmente é solubilizada junto com o copolímero, podendo atrapalhar o processo de solubilização do polímero, ou em muitas vezes ter suas propriedades alteradas devido a ação dos solventes para o copolímero. Na proporção de 0.5% de nanopartícula, o EDS não teve sensibilidade suficiente para mapear na imagem da presença do titânio aparentando não ter havido adição de nanopartícula.

As mesmas imagens foram avaliadas no software FIJI, para medição dos poros aparentes nas Figuras. A Figura 5.30 A), referente ao filme de SEBS puro com 0% de TiO₂, apresentou média no diâmetro de poros de 778±444nm. O diâmetro de poros apresentou redução para as demais proporções do filme obtido, respectivamente 239±83nm e 388±119nm para amostra SEBS/TiO₂-0.5 e SEBS/TiO₂-1.0. A observação que se revela é a redução do tamanho de poros no revestimento de copolímero bem como o adensamento do revestimento e redução da quantidade de poros conforme elevou-se o teor de nanopartícula da amostra observando da Figura 5.30A) até a Figura 5.30C).

Tem sido relatado que a presença de nanopartículas na solução do copolímero, durante sua solubilização induz mudanças morfológicas na formação do material. Mudanças de morfologias lamelares para aglomerados grosseiros no copolímero de SEBS grafitizados com anidrido maleico foram visualizadas no trabalho¹⁸¹. Nanopartículas de ouro e prata puderam ser alocadas na superfície de poros de copolímeros de poliestireno-b-poli(4-vinilpiridina) após solubilização das mesmas na solução com o copolímero⁸⁰. Uma transição morfológica nos poros de uma membrana de copolímero em bloco de poli(isopreno) (PI), poliestireno (PS) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP), foi observada com poros na forma de esponja transformando-se em poros na forma de dedos. Isso ocorreu na estrutura após a introdução de quantidades crescentes de produtos inorgânicos, nanopartícula de TiO₂. Diferentes modelos para o processo de inversão de fases foram propostos e os mecanismos para descrever essas mudanças de morfologias ainda estão em discussão¹⁸².

Distintamente dos relatos na literatura, neste sistema, a adição da nanopartícula foi efetuada na solução de inversão de fases, o que sugere que essa alteração no processo de fabricação NIPS pode ser uma alternativa para o controle e modulação da morfologia do substrato obtido sem modificar o processo de solubilização do polímero pela presença da nanopartícula ou mesmo não alterando as propriedades da nanopartícula.

A partir da compreensão do revestimento obtido com o SEBS e TiO₂ produziu-se espumas revestidas com este sistema. O revestimento com copolímero, por *dip-coating* no processo NIPS na espuma PU-10, gerou morfologias apresentadas na Figura 5.31. Nesta Figura,

a linha A apresenta aproximações diferentes na espuma PU-10-SEBS/TiO₂-0. A linha B faz a mesma seqüência para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0,5 e a linha C para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1,0.

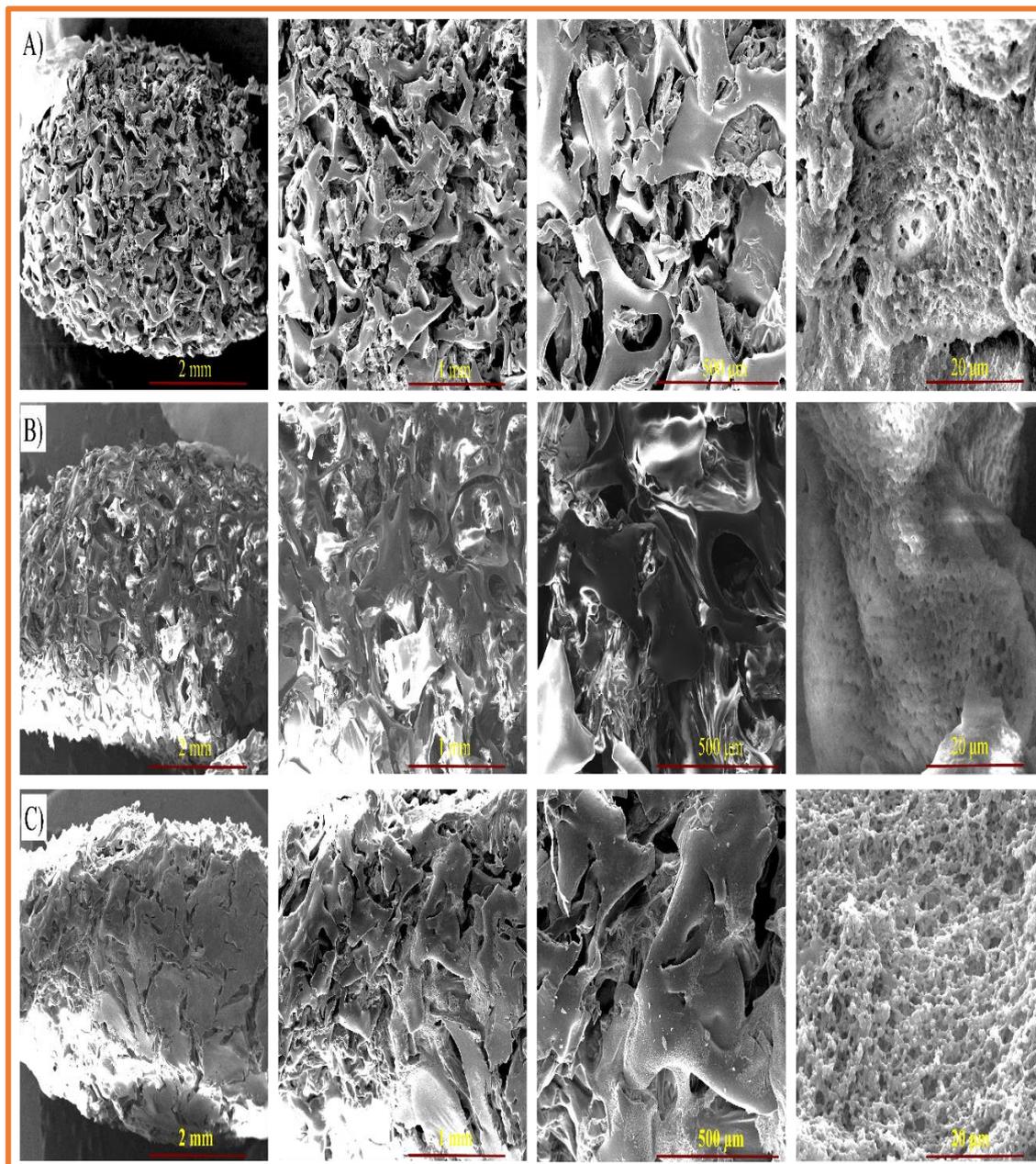


Figura 5.31 - Análise de microscopia eletrônica de varredura (A) PU-10-SEBS/TiO₂-0 – 50x, 100x, 250x, 5000x; (B) PU-10-SEBS/TiO₂-0,5 – 50x, 100x, 250x, 5000x; (C) PU-10-SEBS/TiO₂-1,0 – 50x, 100x, 250x, 5000x;

A avaliação das amostras deixa claro que o processo de recobrimento foi efetivo em toda face da espuma gerando uma estrutura em casca que recobre as grandes porosidades, que são visualizadas na Figura 5.13. Essa casca apresenta aspecto mais liso para todos as

composições, se observado o aumento de 50x, independente da amostra obtida. Apesar de aparentar ser um revestimento mais liso até aumentos de 250x, os aumentos de 5000x demonstram a presença de porosidades nos revestimentos de copolímero que podem ser decisivos para o contato da amostra com poluentes e permitir processos de purificação no adsorvente, principalmente possibilitados pela presença da nanopartícula de TiO_2 ¹⁸³. Essa porosidade foi resultado do processo NIPS no qual fases ricas em polímeros e fases ricas em solventes são formadas, e levam à obtenção de poros após a evaporação do solvente⁶⁸.

O efeito visualizado e discutido pela presença da partícula inorgânica TiO_2 no copolímero puro, Figura 5.30, é observado na Figura 5.31, no aumento de 5000x. A amostra PU-10-SEBS/ TiO_2 -0, Figura 5.30A, apresenta estrutura de poros espaçadas, sem regularidade no tamanho das porosidades distribuídas na faixa de $1,99 \pm 1,27 \mu\text{m}$, porém, conforme avaliamos as Figuras 5.30B e C referentes as espumas recobertas com SEBS e algum conteúdo de nanopartícula, os poros começam a apresentar morfologias parecidas, assim como as faixas de tamanho mais estreitas, $0,95 \pm 0,31 \mu\text{m}$ e $0,86 \pm 0,31 \mu\text{m}$, respectivamente para PU-10-SEBS/ TiO_2 -0.5 e PU-10-SEBS/ TiO_2 -1.0. Isso sugere, certa indução na mudança de morfologia e arranjo dos poros causada pelo TiO_2 ¹⁸².

Nessas análises morfológicas, a identificação dessa nanopartícula, como demonstrada anteriormente, também foi realizada através de análise elementar via EDS, como mostra a Figura 5.32

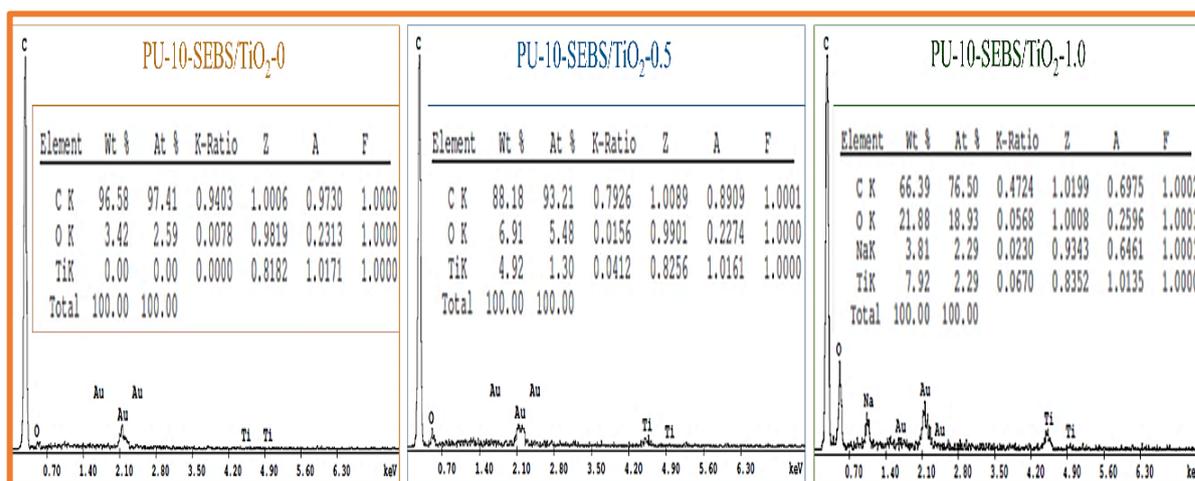


Figura 5.32 - Análise elementar das amostras de espumas recobertas via EDS.

A quantificação do elemento titânio (Ti) em uma região da amostra demonstrou como esperado para a amostra PU-10-SEBS/ TiO_2 -0, que não possui nanopartículas em sua estrutura,

nenhuma detecção do elemento. Também conforme esperado, as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 apresentaram detecção de Ti na análise e em teores atômicos diferentes. Na amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 detectou-se um teor atômico de 1.30% e para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 detectou-se na região analisada um teor atômico de 2.29% demonstrando efetivamente que a amostra possui um maior teor, quase o dobro, devido a maior quantidade de nanopartícula incorporada no “não solvente” durante a síntese do revestimento na espuma.

A avaliação da morfologia do sistema espuma, revestimento e nanopartículas produzido, tem continuação na Figura 5.33 onde análises de microtomografia são realizadas na amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0, Figura 5.33A), PU-10-SEBS/TiO₂-0.5, Figura 5.33B) e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 Figura 5.33C). A distribuição de poros e os parâmetros de estrutura do material também são apresentados na Figura.

As imagens de microtomografia mostram que as espumas nas três condições de revestimento com copolímero, possuem tamanho de poros na faixa de macroporos e com característica de quase total interconexão.

A composição sem conteúdo de nanopartícula no revestimento concentra a distribuição de tamanho de poros em torno de 450μm conforme indica os gráfico-imagens na Figura 5.33A). Comparando com a amostra de espuma PU-10, na Figura 5.12c) percebe-se uma redução da média de diâmetro de poros de cerca de 50μm. A introdução do revestimento de SEBS, se deu pelo processamento, para apenas uma das faces, marcada com retângulos laranjas em todas as amostras, o que foi suficiente para cobrir alguns poros no material e reduzir a sua distribuição de porosidades em comparação a espuma pura. Esse fator seletivo demonstra o controle do processo *dip-coating* e consolidação do revestimento pelo processo NIPS. O mesmo comportamento pode ser visto na Figura 5.33B) e 5.33C) onde é possível notar em comparação a Figura 5.12c) um aumento na distribuição de poros na faixa de tamanhos abaixo de 50μm onde, para a espuma PU-10, obtiveram-se valores mínimos na faixa de 150μm.

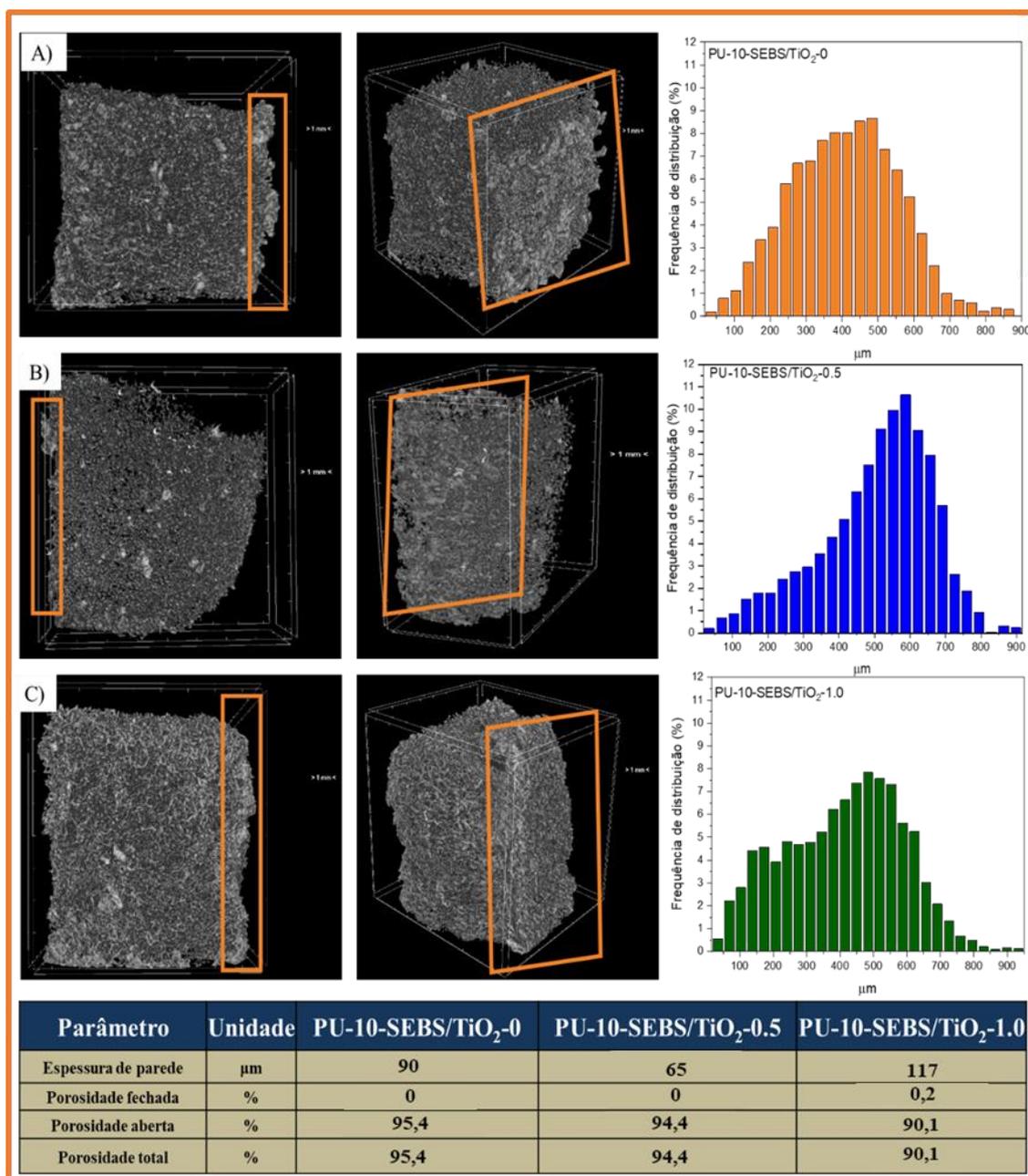


Figura 5.33 - Análise de microtomografia de raios-X das espumas de poliuretano recobertas com copolímero SEBS e titânia - A) PU-10-SEBS/TiO₂-0, B) PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e C) PU-10-SEBS/TiO₂-1.0.

Percebe-se pela análise do gráfico de distribuição de tamanhos, que há um pequeno ganho na distribuição de tamanho de poros abaixo de 100μm^{25,118} para todas composições PU-10-SEBS/TiO₂-0, PU-10-SEBS/TiO₂-0.5, e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0.

Apesar de não ser possível verificar diretamente na distribuição de poros a faixa dos tamanhos de poros presentes no revestimento, observa-se uma redução na porosidade aberta do sistema conforme introduz-se a nanopartícula de TiO₂ no sistema. Essa porosidade reduziu de

95.42% para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0, para 94.41% na amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0.5, e 90.12% para amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1.0.

Outro efeito que pode ser notado pela presença do revestimento contendo as nanopartículas de TiO₂ é apresentado na Figura 5.34 que apresenta as medidas de molhabilidade a partir da obtenção do ângulo de contato entre gota séssil e a superfície do recobrimento na espuma.

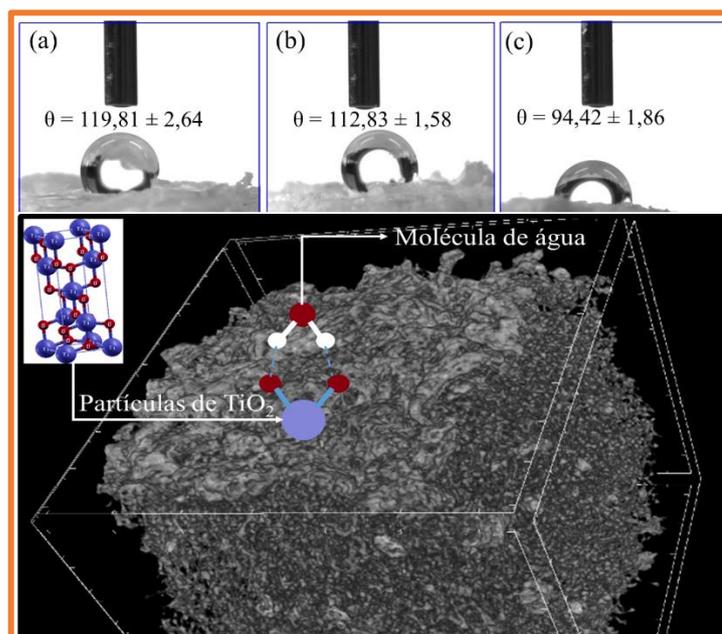


Figura 5.34 - Análise de ângulo de contato realizado para a espuma de poliuretano contendo revestimento de SEBS e diferentes percentuais de TiO₂. (a) PU-10-SEBS/TiO₂-0 (b) PU-10-SEBS/TiO₂-0,5 (c) PU-10-SEBS/TiO₂-1,0.

O valor médio do ângulo de contato para a espuma PU-10, $\theta = 103,86^\circ$, sem nenhum tipo de revestimento, foi apresentado na Figura 5.15 e demonstrou o caráter hidrofóbico da espuma polimérica produzida¹⁵⁴. O copolímero em bloco SEBS evidencia um caráter hidrofóbico bem estabelecido cientificamente $\theta = 106^\circ$ ¹⁸⁴, e tem sido trabalhado sua hidrofiliabilidade através de funcionalizações químicas¹⁸⁵. Indiretamente, há uma tendência que esses materiais não separem de fase minimizando o número de interfaces entre eles, a fim de minimizar as diferenças de energia superficiais, sugerindo uma boa adesão entre o sistema espuma e copolímero¹⁵⁴. Esse comportamento pode auxiliar o desempenho da espuma revestida em meio aquoso, uma vez que o revestimento contendo as nanopartículas no sistema não deve se separar da espuma. De forma semelhante, a diferença de hidrofiliabilidade entre as nanopartículas de TiO₂, hidrofílicas¹⁸⁶, leva a uma tendência de separação entre a

nanopartícula e o SEBS sugerindo uma segregação da nanopartícula para a superfície dos revestimento de SEBS¹⁵⁴ assim como ocorrido entre a nanopartícula de Ce/Ha e a espuma de poliuretano¹⁸⁷.

O resultado prático dessa possível segregação é a presença de nanopartículas de TiO₂ na superfície do revestimento, promovendo uma maior interação hidrofílica com a água na análise de ângulo de contato, aumento da hidrofobicidade, e redução do ângulo de contato observada na Figura 5.34. Para as composições contendo 0.5 e 1.0% de TiO₂, houve queda do ângulo de contato de $\theta = 119,81^\circ$ para respectivamente $\theta = 112,83^\circ$ e $\theta = 94,42^\circ$ nas amostras PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0.

Com esse resultado, espera-se também superfícies disponíveis na partícula aptas e expostas a realizar fotocatalise¹⁰⁰.

Análise térmica

A avaliação das curvas de termogravimetria, agora envolvendo a espuma de poliuretano recoberta com o copolímero SEBS e três composições de nanopartícula, visou determinar se esse processo de modificação gerou alterações significativas na estabilidade térmica do material.

Comumente, conforme discutido para a análise das espumas de poliuretano puro na Figura 5.17, a observação das curvas de perda de massa indica para todas as composições um fenômeno comum ocorrendo e já anteriormente referenciado. Uma decomposição térmica em três estágios²⁵. Aqui, na Figura 5.35, verifica-se que o processo de degradação das amostras de poliuretano contendo revestimento de SEBS ocorreu em “praticamente” duas etapas.

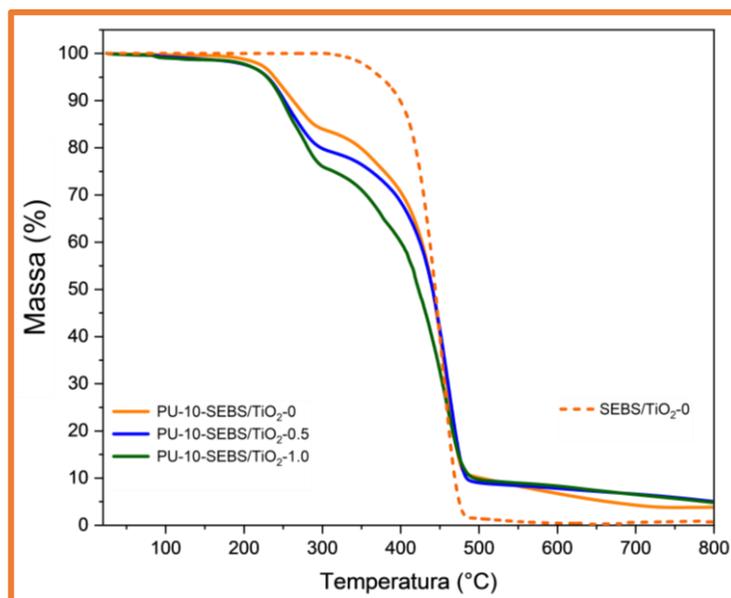


Figura 5.35 - Análise termogravimétrica (TGA) realizada para revestimento de SEBS sem nanopartícula (SEBS/TiO₂-0) e para as espumas de poliuretano PU-10 contendo revestimento de SEBS e diferentes percentuais de TiO₂ (PU-10-SEBS/TiO₂-0, PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0).

Anterior a esses três grandes passos de decomposição, autores referenciam uma perda de voláteis advindos da síntese da espuma que não foram reagidos, ou de água minimamente adsorvida entre 100°C e 200°C^{25,119,156}. Tal perda ocorre em mesma faixa de temperatura, visualizada para as três composições da espuma contendo o revestimento.

As amostras PU-10-SEBS/TiO₂-0, PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 apresentam um primeiro grande evento de perda de massa iniciando em torno de 200°C e finalizando em 330°C. Para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0 a perda é de cerca de 16,73% e para PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 respectivamente de 19,58% e de 24,12%. O mecanismo está relacionado a quebra de segmentos rígidos e grupos funcionais mais sensíveis como ligações uretânica e ureia do material, e na conversão destes em grupos isocianatos que são voláteis e acabam saindo da estrutura do material¹⁵⁶. A amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 revela nessa faixa de perda de massa uma redução maior na massa em comparação a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 que por sua vez é maior que a perda de massa da amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0, reflexo do maior teor de TiO₂ na primeira amostra, seguido da segunda amostra e nenhum teor na terceira. Avaliando-se a Figura 5.4, a perda de massa da TiO₂ ocorre completamente nessa faixa de temperatura em cerca de 14% da massa de TiO₂, o que explica a perda mais pronunciada de massa para as amostras contendo a nanopartícula em comparação a

amostra somente recoberta com o copolímero. De forma semelhante também, explica a maior perda de massa para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 nessa faixa de temperatura.

A partir de 350°C até 450°C, o segundo grande evento, discutido em análises anteriores, consiste numa perda de massa referente a decomposição do poliuretano^{25,119,156,157}, e do nanocompósito de Ce/Ha nesta composição. Entretanto o passo diferente aqui visualizado está relacionado à degradação do copolímero SEBS que ocorre em uma única etapa entre 350°C e 500°C, principalmente devido à cisão da cadeia no limite das fases de estireno do (poliestireno) e do etileno-butileno do domínio de poli(etileno-r-butileno)¹⁸⁸. Esses fatores acarretam numa perda de massa respectivamente de 69,91%, 67,61% e de 61,56% para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-0, PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0. Essas pequenas flutuações estão relacionadas a pequenas flutuações em massa de Ce/Ha nas amostras bem como pequenas flutuações na incorporação do SEBS.

Entre 500°C e 650°C ocorre uma pequena perda de massa para as amostras de espuma revestidas, devido a outros mecanismos de degradação já relatados que continuam a ocorrer como, a recombinação de isocianatos em nitretos, grupos aminobenzênicos grupos formados por ligações amidas entre benzenos, liberações de novas moléculas de dióxido de carbono, metil e etil benzenos que são voláteis nessa faixa de temperatura, e ligações entre carbonos^{119,156}. Além disso, há também nessa faixa de temperatura, a perda de massa do nanocompósito Ce/Ha, presente na formulação da espuma PU-10. As amostras PU-10-SEBS/TiO₂-0, PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0, nessa mesma faixa apresentaram perda de massa de 4,78% , 1,83% e 2,34% respectivamente e o resíduo final obtido é respectivamente de 3,63%, 4,72 % e 4,52%.

5.6 Comportamento de fotodegradação de corante das espumas de poliuretano revestidas de copolímero sebs via (*non solvent induced phase separation*) nips, contendo titânia

Após compreensão da espuma revestida com SEBS e proporções distintas de titânia no material, torna-se necessário verificar o desempenho desse sistema em meio aquoso. A análise por espectroscopia UV-Vis possibilitou verificar o comportamento de fotodegradação de corante azul de metileno em meio aquoso. Para tal, foi necessário obter-se curvas de calibração em faixas de concentração as quais fosse possível manter a linearidade da lei de Beer-Lambert, equação 4.1, para o corante em pH=2,0 e em água DI, pH=6,5, pH da água deionizada em 18.2MΩ.cm. As curvas de calibração obtidas pela relação concentração *versus* absorvância, bem como as faixas de concentração, são apresentados nos gráficos obtidos, Figura 5.36.

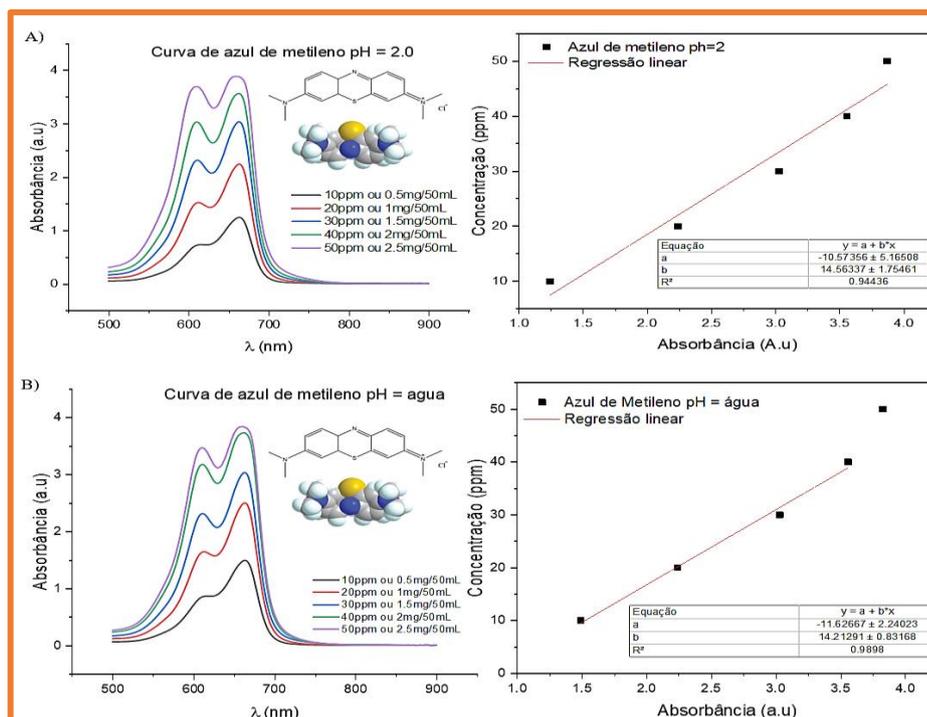


Figura 5.36 - Curvas de calibração obtida via UV-Vis para Azul de metileno em A) pH=2,0 B) em água DI, pH=6,5.

A partir da confirmação da manutenção da lei de Beer-Lambert para as condições em estudo foi possível verificar após cada coleta de alíquotas em tempos distintos a redução do teor de azul de metileno através do processo de fotocatalise e e adsorção com a condição em ausência de luz nos pH's definidos. O resultado dessa análise é apresentado na Figura 5.37. O pH em meio básico não foi apresentado devido a degradação do corante e consequente influência dos resultados do teste fotocatalítico.

Os primeiros 30 minutos de coleta das alíquotas contendo o poluente ocorreram na ausência de luz externa sendo possível portanto verificarmos o efeito da adsorção do corante no material.

Em termos de adsorção, verifica-se pela Figura 5.37, que no pH=2,0 nenhuma amostra apresentou uma capacidade adsorptiva até os 30min iniciais do ensaio. Na análise da Figura 5.16 o potencial zeta da amostra PU-10 é positivo e demonstra um acúmulo de cargas positivas na espuma¹⁸⁷, o que pode ter levado a uma repulsão do corante azul de metileno, um corante catiônico^{98,189}, Figura 5.36. A razão entre as concentrações do corante em solução não se alterou no início do processo até 30min após o ensaio. Fato que não ocorreu para as amostras em pH=6,5. Neste pH, as amostras apresentaram um pouco de adsorção de azul de metileno, adsorção que pode ser atribuída em partes à espuma de PU-10 e em partes pela nanopartícula de TiO₂⁹⁸ na

superfície no revestimento de SEBS. Na amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0, referente a Figura 5.37D) verifica uma redução de 1,77% no percentual de azul de metileno em 30min de ensaio, redução que pode ser atribuída ao acúmulo de cargas negativas na espuma neste pH, Figura 5.17. Tais cargas são capazes de atrair moléculas do corante e adsorvê-lo. Nesta mesma observação, verifica-se que para a espuma PU-10-SEBS/TiO₂-0.5, Figura 5.37E) e para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 Figura 5.37F), as adsorções aumentaram respectivamente e houve uma redução em 3,34% e 3,57% na quantidade de azul de metileno em meio aquoso, verificando-se que as amostras contendo nanopartícula, apresentam consigo uma a adsorção advinda do nanossistema.

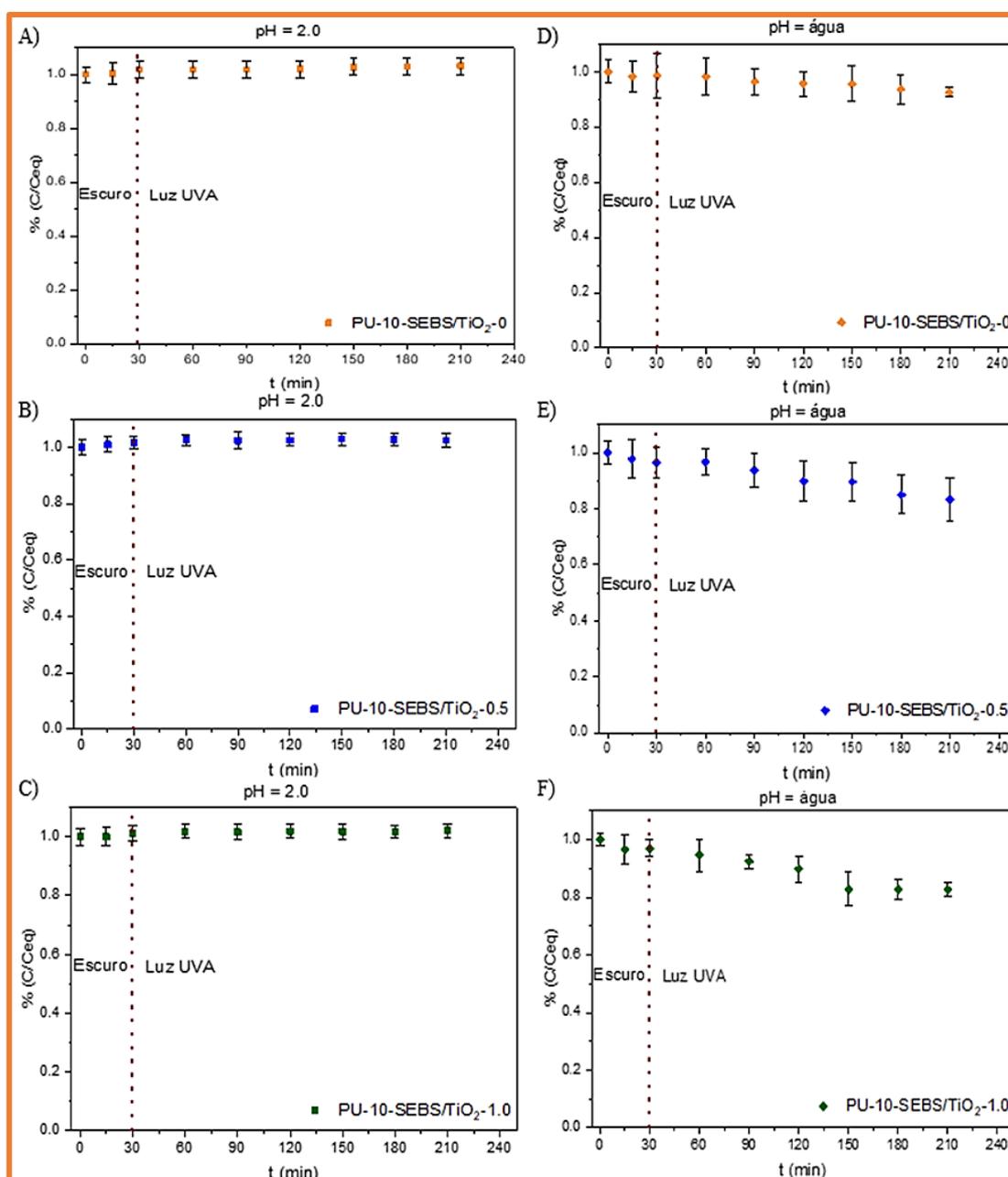


Figura 5.37 - Curvas de redução da concentração de azul de metileno ao longo do tempo, na ausência e na presença de luz UVA, obtida via UV-Vis. A) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0 em pH=2,0, B) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 em pH=2,0, C) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0 em pH=2,0, D) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0 em água DI, pH=6,5, E) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 em água DI, pH=6,5, F) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0 em água DI, pH=6,5.

Após o acionamento da luz UVA, entra em cena a capacidade fotocatalítica do material^{121,190,191}. Para que seja realizado o processo de fotocatalise oxidativa, uma fonte de energia deve gerar um movimento de elétrons da banda de valência para a banda de condução da nanopartícula de TiO₂, elétrons que por sua vez atacam espécies em meio aquoso, transformando-as em radicais oxidantes que oxidam o corante de azul de metileno^{97,189}, esquema apresentado na Figura 3.11.

Portanto para haver fotocatalise oxidativa as moléculas de água e oxigênio do meio precisam ser funcionalizadas, também por sua adsorção na superfície da partícula^{97,189}. Sugere-se que a degradação fotocatalítica inclua a produção de um par elétron/buraco (e^-/h^+), que atacam espécies aquosas levando à formação de radicais hidroxila (OH·) e ânions radicais superóxido ($\bullet O_2^-$). Esses radicais são as espécies oxidantes nos procedimentos de oxidação fotocatalítica¹⁸⁹. As espécies radicais ($\bullet O_2^-$ e $\bullet OH$) resultantes do processo de oxidação-redução interagem então com a molécula de azul de metileno e quebram a molécula até uma molécula simples de anel único que é ecologicamente correta, e estruturas como H₂O, Cl⁻, CO₂, SO₄²⁻ e NO₃⁻^{190,192,193}.

No caso das amostras em pH=2,0, Figuras 5.37A), B) e C), verificou-se que não houve ativação do processo fotocatalítico pela constância na concentração do azul de metileno, mesmo com a luz UVA acesa por 180min. Aqui há a sugestão de que em pH=2,0 as cargas positivas no meio aquoso competem com o azul de metileno, também carregado positivamente, por um lugar na adsorção na superfície da partícula em busca dos elétrons produzidos pela fotocatalise, ou seja, o desequilíbrio de espécies positivas consome os elétrons gerados, não formando espécies oxidantes que degradam o corante¹⁹⁴.

Por outro lado, em pH=6,5 da água, amostras 5.37E) e F), a pequena concentração de nanopartícula gerou atividade fotocatalítica levando a uma maior redução do conteúdo de azul de metileno ao longo do tempo de ativação da luz UVA a partir de 30min de contato com a amostras, durante 180min. Sugere-se que essa degradação fotooxidativa, ocorra devido a redução de cargas positivas no meio aquoso que não consomem todos os elétrons gerados pela

titânia, permitindo a formação dos radicais oxidantes. Na Figura 5.17 a espuma assume cargas negativas em $\text{pH}=6,5$ na água, e as nanopartículas estão próximas ao seu ponto isoelétrico¹⁹⁴. Assim, os elétrons gerados na superfície da partícula conseguem principalmente, ativar espécies oxidantes em sua superfície, que por sua vez são responsáveis em degradar o corante de azul de metileno.

A Figura 5.38, apresenta em termos percentuais, a degradação do corante de azul de metileno que ocorreu ao final de 180min de ensaio com luz UVA, totalizando 210min de ensaio. Nela é possível confirmar que o efeito de fotocatalise ocorre somente no $\text{pH}=6,5$.

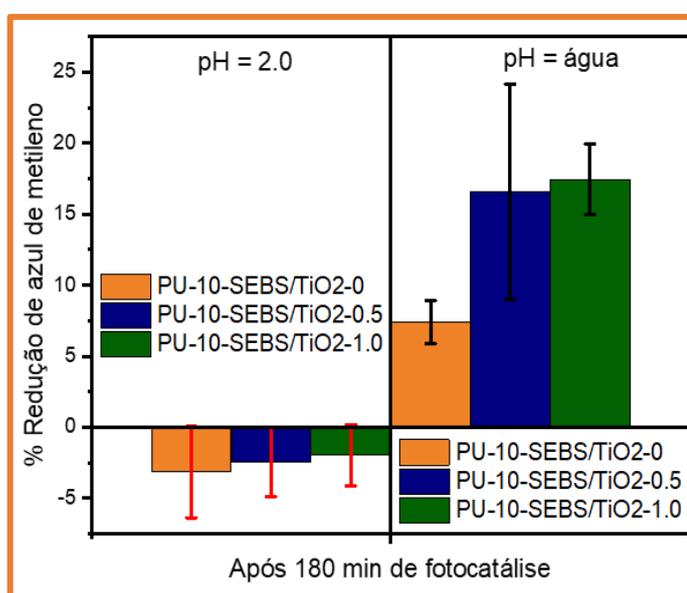


Figura 5.38 – Redução máxima percentual de azul de metileno após 180 minutos de fotocatalise em $\text{pH}=2,0$ e $\text{pH}=6,5$ em água, para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂ – 0, PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0 .

Em água, $\text{pH}=6,5$, houve reduções percentuais respectivas de 7.4% para a amostra de PU-10-SEBS/TiO₂-0, e de 16,6% e 17,4% para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂-1.0. Considerando-se a redução no teor de azul de metileno para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-0 como efeito somente da adsorção, o efeito líquido da fotocatalise gerada com apenas 0.5% em massa de TiO₂ na espuma, aproximadamente 10mg de TiO₂ foi de 9,2% e de 10,0% para aproximadamente 20mg de TiO₂ na mesma quantidade de azul de metileno. Dobrar a concentração de TiO₂ não necessariamente significou dobrar a atividade fotocatalítica. Com uma maior carga, as partículas de TiO₂ podem atuar como uma barreira para a radiação UV incidente e impedir sua chegada a outras partículas. Outra possível razão é a aglomeração das nanopartículas de TiO₂, que é favorecida por sua alta energia superficial e área superficial^{98,100}.

Portanto, a área superficial efetiva do nanossistema diminui e é esperada uma redução na eficiência de degradação do azul de metileno¹⁹¹.

É possível perceber que este material é promissor devido sua capacidade de ativação fotocatalítica em pH distintos, e ativação principal no pH da água pura, bem como pela capacidade de monitoramento posicional do fotocatalizador imobilizado no revestimento que recobre a espuma de poliuretano. Entretanto, o desempenho do sistema fotocatalítico foi um pouco inferior ao relatado para a nanopartícula pura de TiO₂ quando o desempenho para 120min foi de cerca de 60-65% de remoção do corante azul de metileno⁹⁸. Essa remoção, porém, precisava de processos posteriores para separação do nanossistema do meio aquoso, que em certos casos nem pode ser separado em sua totalidade⁹⁸ gerando mais resíduo para o meio. A redução do desempenho catalítico deste material pode ser atribuída a imobilização de parte da superfície da partícula no recobrimento de SEBS.

A última avaliação do potencial de fotocatalise do material é apresentada na Figura 5.39 nas curvas de ajuste cinético para de oxidação fotocatalítica do azul de metileno

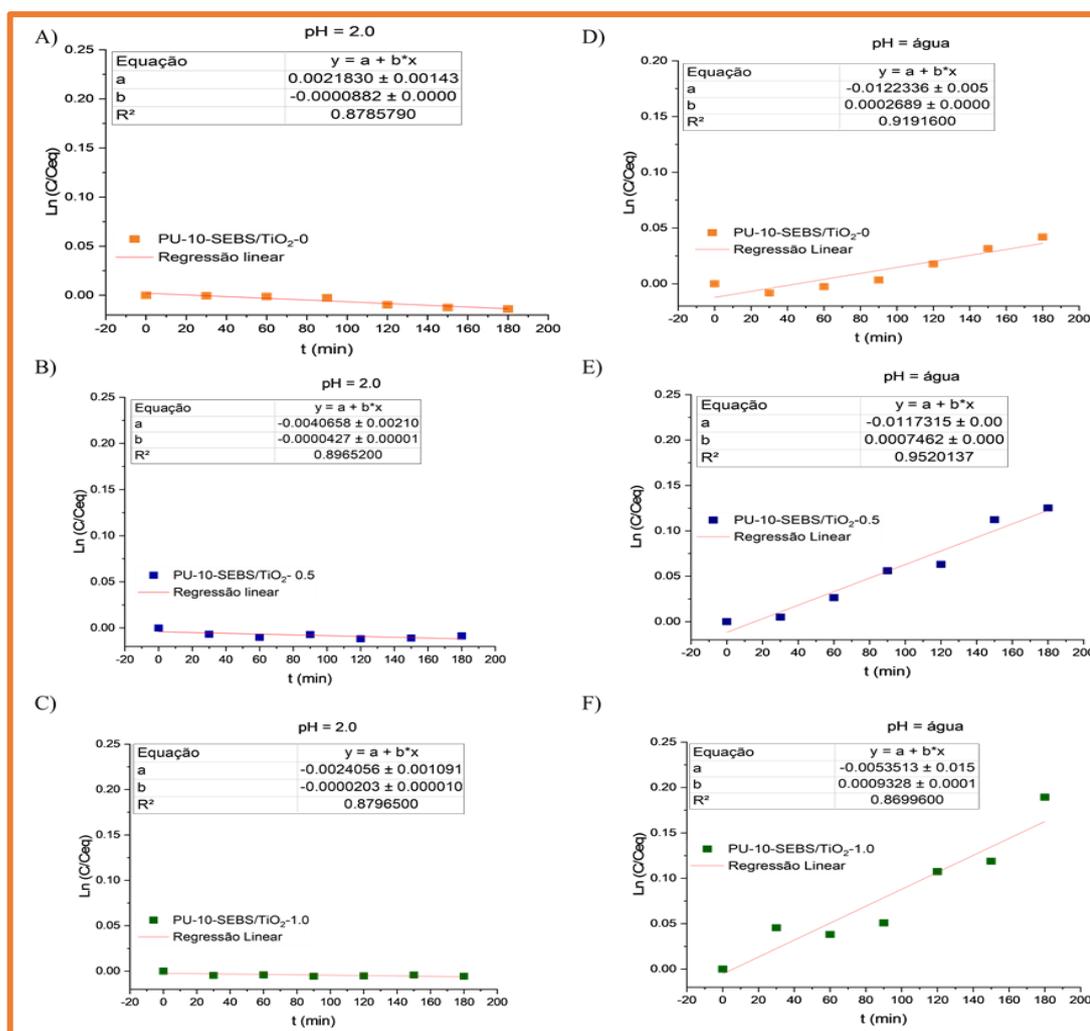


Figura 5.39 - Curvas de ajuste cinético de oxidação fotocatalítica para determinação de constante reacional fotocatalítica obtida via UV-Vis. A) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0 em pH=2,0, B) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 em pH=2,0, C) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0 em pH=2,0, D) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0 em água DI, pH=6,5, E) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 em água DI, pH=6,5, F) Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0 em água DI, pH=6,5

Nas curvas anteriores, Figura 5.39, o valor b da regressão apresentado para as curvas retratam as constantes k_{app} . Todas as amostras em pH=2,0, indo ao encontro ao que foi discutido, apresentam uma constante cinética de primeira ordem muito próxima a 0 indicando não haver praticamente nenhum comportamento fotocatalítico neste meio. A amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0, (Figura 5.39A), a amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5, (Figura 5.39B) e a amostra Amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0, (Figura 5.39C), apresentaram k_{app} respectivos de -0,0000882, -0,0000427 e -,0,0000203.

Quando apresentamos os valores das constantes e observamos as curvas da Figura 5,39D), E) e F) verifica-se uma curva cinética positiva onde demonstra-se a redução da concentração de azul de metileno ao longo do tempo, sendo governada pela constante k_{app} de valores 0,0002689, 0,0007462 e 0,0009328 nas amostras PU-10-SEBS/TiO₂ – 0, PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0. Essas constantes estão na faixa de ordem de grandeza 10 vezes maior do que os valores encontrados em pH=2,0 mostrando que em pH=6,5 há um fator fotocatalítico ocorrendo. A condição de adsorção da amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0, (Figura 5.39D), também é incorporada nos cálculos^{93,101} de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood e gera uma curva cinética crescente, porém com k_{app} de valor menor do que os determinados para amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 0.5 e PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0.

A amostra PU-10-SEBS/TiO₂ – 1.0 apresentou maior redução de concentração de azul de metileno em um tempo menor, o que atribui-se a maior concentração de nanopartícula de TiO₂, o agente fotocatalítico, onde percebe-se que é possível para este sistema, buscar maiores capacidades de fotocatalise e destruição de corantes a partir da maior incorporação em massa de nanopartícula de TiO₂ no revestimento de SEBS que recobre as espumas de poliuretano, desde que ocorra a dispersão e distribuição das partículas no sistema.

Um ponto negativo é que a expressão para a taxa de fotomineralização de substratos orgânicos, como corantes azul de metileno em TiO₂ irradiado, segue a lei de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as quatro situações possíveis; (a) a reação ocorre entre duas substâncias adsorvidas, (b) a reação ocorre entre um radical na solução e uma molécula de

corante adsorvida, (c) a reação ocorre entre um radical ligado à superfície da partícula e a molécula de corante na solução, e (d) a reação ocorre com ambas as espécies estando em solução. Em todos esses mecanismos, modela-se a mesma expressão, àquela derivada do modelo L-H, que embora represente o que está ocorrendo, não permite descrever qual o mecanismo, e se o mesmo ocorre na solução ou na interface da nanopartícula¹⁰¹.

De acordo com os resultados obtidos nessa seção e na anterior para o sistema contendo SEBS e diferentes concentrações de partícula de TiO₂, a estrutura mais promissora com relação a purificação de sistemas aquosos contendo corantes catiônicos é a estrutura que apresenta 1% de TiO₂ em sua composição. Pensando dessa forma, nas seções seguintes serão discutidos alguns efeitos gerados pela presença de TiO₂ no sistema contendo copolímero que pode ser automontável. O adsorvente completo, espuma mais revestimento e nanopartículas estudado foi definido pelos resultados anteriores, sendo portanto a amostra PU-10-PS-b-P4VP-1.0, formada por espuma de poliuretano com 10% de Ce/Ha e 1% de TiO₂ em massa de copolímero PS-b-P4VP.

5.7 Espumas de poliuretano revestidas de copolímero PS-b-P4VP via (*self assembly non solvent induced phase separation*) snips contendo titânia

Análises físico-químicas

A abordagem *dip-coating* é altamente promissora para escalabilidade industrial, pois proporciona um bom controle sobre a espessura e evita a formação de misturas gasosas explosivas. Contudo, comparação com as técnicas de pulverização, são consumidas maiores quantidades de soluções poliméricas¹⁹⁵. A validação do processo de recobrimento das espumas via *dip-coating* por copolímero foi realizada na seção 5.5 com a obtenção de espumas de poliuretano revestidas com copolímero SEBS.

O auto ordenamento do copolímero permite a formação de estruturas de poros de mesmo tamanho, isoporos, em faixas geralmente de 20-60nm^{82,196}, mesoporos, e tem sido estudado para a fabricação de membranas de ultrafiltração^{22,23,195}. Esses materiais melhoram a seletividade do sistema^{70,116}, e mantêm o fluxo²², porém podem apresentar *fouling*^{3,183,197}, baixas propriedades mecânicas necessitando muitas vezes de um substrato⁶⁹, não são multifuncionais e necessitam de customizações^{74,77,80,198}. Portanto precisam ser obtidos em novos substratos e incluir novas atribuições em seu *design*. Nessa seção, o processo de *self assembly non solvent induced phase separation* (SNIPS) é testado na funcionalização de espumas de poliuretano, obtidas pelo

processo *dip-coating* utilizando copolímero automontável de poli(estireno-*b*-4-vinilpiridina), copolímero que apresenta blocos automontáveis^{23,70,77}, e que entretanto, ainda não foram testados na aplicação como revestimentos de espumas contendo estruturas macroporosas⁷².

A Figura 5.40 apresenta as análises de FTIR desse copolímero, antes de sua aplicação como revestimento, a fim de verificarmos mudanças no material que pudessem ser ocasionadas pelo processo de inversão de fases e pela introdução de nanopartículas na estrutura do material polimérico.

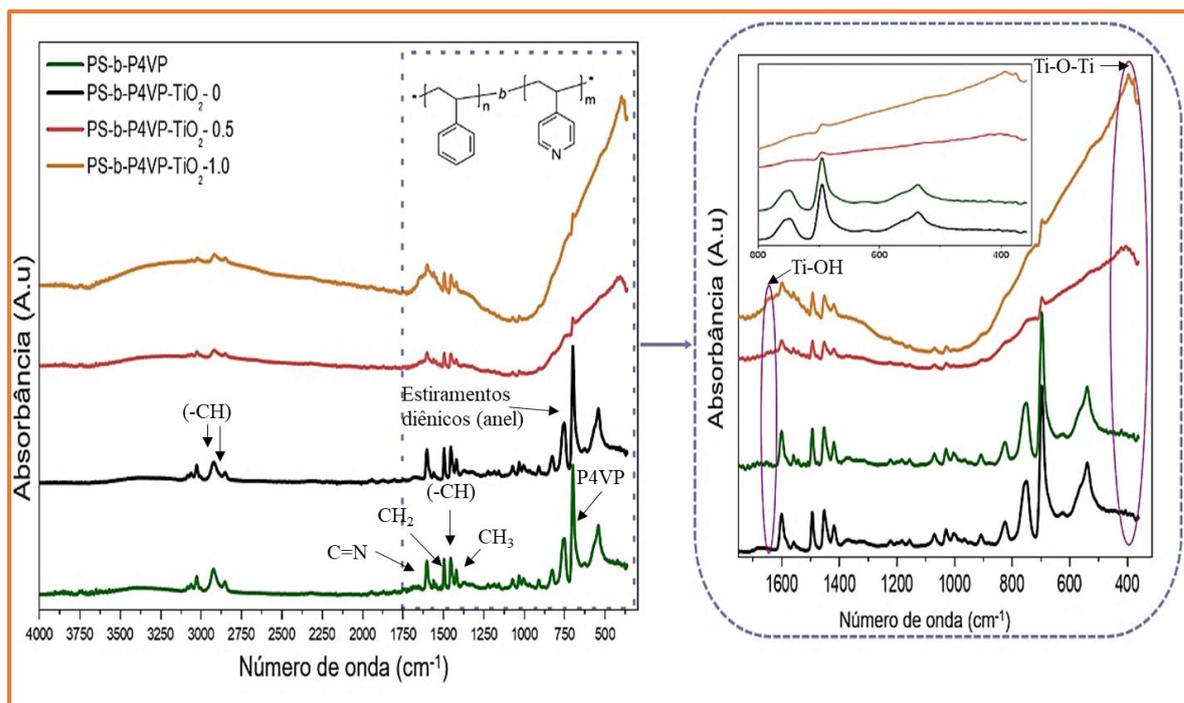


Figura 5.40 – Espectro de FTIR para os recobrimentos de PS-*b*-P4VP contendo TiO₂.

Na Figura 5.40, visualiza-se na curva verde a amostra de PS-*b*-P4VP como recebido, e a amostra PS-*b*-P4VP-TiO₂-0 é o polímero após solubilização em solvente e precipitado em etanol. As amostras PS-*b*-P4VP-TiO₂-0.5 e PS-*b*-P4VP-TiO₂-1.0 contém respectivamente 0.5% e 1.0% m/m de TiO₂ em relação a massa de copolímero, incorporada através do não solvente (etanol).

A tabela 5.10 apresenta as bandas de absorção e suas vinculações com os grupos químicos correspondentes de interesse avaliados na Figura 5.40.

Tabela 5.10 – Número de onda e assinaturas químicas do revestimento de PS-*b*-P4VP contendo TiO₂.

Número de onda e as assinaturas químicas

PS-b-P4VP		PS-b-P4VP/TiO ₂ -0		PS-b-P4VP/TiO ₂ -0.5		PS-b-P4VP/TiO ₂ -1.0	
Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos	Bandas (cm ⁻¹)	Grupos químicos
3080	estiramento da P4VP	3080	estiramento da P4VP	3080	estiramento da P4VP	3080	estiramento da P4VP
3058	estiramento da P4VP	3058	estiramento da P4VP	3058	estiramento da P4VP	3058	estiramento da P4VP
3023	-CH aromático	3023	-CH aromático	3023	-CH aromático	3023	-CH aromático
2918	-CH assimétrico	2918	-CH assimétrico	2918	-CH assimétrico	2918	-CH assimétrico
2850	-CH simétrico	2850	-CH simétrico	2850	-CH simétrico	2850	-CH simétrico
				1630	- Ti-OH	1630	- Ti-OH
1598	estiramento de C = N e C = C dos anéis aromáticos	1598	estiramento de C = N e C = C dos anéis aromáticos	1598	estiramento de C = N e C = C dos anéis aromáticos	1598	estiramento de C = N e C = C dos anéis aromáticos
1555	C=N anel de piridina	1555	C=N anel de piridina	1555	C=N anel de piridina	1555	C=N anel de piridina
1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular	1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular	1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular	1492	Vibrações em estiramento do -CH no anel aromático e -CH em deformação angular
1450	Estiramento do CH em -CH ₂	1450	Estiramento do CH em -CH ₂	1450	Estiramento do CH em -CH ₂	1450	Estiramento do CH em -CH ₂
1415	Estiramentos na P4VP, C=N anel de piridina	1415	Estiramentos na P4VP, C=N anel de piridina	1415	Estiramentos na P4VP, C=N anel de piridina	1415	Estiramentos na P4VP, C=N anel de piridina
1220	Estiramento C-N	1220	Estiramento C-N				
1068	-CH	1068	-CH	1068	-CH	1068	-CH
1027	vibrações -CH em grupos aromáticos	1027	vibrações -CH em grupos aromáticos	1027	vibrações -CH em grupos aromáticos	1027	vibrações -CH em grupos aromáticos
1000	Estiramentos no bloco de P4VP	1000	Estiramentos no bloco de P4VP	1000	Estiramentos no bloco de P4VP	1000	Estiramentos no bloco de P4VP
966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-	966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-	966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-	966	grupos vinil di substituídos em cadeia CH ₂ =CH-
905	Dobramento C=C monossustituído	905	Dobramento C=C monossustituído				
820	Dobramento C=C trissustituído	820	Dobramento C=C trissustituído	820	Dobramento C=C trissustituído	820	Dobramento C=C trissustituído
756	vibrações -CH em grupos aromáticos	756	vibrações -CH em grupos aromáticos	756	vibrações -CH em grupos aromáticos	756	vibrações -CH em grupos aromáticos
748	Dobramento C-H 1,2-dissustituído e monossustituído	748	Dobramento C-H 1,2-dissustituído e monossustituído				

			e derivado do benzeno				
695	Dobramento C-H derivado do benzeno	695	Dobramento C-H derivado do benzeno	695	Dobramento C-H derivado do benzeno	695	Dobramento C-H derivado do benzeno
620	modos de alongamento do anel de piridina	620	modos de alongamento do anel de piridina				
540 - 536	-CH flexão fora do plano em anel aromático	540 - 536	-CH flexão fora do plano em anel aromático	540	-CH flexão fora do plano em anel aromático	540	-CH flexão fora do plano em anel aromático
				460-400	Ti-O-Ti modo de alongamento da ligação Ti-O	460-400	Ti-O-Ti modo de alongamento da ligação Ti-O

A observação dos espectros referentes a amostra PS-b-P4VP e PS-b-P4VP/TiO₂-0, respectivamente as curvas verde e preta na Figura 5.40, indica que não houve mudanças estruturais no copolímero após sua solubilização e inversão de fase em não solvente. Ambas curvas apresentam as mesmas bandas de absorção resumidas na tabela 5.10. Para estes materiais, alguns grupos químicos presentes no SEBS, principalmente referentes ao bloco de poliestireno, se repetem e podem ser identificados novamente. Em 3023cm⁻¹ grupos -CH em anéis aromáticos referentes ao bloco de poliestireno aparecem, bem como em 1492cm⁻¹, 1027cm⁻¹, 756cm⁻¹, 748cm⁻¹, 695cm⁻¹ e 540cm⁻¹^{174-177,199}. Em 1600cm⁻¹, 905cm⁻¹, 820cm⁻¹ também são revelados o picos referentes a estiramentos diênicos em anéis aromáticos advindo do grupo estireno^{177,180}.

O pico de número de onda de 2918cm⁻¹, também se refere a estiramentos -CH assimétricos advindos de todas as estruturas no polímero, não aromáticos, assim como os grupamentos 2850cm⁻¹, 1068 cm⁻¹. Referente ao -CH₂, encontram-se no modo de estiramento, números de onda em 1450cm⁻¹^{175,176,178} e em deformação angular em 1492cm⁻¹¹⁷⁹.

A vinil piridina, presente no bloco de poli(4-vinilpiridina), contribui no espectro introduzindo alguns grupos químicos em 1598cm⁻¹ referente ao estiramento de C=N, e a movimentos desse grupo químico no anel aromático, além de modos de alongamento do anel de piridina, em 3080cm⁻¹²⁰⁰, 3058cm⁻¹²⁰⁰, 1555 cm⁻¹, 1415 cm⁻¹, 1000cm⁻¹ e 620cm⁻¹^{24,199,201,202} e outros estiramentos referentes a estrutura contendo ligações entre carbono no anel piridina, já discutidos²⁰³.

Essas avaliações são suficientes para elucidar a não alteração química do polímero após processo de precipitação adotado, entretanto é necessário verificar a presença da nanopartícula de TiO₂ adicionada ao copolímero. Verificando as condições de adição da nanopartícula de

TiO₂, algumas bandas de absorção específicas a este componente foram observados nas concentrações contendo a nanopartícula, PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 e PS-b-P4VP/TiO₂-1.0, circulos de rosa na curva 5.40.

Novamente, verifica-se atribuído à vibração de flexão do grupos hidroxilas, em torno de 1630 cm⁻¹, os modos de flexão da água fisissorvida, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados as moléculas, Ti-OH, e a banda mais característica está relatada em 460cm⁻¹ indo até 400cm⁻¹, referente ao modo de alongamento assimétrico de ligações Ti-O-Ti^{98,100}. Essas assinaturas químicas presentes apenas para a nanopartícula de TiO₂, demonstram, assim como para a incorporação em SEBS, a incorporação da nanopartícula no copolímero PS-b-P4VP através do processo de inversão de fase.

Além disso, foi possível confirmar, observando-se as curvas vermelha e laranja, que representam respectivamente os materiais PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 e PS-b-P4VP-TiO₂-1.0, que há teores diferentes de TiO₂ sendo incorporados em cada um dos revestimentos, mostrando a capacidade de desenvolvimento de diferentes composições também para este copolímero. O aumento da intensidade das assinaturas químicas na faixa de 750-400cm⁻¹ referente a presença do TiO₂ nos materiais PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 e PS-b-P4VP-TiO₂-0.5 suprime a verificação de algumas bandas de menor intensidade referentes principalmente aos anéis benzênicos do copolímero nítidas para as amostras PS-b-P4VP e PS-b-P4VP/TiO₂-0. Não há, porém, indicações de mudanças significativas no material uma vez que grupos similares podem ser identificados também em outras posições no espectro.

A variação nas cargas superficiais no adsorvente pode ser evidenciada pela discussão do comportamento do potencial zeta dos revestimentos que irão revestir o sistema, uma vez que serão o primeiro contato do sistema com o meio aquoso externo. A Figura 5.41 apresenta a variação no comportamento do potencial zeta do revestimento PS-b-P4VP contendo diferentes teores de TiO₂.

Os copolímeros dibloco formados de PS-b-P4VP têm sido muito aplicados na formação de membranas via método SNIPS devido a organização das fases formadoras do material. Geralmente o P4VP é responsável pela formação dos poros e além disso, esses blocos são estímulo-responsivos, isto é, podem modificar o tamanho de poros de acordo com o pH de aplicação da membrana⁷⁰. Em um pH abaixo de 5,5, as porções de nitrogênio adquirem uma carga positiva devido à protonação. Sob tais condições, os blocos P4VP protonados incham em água. À medida que a matriz hidrofóbica que forma os blocos de PS da membrana é fixada no espaço, os blocos P4VP protonados são obrigados a esticar-se em direção ao centro do poro, o que cria nanocanais macios. O tamanho efetivo dos poros da membrana PS-b-P4VP num estado

hidratado a um pH abaixo de 5,5 torna-se significativamente menores do que o tamanho dos poros no estado seco da membrana⁷¹. Assim, o tamanho dos poros abertos da membrana PS-b-P4VP pode ser controlado ajustando o pH. O pH 5.5 corresponde a faixas próximas ou a faixa do ponto isoelétrico do copolímero PS-b-P4VP¹⁹⁹. Portanto sugere-se que abaixo do ponto isoelétrico do copolímero, o tamanho de poros do revestimento se reduz devido a protonação da poli(4-vinil piridina).

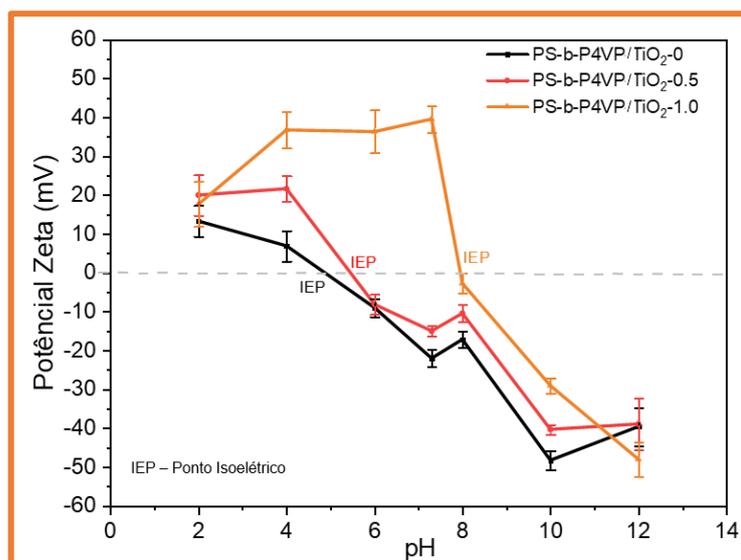


Figura 5.41 – Análise do potencial zeta realizado para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO₂, PS-b-P4VP/TiO₂-0, PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 e PS-b-P4VP/TiO₂-1.0

Verificando a Figura 5.41, observa-se que o ponto isoelétrico (IEP) do sistema copolímero sem nanopartícula PS-b-P4VP/TiO₂-0 é deslocado para valores de pH's maiores, quando há a adição da nanopartícula de TiO₂, partindo do pH~5,2 para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0, semelhante a valores já catalogados¹⁹⁹, para valores de pH~5,8 para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 e para valores de pH~8,0 para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-1.0. Dessa forma, sugere-se que cada uma das condições de revestimento que fossem produzidas por uma das três composições do material, poderia gerar estruturas de filtração mais ou menos seletivas a depender do pH a ser trabalhado. Para um pH da água deionizada, indo entre 6-8, o único revestimento que poderia assumir um tamanho de poro mais reduzido pela avaliação dos pontos isoelétricos discutidos, é o revestimento formado contendo 1% de TiO₂ onde pode haver a protonação da poli(4-vinil piridina) composicional do copolímero em bloco. Em termos de aplicação visando uma exclusão de algum contaminante por tamanho por exemplo, esse

material pode ser a melhor opção como revestimento para a espuma se a mesma for aplicada em pH=6,5.

Análise térmica

O comportamento térmico do material após a adição de nanopartículas em sua composição foi realizada via análise de DSC, Figura 5.24, principalmente avaliando o segundo aquecimento do material a fim de eliminarmos a história de processamento do mesmo.

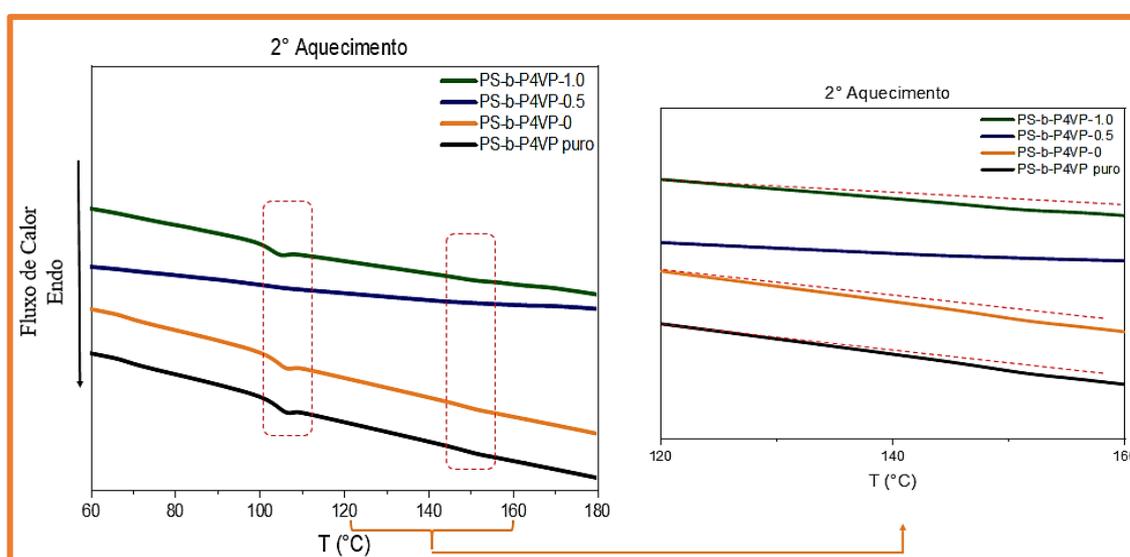


Figura 5.42 – Análise de DSC do segundo aquecimento do copolímero automontável com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO_2 , PS-b-P4VP puro, PS-b-P4VP- TiO_2 -0, PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 e PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0

O copolímero puro, PS-b-P4VP puro, foi avaliado como recebido da empresa PolymerSource®-Canadá, ao passo que as composições PS-b-P4VP- TiO_2 -0, PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 e PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0 foram obtidas em filmes a partir do processo SNIPS, usando etanol puro como não solvente, ou etanol contendo teores diferentes de nanopartícula de TiO_2 .

Observando a Figura 5.42, notamos 4 curvas de formato praticamente idêntico relatando uma pequena inflexão próxima a 105°C , região tracejada. A temperatura no ponto médio da mudança da linha de base foi definida como a temperatura de transição vítrea, T_g . Como mostrado na Figura 5.42, a medição de DSC nos copolímeros em bloco PSb-P4VP exibiu a transição vítrea referente ao poliestireno, sem qualquer tipo de deslocamento ou interposição, indicando que os copolímeros em bloco resultantes provavelmente estão separados por fases,

sem qualquer tipo de interferência da presença do TiO_2 , ou ainda sem qualquer tipo de alteração molecular no copolímero durante seu preparo. As T_g típicas do PS e P4VP são relatadas respectivamente como $\sim 100^\circ\text{C}$, e 150°C ²⁰⁴. Logo as duas temperaturas de transição vítrea coincidem às dos respectivos homopolímeros. A Figura 5.42 não evidencia bem a transição referente ao P4VP, cuja T_g é apresentada de forma bem sutil na faixa dos 151°C . Marcações por linhas pontilhadas ajudam a visualizar a mudança na linha base. É comum em copolímeros em bloco de PS-b-P4VP uma dificuldade em evidenciar uma das transições referentes de cada bloco devido a baixa fração volumétrica de um dos componentes do material²⁰⁵. Porém, ainda que sutil, esse resultado indica que o copolímero em bloco está em um estado separado por microfases^{204,205}. Existe uma grande repulsão entre os dois segmentos diferentes para o sistema PS-b-P4VP^{204,205}, e portanto a visualização de duas T_g . Tais achados estão em concordância com as caracterizações realizadas no material, presente no apêndice A.

Análises morfológicas

A Figura 5.43 apresenta a análise morfológica para o copolímero PS-b-P4VP, feita após a deposição e inversão de fase do material em substrato de silício monocristalino (*wafer* de silício). Morfologicamente, as três composições de copolímero fabricadas com teores diferentes de TiO_2 não revelaram através de microscopia eletrônica de varredura, antes mesmo de ser realizado o recobrimento na espuma, o ordenamento esperado para o copolímero nas composições estudadas.

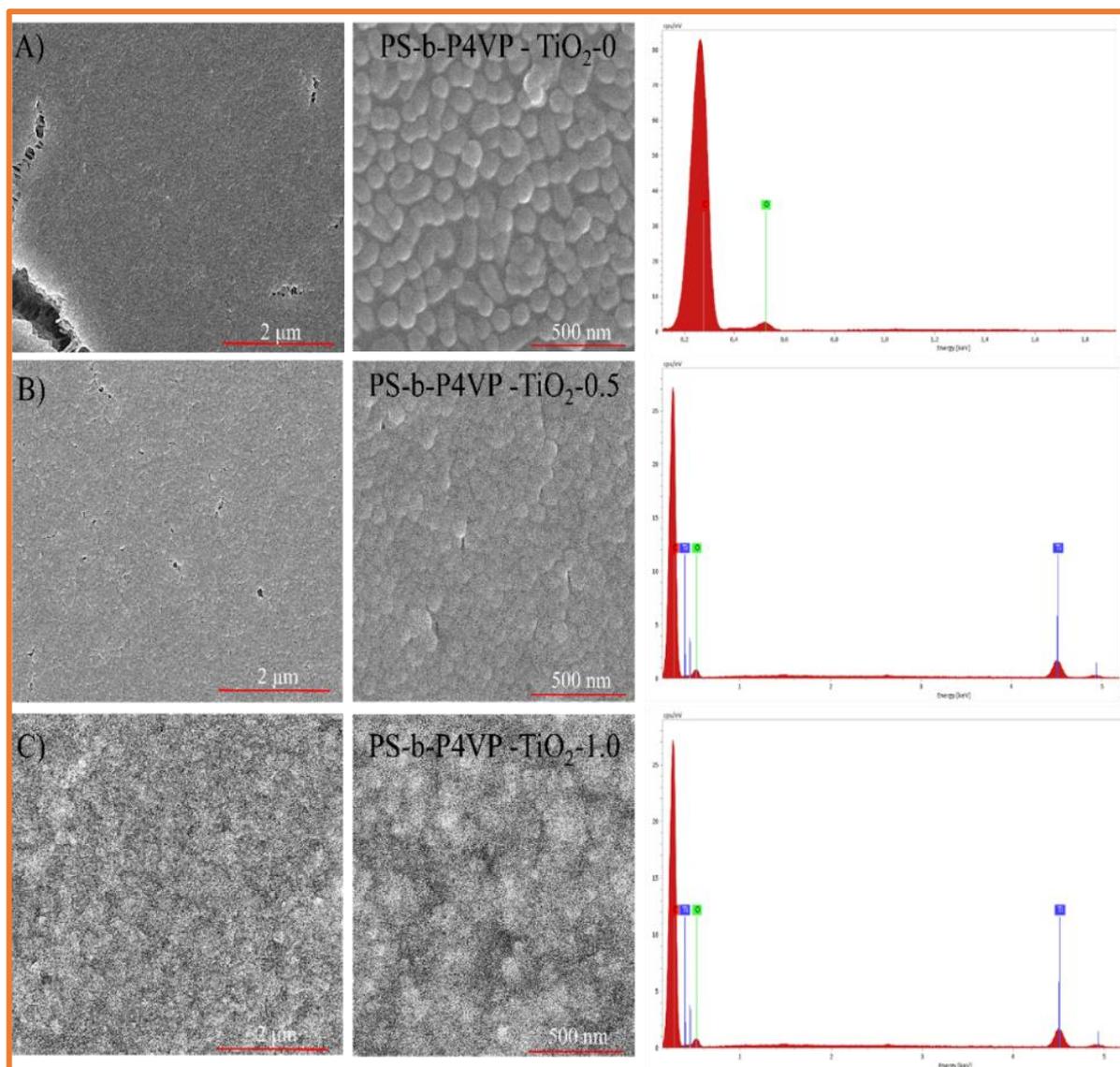


Figura 5.43 – Análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO_2 , A) PS-b-P4VP- TiO_2 -0, B) PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 e C) PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0

A Figura 5.43A) apresentou para amostra contendo 0% de TiO_2 uma organização em micelas¹¹⁷. Notavelmente, quando depositadas em substrato de silício, as micelas PS-b-P4VP preservam sua morfologia também no estado seco, o que é resultado da forte afinidade do P4VP em relação à superfície⁸³. Deve-se notar que o revestimento por imersão de soluções PS-b-P4VP e solvente podem ser micelares, devido ao caráter polar da poli(4-vinilpiridina) e apolar do poliestireno, o que gera filmes caracterizados por um padrão de superfície de pontos, sugestivo de morfologias esféricas que advém de regiões ricas em polímero que são cineticamente presos nas soluções micelares^{71,115,117}. No trabalho de Liu e colaboradores⁷¹ ficou

claro que em solução de tolueno, PS-b-P4VP formou micelas reversas com blocos de PS dissolvidos estendendo-se no solvente como coronas e com blocos de P4VP colapsados em núcleos. O tolueno é seletivamente um solvente preferencial para PS, enquanto não solvente para P4VP. Ainda neste trabalho, quando se depositou a solução em substrato de silício, as micelas foram transferidas para substratos planos lisos, levando à monocamada micelares.

Nas Figuras 5.43B) e C) referentes as amostras contendo a nanopartícula, comprova-se a presença da mesma pela verificação elemento químico titânio, marcado em azul nas figuras dos EDS realizados. É possível notar que o efeito de formação de micelas entre solvente e polímero tenha sido reduzido, onde nas amostras PS-b-P4VP-TiO₂-0.5 houve uma redução no aspecto de gotas do filme, até a completa ausência deste aspecto nos filmes PS-b-P4VP-TiO₂-1.0. Isso pode ter ocorrido devido maior aspecto polar do não solvente composto por etanol/TiO₂, e sua redução na taxa de evaporação, que pode manter certa mobilidade na fase P4VP que continua se rearranjando e redefinindo as micelas^{83,202}, mesmo após a deposição no substrato enquanto o restante de etanol evapora.

Na sequência, nossos esforços foram focados na tentativa de completar a formação de isoporos cilíndricos. Embora o processo SNIPS seja compreendido qualitativamente até certo ponto^{24,195}, ainda não é possível prever quantitativamente o tamanho dos poros e a estrutura morfológica devido a muitos parâmetros que influenciam o processo de formação da estrutura. A importância em gerar estruturas isoporosas (com distribuição estreita de tamanho de poros) está diretamente conectada a capacidade de selecionar melhor biomoléculas devido sua exclusão por tamanho^{24,81,116}. Assim é possível selecionar moléculas que passem por um tamanho de poro em detrimento a moléculas que fiquem retidas. O processo de fabricação SNIPS conduz a formação de membranas assimétricas com uma região útil de cerca de <200nm e um substrato de tamanho variado, o que melhora a seletividade e ainda mantém o fluxo da solução²⁴. Neste processo imaginou-se um revestimento na parte externa da espuma trazendo para a mesma, essas propriedades.

Reduzimos também a composição do copolímero no solvente que geralmente encontra-se entre 18 até 35% em massa, o que muitas vezes inviabiliza o processo²². Para isso, observamos o estudo de Rangou *et al*²² que mostrou os efeitos da composição do solvente, do tipo de copolímero e da sua composição em massa.

Verificou-se diferentes massas molares e composições do PS-b-P4VP e estudou-se a influência da composição da mistura de solventes, condições de solubilização e viscosidade da solução polimérica para que fossem formados isoporos cilíndricos²². Neste estudo²², concluiu-se que composição de solvente 50/50 dimetilformamida (DMF) e tetrahidrofurano (THF), gera,

independentemente do tempo de evaporação do solvente, um ordenamento isoporoso, e por isso usamos tal mistura de solventes. Os solventes DMF e THF são seletivos para P4VP e PS, respectivamente. O THF tende a evaporar mais rapidamente devido à sua maior volatilidade em comparação com o DMF, e com o aumento da taxa de evaporação a mistura de solventes torna-se mais seletiva para o P4VP; isso leva à redução da mobilidade nas cadeias de PS, enquanto os blocos P4VP permanecem inchados no DMF²².

O tempo de pré evaporação dos solventes do copolímero, antes de sua imersão no não-solvente, também influencia no tamanho dos poros. Quanto maior a massa molar do copolímero e o tempo de evaporação do não solvente, maiores tendem a ser os poros do sistema automontável. Rangou e colaboradores²² indicaram um tempo de pré evaporação do solvente de 15s para copolímeros com a massa molar próxima do utilizado neste trabalho para a formação de poros na faixa de 40-60nm.

A escolha do nosso material se baseou no tamanho de blocos e na proporção entre as fases. Uma mistura binária de poli(estireno-*b*-4-vinilpiridina) (PS-*b*-P4VP) com diferentes massas molares e composições, também possibilita adaptar o tamanho dos poros de acordo com a diferente proporção dos blocos²². O aumento de viscosidade da solução de copolímero ocorre para massas molares maiores o que, para menores concentrações de copolímero, ajuda a manter uma solução de polímero/solvente mais viscosa e com melhor trabalhabilidade²², auxiliando no momento de recobrir a espuma.

Portanto selecionamos para compor o revestimento da espuma um copolímero de ~202000g/mol e ~20% em massa de P4VP. Além disso, foi reduzido para 10%*m/m* a concentração do copolímero em solvente, bem como alterado o não-solvente de geralmente água para etanol²². Essa alteração no não-solvente foi planejada para simplificar a modificação do revestimento inserindo nele nanopartículas de TiO₂ que são obtidas já dispersas no meio etanol. Essas duas mudanças muito significativas nos processos mais relatados^{22,23,71,196} de obtenção de estruturas assimétricas foram provavelmente responsáveis pela não visualização prévia do ordenamento completo do copolímero através de microscopia eletrônica de varredura, da Figura 5.43.

Além dos parâmetros que envolveram a definição do copolímero, neste projeto foi adotada estratégia da adição de nanopartículas de TiO₂ que, pela prova de conceito do capítulo anterior, pode também gerar uma capacidade fotocatalítica neste revestimento e pode conduzir a formação de isoporos^{80,206}. Além dessa estratégia, outros trabalhos sugerem a adoção de tratamentos com solvente^{207,208}, que auxiliam na continuação do processo de inversão de fases

do material. Esses pós tratamentos com solventes não destroem a estrutura básica da membrana^{196,201}, e portanto do revestimento.

Logo foram realizados tratamentos em atmosfera de vapor de clorofórmio em diferentes tempos de exposição (0, 30 e 60) minutos e analisou-se as amostras tratadas via microscopia de força atômica (AFM). Quando analisamos as mesmas amostras no AFM no modo contraste de fase (NCM phase), Figura 5.44, podemos visualizar o ordenamento do material, que não havia sido evidenciado nas análises de MEV, bem como mudanças na estrutura do mesmo. Na Figura 5.44, as mesmas linhas apresentam as amostras de mesma composição expostas a tempos de vapor de solvente diferentes, e em colunas ficam organizadas amostras de composições distintas.

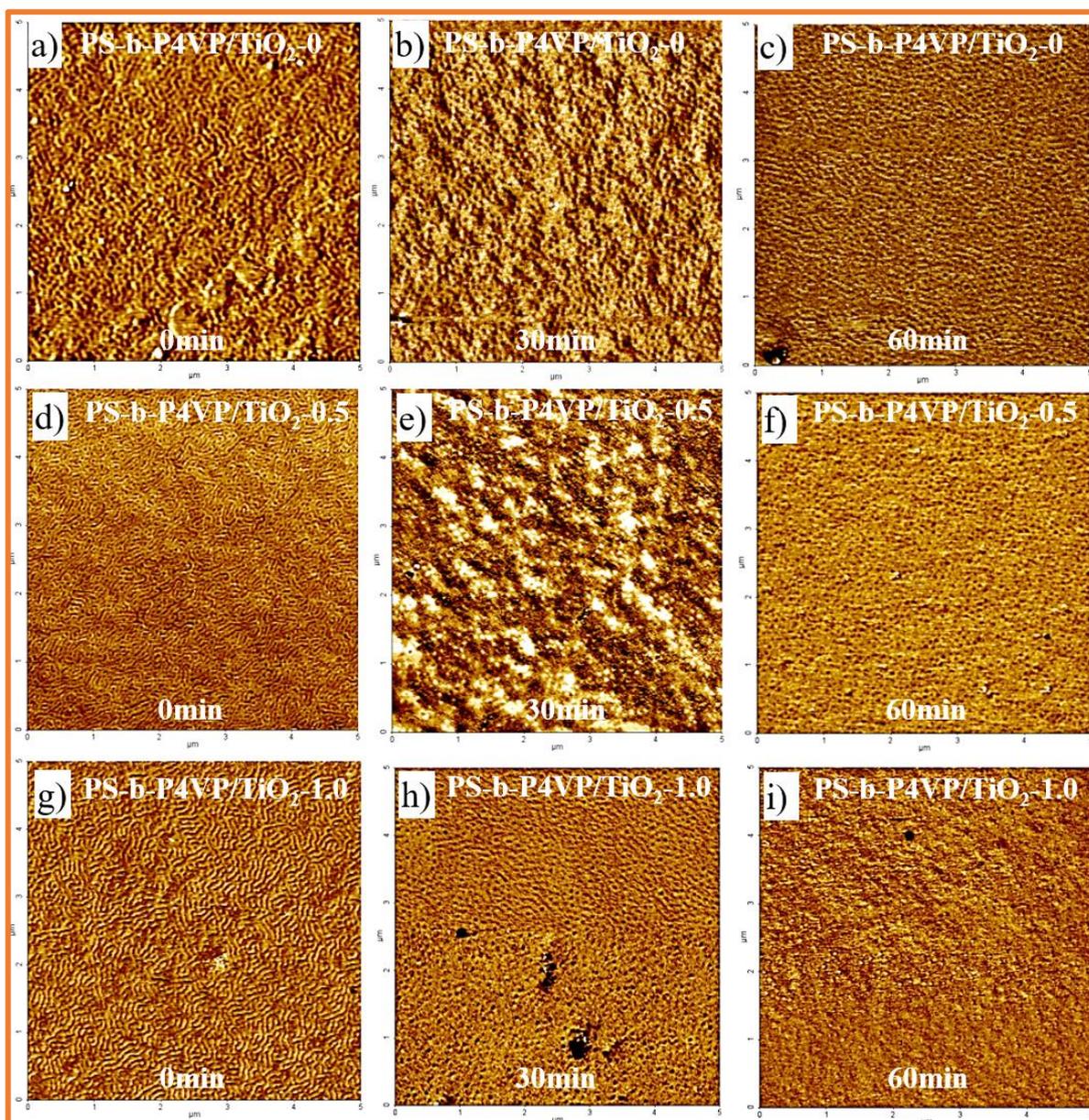


Figura 5.44 – Análise de microscopia de força atômica, para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO_2 , em diferentes tempos de tratamento de exposição ao vapor de clorofórmio a) PS-b-P4VP- TiO_2 -0 (0min), b) PS-b-P4VP- TiO_2 -0 (30min), c) PS-b-P4VP- TiO_2 -0 (60min), d) PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 (0min), e) PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 (30min), f) PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 (60min) e g) PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0 (0min), h) PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0 (30min), i) PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0 (60min). Escala de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$.

Percebe-se na primeira coluna, Figuras 5.44a) para amostra PS-b-P4VP- TiO_2 -0 (0min), 5.44d) PS-b-P4VP- TiO_2 -0.5 (0min) e 5.44g) PS-b-P4VP- TiO_2 -1.0 (0min), que as amostras de recobrimento tendem a assumir um ordenamento do tipo de *worm-like* (tipo-verme) ou *fingerprints* (impressão digital)¹¹⁵. Esse tipo de morfologia está associada a um arranjo lamelar entre as fases P4VP e PS²⁰⁷. Por essa avaliação verifica-se que a presença da nanopartícula de TiO_2 não conduziu a uma mudança na morfologia do material, uma vez que a amostra da Figura 5.44a), ausente em nanopartícula, tem o mesmo ordenamento do material contendo a titânia, Figuras 5.44d) e 5.44g). Alguns autores preocupam-se com o fato de que a presença de nanossistemas introduzidos no copolímero induza ao mesmo uma perda de morfologia e conseqüentemente perda de funcionalidade do revestimento ou da membrana^{79,80}, algo que não ocorreu neste material, aparentemente devido à boa dispersão e interação da nanopartícula com o copolímero dibloco.

O trabalho de Roland *et.al*¹¹⁵ visualizou esse tipo de morfologia, a recobrimentos via *dip-coating* com velocidades de recobrimento entre 5mm/min e 10mm/min para o copolímero PS-b-P4VP [$\text{Mn}(\text{PS}) = 41.5 \text{ kg/mol}$; $\text{Mn}(\text{P4VP}) = 17.5 \text{ kg/mol}$], para filmes de espessura de 10 até 50nm. Ainda segundo esse trabalho, tal tipo de morfologia pode estar relacionado à morfologias de transição entre a formação de micelas no copolímero e a formação de isoporos ordenados. Outro trabalho com (PS-b-P4VP) $\text{Mn}(\text{PS}) = 41.5 \text{ kg/mol}$, $\text{Mn}(\text{P4VP}) = 17.5 \text{ kg/mol}$, índice de polidispersidade (IP = 1.07), mostrou-se que tal morfologia também depende da taxa de *dip-coating*, sendo obtidas em recobrimentos feitos com velocidade de imersão de 7-15mm/min em solvente dioxano e clorofórmio¹¹⁷. A Figura 5.45 deste trabalho¹¹⁵ ilustra essa mudança de ordenamento.

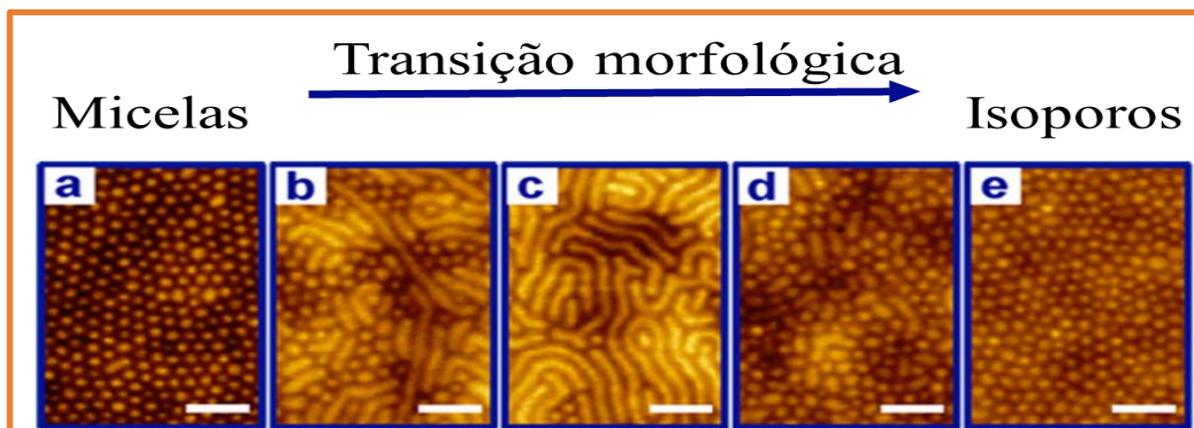


Figura 5.45 – Imagens topográficas de AFM em filmes de PS-b-P4VP revestidos por imersão a partir de soluções de THF de 5 e 10 mg/mL. Diferentes espessuras do filme e taxas de recobrimento. Adaptado¹¹⁵. (barras de escala 200 nm)

Para a amostra da Figura 5.44a) o espaçamento médio determinado pelo *software* XEI 1.8.0 Build1.6 da Park Systems, entre as espessuras das impressões digitais vai de 78 até 115nm para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0 (0min). A mesma avaliação realizada para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (0min), Figura 5.44d) determinou o espaçamento médio entre as espessuras das impressões digitais variando de 52-68nm. O espaçamento médio entre as marcações da espessura das impressões digitais da amostra PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min) foi de 68-97nm. O efeito da nanopartícula nessa morfologia, portanto, pode estar relacionado com a alteração do espaçamento entre as regiões da impressão digital, comparando-se os valores nominais entre as amostras PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (0min), PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), com a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0 (0min) que apresentou maiores espaçamentos entre as regiões de PS e P4VP. A amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (0min) apresentou menores espaçamentos que pode estar relacionado a uma maior taxa de substituição do solvente pelo não-solvente (etanol+TiO₂), congelando mais rapidamente toda estrutura formada²⁰⁹.

No trabalho de Sankhala e colaboradores²⁰⁹, quanto maior a taxa de substituição do solvente (evaporação), mais homogênea se tornava as morfologias ao longo da espessura do revestimento e menores espaçamentos e tamanhos de poros no copolímero. Conforme se adiciona mais nanopartícula no sistema, amostra PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), apesar de se aumentar a taxa de substituição do solvente pelo não solvente, tende-se a aumentar a espessura entre os espaçamentos devido a necessidade de maior acomodação de nanopartícula entre as fases PS e P4VP, provavelmente na fase P4VP mais polar²⁰⁶. A Figura 5.46 exemplifica a forma

de medição realizada pelo *software*, que foi utilizada também em todas as imagens da Figura 5.44.

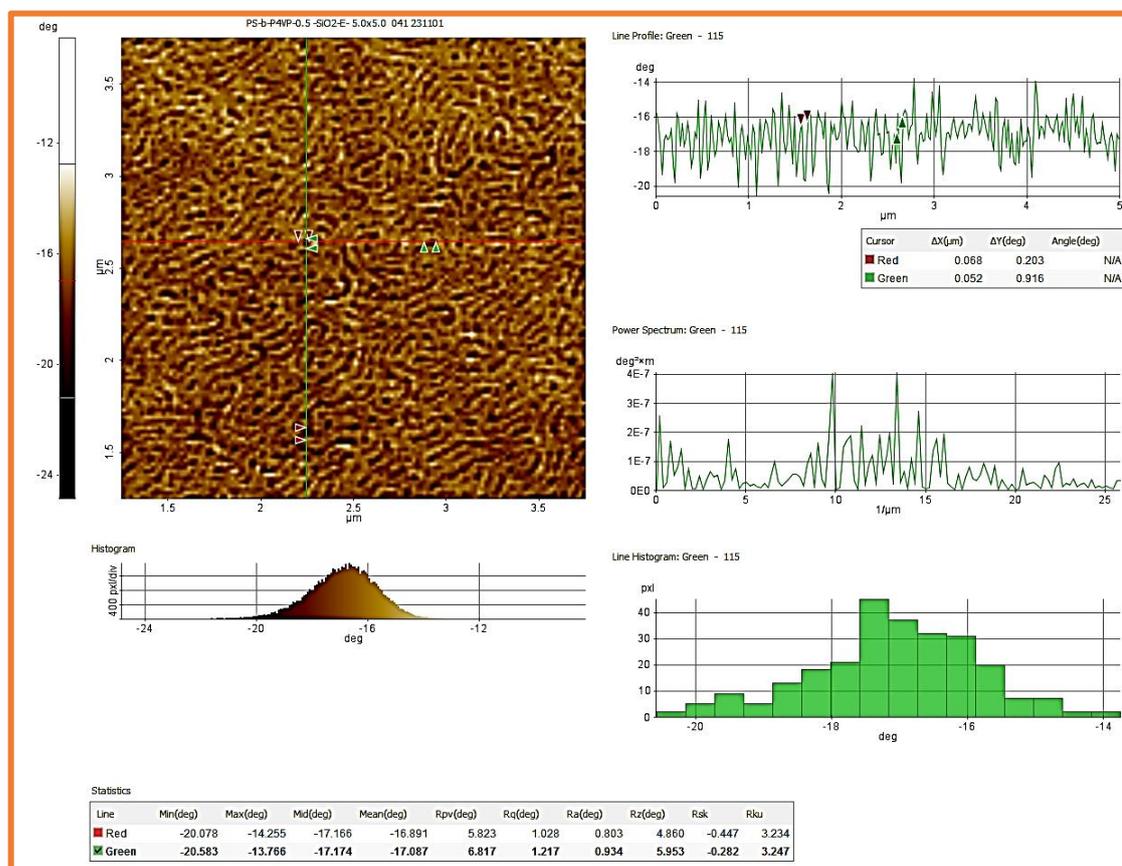


Figura 5.46 – Imagem topográfica em AFM com o espaçamento médio determinado pelo *software* XEI 1.8.0 Build1.6 da Park Systems

Muitos trabalhos^{73,207,208,210} estudaram o efeito de pós tratamento de vapores de solvente (recozimento) para finalizar a indução de fases no revestimento de PS-b-P4VP. O clorofórmio é um solvente para este material e pode ser uma alternativa para fornecer a força motriz necessária para o término da transformação morfológica dos poros do material⁷³.

Logo os recobrimentos foram recozidos em vapor de clorofórmio por tempos distintos: por 30 e 60 min. As Figuras 5.44b) e c), 5.44e) e f), e 5.44h) e i) mostram o efeito do tratamento de em vapor por 30 e 60 min respectivamente para as amostras, PS-b-P4VP/TiO₂-0 (30min), PS-b-P4VP-TiO₂-0 (60min), PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (30min), PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (60min), PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min), PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min).

Notoriamente observa-se após 30 minutos de exposição em vapor de clorofórmio para as 3 composições Figuras 5.44b), 5.44e) e 5.44h) que o tratamento produz a força motriz necessária para que o copolímero reinicie o processo de ordenamento⁷³, conduzindo, nas três

composições, o início da transformação em poros ordenados de aspecto cilíndrico, aspecto que está relacionado a morfologia hexagonal entre os blocos do copolímero²⁰⁷, Figura 3,6. Os parâmetros de solubilidade de Hansen da P4VP e do PS são 18,2 MPa^{1/2} e 21,9 MPa^{1/2}, respectivamente. A solubilidade do clorofórmio (17,8 MPa^{1/2}) é ligeiramente mais próxima do P4VP, indicando que PS e P4VP têm um grau de inchaço semelhante no clorofórmio. Assim, o clorofórmio é um solvente não é excessivamente seletivo para um dos blocos de PS-b-P4VP e possui baixo ponto de ebulição (61,2°C), o que permite que ambos os segmentos inchem e possuam mobilidade suficiente para sofrer novamente a separação de fases²⁰⁷.

Observa-se a formação de estruturas arredondadas semelhantes a poros cilíndricos em todas as amostras após 30min de tratamento, entretanto a faixa de diâmetro desses poros é distinta para as amostras PS-b-P4VP/TiO₂-0 (30min), PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (30min), PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min), sendo respectivamente, 87-94nm, 52-96nm, 50-69nm, calculados pelo *software* XEI 1.8.0 Build1.6 da Park Systems. Através dessa avaliação, é possível notar um efeito semelhante ao discutido para as morfologias impressão digital pela presença da nanopartícula de TiO₂. A presença da nanopartícula parece acelerar o processo de imobilização do copolímero quando presente em etanol, em comparação ao etanol puro atuando como não solvente. Isso faz com que a estrutura do revestimento congele mais rapidamente formando poros menores comparando as amostras PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (30min), PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) com os poros formados na amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0 (30min).

Verificando a morfologia das três composições após 60min, Figuras 5.44 c), 5.44 f), e 5.44i) observa-se que parece que o processo de formação de isoporos arredondados no material torna-se completo. A avaliação da distribuição de poros confirma essa percepção de forma que os valores das distribuições de poros passam a ser menores e mais estreitas. Para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-0 (60min) a faixa é de 52-68nm, PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (60min) é de 37-59nm e para amostra PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) de 40-60nm. Para a amostra do copolímero puro PS-b-P4VP/TiO₂-0 (60min) a faixa de poros permanece num tamanho maior que as outras composições assim como o espaçamento para as estruturas de impressão digital já discutidas. Portanto o efeito da presença da nanopartícula parece o mesmo para as composições PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 (60min) e PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) onde pode estar relacionado a uma maior taxa de substituição do solvente pelo não solvente (etanol+TiO₂), congelando mais rapidamente toda estrutura formada²⁰⁹. O efeito da presença da nanopartícula também pode regular o crescimento das estruturas de poros formadas pela estrutura P4VP que abrigam²⁰⁶ as nanopartículas de TiO₂, reduzindo o crescimento dos poros.

Singh e colaboradores²⁰⁷ investigaram mudanças semelhantes no mesmo copolímero. Notavelmente, as morfologias observadas mudaram ao longo do tempo; para a amostra recozida por 2h, cilindros alinhados verticalmente (semelhantes a pontos) eram visíveis. À medida que o período de recozimento aumentou, a morfologia passou de estruturas de pontos para padrões de impressões digitais, sugerindo uma mudança de fase de hexagonal para lamelar, Figura 3.6 auxilia nesta visualização. Curiosamente, eles ²⁰⁷ observaram uma morfologia semelhante à formação de poros novamente após um período de recozimento de 20h. No entanto, os diâmetros médios do domínio cilíndrico foram diferentes daqueles obtidos após um tempo de recozimento de 2h. Dessa forma, foi sugerido que isso ocorre porque a morfologia com cilindros P4VP empacotados hexagonalmente foi transformada em uma morfologia “inversa” com cilindros PS embutidos em uma matriz P4VP ²⁰⁷. A transição observada dos cilindros P4VP na matriz PS para os cilindros PS na matriz P4VP é provavelmente devida à afinidade preferencial do clorofórmio pelo bloco P4VP, o que leva a um inchamento pouco maior do bloco P4VP do que do bloco PS.

Processo semelhante aparenta estar ocorrendo com as mudanças de morfologia vistas na Figura 5.44, que provavelmente, devido a fração volumétrica maior de PS no copolímero, há a formação de uma matriz de PS com poros ordenados de P4VP e cilíndricos em morfologia de fase hexagonal²⁰⁹.

A visão tridimensional desses poros pode ser obtida através da Figura 5.47, da visão em profundidade construída a partir da topografia das amostras analisadas no microscópio de força atômica

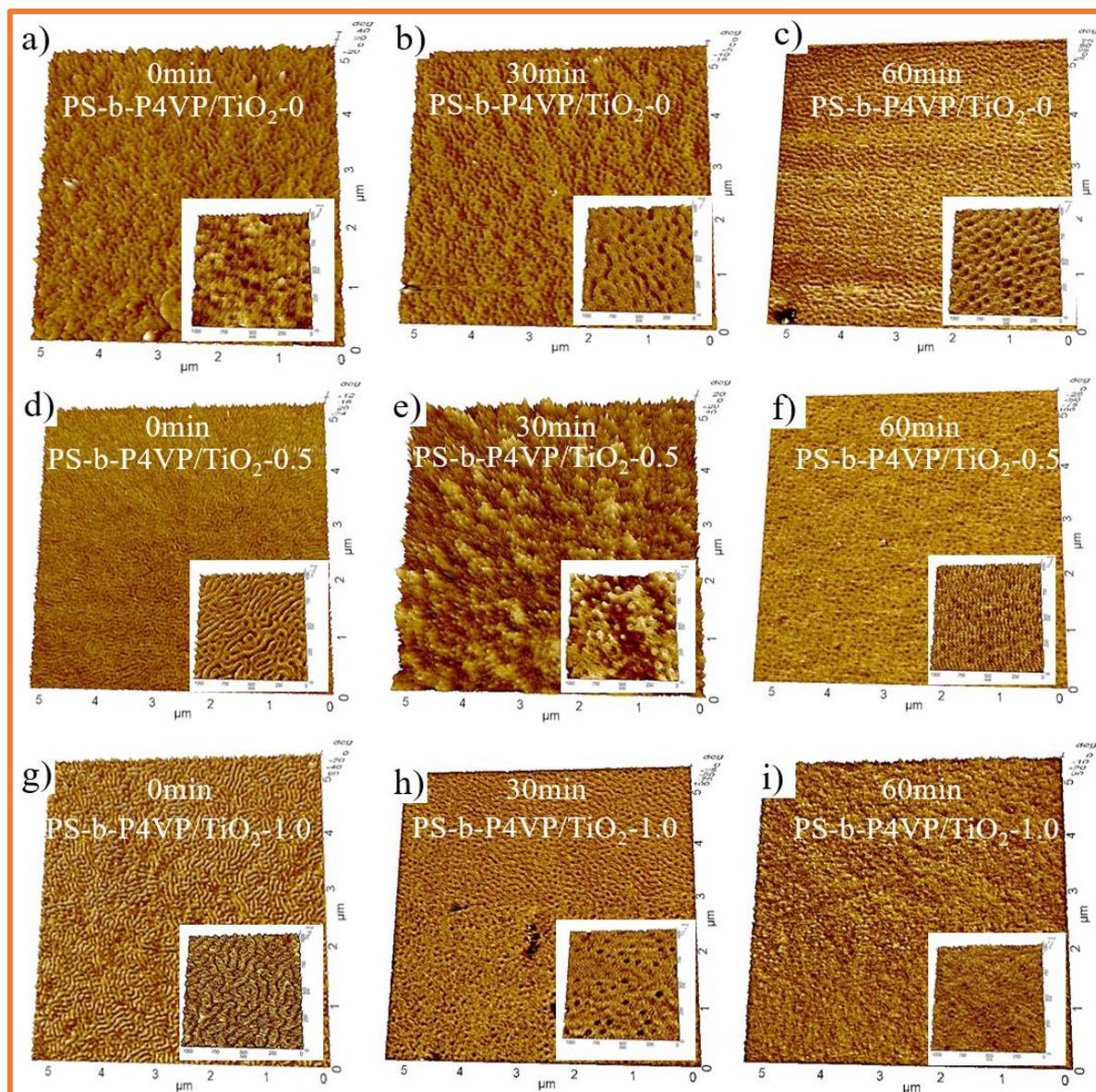


Figura 5.47 – Análise de microscopia de força atômica, para os copolímeros automontáveis com diferentes quantidades de nanopartícula de TiO_2 , em diferentes tempos de tratamento de exposição ao vapor de clorofórmio - a) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0 (0min), b) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0 (30min), c) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0 (60min), d) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (0min), e) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (30min), f) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (60min) e g) PS-b-P4VP/ TiO_2 -1.0 (0min), h) PS-b-P4VP/ TiO_2 -1.0 (30min), i) PS-b-P4VP/ TiO_2 -1.0 (60min). Escala de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$.

A informação mais importante a ser extraída dessa avaliação está relacionada ao tipo de poro gerado pelos revestimentos de copolímero, e a profundidade dos poros.

A maior elevação no relevo para as amostras do tipo impressão digital, isto é, amostras sem nenhum tratamento de clorofórmio, Figuras 5.46 a) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0 (0min), d) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (0min), e g) PS-b-P4VP/ TiO_2 -1.0 (0min) foram respectivamente de até $\sim 6.2\mu\text{m}$,

~4.1 μm e de 5.5 μm . Tais elevações no relevo foram obtidas via *software* conforme mostra a Figura 5.46.

O tamanho médio da nanopartícula de TiO_2 determinado na tabela 5.4 de ~78.2nm, indica que aparentemente não houve formação de aglomerados no revestimento que pudessem ocasionar grandes alterações no relevo dos revestimentos de copolímero. Outra informação obtida é da espessura aproximada do revestimento que pode ser entendida como a elevação máxima no relevo do material, causada pelo ordenamento do copolímero e o vale do revestimento (próximo ao substrato de silício). Logo os revestimentos formados são micrométricos na faixa aproximada de 4-6 μm .

A medida que ocorre o tratamento em clorofórmio dos revestimentos, além da mudança da morfologia superficial dos poros já discutida, ocorre uma alteração na profundidade do canais dos mesmos devido a mobilidade e a continuação do ordenamento do material⁷³. As amostras apresentam uma redução no relevo da amostra para valores de 0,81 μm , 0,52 μm , 0,75 μm respectivamente Figuras 5.47 b) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0 (30min), e) PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (30min), e h) PS-b-P4VP/ TiO_2 -1.0 (30min), que pode representar diretamente a possibilidade de reduzir a espessura do revestimento via tratamento de vapor, conseqüentemente os canais dos poros formados. Essa redução vai de encontro ao que foi relatado no trabalho de ⁷³ que relatou que a altura média dos revestimentos de copolímero em bloco PS-b-P4VP também diminuiu distintamente devido à transição da microestrutura que encontrava-se na forma de micelas e converteu-se para uma estrutura de rede.

Após completo tratamento em atmosfera de vapor, 60min de tratamento, a redução do relevo das amostras assumiu valores de ~0,40 μm , ~0,22 μm , ~0,25 μm respectivamente para as amostras PS-b-P4VP/ TiO_2 -0 (60min), PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (60min), e PS-b-P4VP/ TiO_2 -1.0 (60min), Figuras 5.47c), 5.47f), 5.47i).

A avaliação da morfologia do sistema espuma, recobrimento de copolímero ordenável e nanopartículas produzidas e incorporadas no processo SNIPS, tem continuação na Figura 5.48 onde as análises de microtomografia são realizadas nas amostras depositadas nas espumas de poliuretano.

Essa análise foi realizada apenas para as concentrações contendo 1% de TiO_2 em massa do copolímero, uma vez que essa concentração de partículas gerou na seção 5.6, para o copolímero SEBS, os resultados mais promissores quanto ao processo de fotocatalise de corante. Portanto são comparados na Figura 5.48 o mesmo revestimento de copolímero, contendo a mesma concentração de nanopartícula, entretanto com tempos diferentes de exposição ao clorofórmio (0min, 30min e 60min), tratamento que demonstrou pelas análises

anteriores, capacidade de conduzir a formação de isoporos em revestimentos de PS-b-P4VP depositados em silício.

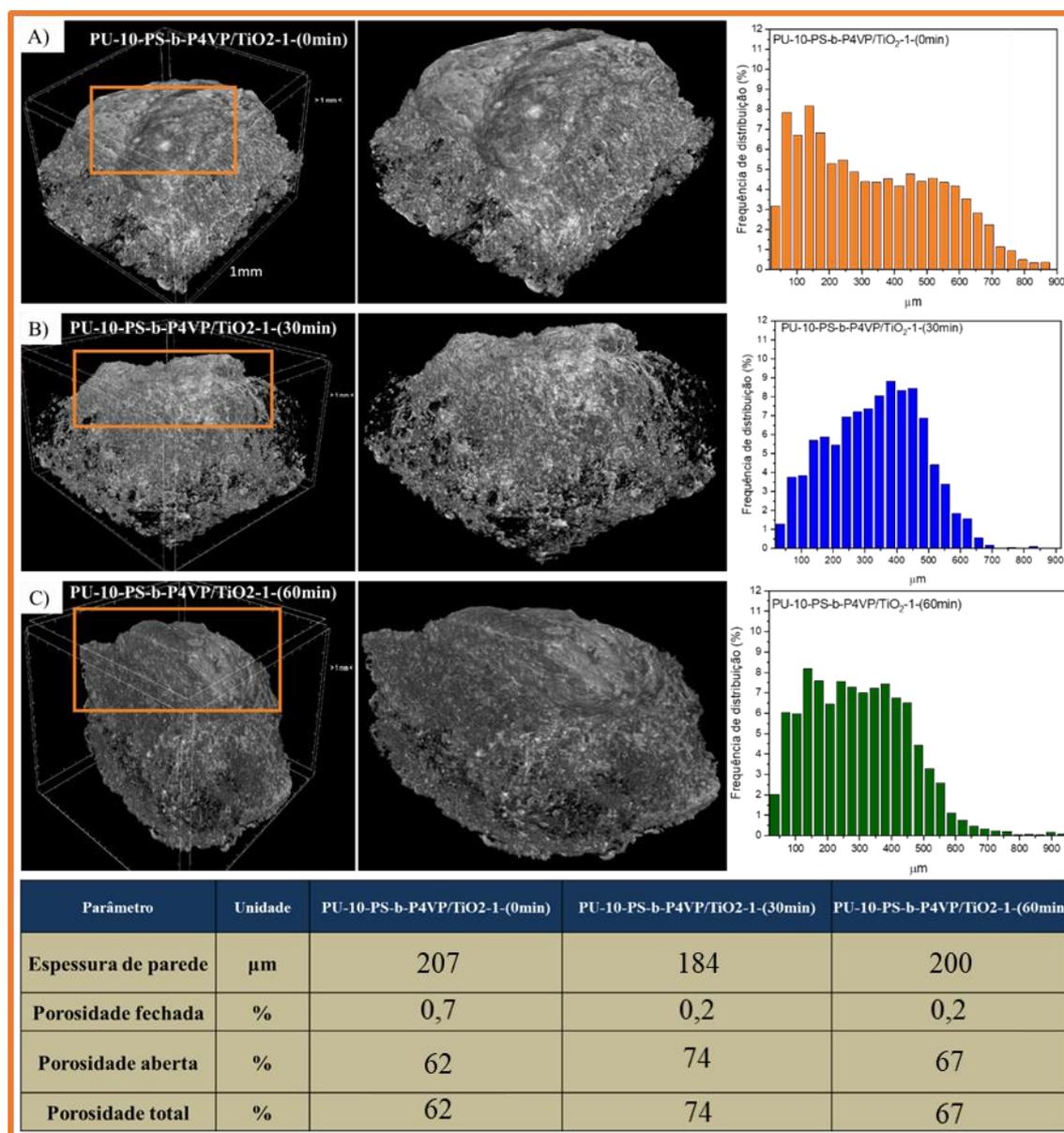


Figura 5.48 - Análise de microtomografia de raios-X das espumas de poliuretanos recobertas com copolímero PS-b-P4VP e titânia em diferentes tempos de tratamento em vapor de clorofórmio - A) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), B) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) e C) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min).

Além das amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), Figura A, PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min), Figura B e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), Figura C, suas distribuições de poros e os parâmetros de estrutura do material também são apresentados na

Figura 5.48. Nesta análise não é possível verificar a mesoporosidade referente ao copolímero automontável, porém é possível compreender os efeitos do revestimento na macroporosidade da espuma de poliuretano. As imagens de microtomografia mostram que as espumas nas três condições de revestimento com copolímero ordenável, possuem tamanho de poros na faixa de macroporos²⁷⁻²⁹ e com característica de quase total interconexão.

A composição que não sofreu nenhum tratamento com clorofórmio no revestimento concentra a distribuição de porosidades em torno de $150\mu\text{m}$, Figura 5.48A). Essa distribuição é menor que as composições obtidas com o copolímero SEBS onde a distribuição de poros ficou centrada na faixa de $450\mu\text{m}$ conforme indica os gráfico-imagens na Figura 5.33A). Comparando com a amostra de espuma PU-10, na Figura 5.12c) percebe-se uma redução da frequência média de diâmetro de poros de cerca de $550-600\mu\text{m}$, para valores entre $100-200\mu\text{m}$.

Novamente, a introdução do revestimento de PS-b-P4VP, se deu pelo processamento via *dip-coating*, para apenas uma das faces, marcada com losângos laranjas. A solução de copolímero formada por THF/DMF, diferentemente da solução pura de THF para o revestimento de SEBS, possui maior afinidade com a espuma de poliuretano²⁵, o que conduziu por capilaridade o copolímero para regiões mais internas da espuma. Isso pode ser validado pela redução da porosidade aberta da espuma PU-10 e PU-10-SEBS/TiO₂, que apresentaram porosidade aberta na faixa de 90-98%, enquanto para as amostras recobertas com PS-b-P4VP, a porosidade total ficou na faixa de 62% até 74%.

Individualmente, a amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min) apresentou maior espessura de parede, $207,44\mu\text{m}$, o que pode representar maior resistência mecânica entre as amostras¹⁸⁷, e as amostras tratadas com vapor tiveram a espessura de parede reduzidas para $183,46\mu\text{m}$ e $199,96\mu\text{m}$, respectivamente para as amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min), Figura 5,48B), e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), Figura 5,48C). Portanto o efeito do tratamento em vapor de clorofórmio pode indicar uma pequena redução das propriedades mecânicas da espuma, devido à redução de sua estrutura.

Tal tratamento, entretanto, pode ter induzido a redução da faixa de poros mais alta presente na amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min) indo de $700-900\mu\text{m}$ na Figura 5,48A). Após tratamento por 30min em vapor, Figura 5.48B), essa faixa de porosidade foi praticamente reduzida a nenhum poro tornando a estrutura macroscópica um pouco mais empacotada. O mesmo se manteve e foi reproduzido para a amostra após 60min, 5.49C). A obtenção de estruturas mais empacotadas, pode refletir diretamente no comportamento de fluxo através do material, geralmente reduzindo o mesmo. Por outro lado, esse material pode, possivelmente, ser mais seletivo a algum contaminante na faixa de 700 a $900\mu\text{m}$ ⁵⁴. Percebe-se, pela análise do

gráfico de distribuição de tamanhos, que há um pequeno ganho na distribuição de tamanho de poros abaixo de $100\mu\text{m}$ ^{25,118} para todas composições em comparação as espumas não revestidas.

Em situações onde a espessura do filme é muito grande em comparação com as dimensões típicas da cadeia do copolímero, a influência do substrato na orientação da superfície pode ser desprezada²², portanto, não havendo interferências na morfologia deste revestimento, sugere-se que o mesmo comportamento morfológico poderá ser visualizado no recobrimento da espuma.

O efeito de ordenamento das estruturas mesoporosas pode ser visto apenas através das imagens de microscopia eletrônica de varredura com feixe por emissão de campo (MEV-FEG).

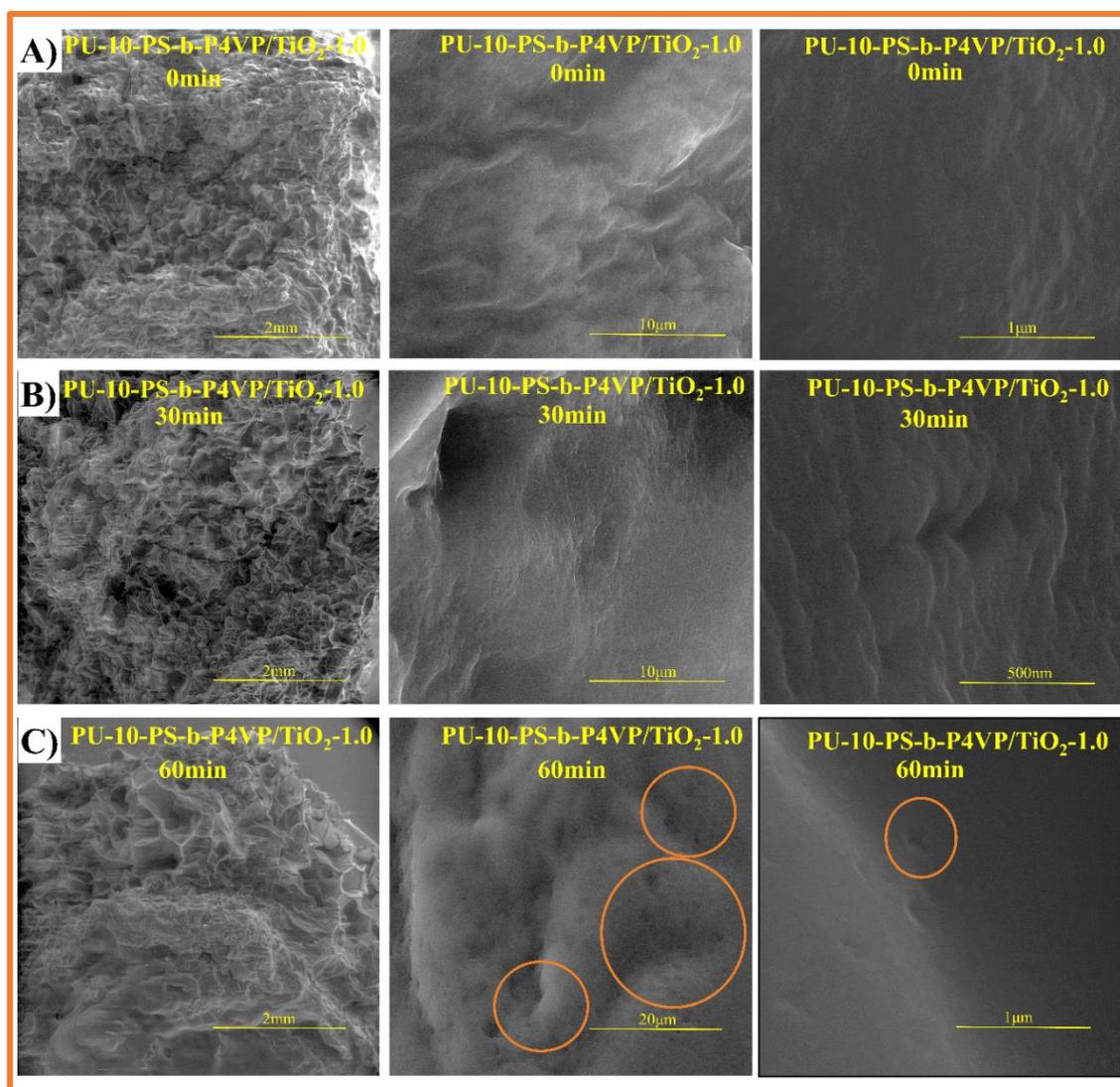


Figura 5.49 - Análise de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações, realizado para a amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 após tempos diferentes de tratamento em vapor de clorofórmio A) 0 min, B) 30min e C) 60min.

O aspecto morfológico do revestimento do copolímero ordenável PS-b-P4VP na superfície de espumas de poliuretano é mostrado na Figura 5.49. As amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), Figura A, PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min), Figura B e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), Figura C, foram avaliadas em várias ampliações. Conectar o processamento do material polimérico automontado com a morfologia em nanoescala do revestimento resultante é fundamental para atingir membranas de nanofiltração de alto desempenho, porém é a etapa mais complexa na obtenção desses sistemas⁶². Para produzir uma membrana polimérica em bloco automontada com alta permeabilidade e alta seletividade, não é suficiente apenas produzir uma camada ativa com alta densidade de poros em nanoescala bem definidos. Em vez disso, a morfologia da subestrutura transversal também é importante. Ou seja, para obter uma maior permeabilidade da membrana, a subestrutura não pode contribuir com uma resistência significativa ao fluxo⁶². Avaliando a Figura 5.49A), B) e C) nas menores ampliações, percebe-se que a morfologia da subestrutura formada pela espuma de poliuretano é mantida e revestida superficialmente pelo copolímero o que pode significar uma manutenção do fluxo de substâncias pelas amostras produzidas.

As morfologias de membranas de copolímeros tribloco de PS-PI-PDMA automontadas foram averiguadas em geometrias de substrato em suportes de fibra oca e de folha plana usando condições de formação SNIPS idênticas⁶². Ao longo do estudo comparativo uma solução com 9% (em massa) de material PI-PS-PDMA-107 foi dissolvido em uma mistura de solventes de 1,4-dioxano e tetrahydrofurano em uma proporção de 7/3 (em massa) foi depositada uniformemente nos substratos de suporte, com evaporação do solvente por 45s. Entretanto, a etapa de evaporação não durou o suficiente para que a frente de evaporação do solvente conduzisse por todo sistema uma membrana automontada, precipitando em certas partes, de uma maneira típica de membranas fabricadas por processos NIPS. No mesmo trabalho, a morfologia de uma membrana moldada em uma lâmina de vidro nas mesmas condições foi distinta. A presença de macroporos semelhantes a dedos sugeriu que a taxa de precipitação do polímero foi mais rápida para a película fina moldada no suporte poroso de PVDF em relação ao substrato de vidro⁶². Isso confirma a dificuldade de manter o ordenamento do copolímero em substratos irregulares.

Na Figura 5.49 a complexidade de se conduzir o completo ordenamento do material também é visualizada mesmo havendo tratamentos em atmosfera de vapor de clorofórmio. Outras composições testadas também são mostradas no apêndice D. Índícios na mudança de morfologia do revestimento podem ser observados no aumento intermediário das amostras,

imagens centrais, nas Figuras 5.49A, B e C. O efeito do tempo mais logo de tratamento em vapor de clorofórmio aparenta ter resultado mais efetivo, quando na Figura 5.49C, aparecem pequenas porosidades no material, circuladas em laranja, que podem indicar o uma condução do processo de separação de fases e formação de isoporos. Sob esse indicativo, é possível considerar certo êxito na produção do revestimento ordenável de PS-b-P4VP após 60 min de vapor de clorofórmio no recobrimento da espuma macroporosa.

Além da condição do substrato que naturalmente interfere podendo destruir a morfologia do copolímero^{62,68}, a presença de nanopartícula de TiO₂ também influencia nos parâmetros de separação dos blocos do copolímero²¹, e na taxa de substituição do solvente pelo não solvente conforme discutido^{115,209}. Esses fatores levam a alterações em cada composição que precisam ser melhor compreendidas. O trabalho de Rangou e colaboradores²² demonstrou como a proporção da mistura entre solventes, tempo de pré-evaporação, massa molar do copolímero, proporção das fases dos blocos, sem levar em conta a adição de nanosistemas, e o tipo de substrato podem mudar a morfologia do revestimento de PS-b-P4VP. Portanto, faz-se necessário avaliações mais sistêmicas da influência de outros tempos de evaporação da solução do copolímero, e imersão no não-solvente, mantendo-se o substrato de poliuretano e a mesma composição das nanopartículas, para avaliar a continuidade do desenvolvimento da morfologia dos poros. Tempos mais longos de tratamento em vapor de clorofórmio, por exemplo, podem ser necessários para completa indução morfológica^{73,207}. O apêndice D demonstra um início da avaliação dessas condições, alterando inicialmente a concentração de nanopartícula de TiO₂ no não-solvente.

Outro efeito que pode ser notado pela presença do revestimento automontável em diversos tratamentos de recozimento e mesma concentração de nanopartícula de TiO₂ é apresentado na Figura 5.50 que apresenta as medidas de molhabilidade a partir da obtenção do ângulo de contato entre gota séssil e a superfície do recobrimento automontável na espuma, na ausência ou na presença de tratamento com clorofórmio por 30 e 60min, em pH=2.0, pH=6.5 da água DI e pH=12.0.

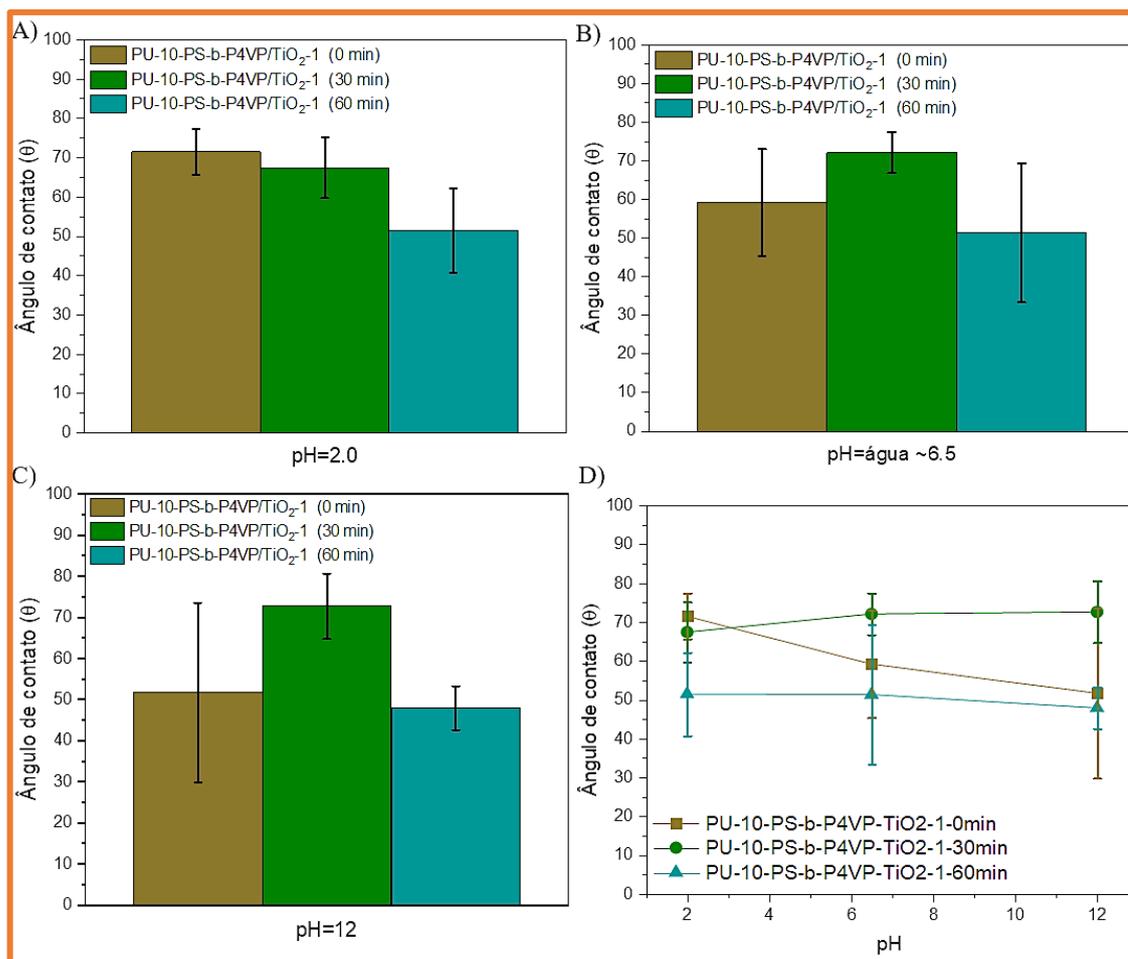


Figura 5.50 - Análise de ângulo de contato realizado para a espuma de poliuretano contendo revestimento de PS-b-P4VP e mesmo percentual de TiO₂ (1%), em tempos diferentes de tratamento em vapor de clorofórmio e diferentes pH's - A) pH=2,0, B) pH=6.5 (água) C) pH=12 e D) Todas as condições simultaneamente.

O valor médio do ângulo de contato para a espuma PU-10, $\theta = 103,86^\circ$, sem nenhum tipo de revestimento, apresentado na Figura 5.15, demonstra o caráter hidrofóbico da espuma polimérica produzida¹⁵⁴.

Pela medição do ângulo de contato com a água, é possível demonstrarmos se houve a migração preferencial de um dos blocos do copolímero do revestimento para a superfície⁷¹. Cada um dos blocos e do copolímero, sendo o bloco de PS ou o bloco de P4VP, possui isoladamente um comportamento mais hidrofílico ou hidrofóbico⁸¹. A parte composta por PS, é notoriamente mais hidrofóbica de forma que filmes do homopolímero poliestireno apresentam valores de ângulo de contato θ próximo a 95° ²¹¹, enquanto filmes puros de P2VP similares ao P4VP possuem ângulo de contato de valores próximos a 65° ²¹¹. Além do fator migração dos

blocos para a superfície, entendemos que a morfologia da superfície em contato com a água também influencia no caráter hidrofílico e conseqüentemente no seu ângulo de contato¹⁵⁴.

De acordo com os valores de ângulo de contato determinados em pH=2,0, Figura 5.50A), em pH=6,5, Figura 5.50B) e pH=12,0, Figura 5.50C), para as amostras com diversos tempos de tratamento em clorofórmio, PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), percebe-se que independentemente dos pHs estudados, a estrutura e morfologia do copolímero deve estar sendo formada com os grupos P4VP mais expostos na superfície⁷¹.

Para o pH=2,0 as amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) apresentaram ângulo de contato respectivamente à 72°, 68° e 52° condizentes com os valores encontrados para a fase de P4VP mais próximos a 65°⁷¹. O mesmo efeito do ordenamento das fases parece indicar para os demais pHs, pH=6,5 e pH=12, a organização da fase P4VP mais externa ao revestimento da espuma com valores de ângulos de contato na faixa de PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min) igual 59,2° em pH=6,5 e 51,7° em pH=12, PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) igual a 72,2° e 72,7° e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) igual a 51,4° e 47,9°, o que indica a fase PV4P mais polar em maior contato com a água.

Portanto, ao analisarmos os novos valores de ângulo de contato em todas as condições da Figura 5.50D), podemos afirmar que há uma organização do copolímero em bloco PS-b-P4VP na parte externa da espuma fabricada. Além disso, o aumento da hidrificação do sistema pode permitir por exemplo um melhor contato com espécimes do meio aquoso.

Entre as próprias amostras verificamos diferenças significativas criadas devido aos tempos de exposição em clorofórmio que pode ter gerado diferentes induções de morfologia. Pela avaliação das Figuras 5.44 e 5.47, o revestimento produzido sem tratamento em vapor de clorofórmio, pode ter gerado estruturas do tipo impressão digital e portanto, na amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0min), Figura 5.50D), temos o comportamento mais hidrofóbico em pH=2,0. Além da morfologia do revestimento a provável protonação da P4VP pode ter uma ação repulsiva a gotas de água carregadas positivamente^{70,154,199}, solução com excesso de H⁺. Para ângulo de contato em pH=6,5 e pH=12, devido a tendência de ocorrer a desprotonação do grupo P4VP, a amostra atraiu novamente as moléculas de água^{70,199} aumentando a hidrificação.

Entre os revestimentos com mesma morfologia, poros cilíndricos e estrutura hexagonal do bloco, amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), a diferença ocorre principalmente pela condição de rugosidade superficial do

revestimento e total formação das estruturas porosas conforme discutido nas avaliações da Figura 5.47. Com apenas 30min de tratamento em clorofórmio a rugosidade mais elevada do revestimento¹⁵⁴ gerou um revestimento no geral mais hidrofóbico em todos os pHs enquanto que a amostra produzida após 60min de ação do vapor, produziu no geral filmes menos rugosos e com melhor interação com a água em todos os pHs. Além disso, com um maior tempo de exposição ao clorofórmio, solvente preferencial ao bloco P4VP, pode ter ocorrido o ganho de mobilidade da fase P4VP e a sua movimentação para a superfície do recobrimento durante o processo de inchamento⁷¹. Esse fato pode ter dado a amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), uma melhor exposição dos grupos de P4VP mais polares na superfície do revestimento aumentando sua hidrificação.

Para essas as amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30min) e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) compostas por estruturas isoporosas, o efeito da protonação do grupo P4VP não é tão pronunciado nas medidas de ângulo de contato estático, mantendo os valores de ângulo de contato praticamente iguais entre a mesma amostra em pH's diferentes. A Figura 5.50D) elucida esse panorama. Entretanto esse efeito pode ser muito crucial para medidas de ângulo de contato dinâmico conforme reporta Shevate e colaboradores e Keskin e colaboradores^{74,199}.

Para um revestimento mais hidrofílico e estável em todas as faixas de pH podemos selecionar 60 minutos de tratamento em clorofórmio. Imaginando uma situação de hidrificação e hidrofobicidade, ativação e desativação de um sistema dependendo do pH, o revestimento sem tratamento em clorofórmio pode ser uma escolha interessante.

5.8 Comportamento em meio aquoso das espumas de poliuretano revestidas de copolímero PS-b-P4VP via (*self assembly non solvent induced phase separation*) SNIPS, contendo titânia

Os fluxos de água pura e em solução de albumina e mioglobina foram medidos durante eluição de 20mL, para três diferentes espumas comparando o comportamento de cada uma das amostras. Os resultados são mostrados na Fig. 5.51A) e 5.51B).

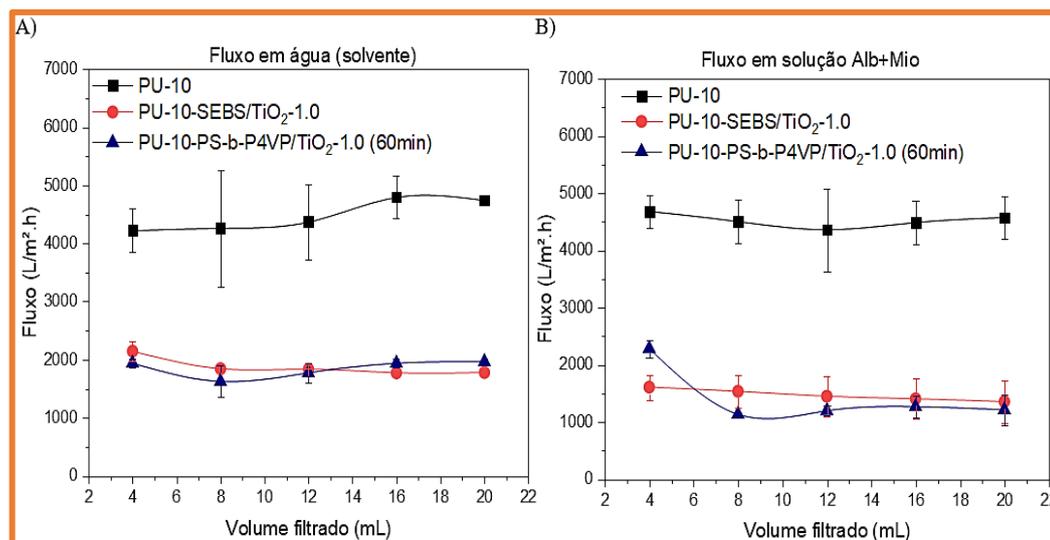


Figura 5.51 – Fluxo desenvolvido através da amostra PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) em A) água deionizada e em B) solução de albumina mais mioglobina.

Como esperado, os fluxos aumentam com o tamanho dos poros dos sistemas em análise^{54,78,120,197} e dependem também da faixa de aplicação de pressão a qual o material será submetido⁵⁴.

Portanto, através da série de caracterizações morfológicas realizadas e determinações relativas as porosidades dos materiais, Figuras 5.12, 5.13, 5.31, 5.33, 5.47, 5.48 e 5.49 é esperado que o maior fluxo seja obtido pela amostra dentre aquelas que possuem maiores porosidades interconectadas capazes de conduzir o fluido através da sua estrutura. Como mostra a Figura 5.51A) e 5.51B), a espuma de poliuretano sem nenhum tipo de revestimento, apresentou maior fluxo entre as amostras variando em média cerca de 4500L.m⁻².h⁻¹ para a amostra em fluxo de água e em cerca de 4800L.m⁻².h⁻¹ para a solução contendo proteínas.

Para PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) os valores de fluxo de água são bastante estáveis durante toda a medição, levando a uma condição de quase continuidade durante o experimento para a amostra PU-10 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) e pequenas quedas de fluxo, cerca de 17% para amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1. Pequenas flutuações no fluxo em água para as amostras PU-10 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) assim como para amostra PU-10 em solução podem ser causados por algumas partículas de polímero dentro do sistema produzido que são pressionadas para fora durante a medição, levando a um aumento do fluxo após algum tempo, fato que já foi relatado por exemplo para aferição do fluxo em membranas no trabalho de Hahn⁷⁸.

A queda no fluxo aumenta com a redução do tamanho de poros da amostra, o que em contrapartida aumenta a seletividade do sistema^{13,54,78}. Portanto, conforme reduz-se a faixa de tamanho de poros e porosidade total presentes na espuma PU-10 pela presença dos revestimentos de copolímeros PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) há uma redução no fluxo de água de $\sim 4501\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na amostra PU-10, para $\sim 1879\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1 e $\sim 1852\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ na amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min). O mesmo ocorre para o comportamento em meio a solução de proteínas. O fluxo médio cai de $\sim 4518\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, para $1470\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e $1417\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivamente entre as amostras PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min).

Entre as mesmas amostras, os fluxos médios em água comparados aos fluxos em solução são maiores para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), que pode ocorrer devido a presença de poros menores nas espumas revestidas, Figura 5.31C) e Figura 5.47i). Esse poros, interagem com as proteínas em solução que podem obstruí-los e reduzir a passagem da solução⁵⁴. Tal efeito não é visto somente para a passagem de água⁸¹ por essas amostras, nem para a amostra PU-10, que apresenta macroporos que pouco ou nada interagem com as proteínas, não havendo efeito de entupimento por exemplo, no tempo de realização dos testes.

O efeito da interação com as proteínas pode ser comparado observando a queda no fluxo entre as amostras revestidas de copolímero. Para a amostra contendo SEBS, PU-10-SEBS/TiO₂-1, a redução do fluxo em meio de proteínas, relativo ao fluxo em água, foi de 22% e a redução relativa no fluxo para a amostra de copolímero ordenável, PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), foi de cerca de 24%. Este efeito é mais pronunciado para o revestimento de PS-b-P4VP porque a redução no tamanho dos poros para a amostra contendo copolímero ordenável foi mais significativa, além de ser um copolímero que apresenta cargas em um dos seus blocos, que podem também interagir de forma eletrostática com o soluto e reduzir a passagem de solução entre seus poros, ocupados por proteínas^{78,116}. Tal efeito somente não é maior pois algumas regiões macroporosas nas espumas não foram totalmente recobertas pelos copolímeros, Figuras 5.31C) e 5.33C), e Figuras 5.48C) e 5.49C), permitindo certa passagem da solução, que conduz a um fluxo muito semelhante em água e em solução de proteínas para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min).

Os valores de fluxo foram maiores que todos os valores relatados para membranas automontáveis de PS-b-P4VP puro, que apresentam fluxo em água aferido na faixa de $55\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ até $1465\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ^{78,81} e fluxos teóricos na faixa de $4000\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ¹⁸¹, fato que pode ser causado pela passagem da solução pelos macroporos da espuma que não foram recobertos.

A análise por espectroscopia UV-Vis possibilitou verificar o comportamento de adsorção em meio aquoso, dos adsorventes discutidos anteriormente na presença de proteínas, Albumina e Mioglobina. Para tal foi necessário obter curvas de calibração em faixas de concentração as quais fosse possível manter a linearidade da lei de Beer-Lambert, equação 4.1, para cada proteína e para a solução contendo as duas proteínas simultaneamente em água DI, pH=6,5. As curvas de calibração obtidas pela relação concentração versus absorbância para cada uma são apresentados nos gráficos obtidos na Figura 5.52.

A mioglobina possui pico de absorbância em 409nm e em 280nm, e a de albumina apresenta absorbância também na faixa de 280nm. As amostras de espuma também possuem certa interação a partir de 280nm e faixas menores¹¹⁸. Esse fato impossibilitou a verificação da concentração de albumina, em sua faixa de absorção, uma vez que as contribuições dos picos em 280nm da mioglobina e de pequenos resíduos da amostra, elevaram o sinal da absorbância em 280nm como se houvesse um aumento na concentração de albumina. No entanto, o comportamento da redução de intensidade de absorbância para a mioglobina pôde ser verificado independentemente das curvas de calibração obtidas.

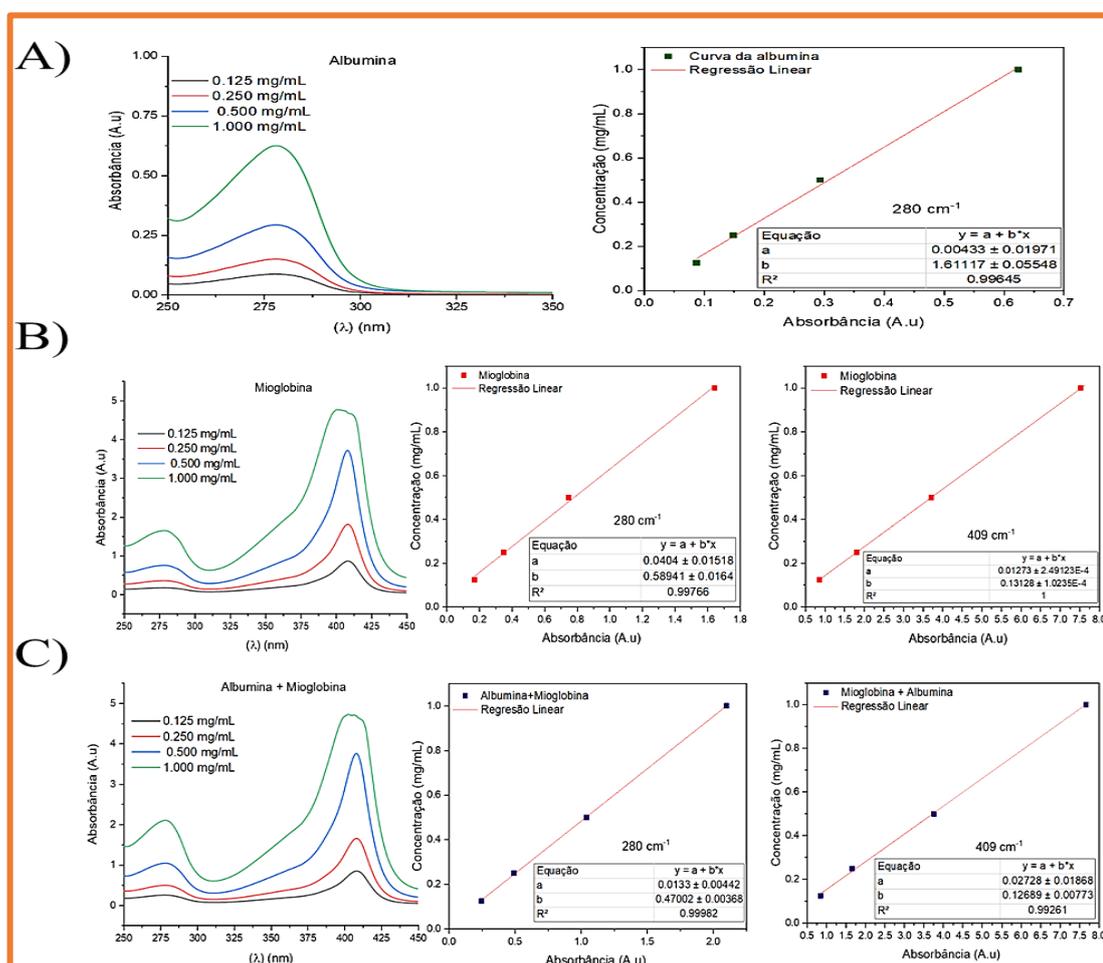


Figura 5.52 – Curvas de calibração obtidas via UV-Vis em água DI, pH=6,5 para solução de A) albumina, B) mioglobina e C) albumina e mioglobina.

Dessa forma foi determinada a capacidade de adsorção do adsorvente, o efeito dos revestimentos no processo de adsorção, eficiência de adsorção, e a cinética de adsorção do material para a mioglobina em solução com albumina.

A Figura 5.53 nos permite visualizar o panorama completo da capacidade de adsorção do adsorvente produzido revestido com copolímero em bloco PS-b-P4VP contendo TiO_2 após 60 minutos de tratamento em clorofórmio para consolidação da morfologia. Comparamos tal adsorvente com o comportamento da espuma pura PU-10 e da espuma revestida com copolímero SEBS contendo TiO_2 , determinando a quantidade de mioglobina que pode ser adsorvida pelo material em massa de adsorvente utilizado de acordo com o volume inicial da solução¹⁶³.

Na Figura 5.53A), a capacidade de adsorção máxima para cada adsorvente é verificada ao longo do tempo. Após 30 minutos de adsorção, o desempenho das amostras PU-10-SEBS/ TiO_2 -1 e PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 (60min), já é superior ao desempenho da espuma PU-10 pura de 21,18mg/g. Essas amostras apresentam a capacidade de adsorção de pelo menos o dobro a da espuma PU-10, sendo respectivamente de 50,67mg/g e 46,10mg/g.

O valor máximo da capacidade de adsorção atingido pela amostra PU-10, foi de 21,89mg/g enquanto os valores máximos alcançados para as amostras PU-10-SEBS/ TiO_2 -1 e PU-10-PS-B-P4VP/ TiO_2 (60min) foram de 54,78mg/g e 52,34mg/g respectivamente. Por essa avaliação percebe-se que os revestimentos de copolímero têm papel fundamental na melhoria de desempenho do adsorvente, tanto no quesito cinético da adsorção elevando mais rapidamente a condição de adsorção, quanto na captura do adsorvato em análise, elevando a quantidade capturada.

A Figura 5.53B) confirma essa condição apresentando a curva de capacidade de adsorção de mioglobina relativa ao conteúdo de SEBS (influência do conteúdo de SEBS) e do copolímero PS-b-P4VP (influência do conteúdo de PS-b-P4VP) presente nas amostras dos adsorventes. Esses revestimentos (SEBS e PS-b-P4VP), foram após os testes de adsorção, extraídos da superfície das espumas para a quantificação em massa de copolímero adicionado em cada uma das amostras pelo processo de *dip-coating*. Para a quantificação do SEBS, as espumas foram pesadas secas, imersas por 1 hora no solvente do revestimento (THF), retiradas da imersão e secas por 4 horas a 70°C, e novamente pesadas. Para quantificação do PS-b-P4VP

a extração foi realizada em (THF/DMF) 50/50 m/m% seguindo o mesmo processo. Assim determinou-se para cada alíquota o efeito da massa de copolímero na capacidade de adsorção.

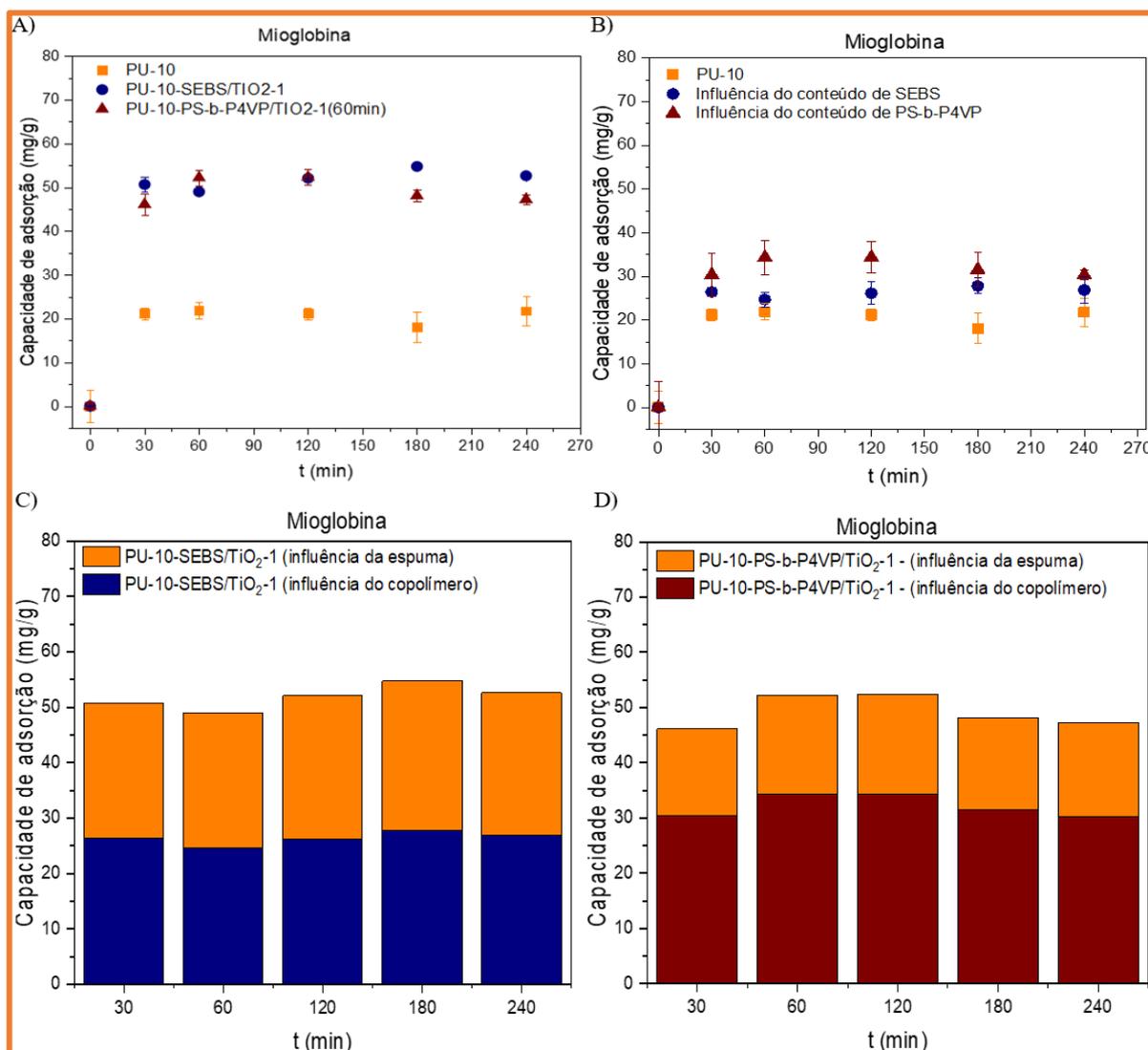


Figura 5.53 – Curvas de capacidade de adsorção de mioglobina para amostras PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂ (60min) - A) adsorção total, B) influência dos copolímeros na capacidade de adsorção, C) relação entre influência da espuma de do copolímero SEBS na capacidade de adsorção e D) relação entre influência da espuma de do copolímero P4VP na capacidade de adsorção.

Na Figura 5.53 observa-se que tanto a presença do revestimento de SEBS contendo TiO₂ quanto do revestimento de PS-b-P4VP contendo TiO₂, já apresentam desempenhos superiores na capacidade de adsorção da espuma não revestida, PU-10.

Logo aos 30 minutos de adsorção, o desempenho desses revestimentos é de 26,41mg/g para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 considerando a influência do recobrimento de SEBS, quanto de 30,36mg/g para a amostra PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) considerando a influência do PS-b-P4VP, em comparação aos 21,18mg/g da espuma sem revestimento PU-10. Os valores máximos alcançados para a contribuição de SEBS/TiO₂-1.0 e PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) foram de 27,79mg/g e 34,36mg/g respectivamente, o que confere também uma diferença entre o desempenho dos revestimentos, onde o revestimento de PS-b-P4VP teve uma maior capacidade de adsorção em todos os períodos avaliados em comparação ao revestimento de SEBS.

Na Figura 5.53C) a capacidade de adsorção influenciada pela presença da espuma (influência da espuma) é apresentada em laranja assim como na Figura 5.53D). A influência relativa ao SEBS contendo TiO₂ é apresentada em azul na Figura 5.53C) (influência do copolímero). A influência relativa ao PS-b-P4VP contendo TiO₂ em marrom na Figura 5.53D) (influência do copolímero). A partir dessas avaliações conseguimos compreender o peso de cada componente na composição do adsorvente.

A contribuição da fração em massa de SEBS relativa a contribuição da espuma PU-10 nas amostras PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 na capacidade de adsorção é em média de cerca de 50,87%, enquanto a contribuição da fração em massa de PS-b-P4VP relativa a contribuição da espuma PU-10 nas amostras PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂ (60min) é em média de cerca de 65,43%. Essa condição mostra em linhas gerais que o revestimento de copolímero em bloco PS-b-P4VP foi mais efetivo na adsorção de mioglobina em relação ao efeito do copolímero SEBS.

Inicialmente os maiores valores de capacidade de adsorção para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-1.0 e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min), se devem às contribuições das frações dos copolímeros. O aumento da hidrofiliabilidade do material causada pelo revestimento de SEBS/TiO₂-1.0 conforme mostrado na Figura 5.34C) sugere um melhor contato do material com o meio aquoso e, portanto, com as proteínas em solução. O mesmo efeito é visto na Figura 5.50B) onde o ângulo de contato para o revestimento PS-b-P4VP é o menor em todas as avaliações devido a fase mais polar hidrofílica do P4VP^{71,81,154,211} que pode induzir uma melhor interação com a solução de água e mioglobina, potencializando a adsorção de proteínas em sua superfície. Porém, a adsorção de proteínas nos revestimentos pode ser correlacionada ao comportamento de incrustação do material com o contaminante⁷⁸.

A redução no tamanho de poros do material também está associada ao fator incrustação onde quanto menor o tamanho de poros maior e mais susceptível é o material a incrustação⁷⁸. Dessa forma, sugere-se que o menor tamanho de poros no adsorvente ocasionado pela

introdução do copolímero em bloco de SEBS e P4VP, discutidos nas análises 5.31C) e 5.44i) por exemplo, é um fator que contribui para a elevação da adsorção de mioglobina na superfície do adsorvente e sua incrustação.

O fator carga superficial deve também ser levado em conta no processo de adsorção. Considerando o aumento de atração eletrostática das proteínas com o adsorvente, a adsorção pode ser diferente quando a carga global das proteínas é neutra (no ponto isoelétrico IEP), positiva ($\text{pH} < \text{IEP}$) ou negativa ($\text{pH} > \text{IEP}$) devido à interação eletrostática com a superfície do revestimento⁷⁸. A mioglobina possui ponto isoelétrico em $\text{pH}=7,4$ e com o pH da água deionizada circundante em 6,5, é natural que ela assuma cargas globais positivas em sua superfície tendo a tendência a ligar-se em cargas negativas^{19,78,118}. Logo, o processo de adsorção ocorre naturalmente para a espuma PU-10 devido as cargas negativas presentes no nanocompósito Ce/Ha introduzidas na espuma¹⁸⁷, cargas que atraem a mioglobina positivamente carregada.

Observando a análise da Figura 5.41 duas condições podem ser suficientes para justificar o aumento da capacidade de adsorção causado pelo revestimento de PS-b-P4VP em comparação ao revestimento de copolímero em bloco SEBS. Uma delas é que se o revestimento de PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60min) produzido sofrer protonação em $\text{pH}=6,5$, Figura 5.41, e o tamanho de poros deste revestimento reduz ainda mais em comparação ao revestimento de SEBS. Portanto, pode haver mais incrustação de mioglobina e conseqüentemente mais adsorção pelo tamanho de poros menor. Por outro lado, se nem toda estrutura do copolímero PS-b-P4VP sofrer protonação, em $\text{pH}=6,5$ e o valor de carga global do revestimento estiver perto dos 5.2-5.5 já relatados^{70,199}, estaremos acima do IEP do copolímero que reveste a espuma, e o mesmo terá cargas globais negativas, o que intensifica a atração eletrostática da mioglobina, positivamente carregada neste pH ⁷⁸. Além disso, o próprio tamanho de poros obtido via processo NIPS com o copolímero em bloco SEBS é maior que o tamanho de poros que podem ser obtidos via processo SNIPS no copolímero em bloco PS-b-P4VP. O fator área superficial maior devido a presença de poros menores, naturalmente tem influência numa maior na adsorção de espécimes contaminantes^{22,209}, favorecendo a separação no revestimento de PS-b-P4VP.

A faixa de macroporos determinada para o revestimento SEBS, 0,86 μm , é grande em comparação aos tamanhos de proteínas como a mioglobina de 4.4nm⁷⁸, entretanto quando o tamanho dos poros e o tamanho da proteína convergem, como no caso do revestimento de PS-b-P4VP/TiO₂ (60min) de 40-60nm, a interação e repulsão eletrostática com a proteína aumenta⁷⁸, levando a uma diminuição da velocidade de difusão e da passagem da proteína pelo

poro. Esse fato eleva a força de retenção do revestimento de PS-b-P4VP contendo TiO_2 , e consequente sua adsorção, embora o tamanho dos poros seja ainda algumas vezes maior que o diâmetro hidrodinâmico da proteína^{116,212}.

De forma geral todos os materiais testados como adsorvente para a mioglobina tiveram um desempenho maior em adsorção que as membranas automontáveis obtidas no trabalho⁷⁸ que não registraram adsorção de mioglobina nas membranas produzidas.

Curvas cinéticas de capacidade de adsorção versus o tempo de contato do adsorvente com a solução contendo proteínas, foram obtidas do ensaio, e exemplificadas na Figura 5.54 que apresenta o comportamento da espuma pura PU-10 e das amostras desta espuma revestidas com SEBS e PS-b-P4VP contendo TiO_2 em ambas. Os efeitos cinéticos dos revestimentos de copolímero são analisados na Figura 5.54.

Na seção 5.4, discutiram-se os efeitos das curvas cinéticas de adsorção na adsorção de íons metálicos na espuma de poliuretano, discussão que auxiliou na compreensão do mecanismo de adsorção acoplado a cada um dos contaminantes. A seguir, as curvas cinéticas de adsorção de mioglobina nas amostras podem ser analisadas de forma semelhante e conduzir a uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção do material. Malafrente e colaboradores²¹³ conseguiram descrever interações na superfície de filmes de copolímero em bloco ordenados de poli(estireno-b-óxido de etileno) (PS-b-PEO) analisando isotermas de adsorção de mioglobina. Os dados obtidos após 30 min de contato de suas amostras com mioglobina poderiam ser analisados usando uma abordagem do tipo Langmuir, considerando a hipótese de que as biomoléculas de mioglobina podem formar uma monocamada contínua de adsorbato nas superfícies adsorventes, no caso de um certo comportamento cinético. Por outro lado, o mesmo estudo verificou que em tempos de contato com a proteína superiores a 30 min, para concentrações de proteína superiores a um limite, existem efeitos de empacotamento juntamente com a formação de agregados multicamadas de mioglobina adsorvidos no suporte. Esse tipo de comportamento, assemelha-se aos comportamentos discutidos para adsorção de metais traço, correlacionando essas discussões com a cinética de adsorção, o que sugere uma abordagem bastante semelhante para adsorção de proteínas²¹³.

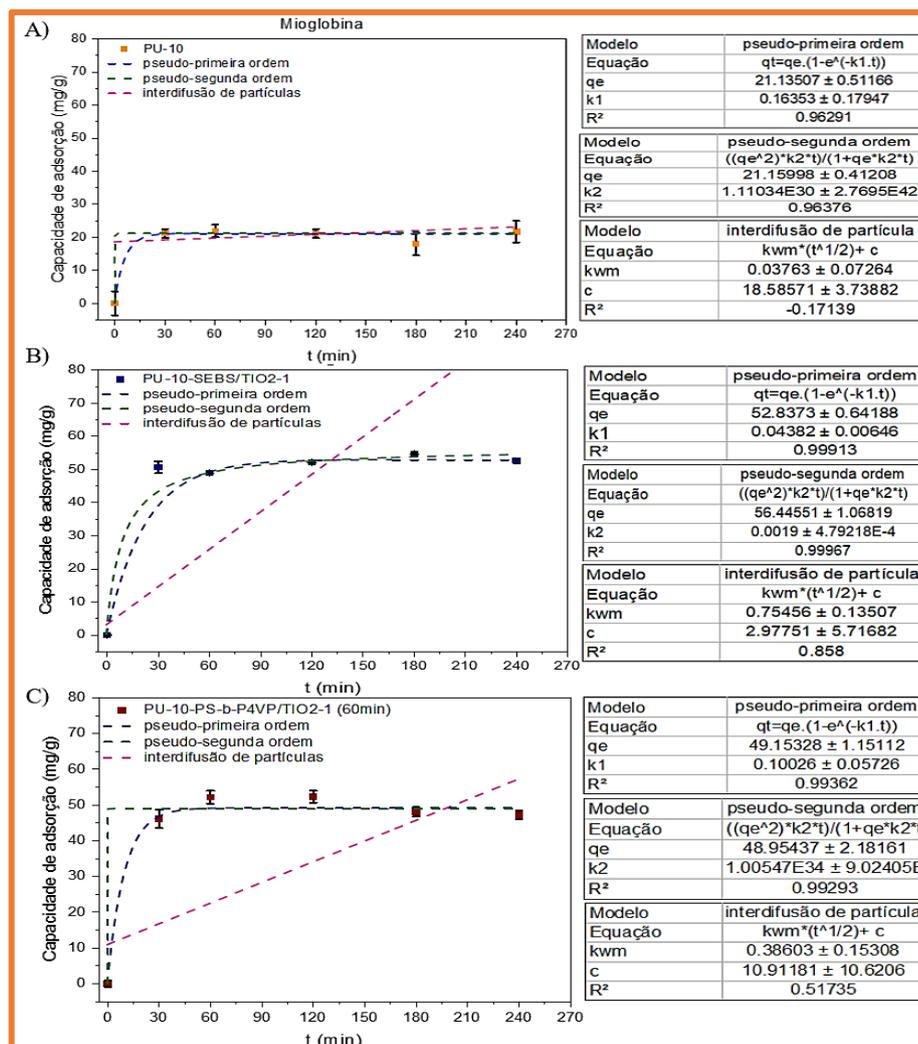


Figura 5.54 – Curvas de cinética de capacidade de adsorção de mioglobina em pH=6,5 para as amostras A) PU-10, B) PU-10-SEBS/TiO₂-1 e C) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1 (60min).

Logo, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ou de interdifusão de partículas^{105,165,166} foram novamente determinados a partir do melhor ajuste quadrático (R²) para cada curva, e também apresentados nas Figuras 5.54 e 5.55.

Para a Figura 5.54A), amostra PU-10, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta ajuste aos dados experimentais muito próximos ao modelo de pseudo-primeira ordem porém pouco mais ajustados, cuja capacidade de adsorção no equilíbrio (qe) é de 21,16mg.g⁻¹. Logo, sugere-se que o processo de adsorção de mioglobina pode ser no estado de equilíbrio controlado principalmente pela complexação ou troca de grupos químicos entre adsorvato e adsorvente^{163,171}. Para esse tipo de ajuste cinético, o processo de adsorção ocorre principalmente em uma única camada¹⁷⁰, pois uma vez preenchidos os sítios químicos ativos, a adsorção para.

O processo de complexação deve ocorrer entre sítios ativos das partículas de nanocompósito (Ce/Ha), grupos químicos na espuma e estruturas carregadas na mioglobina⁷⁸.

A mesma proximidade entre os ajustes, porém com melhor acurácia para o ajuste de pseudo-segunda ordem, ocorre para a amostra PU-10-SEBS/TiO₂-1 na Figura 5.54B). Nesta amostra, a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi de 56,44mg.g⁻¹, maior que a capacidade de adsorção pura da espuma, indicando uma contribuição em termos de adsorção, referente ao revestimento de SEBS. Conforme discutido na análise da Figura 5.53, essa amostra possui praticamente a metade da contribuição do processo de adsorção ligada a espuma. Dessa forma, como anteriormente mostrado, o efeito da espuma esperado no estado de equilíbrio é que a adsorção seja controlada principalmente pela complexação ou troca iônica entre adsorvato e adsorvente^{163,171} com a adsorção ocorrendo principalmente em uma única camada¹⁷⁰. O processo de complexação deve ocorrer, nesta amostra, entre sítios ativos das partículas de nanocompósito na espuma e estruturas carregadas na mioglobina⁷⁸ como foi relatado, mas também pela alta afinidade das estruturas doadores de elétron presentes nos grupos estirênicos que segundo outras análises na literatura são grupos que possuem muita afinidade na adsorção de proteínas^{214,215}. Em uma superfície com interações hidrofóbicas altamente favoráveis, como PS, uma proteína pode adsorver preferencialmente plana (isto é, espalhada) na superfície para maximizar as interações proteína-superfície²¹⁴. Graus mais elevados de espalhamento (isto é, uma área superficial maior ocupada por proteína adsorvida) implicam numa monocamada de proteína completa²¹⁴.

Na amostra PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1 (60min), a maior contribuição no processo de adsorção é referente ao revestimento de copolímero. O melhor ajuste cinético de pseudo-primeira ordem foi definido para essa amostra, apresentando um equilíbrio máximo na adsorção de 49,15mg.g⁻¹. Nessas condições o mecanismo ligado a adsorção se relaciona a existência de poucos sítios ativos no material adsorvente ou que alguns íons/moléculas de adsorvato podem interagir com os sítios ativos^{168,169}, e o controle para o fim dos processos de adsorção é a difusão externa do poluente^{163,167}, onde, enquanto houver mioglobina difundindo na solução haverá sua adsorção no material. Além disso, o ajuste de pseudo-primeira ordem indica que o material como um todo foi capaz de conduzir um processo de adsorção multicamada^{163,167,168,170}

A adsorção deve estar ligada aos blocos de P4VP em fração mássica de ~20% no revestimento, que provavelmente formam as estruturas porosas do revestimento^{19,78,118}. A redução no tamanho de poros do material também está associada ao fator incrustação onde quanto menor o tamanho de poros, mais intensa pode ser a adsorção de proteínas e maior a incrustação e mais susceptível pode ser material a ela⁷⁸. Os blocos de poliestireno neste

copolímero também podem influenciar na adsorção devido afinidade das estruturas estirênicas na adsorção de proteínas^{214,215}.

A adsorção de proteínas reduz o tamanho efetivo dos poros, conforme discutido na análise de Hahn e colaboradores⁷⁸, portanto o efeito de adsorção pode ser intensificado se o processo se der em camadas gerando resultados de adsorção cada vez maiores.

A Figura 5.55 mostra a cinética de adsorção determinada apenas para os revestimentos de copolímero contendo nanopartícula de TiO₂ que recobrem a espuma PU-10. Ainda é um pouco complexo discutirmos as preferências entre adsorção de proteínas nas fases dos copolímeros em bloco uma vez que muitos trabalhos apontam as diversas variáveis envolvidas neste processo.

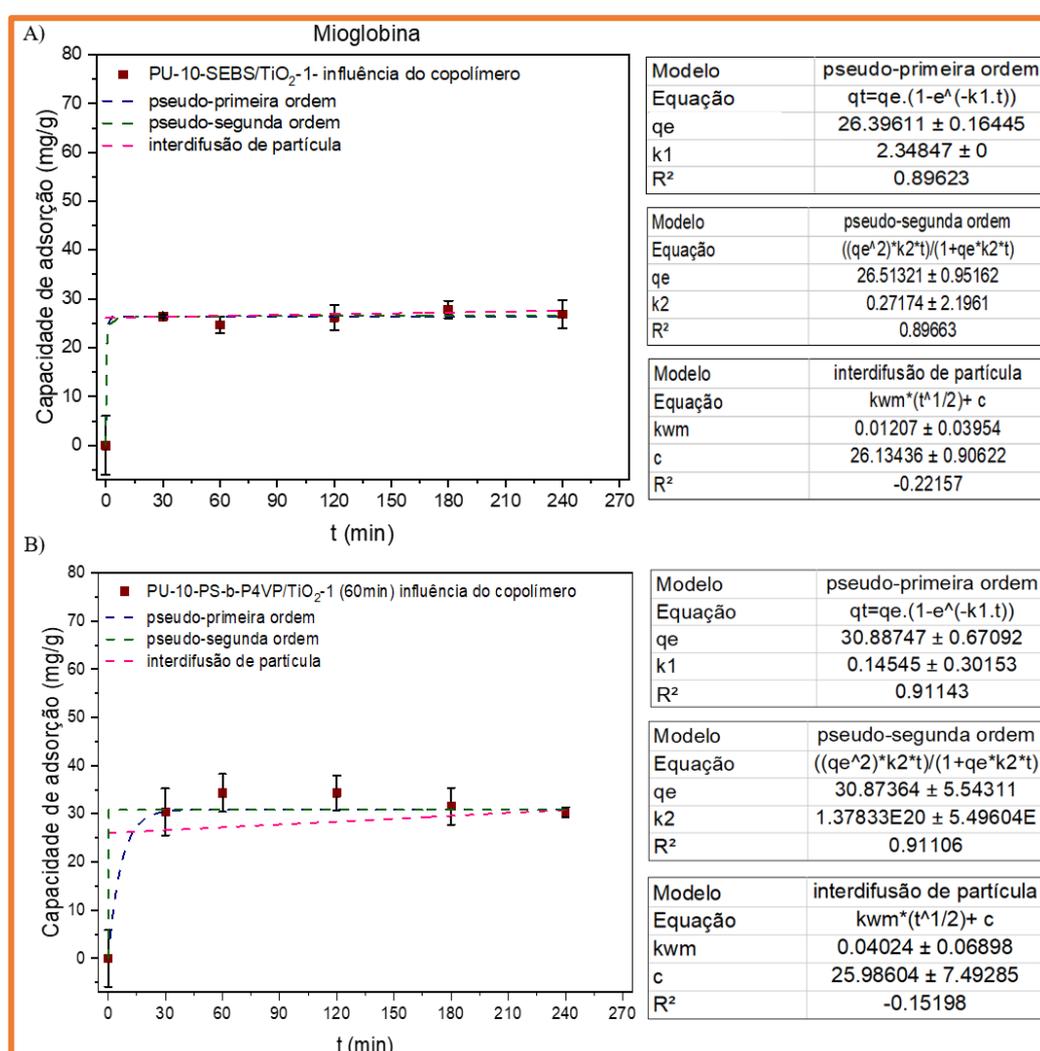


Figura 5.551 – Curvas de cinética de adsorção de mioglobina em pH=6,5 considerando o efeito do copolímero no recobrimento das amostras - A) PU-10-SEBS/TiO₂-1 e B) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1 (60min).

Lau e colaboradores²¹⁴ indicaram uma afinidade diferenciada para adsorção de proteínas ao longo das interfaces superficiais dos nano padrões do copolímero que pode ter possíveis contribuições da química da superfície e da geometria de empacotamento e orientação das proteínas adsorvidas. As interfaces de superfície raramente são atômicamente nítidas e uma proteína tem a possibilidade de interagir com superfícies diferentes nos blocos.

Eles também²¹⁴ indicaram que a cobertura efetiva de superfície total de uma monocamada adsorvida, seja em um bloco A ou bloco B, não é perfeitamente definida, podendo até ser maior na interface entre duas superfícies com diferentes taxas de adsorção. A orientação preferida das proteínas adsorvidas também pode ser influenciada por uma diferença na química da superfície, o que pode levar a modificações na densidade máxima da massa superficial.

Visualizando a Figura 5.55A) temos indícios que a condição de adsorção possibilitada pelo SEBS é em monocamada uma vez que o ajuste cinético que melhor se adequou para este copolímero, apesar da proximidade dos ajustes, é o de pseudo-segunda ordem. Conforme especulado e estudado para outros sistemas contendo poliestireno é possível que nesse copolímero a mioglobina se alongue de forma plana sobre a superfície do copolímero e preencha toda área com interações hidrofóbicas para maximizar o contato proteína-superfície²¹⁴, implicando numa monocamada de proteína completa²¹⁴.

Já no caso da Figura 5.55B) o ajuste cinético de pseudo-primeira ordem indica uma adsorção de múltiplas camadas, provavelmente definida pelo alongamento da mioglobina na região rica em poliestireno²¹⁶, como já discutido, acrescido ao fato da possibilidade de ligações eletrostáticas nas regiões de poli(4-vinilpiridina), o que pode levar uma organização em múltiplas camadas de adsorção^{78,216}. Dessa forma a contribuição de adsorção no equilíbrio é maior para o revestimento de PS-b-P4VP cerca de 30.89mg.g^{-1} em comparação a contribuição de 26.51mg.g^{-1} de mioglobina no equilíbrio para o SEBS utilizado como revestimento.

A interação hidrofóbica também desempenha um papel importante como força motriz da adsorção seletiva das proteínas na fase PS. Num ambiente tampão, a interação das proteínas a albumina sérica bovina com a água, polar, é desfavorável, semelhante ao comportamento de outra proteína globular IGg. Portanto, essa proteína tende a se localizar nas áreas de PS, apolar²¹⁶. Assim, apesar de termos apenas avaliado o comportamento da mioglobina, pode ser que esteja ocorrendo também uma competição entre a adsorção da albumina e da mioglobina em fases de PS²¹⁶, tanto no SEBS quanto no PS-b-P4VP. O que se espera, entretanto, é uma preferencial adsorção da mioglobina, eletrostaticamente carregada na fase P4VP. Esse fator pode explicar também o melhor desempenho de adsorção da mioglobina no revestimento de

dibloco PS-b-P4VP, onde a mioglobina pode estar competindo com a albumina pela adsorção na fase PS²¹⁶ e sendo favorecida com a adsorção preferencial nos blocos de P4VP²¹⁶, enquanto para o SEBS há competição entre mioglobina e albumina em todas as regiões do copolímero que são hidrofóbicas e apolares.

As curvas de eficiência de adsorção são apresentadas na Figura 5.56 como comparativo entre as amostras até o momento estudadas.

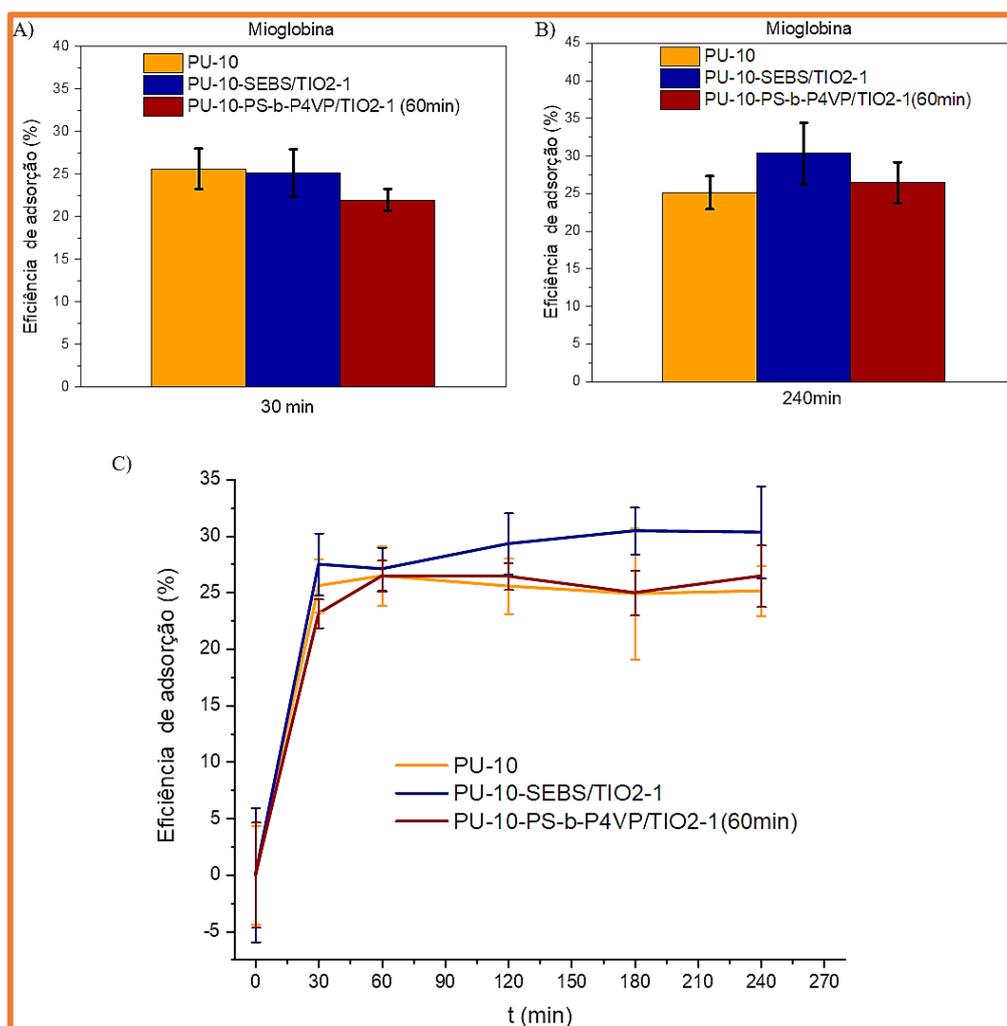


Figura 5.56 – Curvas de eficiência de adsorção de mioglobina em pH=6,5 em diferentes tempos de contato com as amostras PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1, e PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1 (60min) - A) 30min de contato, B) 240min de contato e C) Entre 0 e 240min de contato.

De forma geral, a avaliação da eficiência de adsorção gera valores relativos a concentração inicial da solução contendo poluente, em quantidades diferentes da amostra. Noutras palavras, havendo amostra suficiente para certa quantidade de adsorvato, pode-se

alcançar valores de até 100% de eficiência de adsorção^{19,25,166,173}. Portanto observando essa análise de maneira mais qualitativa podemos obter algumas informações sobre o material.

Apenas 30 minutos após contato com as proteínas, todas as amostras de material PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP-TiO₂-1 (60min), Figura 5.56A), apresentam quase o máximo da eficiência de adsorção possível para a quantidade de amostra utilizada, onde para a amostra PU-10 a eficiência foi de 26,61%, para o PU-10-SEBS/TiO₂-1 a eficiência foi de 27,50% e para o PU-10-PS-b-P4VP-TiO₂-1 (60min) foi de 23,15%.

A pequena quantidade em massa adicionada de cada revestimento de copolímero gerou um filme mais fino de espessura média ~6µm, o efeito da presença dos copolímeros na eficiência de adsorção não é tão pronunciado, quanto quando avaliamos a massa de material acrescida ao adsorvente na capacidade de adsorção. Dessa forma, as eficiências de adsorção para as amostras PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP-TiO₂-1 (60min) apresentaram valores de eficiência próximos ao valor de eficiência da espuma sem recobrimento, PU-10. Ainda assim, são valores de eficiência de adsorção altos para a Mioglobina que em outros trabalhos não apresentaram valores de adsorção em membranas de PS-b-P4VP⁷⁸ ou obtiveram valores de adsorção de cerca de 0.25mg.m⁻² em sílica modificada para adsorção de mioglobina em pH~7.4²¹⁷.

Após 120h de adsorção, Figura 5.56B), as amostras estão desenvolvendo o equilíbrio na adsorção de mioglobina atingindo valores iguais a 25,15%, 30,34% e 26,46% respectivamente para as amostras PU-10, PU-10-SEBS/TiO₂-1 e PU-10-PS-b-P4VP-TiO₂-1 (60min), onde verifica-se um leve aumento na eficiência de adsorção das amostras contendo copolímero, tanto SEBS quanto PS-b-P4VP, em comparação a mostra composta somente pela espuma de poliuretano e nanocompósito de Ce/Ha.

Todos os valores de eficiência de adsorção estão apresentados na Figura 5.56C) onde verificamos comparativamente as eficiências de adsorção em cada tempo de aquisição de alíquotas para medição, e há indícios de um efeito positivo na adição do revestimento de copolímero uma vez que mesmo cobrindo macroporosidades na amostra PU-10, e alternando a morfologia do sistema como visto nas análises anteriores, o desempenho do material permaneceu o mesmo ou foi superior, se mostrando um promissor candidato na adsorção de biomoléculas.

6. CONCLUSÕES

A etapa prévia de produção da nanopartícula de TiO_2 permitiu por via sol-gel obter materiais nanométricos com arranjo preferencial da fase anatásio conforme já havia sido relatado, dispersas em etanol, que puderam ser adaptadas na produção de revestimentos híbridos de copolímeros. A nanopartícula de celulose-haloisita foi reproduzida pelo processo hidrotermal também com êxito, obtendo-se um sistema ecologicamente correto, multifuncional na adsorção de vários tipos de metais traço. Isso ocorreu devido a introdução de grupos químicos no material, que é também mesoporoso e acoplou essas propriedades em espumas de base biológica.

Novos bioadsorventes derivados de espumas de poliuretano de base biológica de óleo de mamona contendo nanocompósito de celulose-haloisita foram devidamente obtidos e extensivamente caracterizados de forma inédita. A incorporação de Ce/Ha na espuma de poliuretano em diferentes proporções melhorou sua capacidade de adsorção devido aos novos grupos químicos introduzidos nas espumas através do Ce/Ha, sua mesoporosidade e cargas superficiais. As capacidades de adsorção e eficiências de adsorção foram aumentadas para PU-5 e PU-10 em comparação com PU-0 para todas as condições e todos os solutos estudados. As amostras de PU com maiores teores de Ce/Ha, ou seja, 10% em massa, tiveram aumentos de 11,4 vezes na capacidade de adsorção de manganês em água com apenas 30 minutos de contato, e apresentaram 100% de eficiência de adsorção para o mesmo metal após 120h de contato, devido ao processo de adsorção multicamadas do manganês. A adsorção de cobalto e níquel também foi avaliada, e verificou-se que foi aprimorada para espumas que continham o nanocompósito, embora a adsorção desses íons tenha sido baseada em um processo de adsorção de camada única. Assim, estes resultados projetaram um vasto horizonte para adaptar e melhorar a adsorção de íons tóxicos em espumas de poliuretano de base biológica, estendendo o uso de espumas de poliuretano além da aplicação bem documentada deste tipo de espuma na coleta de substâncias perigosas apolares como óleos, por exemplo.

Nanopartículas de TiO_2 desenvolvidas, foram adicionadas de forma inédita à dois filmes de copolímero em bloco via o processo NIPS (non-solvent induced phase separation/separação de fases induzida por não-solvente); ou SNIPS (self-assembly and non-solvent induced phase separation/automontagem e separação de fases induzida por não-solvente); e depositados à espuma. A incorporação do revestimento de copolímero SEBS permitiu a introdução de nanopartículas de TiO_2 e outras distribuições de porosidades na espuma de poliuretano. Houve a condução de uma capacidade de fotocatalise deste sistema devido à capacidade fotocatalítica

acoplada ao TiO_2 adicionado. Tal material foi aplicado na degradação do corante catiônico, azul de metileno, onde cerca de 10% do corante foi degradado por fotocatalise, comprovando que a espuma poderia ser customizada após sua produção pelo processo NIPS, com a nova estratégia de incorporação de partículas através do não solvente. Essa estratégia ajudou na manutenção das propriedades e estruturas da partícula.

Dando continuidade a essa customização, exploramos o processo SNIPS. Foi possível revestir a espuma com o copolímero dibloco automontável PS-b-P4VP, também com nanopartículas de titânia. Inicialmente, tal revestimento apresentou recobrimo placas de silício, morfologias do tipo impressão digital, que puderam ser moduladas através de tratamento em vapor de clorofórmio em estruturas isoporos. Tivemos sugestões que esse tratamento pode ter potencializado a capacidade do sistema de recuperar proteínas através do processo de adsorção. Observamos algumas alterações na cinética de adsorção do material e aumentamos a capacidade de adsorção da espuma em aproximadamente 50% devido a contribuição de adsorção do revestimento SEBS e 65% no revestimento de PS-b-P4VP. Os resultados de adsorção foram melhores para o material com revestimento PS-b-P4VP. Além disso, como foi comprovada a capacidade do sistema em degradar o corante azul de metileno, esperamos ter obtido um sistema adsorvente multifuncional automontado, capaz de remover proteínas e degradar corantes orgânicos do meio aquoso além de adsorver metais-traço pela presença do Ce/Ha.

O ineditismo desse trabalho também foi observado durante a investigação da estrutura hierárquica porosa dos copolímeros sobre um substrato irregular macroporos, na indução de morfologias nos copolímeros pela introdução de partículas orgânicas nos microdomínios do sistema e desses efeitos na mitigação da poluição em meios aquosos.

Esses resultados projetam um vasto horizonte para adaptar e melhorar as abordagens multifuncionais para espumas de poliuretano. É possível estender o uso de espumas de poliuretano para além de apenas uma aplicação em sistemas de despoluição. Até o momento desconhecemos adsorventes desse tipo sendo modulados e customizados apresentando uma potencialidade multifuncional na despoluição de fontes aquosas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a capacidade de dessorção e reutilização do sistema poliuretano contendo nanopartículas de Ce/Ha;
- Investigar a alocação das nanopartículas de TiO₂ nos domínios do copolímero SEBS;
- Investigar a alocação das nanopartículas de TiO₂ nos domínios do copolímero PS-b-P4VP;
- Investigar diferentes sistemas PU-PS-b-P4VP/TiO₂ com adições diferentes de TiO₂ quanto ao desempenho fotocatalítico;
- Verificar a capacidade antifouling ou de degradação de microorganismos nas espumas revestidas produzidas devido a capacidade fotocatalítica do material;
- Verificar a seletividade dos adsorventes produzidos em meios contendo proteínas com faixas de absorvância distintas;
- Aprofundar a compreensão morfológica dos revestimentos de copolímero auto montáveis avaliando novos tempos de recozimento em vapor e outros parâmetros de processo SNIPS;
- Avaliar a possibilidade de usar o sistema obtido na fotodegradação de micro e nanoplásticos em ambiente aquoso;
- Aplicar os protótipos produzidos em um meio contendo simultaneamente as três formas de contaminação estudadas;
- Investigar o sistema obtido diretamente em meio aquoso contaminado em fontes aquosas reais.

8. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS RELATIVAS AO TRABALHO

- Artigo publicado:

Publicado em Journal of Hazardous Materials. Fator de impacto em 01/03/2024: 13.6
Silva, P. A. P.; Oréfice, R. L.: Bio-sorbent from castor oil polyurethane foam containing cellulose-halloysite nanocomposite for removal of manganese, nickel and cobalt ions from water. Journal of Hazardous Materials, 131433 (2023).
<http://doi:10.1016/j.jhazmat.2023.131433>.

- Artigo submetido:

Submetido para Journal of cleaner production. Fator de impacto em 01/03/2024: 11.1.
Green polyurethane foam coated with a copolymer containing titanium dioxide nanoparticles through non-solvent induced phase separation: a photocatalytic water cleaning approach.

- Artigo para submissão:

Green polyurethane coated by self-assembled copolymers aiming water depollution caused by proteins

- Artigo em anais de eventos:

Silva, P. A. P.; Oréfice, R. L. Remediation of heavy metal contaminated water associated with the collapse of mining dams in Minas Gerais by using a nanocomposite-based polyurethane foam. In CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL), 17º, 2023, Joinville: Associação Brasileira de Polímeros, 2023. Disponível em: <https://cbpol.com.br/>. Acesso em: 01 mar. 2024.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Nagar, A.; Pradeep, T. Clean Water through Nanotechnology: Needs, Gaps, and Fulfillment. *ACS Nano* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01730>.
- (2) Prasad, P. S.; Gomathi, T.; Sudha, P. N.; Deepa, M.; Rambabu, K.; Banat, F. Biosilica/Silk Fibroin/Polyurethane Biocomposite for Toxic Heavy Metals Removal from Aqueous Streams. *Environ. Technol. Innov.* **2022**, *28*, 102741. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102741>.
- (3) Werber, J. R.; Osuji, C. O.; Elimelech, M. Materials for Next-Generation Desalination and Water Purification Membranes. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.18>.
- (4) Carvalho, M. S. de; Ribeiro, K. D.; Moreira, R. M.; Almeida, A. M. de. Concentração de Metais No Rio Doce Em Mariana, Minas Gerais, Brasil. *Acta Bras.* **2017**, *1* (3), 37. <https://doi.org/10.22571/actabra13201758>.
- (5) Yang, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, F.; Jing, Y.; Huang, M.; Liu, H. Quality-Related Monitoring of Papermaking Wastewater Treatment Processes Using Dynamic Multiblock Partial Least Squares. *J. Bioresour. Bioprod.* **2022**, *7* (1), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.04.003>.
- (6) Rios, A. G.; Ribeiro, A. M.; Rodrigues, A. E.; Ferreira, A. F. P. Bovine Serum Albumin and Myoglobin Separation by Ion-Exchange SMB. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62* (35), 13932–13942. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01613>.
- (7) Ariana, R. *A amarga realidade das águas do Rio Doce*. <https://www.cetem.gov.br/antigo/images/palestras/2015/mariana/07-ricardo-renata.pdf>.
- (8) Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA. *Laudo Técnico Preliminar*; 2015. http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf.
- (9) Soares, A. L. C. *Bacia Hidrográfica Do Rio Paraopeba: Análise Integrada Dos Diferentes Impactos Antrópicos*, Federal University of Minas Gerais, 2021. <https://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1251D.PDF>.
- (10) Salim, K. H.; Khudair, H. F.; Mohammed, K. A.; Zabibah, R. S. Eco-Friendly Synthesis of Ag-ZnO Nanocomposite and Its Anti-Bacterial Activity , Photocatalysis Toward Degradation of (CB) Dye and Removal Wastewater Pollution. **2023**, *22* (5), 1–13.

- <https://doi.org/10.1142/S0219581X23500412>.
- (11) Li, W.; Mu, B.; Yang, Y. Bioresource Technology Feasibility of Industrial-Scale Treatment of Dye Wastewater via Bio- Adsorption Technology. *Bioresour. Technol.* **2019**, *277* (December 2018), 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>.
 - (12) Organization, W. H. *Drinking-water*. World Health Organization. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water#:~:text=In 2017%2C 71%25 of the,at least a basic service.> (accessed 2021-01-04).
 - (13) Zhang, Y.; Almodovar-Arbelo, N. E.; Weidman, J. L.; Corti, D. S.; Boudouris, B. W.; Phillip, W. A. Fit-for-Purpose Block Polymer Membranes Molecularly Engineered for Water Treatment. *npj Clean Water* **2018**, *1* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0002-1>.
 - (14) Ang, W. L.; Mohammad, A. W.; Hilal, N.; Leo, C. P. A Review on the Applicability of Integrated/Hybrid Membrane Processes in Water Treatment and Desalination Plants. *Desalination* **2015**, *363*, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.008>.
 - (15) Kim, Y.; Choi, Y.; Kim, S.; Park, J.; Chung, M.; Song, K. Bin; Hwang, I.; Kwon, K.; Park, J. Disinfection of Iceberg Lettuce by Titanium Dioxide-UV Photocatalytic Reaction. *J. Food Prot.* **2009**, *72* (9), 1916–1922. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-72.9.1916>.
 - (16) Manu, D. S.; Thalla, A. K. Influence of Various Operating Conditions on Wastewater Treatment in an AS-Biofilm Reactor and Post-Treatment Using TiO₂-Based Solar/UV Photocatalysis. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2019**, *40* (10), 1271–1288. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1420697>.
 - (17) Majumder, M.; Chopra, N.; Hinds, B. J. Effect of Tip Functionalization on Transport through Vertically Oriented Carbon Nanotube Membranes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (25), 9062–9070. <https://doi.org/10.1021/ja043013b>.
 - (18) Bhaskar, S.; Ramamurthy, S. S. Mobile Phone-Based Picomolar Detection of Tannic Acid on Nd₂O₃ Nanorod-Metal Thin-Film Interfaces. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2* (7), 4613–4625. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00987>.
 - (19) Abu-danso, E.; Peräniemi, S.; Leiviskä, T.; Kim, T. Synthesis of Clay-Cellulose Biocomposite for the Removal of Toxic Metal Ions from Aqueous Medium. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *381* (June 2019), 120871. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120871>.
 - (20) Yang, S. Y.; Ryu, I.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Jang, S. K.; Russell, T. P. Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 709–712. <https://doi.org/10.1002/adma.200501500>.

- (21) Kang, S.; Ryu, D. Y.; Ringe, E.; Hickey, R. J.; Park, S. J. Nanoparticle-Induced Self-Assembly of Block Copolymers into Nanoporous Films at the Air-Water Interface. *ACS Nano* **2020**, *14* (9), 12203–12209. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05908>.
- (22) Rangou, S.; Buhr, K.; Filiz, V.; Clodt, J. I.; Lademann, B.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Self-Organized Isoporous Membranes with Tailored Pore Sizes. *J. Memb. Sci.* **2014**, *451*, 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.015>.
- (23) Bucher, T.; Clodt, J. I.; Abetz, C.; Bajer, B.; Filiz, V. Spraying of Ultrathin Isoporous Block Copolymer Membranes—a Story about Challenges and Limitations. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10* (12), 1–17. <https://doi.org/10.3390/membranes10120404>.
- (24) Zhang, Z.; Rahman, M. M.; Abetz, C.; Bajer, B.; Wang, J.; Abetz, V. Quaternization of a Polystyrene-Block-poly(4-vinylpyridine) Isoporous Membrane: An Approach to Tune the Pore Size and the Charge Density. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (3), 1800729. <https://doi.org/10.1002/marc.201800729>.
- (25) Almeida, M. L. B.; Ayres, E.; Moura, F. C. C.; Oréface, R. L. Polyurethane Foams Containing Residues of Petroleum Industry Catalysts as Recoverable PH-Sensitive Sorbents for Aqueous Pesticides. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *346*, 285–295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.033>.
- (26) Tavakoli, Z.; Soleimani, M.; Nikje, M. M. A. Evaluation of an Experimentally Designed Molecular Imprinted Polyurethane Foam Performance for Extraction of Alprazolam. *J. Chromatogr. Sci.* **2019**, *57* (7), 662–670. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz032>.
- (27) Yang, X. Y.; Chen, L. H.; Li, Y.; Rooke, J. C.; Sanchez, C.; Su, B. L. Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (2), 481–558. <https://doi.org/10.1039/c6cs00829a>.
- (28) Sun, Q.; Dai, Z.; Meng, X.; Xiao, F. S. Porous Polymer Catalysts with Hierarchical Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (17), 6018–6034. <https://doi.org/10.1039/c5cs00198f>.
- (29) McKeown, N. B. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs). *Polymer (Guildf)*. **2020**, *202*, 122736. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122736>.
- (30) Qin, X.; Wang, B.; Zhang, X.; Shi, Y.; Ye, S.; Feng, Y.; Liu, C.; Shen, C. Superelastic and Durable Hierarchical Porous Thermoplastic Polyurethane Monolith with Excellent Hydrophobicity for Highly Efficient Oil/Water Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (44), 20291–20299. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03717>.
- (31) Su, B. L.; Sanchez, C.; Yang, X. Y. Insights into Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science.

- Hierarchically Struct. Porous Mater. From Nanosci. to Catal. Sep. Opt. Energy, Life Sci.* **2011**, 1–27. <https://doi.org/10.1002/9783527639588.ch1>.
- (32) Zhong, W.; Liu, H.; Bai, C.; Liao, S.; Li, Y. Base-Free Oxidation of Alcohols to Esters at Room Temperature and Atmospheric Conditions Using Nanoscale Co-Based Catalysts. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1850–1856. <https://doi.org/10.1021/cs502101c>.
- (33) Liu, J.; Jiang, G.; Liu, Y.; Di, J.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Sun, Q.; Xu, C.; Gao, J.; Duan, A.; Liu, J.; Wei, Y.; Zhao, Y.; Jiang, L. Hierarchical Macro-Meso-Microporous ZSM-5 Zeolite Hollow Fibers with Highly Efficient Catalytic Cracking Capability. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep07276>.
- (34) Wang, S.; Cui, Z.; Cao, M. A Template-Free Method for Preparation of Cobalt Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanofibers with a Hierarchical Pore Structure for Oxygen Reduction. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (5), 2165–2172. <https://doi.org/10.1002/chem.201404884>.
- (35) Harraz, F. A. Porous Silicon Chemical Sensors and Biosensors: A Review. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *202*, 897–912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>.
- (36) Ying, J.; Yang, X. Y.; Hu, Z. Y.; Mu, S. C.; Janiak, C.; Geng, W.; Pan, M.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Su, B. L. One Particle at One Cell: Highly Monodispersed PtPd Bimetallic Nanoparticles for Enhanced Oxygen Reduction Reaction. *Nano Energy* **2014**, *8*, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.010>.
- (37) Ouldhamadouche, N.; Achour, A.; Lucio-Porto, R.; Islam, M.; Solaymani, S.; Arman, A.; Ahmadpourian, A.; Achour, H.; Le Brizoual, L.; Djouadi, M. A.; Brousse, T. Electrodes Based on Nano-Tree-like Vanadium Nitride and Carbon Nanotubes for Micro-Supercapacitors. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, *34* (6), 976–982. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.048>.
- (38) Xiao, Y.; Zheng, L.; Cao, M. Hybridization and Pore Engineering for Achieving High-Performance Lithium Storage of Carbide as Anode Material. *Nano Energy* **2015**, *12*, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.015>.
- (39) Xu, M.; Li, H.; Zhai, D.; Chang, J.; Chen, S.; Wu, C. Hierarchically Porous Nagelschmidite Bioceramic-Silk Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3* (18), 3799–3809. <https://doi.org/10.1039/c5tb00435g>.
- (40) Yang, Y.; Wang, H.; Yan, F. Y.; Qi, Y.; Lai, Y. K.; Zeng, D. M.; Chen, G.; Zhang, K. Q. Bioinspired Porous Octacalcium Phosphate/Silk Fibroin Composite Coating Materials Prepared by Electrochemical Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (10), 5634–5642. <https://doi.org/10.1021/am5088488>.

- (41) Meng, L.; Zhang, X.; Tang, Y.; Su, K.; Kong, J. Hierarchically Porous Silicon-Carbon-Nitrogen Hybrid Materials towards Highly Efficient and Selective Adsorption of Organic Dyes. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep07910>.
- (42) Chakraborty, S.; Colón, Y. J.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T. Hierarchically Porous Organic Polymers: Highly Enhanced Gas Uptake and Transport through Templated Synthesis. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 384–389. <https://doi.org/10.1039/c4sc02502d>.
- (43) Srinivas, G.; Krungleviciute, V.; Guo, Z. X.; Yildirim, T. Exceptional CO₂ Capture in a Hierarchically Porous Carbon with Simultaneous High Surface Area and Pore Volume. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (1), 335–342. <https://doi.org/10.1039/c3ee42918k>.
- (44) Wei, J.; Zhou, D.; Sun, Z.; Deng, Y.; Xia, Y.; Zhao, D. A Controllable Synthesis of Rich Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon for CO₂ Capture and Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (18), 2322–2328. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202764>.
- (45) Chang, Z.; Dai, J.; Xie, A.; He, J.; Zhang, R.; Tian, S.; Yan, Y.; Li, C.; Xu, W.; Shao, R. *From Lignin to Three-Dimensional Interconnected Hierarchically Porous Carbon with High Surface Area for Fast and Superhigh-Efficiency Adsorption of Sulfamethazine*; 2017; Vol. 56. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02312>.
- (46) Zhang, N.; Zhong, S.; Chen, T.; Zhou, Y.; Jiang, W. Emulsion-Derived Hierarchically Porous Polystyrene Solid Foam for Oil Removal from Aqueous Environment. *RSC Adv.* **2017**, *7* (37), 22946–22953. <https://doi.org/10.1039/c7ra02953e>.
- (47) Ni, L.; Li, Y.; Zhang, C.; Li, L.; Zhang, W.; Wang, D. Novel Floating Photocatalysts Based on Polyurethane Composite Foams Modified with Silver/Titanium Dioxide/Graphene Ternary Nanoparticles for the Visible-Light-Mediated Remediation of Diesel-Polluted Surface Water. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (19), 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.43400>.
- (48) Tavakoli, Z.; Soleimani, M.; Alavi Nikje, M. M. Characterization and Performance Evaluation of Functional Monomer Effect on Molecular Imprinted Polyurethane Foam. *J. Chromatogr. A* **2019**, *1602*, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.031>.
- (49) Jaratrotkamjorn, R.; Tanrattanakul, V. Bio-Based Flexible Polyurethane Foam Synthesized from Palm Oil and Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (43), 1–12. <https://doi.org/10.1002/app.49310>.
- (50) Zhang, T.; Kong, L.; Zhang, M.; Qiu, F.; Rong, J.; Pan, J. Synthesis and Characterization of Porous Fibers/Polyurethane Foam Composites for Selective Removal of Oils and Organic Solvents from Water. *RSC Adv.* **2016**, *6* (89), 86510–86519. <https://doi.org/10.1039/c6ra10916k>.

- (51) Erdem, Ö.; Saylan, Y.; Andaç, M.; Denizli, A. Molecularly Imprinted Polymers for Removal of Metal Ions: An Alternative Treatment Method. *Biomimetics* **2018**, *3* (4), 38. <https://doi.org/10.3390/biomimetics3040038>.
- (52) Takeuchi, T.; Sunayama, H. Beyond Natural Antibodies—a New Generation of Synthetic Antibodies Created by Post-Imprinting Modification of Molecularly Imprinted Polymers. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (49), 6243–6251. <https://doi.org/10.1039/c8cc02923g>.
- (53) Chen, L.; Wang, X.; Lu, W.; Wu, X.; Li, J. Molecular Imprinting: Perspectives and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (8), 2137–2211. <https://doi.org/10.1039/c6cs00061d>.
- (54) Selatile, M. K.; Ray, S. S.; Ojijo, V.; Sadiku, R. Recent Developments in Polymeric Electrospun Nanofibrous Membranes for Seawater Desalination. *RSC Adv.* **2018**, *8* (66), 37915–37938. <https://doi.org/10.1039/C8RA07489E>.
- (55) Ng, W. S.; Lee, C. S.; Chuah, C. H.; Cheng, S. F. Preparation and Modification of Water-Blown Porous Biodegradable Polyurethane Foams with Palm Oil-Based Polyester Polyol. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *97*, 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.066>.
- (56) Lee, S. H.; Cyriac, A.; Jeon, J. Y.; Lee, B. Y. Preparation of Thermoplastic Polyurethanes Using in Situ Generated Poly(Propylene Carbonate)-Diols. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (5), 1215–1220. <https://doi.org/10.1039/c2py00010e>.
- (57) Von Der Assen, N.; Bardow, A. Life Cycle Assessment of Polyols for Polyurethane Production Using CO₂ as Feedstock: Insights from an Industrial Case Study. *Green Chem.* **2014**, *16* (6), 3272–3280. <https://doi.org/10.1039/c4gc00513a>.
- (58) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature* **2016**, *540* (7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.
- (59) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications—a Review. *RSC Adv.* **2016**, *6* (115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>.
- (60) Ghasemlou, M.; Daver, F.; Ivanova, E. P.; Adhikari, B. Synthesis of Green Hybrid Materials Using Starch and Non-Isocyanate Polyurethanes. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *229*, 115535. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115535>.
- (61) Zhang, T.; Zhao, Y.; Silverstein, M. S. Cellulose-Based, Highly Porous Polyurethanes Templated within Non-Aqueous High Internal Phase Emulsions. *Cellulose* **2020**, *27* (7), 4007–4018. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03059-z>.

- (62) Zhang, Y.; Mulvenna, R. A.; Boudouris, B. W.; Phillip, W. A. Nanomanufacturing of High-Performance Hollow Fiber Nanofiltration Membranes by Coating Uniform Block Polymer Films from Solution. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (7), 3358–3370. <https://doi.org/10.1039/C6TA09287J>.
- (63) Ruzett, A.-V.; Leibler, L. Block Copolymers in Tomorrow's Plastics. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19–31.
- (64) Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* (80-.). **1991**, *251*, 898–905. <https://doi.org/doi:10.1126/science.251.4996.898>.
- (65) Huang, J.; Turner, S. R. Recent Advances in Alternating Copolymers: The Synthesis, Modification, and Applications of Precision Polymers. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *116*, 572–586. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.020>.
- (66) Hoheisel, T. N.; Hur, K.; Wiesner, U. B. Block Copolymer-Nanoparticle Hybrid Self-Assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *40* (1), 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.10.002>.
- (67) Dorin, R. M.; Sai, H.; Wiesner, U. Hierarchically Porous Materials from Block Copolymers. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 339–347. <https://doi.org/10.1021/cm4024056>.
- (68) Radjabian, M.; Abetz, V. Advanced Porous Polymer Membranes from Self-Assembling Block Copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *102*, 101219. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101219>.
- (69) Mulvenna, R. A.; Weidman, J. L.; Jing, B.; Pople, J. A.; Zhu, Y.; Boudouris, B. W.; Phillip, W. A. Tunable Nanoporous Membranes with Chemically-Tailored Pore Walls from Triblock Polymer Templates. *J. Memb. Sci.* **2014**, *470*, 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.021>.
- (70) Rahman, M. M. Selective Swelling and Functionalization of Integral Asymmetric Isoporous Block Copolymer Membranes. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (16), 1–12. <https://doi.org/10.1002/marc.202100235>.
- (71) Liu, S.; Wang, L.; Liu, B.; Song, Y. PH Responsiveness of Two-Layer Nano-Composite Membrane with Ultrathin Cylindrical Nanopores PS-b-P4VP Film. *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54* (12), 3065–3070. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.024>.
- (72) Hilke, R.; Pradeep, N.; Madhavan, P.; Vainio, U.; Behzad, A. R.; Sougrat, R.; Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. Block Copolymer Hollow Fiber Membranes with Catalytic Activity and PH-Response. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (15), 7001–7006. <https://doi.org/10.1021/am401163h>.
- (73) Wang, Y.; Narita, C.; Xu, X.; Honma, H.; Himeda, Y.; Yamada, K. Controlling the

- Ordered Transition of PS-b-P4VP Block Copolymer Ultrathin Films by Solvent Annealing. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239* (July 2018), 122072. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122072>.
- (74) Keskin, D.; Clodt, J. I.; Hahn, J.; Abetz, V.; Filiz, V. Postmodification of PS-b-P4VP Diblock Copolymer Membranes by ARGET ATRP. *Langmuir* **2014**, *30* (29), 8907–8914. <https://doi.org/10.1021/la501478s>.
- (75) Zhang, G. 4-Vinylpyridine Derivatives: Protonation, Methylation and Silver(I) Coordination Chemistry. *J. Chem. Res.* **2021**, *45* (7–8), 687–693. <https://doi.org/10.1177/1747519821989659>.
- (76) Kennemur, J. G. Poly(Vinylpyridine) Segments in Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Versatility. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1354–1370. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01661>.
- (77) Shevate, R.; Karunakaran, M.; Kumar, M.; Peinemann, K. V. Polyanionic PH-Responsive Polystyrene-b-Poly(4-Vinyl Pyridine-N-Oxide) Isoporous Membranes. *J. Memb. Sci.* **2016**, *501*, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.038>.
- (78) Hahn, J.; Clodt, J. I.; Filiz, V.; Abetz, V. Protein Separation Performance of Self-Assembled Block Copolymer Membranes. *RSC Adv.* **2014**, *4* (20), 10252–10260. <https://doi.org/10.1039/c3ra47306f>.
- (79) Madhavan, P.; Hong, P. Y.; Sougrat, R.; Nunes, S. P. Silver-Enhanced Block Copolymer Membranes with Biocidal Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (21), 18497–18501. <https://doi.org/10.1021/am505594c>.
- (80) Zhao, X.; Zhang, X.; Liu, H. G. Composite PS-: B -P4VP/Ag and PS- b -P4VP/Au Thin Films Fabricated via a Multilevel Self-Assembly Process. *RSC Adv.* **2016**, *6* (65), 60666–60672. <https://doi.org/10.1039/c6ra12435f>.
- (81) Yi, Z.; Zhang, P. Bin; Liu, C. J.; Zhu, L. P. Symmetrical Permeable Membranes Consisting of Overlapped Block Copolymer Cylindrical Micelles for Nanoparticle Size Fractionation. *Macromolecules* **2016**, *49* (9), 3343–3351. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00166>.
- (82) Dami, S.; Abetz, C.; Fischer, B.; Radjabian, M.; Georgopoulos, P.; Abetz, V. A Correlation between Structural Features of an Amphiphilic Diblock Copolymer in Solution and the Structure of the Porous Surface in an Integral Asymmetric Membrane. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *126*, 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.024>.
- (83) Kumar, L.; Horechyy, A.; Bittrich, E.; Nandan, B.; Uhlmann, P.; Fery, A. Amphiphilic Block Copolymer Micelles in Selective Solvents: The Effect of Solvent Selectivity on

- Micelle Formation. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (11). <https://doi.org/10.3390/polym11111882>.
- (84) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (10), 2813–2826. <https://doi.org/10.1021/cm990185c>.
- (85) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (32), 9770–9786. <https://doi.org/10.1021/ja030070g>.
- (86) Paglicawan, M. A.; Celorico, J. R. Properties of Styrene-Ethylene-Butylene Styrene Block Copolymer/Exfoliated Graphite Nanoplatelets Nanocomposites. *Polym. Polym. Compos.* **2021**, *29* (9_suppl), S154–S165. <https://doi.org/10.1177/0967391121991290>.
- (87) Tesh, S. J.; Scott, T. B. Nano-Composites for Water Remediation: A Review. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (35), 6056–6068. <https://doi.org/10.1002/adma.201401376>.
- (88) Chen, W.; Chen, S.; Liang, T.; Zhang, Q.; Fan, Z.; Yin, H.; Huang, K. W.; Zhang, X.; Lai, Z.; Sheng, P. High-Flux Water Desalination with Interfacial Salt Sieving Effect in Nanoporous Carbon Composite Membranes. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13* (4), 345–350. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0067-5>.
- (89) Yang, K.; Wu, W.; Jing, Q.; Zhu, L. Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and Their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (21), 7931–7936. <https://doi.org/10.1021/es801463v>.
- (90) Rao, G. P.; Lu, C.; Su, F. Sorption of Divalent Metal Ions from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes: A Review. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *58* (1), 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>.
- (91) Deliyanni, E. A.; Bakoyannakis, D. N.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A. Sorption of As(V) Ions by Akaganéite-Type Nanocrystals. *Chemosphere* **2003**, *50* (1), 155–163. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00351-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00351-X).
- (92) Mayo, J. T.; Yavuz, C.; Yean, S.; Cong, L.; Shipley, H.; Yu, W.; Falkner, J.; Kan, A.; Tomson, M.; Colvin, V. L. The Effect of Nanocrystalline Magnetite Size on Arsenic Removal. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8* (1–2), 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.005>.
- (93) Lin, H. F.; Ravikrishna, R.; Valsaraj, K. T. Reusable Adsorbents for Dilute Solution Separation. 6. Batch and Continuous Reactors for the Adsorption and Degradation of

- 1,2-Dichlorobenzene from Dilute Wastewater Streams Using Titania as a Photocatalyst. *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *28* (2), 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00017-5).
- (94) Mauter, M. S.; Wang, Y.; Okemgbo, K. C.; Osuji, C. O.; Giannelis, E. P.; Elimelech, M. Antifouling Ultrafiltration Membranes via Post-Fabrication Grafting of Biocidal Nanomaterials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (8), 2861–2868. <https://doi.org/10.1021/am200522v>.
- (95) De Gussemme, B.; Hennebel, T.; Christiaens, E.; Saveyn, H.; Verbeken, K.; Fitts, J. P.; Boon, N.; Verstraete, W. Virus Disinfection in Water by Biogenic Silver Immobilized in Polyvinylidene Fluoride Membranes. *Water Res.* **2011**, *45* (4), 1856–1864. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.046>.
- (96) Zodrow, K.; Brunet, L.; Mahendra, S.; Li, D.; Zhang, A.; Li, Q.; Alvarez, P. J. J. Polysulfone Ultrafiltration Membranes Impregnated with Silver Nanoparticles Show Improved Biofouling Resistance and Virus Removal. *Water Res.* **2009**, *43* (3), 715–723. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.014>.
- (97) Mcevoy, J. G.; Zhang, Z. Antimicrobial and Photocatalytic Disinfection Mechanisms in Silver-Modified Photocatalysts under Dark and Light Conditions. *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *19*, 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.01.001>.
- (98) Palhares, H. G.; Gonçalves, B. S.; Silva, L. M. C.; Nunes, E. H. M.; Houmard, M. Clarifying the Roles of Hydrothermal Treatment and Silica Addition to Synthesize TiO₂-Based Nanocomposites with High Photocatalytic Performance. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2020**, *95* (1), 119–135. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05265-4>.
- (99) Kowalska, E.; Wei, Z.; Karabiyik, B.; Herissan, A.; Janczarek, M.; Endo, M.; Remita, H.; Ohtani, B. Silver-Modified Titania with Enhanced Photocatalytic and Antimicrobial Properties under UV and Visible Light Irradiation. *Catal. Today* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.038>.
- (100) Gonçalves, B. S.; Palhares, H. G.; Souza, T. C. C. D.; Castro, V. G. D.; Silva, G. G.; Silva, B. C.; Krambrock, K.; Soares, R. B.; Lins, V. F. C.; Houmard, M.; Nunes, E. H. M. Effect of the Carbon Loading on the Structural and Photocatalytic Properties of Reduced Graphene Oxide-TiO₂ Nanocomposites Prepared by Hydrothermal Synthesis. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8* (6), 6262–6274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.020>.
- (101) Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo

- Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- (102) Fonseca, F. M. C.; Patricio, P. S. O.; Souza, S. D.; Oréface, R. L. Prodegradant Effect of Titanium Dioxide Nanoparticulates on Polypropylene–Polyhydroxybutyrate Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (33), 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.46636>.
- (103) Thekkudan, V. N.; Vaidyanathan, V. K.; Ponnusamy, S. K.; Charles, C.; Sundar, S. L.; Vishnu, D.; Anbalagan, S.; Vaithyanathan, V. K.; Subramanian, S. Review on Nanoadsorbents: A Solution for Heavy Metal Removal from Wastewater. *IET Nanobiotechnology* **2017**, *11* (3), 213–224. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2015.0114>.
- (104) Yang, J.; Hou, B.; Wang, J.; Tian, B.; Bi, J.; Wang, N.; Li, X.; Huang, X. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Nanomaterials* **2019**, *9* (3). <https://doi.org/10.3390/nano9030424>.
- (105) Carrasco, K. H.; Höfgen, E. G.; Brunner, D.; Borchert, K. B. L.; Reis, B.; Steinbach, C.; Mayer, M.; Schwarz, S.; Glas, K.; Schwarz, D. Removal of Iron, Manganese, Cadmium, and Nickel Ions Using Brewers' Spent Grain. *Polysaccharides* **2022**, *3* (2), 356–379. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3020021>.
- (106) Sarma, G. K.; Sen Gupta, S.; Bhattacharyya, K. G. Nanomaterials as Versatile Adsorbents for Heavy Metal Ions in Water: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26* (7), 6245–6278. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>.
- (107) Malik, M.; Chan, K. H.; Azimi, G. Quantification of Nickel, Cobalt, and Manganese Concentration Using Ultraviolet-Visible Spectroscopy. *RSC Adv.* **2021**, *11* (45), 28014–28028. <https://doi.org/10.1039/d1ra03962h>.
- (108) Langlet, M.; Burgos, M.; Coutier, C.; Mat, L.; C-xii, D. F. A.; Madrid, U. A. De. Low Temperature Preparation of High Refractive Index and Mechanically Resistant Sol-Gel TiO₂ Films for Multilayer Antireflective Coating. **2001**, 139–150.
- (109) Langlet, M.; Kim, A.; Audier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Liquid Phase Processing and Thin Film Deposition of Titania Nanocrystallites for Photocatalytic Applications on Thermally Sensitive Substrates. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38* (19), 3945–3953. <https://doi.org/10.1023/A:1026150213468>.
- (110) Abu-Danso, E.; Srivastava, V.; Sillanpää, M.; Bhatnagar, A. Pretreatment Assisted Synthesis and Characterization of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibers from Absorbent Cotton. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *102*, 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.172>.
- (111) Ye, W.; Shi, Q.; Hou, J.; Jin, J.; Fan, Q.; Wong, S. C.; Xu, X.; Yin, J. Superhydrophobic

- Coating of Elastomer on Different Substrates Using a Liquid Template to Construct a Biocompatible and Antibacterial Surface. *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2 (41), 7186–7191. <https://doi.org/10.1039/c4tb01126k>.
- (112) Hong, H.-S. P. and C.-K. Anion Exchange Membrane Based on Sulfonated Poly. *Polymers (Basel)*. **2021**.
- (113) Chi, W. S.; Hwang, S.; Lee, S. J.; Park, S.; Bae, Y. S.; Ryu, D. Y.; Kim, J. H.; Kim, J. Mixed Matrix Membranes Consisting of SEBS Block Copolymers and Size-Controlled ZIF-8 Nanoparticles for CO₂ Capture. *J. Memb. Sci.* **2015**, 495, 479–488. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.016>.
- (114) Zhao, M.; Liu, P. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Halloysite Nanotubes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 112 (1–3), 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.018>.
- (115) Roland, S. B.; Prud'homme, R. E.; Bazuin, C. G. Morphology, Thickness, and Composition Evolution in Supramolecular Block Copolymer Films over a Wide Range of Dip-Coating Rates. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1 (8), 973–976. <https://doi.org/10.1021/mz3003165>.
- (116) Qiu, X. Y.; Yu, H. Z.; Peinemann, K. V. Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable Nanoporous Block Copolymer Membranes. *Procedia Eng.* **2012**, 44, 461–463. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.450>.
- (117) Roland, S.; Gamys, C. G.; Grosrenaud, J.; Boissé, S.; Pellerin, C.; Prud'Homme, R. E.; Bazuin, C. G. Solvent Influence on Thickness, Composition, and Morphology Variation with Dip-Coating Rate in Supramolecular PS- b -P4VP Thin Films. *Macromolecules*. 2015, pp 4823–4834. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00847>.
- (118) Silva, P. A. P.; Oréface, R. L. Bio-Sorbent from Castor Oil Polyurethane Foam Containing Cellulose-Halloysite Nanocomposite for Removal of Manganese, Nickel and Cobalt Ions from Water. *J. Hazard. Mater.* **2023**, No. li, 131433. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131433>.
- (119) Almeida, M. L. B.; Ayres, E.; Libânio, M.; de Souza Gamarano, D.; Ribeiro, C. C.; Oréface, R. L. Bio-Based Polyurethane Foams with Enriched Surfaces of Petroleum Catalyst Residues as Adsorbents of Organic Pollutants in Aqueous Solutions. *J. Polym. Environ.* **2020**, 28 (9), 2511–2522. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01794-9>.
- (120) Motuzas, J.; Yacou, C.; Madsen, R. S. K.; Fu, W.; Wang, D. K.; Julbe, A.; Vaughan, J.; Diniz da Costa, J. C. Novel Inorganic Membrane for the Percrystallization of Mineral, Food and Pharmaceutical Compounds. *J. Memb. Sci.* **2018**, 550 (November 2017), 407–

415. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.077>.
- (121) Hanaor, D. A. H.; Chironi, I.; Karatchevtseva, I.; Triani, G. Single and Mixed Phase TiO₂ Powders by Hydrolysis of Ti Isopropoxide. **2012**, *111* (3), 149–158.
- (122) Papatryfonos, C. A.; Theocharis, C. R. Using Swellable Polymers as Structure Directing Scaffolds in Mesoporous Titania Synthesis. *Mater. Sci. Appl.* **2018**, *09* (02), 211–227. <https://doi.org/10.4236/msa.2018.92014>.
- (123) Prasad, K.; Pinjari, D. V.; Pandit, A. B.; Mhaske, S. T. Phase Transformation of Nanostructured Titanium Dioxide from Anatase-to-Rutile via Combined Ultrasound Assisted Sol-Gel Technique. *Ultrason. Sonochem.* **2010**, *17* (2), 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.09.003>.
- (124) Lee, K. E.; Gomez, M. A.; Charbonneau, C.; Demopoulos, G. P. Enhanced Surface Hydroxylation of Nanocrystalline Anatase Films Improves Photocurrent Output and Electron Lifetime in Dye Sensitized Solar Cell Photoanodes. *Electrochim. Acta* **2012**, *67*, 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.028>.
- (125) Široký, J.; Blackburn, R. S.; Bechtold, T.; Taylor, J.; White, P. Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Crystallinity Changes in Lyocell Following Continuous Treatment with Sodium Hydroxide. *Cellulose* **2010**, *17* (1), 103–115. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9378-x>.
- (126) Kumar, A. S. K.; Kalidhasan, S.; Rajesh, V.; Rajesh, N. Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (1), 58–69. <https://doi.org/10.1021/ie201349h>.
- (127) Xue, W.; He, H.; Zhu, J.; Yuan, P. FTIR Investigation of CTAB-Al-Montmorillonite Complexes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67* (3–4), 1030–1036. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.024>.
- (128) Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, B. Halloysite Clay Minerals — a Review. *Clay Miner.* **2005**, *40* (4), 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- (129) Yin, X.; Wang, L.; Li, S.; He, G.; Yang, Z. Effects of Surface Modification of Halloysite Nanotubes on the Morphology and the Thermal and Rheological Properties of Polypropylene/Halloysite Composites. *J. Polym. Eng.* **2018**, *38* (2), 119–127. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0025>.
- (130) Belachew, N.; Hinsene, H. Preparation of Cationic Surfactant-Modified Kaolin for Enhanced Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution. *Appl. Water*

- Sci.* **2020**, *10* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1121-7>.
- (131) Viana, R. B.; Da Silva, A. B. F.; Pimentel, A. S. Infrared Spectroscopy of Anionic, Cationic, and Zwitterionic Surfactants. *Adv. Phys. Chem.* **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.1155/2012/903272>.
- (132) Zhou, C.; Sun, T.; Gao, Q.; Alshameri, A.; Zhu, P.; Wang, H.; Qiu, X.; Ma, Y.; Yan, C. Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Aluminosilicate Molecular Sieve from Natural Halloysite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (3), 1073–1079. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.030>.
- (133) Li, C.; Zhao, Y.; Zhu, T.; Li, Y.; Ruan, J.; Li, G. Effective Solvent-Free Oxidation of Cyclohexene to Allylic Products with Oxygen by Mesoporous Etched Halloysite Nanotube Supported Co²⁺. *RSC Adv.* **2018**, *8* (27), 14870–14878. <https://doi.org/10.1039/c7ra11245a>.
- (134) Shameli, K.; Ahmad, M. Bin; Jazayeri, S. D.; Sedaghat, S.; Shabanzadeh, P.; Jahangirian, H.; Mahdavi, M.; Abdollahi, Y. Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13* (6), 6639–6650. <https://doi.org/10.3390/ijms13066639>.
- (135) Varga, Z.; Mihály, J.; Berényi, S.; Bóta, A. Structural Characterization of the Poly(Ethylene Glycol) Layer of Sterically Stabilized Liposomes by Means of FTIR Spectroscopy. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (9), 2415–2421. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.025>.
- (136) León, A.; Reuquen, P.; Garín, C.; Segura, R.; Vargas, P.; Zapata, P.; Orihuela, P. A. FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2-Methoxyestradiol. *Appl. Sci.* **2017**, *7* (1), 1–9. <https://doi.org/10.3390/app7010049>.
- (137) Tang, L. S.; Yang, J.; Bao, R. Y.; Liu, Z. Y.; Xie, B. H.; Yang, M. B.; Yang, W. Polyethylene Glycol/Graphene Oxide Aerogel Shape-Stabilized Phase Change Materials for Photo-to-Thermal Energy Conversion and Storage via Tuning the Oxidation Degree of Graphene Oxide. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *146*, 253–264. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.037>.
- (138) Zatta, L.; Nepel, A.; Barison, A.; Wypych, F. Montmorillonita Modificada Como Catalisador Heterogêneo Em Reações de Esterificação (m)Étílica de Ácido Láurico. *Quim. Nova* **2012**, *35* (9), 1711–1718. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900002>.
- (139) Maiuolo, L.; Olivito, F.; Ponte, F.; Algieri, V.; Tallarida, M. A.; Tursi, A.; Chidichimo,

- G.; Sicilia, E.; De Nino, A. A Novel Catalytic Two-Step Process for the Preparation of Rigid Polyurethane Foams: Synthesis, Mechanism and Computational Studies. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6* (7), 1238–1245. <https://doi.org/10.1039/d1re00102g>.
- (140) Kota, A. K.; Kwon, G.; Tuteja, A. The Design and Applications of Superomniphobic Surfaces. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6* (6), e109-16. <https://doi.org/10.1038/am.2014.34>.
- (141) Wang, Z.; Elimelech, M.; Lin, S. Environmental Applications of Interfacial Materials with Special Wettability. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (5), 2132–2150. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04351>.
- (142) Falcón, J. M.; Sawczen, T.; Aoki, I. V. Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings. *Front. Mater.* **2015**, *2* (November), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00069>.
- (143) Henrique, M. A.; Flauzino Neto, W. P.; Silvério, H. A.; Martins, D. F.; Gurgel, L. V. A.; Barud, H. da S.; Morais, L. C. de; Pasquini, D. Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Cellulose Nanocrystals with Different Polymorphs, Cellulose I and II, Extracted from Different Sources and Using Different Types of Acids. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *76*, 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.048>.
- (144) Cabrales, L.; Abidi, N. Kinetics of Cellulose Deposition in Developing Cotton Fibers Studied by Thermogravimetric Analysis. *Fibers* **2019**, *7* (9). <https://doi.org/10.3390/fib7090078>.
- (145) Morgado, D. L.; Frollini, E. Thermal Decomposition of Mercerized Linter Cellulose and Its Acetates Obtained from a Homogeneous Reaction. *Polimeros* **2011**, *21* (2), 111–117. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000025>.
- (146) Poletto, M. Thermal Degradation and Morphological Aspects of Four Wood Species Used in Lumber Industry. *Rev. Árvore* **2016**, *40* (5), 941–948. <https://doi.org/10.1590/0100-67622016000500018>.
- (147) Jones, J. M.; Rollinson, A. N. Thermogravimetric Evolved Gas Analysis of Urea and Urea Solutions with Nickel Alumina Catalyst. *Thermochim. Acta* **2013**, *565*, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.034>.
- (148) Saliba, E. de O. S.; Rodriguez, N. M.; Morais, S. A. L. de; Piló-Veloso, D. Ligninas: Métodos de Obtenção e Caracterização Química. *Ciência Rural* **2001**, *31* (5), 917–928. <https://doi.org/10.1590/s0103-84782001000500031>.
- (149) Zhang, J.; Choi, Y. S.; Yoo, C. G.; Kim, T. H.; Brown, R. C.; Shanks, B. H. Cellulose-Hemicellulose and Cellulose-Lignin Interactions during Fast Pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (2), 293–301. <https://doi.org/10.1021/sc500664h>.

- (150) Ramiah, M. V. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14* (5), 1323–1337. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140518>.
- (151) Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M. P. The Effect of the Biomass Components Lignin, Cellulose and Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *101*, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>.
- (152) Wang, C.; Chen, K.; Huang, J.; Cai, Z.; Hu, Z.; Wang, T. Thermal Behavior of Polyethylene Glycol Based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage with Multiwall Carbon Nanotubes Additives. *Energy* **2019**, *180*, 873–880. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.163>.
- (153) Kim, J. Y.; Kim, J. D.; Kim, J. H.; Kim, S. K.; Lee, J. M. Effects of Ultrasonic Dispersion on Nanoparticle Based Polyurethane Foam Reinforcement. *Polym. Test.* **2021**, *99*, 107210. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107210>.
- (154) Parvate, S.; Dixit, P.; Chattopadhyay, S. Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124* (8), 1323–1360. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>.
- (155) Malvern Ltd. Zeta Potential: An Introduction in 30 Minutes. *Zetasizer Nano Serles Tech. Note. MRK654-01* **2011**, *2*, 1–6.
- (156) Jiao, L.; Xiao, H.; Wang, Q.; Sun, J. Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane Foam and the Volatile Products Analysis with TG-FTIR-MS. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (12), 2687–2696. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032>.
- (157) Huang, X. Y.; de Hoop, C. F.; Peng, X. P.; Xie, J. L.; Qi, J. Q.; Jiang, Y. Z.; Xiao, H.; Nie, S. X. Thermal Stability Analysis of Polyurethane Foams Made from Microwave Liquefaction Bio-Polyols with and Without Solid Residue. *BioResources* **2018**, *13* (2), 3346–3361. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.3346-3361>.
- (158) Weißpflog, J.; Gündel, A.; Vehlow, D.; Steinbach, C.; Müller, M.; Boldt, R.; Schwarz, S.; Schwarz, D. Solubility and Selectivity Effects of the Anion on the Adsorption of Different Heavy Metal Ions onto Chitosan. *Molecules* **2020**, *25* (11). <https://doi.org/10.3390/molecules25112482>.
- (159) Irving, H.; Williams, R. J. P. 3192 637. *J. Chem. Soc.* **1953**, No. 3192, 3129.
- (160) Gorelsky, S. I.; Basumallick, L.; Vura-Weis, J.; Sarangi, R.; Hodgson, K. O.; Hedman, B.; Fujisawa, K.; Solomon, E. I. Spectroscopic and DFT Investigation of [M{HB(3,5-IPr 2pz)3}(SC6F5)] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) Model Complexes: Periodic

- Trends in Metal-Thiolate Bonding. *Inorganic Chemistry*. 2005, pp 4947–4960. <https://doi.org/10.1021/ic050371m>.
- (161) Giannoulia, S.; Triantaphyllidou, I.-E.; Tekerlekopoulou, A. G.; Aggelopoulos, C. A. Mechanisms of Individual and Simultaneous Adsorption of Antibiotics and Dyes onto Halloysite Nanoclay and Regeneration of Saturated Adsorbent via Cold Plasma Bubbling. *Nanomaterials* **2023**, *13* (2), 341. <https://doi.org/10.3390/nano13020341>.
- (162) Du, M.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Lv, M.; Tang, A.; Yu, Y.; Qu, X.; Chen, Z.; Wen, Q.; Li, A. Insight into the Synthesis and Adsorption Mechanism of Adsorbents for Efficient Phosphate Removal: Exploration from Synthesis to Modification. *Chem. Eng. J.* **2022**, *442* (P1), 136147. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136147>.
- (163) Xu, Y.; Qu, Y.; Yang, Y.; Qu, B.; Shan, R.; Yuan, H.; Sun, Y. Study on Efficient Adsorption Mechanism of Pb²⁺ by Magnetic Coconut Biochar. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23* (22). <https://doi.org/10.3390/ijms232214053>.
- (164) Akpomie, K. G.; Conradie, J.; Adegoke, K. A.; Oyedotun, K. O.; Ighalo, J. O.; Amaku, J. F.; Olisah, C.; Adeola, A. O.; Iwuozor, K. O. Adsorption Mechanism and Modeling of Radionuclides and Heavy Metals onto ZnO Nanoparticles: A Review. *Appl. Water Sci.* **2023**, *13* (1), 1–24. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01827-9>.
- (165) Qu, J.; Wei, S.; Liu, Y.; Zhang, X.; Jiang, Z.; Tao, Y.; Zhang, G.; Zhang, B.; Wang, L.; Zhang, Y. Effective Lead Passivation in Soil by Bone Char/CMC-Stabilized FeS Composite Loading with Phosphate-Solubilizing Bacteria. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *423* (PA), 127043. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127043>.
- (166) Qu, J.; Li, Z.; Wu, Z.; Bi, F.; Wei, S.; Dong, M.; Hu, Q.; Wang, Y.; Yu, H.; Zhang, Y. Cyclodextrin-Functionalized Magnetic Alginate Microspheres for Synchronous Removal of Lead and Bisphenol a from Contaminated Soil. *Chem. Eng. J.* **2023**, *461* (February). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142079>.
- (167) Malik, P. K. Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36. *Dye. Pigment.* **2003**, *56* (3), 239–249. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00159-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00159-6).
- (168) Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- (169) Wang, J.; Guo, X. Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, and Solving Methods. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *390* (January), 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- (170) Rudi, N. N.; Muhamad, M. S.; Te Chuan, L.; Alipal, J.; Omar, S.; Hamidon, N.; Abdul

- Hamid, N. H.; Mohamed Sunar, N.; Ali, R.; Harun, H. Evolution of Adsorption Process for Manganese Removal in Water via Agricultural Waste Adsorbents. *Heliyon* **2020**, *6* (9), e05049. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>.
- (171) F. Zeferino, L.; Gaubeur, I.; E. V. Suárez-Iha, M.; A. M. Freitas, P. Adsorption of 5.5'-Disulfonicindigotin (5.5'-DI) onto Green Coconut Fiber (≪I≫Cocos Nucifera≪I≫L.): Kinetic and Isotherms. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2014**, *04* (02), 37–52. <https://doi.org/10.4236/jeas.2014.42005>.
- (172) Yavuz, Ö.; Altunkaynak, Y.; Güzel, F. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite. *Water Res.* **2003**, *37* (4), 948–952. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00409-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00409-8).
- (173) Hong, X.; Zhu, S.; Xia, M.; Du, P.; Wang, F. Investigation of the Efficient Adsorption Performance and Adsorption Mechanism of 3D Composite Structure La Nanosphere-Coated Mn/Fe Layered Double Hydroxide on Phosphate. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *614*, 478–488. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.149>.
- (174) Allen, N. S.; Edge, M.; Wilkinson, A.; Liauw, C. M.; Mourelatou, D.; Barrio, J.; Martínez-Zaporta, M. A. Degradation and Stabilization of Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) Block Copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *71* (1), 113–122. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00162-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00162-2).
- (175) Wu, T.; Hu, Y.; Rong, H.; Wang, C. SEBS-Based Composite Phase Change Material with Thermal Shape Memory for Thermal Management Applications. *Energy* **2021**, *221*, 119900. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119900>.
- (176) Kwee, T.; Mauritz, K. A.; Beyer, F. L. Poly[Styrene-b-Maleated (Ethylene/Butylene)-b-Styrene] (MSEBS) Block Copolymers and MSEBS/Inorganic Nanocomposites: I. Morphology and FTIR Characterization. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (11), 3871–3883. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.076>.
- (177) Kim, J. K.; Kim, C. H.; Park, M. H. Effects of Multiple Recycling on the Structure and Morphology of SEBS/PP Composites. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2016**, *37* (6), 820–825. <https://doi.org/10.1002/bkcs.10776>.
- (178) Avci, H.; Akkulak, E.; Gergeroglu, H.; Ghorbanpoor, H.; Uysal, O.; Eker Sariboyaci, A.; Demir, B.; Soykan, M. N.; Pat, S.; Mohammadigharehbagh, R.; Özel, C.; Cabuk, A.; Doğan Güzel, F. Flexible Poly(Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene) Hybrid Nanofibers for Bioengineering and Water Filtration Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (26), 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.49184>.
- (179) Date, B.; Han, J.; Park, S.; Park, E. J.; Shin, D.; Ryu, C. Y.; Bae, C. Synthesis and

- Morphology Study of SEBS Triblock Copolymers Functionalized with Sulfonate and Phosphonate Groups for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 1020–1030. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01848>.
- (180) Allen, N. S.; Edge, M.; Mourelatou, D.; Wilkinson, A.; Liauw, C. M.; Dolores Parellada, M.; Barrio, J. A.; Ruiz Santa Quiteria, V. Influence of Ozone on Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene (SEBS) Copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79* (2), 297–307. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00293-8).
- (181) Dorneles, M. F.; De Oliveira, A. F.; Brito, P. P.; Neta, A. C. I.; Oréface, R. L. Morphology Evolution during Stretching Investigated by in Situ SAXS of Hybrids with Ceramic Nanoparticles Selectively Incorporated into a Highly Available Block Copolymer as a Model Material for Wearables. *ACS Applied Polymer Materials*. 2021, pp 1583–1594. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01399>.
- (182) Gu, Y.; Dorin, R. M.; Wiesner, U. Asymmetric Organic–Inorganic Hybrid Membrane Formation via Block Copolymer–Nanoparticle Co-Assembly. *Nano Lett.* **2013**, *13* (11), 5323–5328. <https://doi.org/10.1021/nl402829p>.
- (183) Yin, J.; Deng, B. Polymer-Matrix Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *J. Memb. Sci.* **2015**, *479*, 256–275. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>.
- (184) Han, X.; Zhou, Y.; Hu, J.; Liu, H. Surface Modification and Characterization of SEBS Films Obtained by in Situ and Ex Situ Oxidization with Potassium Permanganate. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48* (21), 2262–2273. <https://doi.org/10.1002/polb.22109>.
- (185) Al Munsur, A. Z.; Hossain, I.; Nam, S. Y.; Chae, J. E.; Kim, T. H. Hydrophobic-Hydrophilic Comb-Type Quaternary Ammonium-Functionalized SEBS Copolymers for High Performance Anion Exchange Membranes. *J. Memb. Sci.* **2020**, *599* (July 2019), 117829. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117829>.
- (186) Son, Y.; Lee, M. K.; Park, Y. C. Contact Angle Relaxation on Amorphous, Mixed-Phase (Anatase + Rutile), and Anatase TiO₂ Films and Its Mechanism. *Langmuir* **2021**, *37* (5), 1850–1860. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03259>.
- (187) Silva, P. A. P.; Oréface, R. L. Bio-Sorbent from Castor Oil Polyurethane Foam Containing Cellulose-Halloysite Nanocomposite for Removal of Manganese, Nickel and Cobalt Ions from Water. *J. Hazard. Mater.* **2023**, *454* (March). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131433>.
- (188) Ciuprina, F.; Panaitescu, D. M.; Enache, L.; Damian, C. M.; Grigorescu, R. M.; Gabor, A. R.; Nicolae, C. A.; Nistor, C. L.; Trusca, R. Control of Dielectric and Mechanical

- Properties of Styrenic Block Copolymer by Graphite Incorporation. *Materials (Basel)*. **2022**, *15* (21). <https://doi.org/10.3390/ma15217577>.
- (189) Gholami, T.; Bazarganipour, M.; Salavati-Niasari, M.; Bagheri, S. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue on TiO₂@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (8), 6170–6177. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3198-6>.
- (190) Rini, N. P.; Istiqomah, N. I.; Sunarta; Suharyadi, E. Enhancing Photodegradation of Methylene Blue and Reusability Using CoO/ZnO Composite Nanoparticles. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* **2023**, *7* (November 2022), 100301. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100301>.
- (191) Abdellah, M. H.; Nosier, S. A.; El-Shazly, A. H.; Mubarak, A. A. Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue Using TiO₂/UV System Enhanced by Air Sparging. *Alexandria Eng. J.* **2018**, *57* (4), 3727–3735. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2018.07.018>.
- (192) Vasiljevic, Z. Z.; Dojcinovic, M. P.; Vujancevic, J. D.; Jankovic-Castvan, I.; Ognjanovic, M.; Tadic, N. B.; Stojadinovic, S.; Brankovic, G. O.; Nikolic, M. V. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Natural Sunlight Using Iron Titanate Nanoparticles Prepared by a Modified Sol-Gel Method: Methylene Blue Degradation with Fe₂TiO₅. *R. Soc. Open Sci.* **2020**, *7* (9). <https://doi.org/10.1098/rsos.200708>.
- (193) Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L. A.; Shah, T.; Khan, I. And Photodegradation. **2022**.
- (194) Kosmulski, M.; Mączka, E. Zeta Potential in Dispersions of Titania Nanoparticles in Moderately Polar Solvents Stabilized with Anionic Surfactants. *J. Mol. Liq.* **2022**, *355*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118972>.
- (195) Hahn, J.; Clodt, J. I.; Abetz, C.; Filiz, V.; Abetz, V. Thin Isoporous Block Copolymer Membranes: It Is All about the Process. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (38), 21130–21137. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04658>.
- (196) Yu, H.; Qiu, X.; Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. Self-Assembled Isoporous Block Copolymer Membranes with Tuned Pore Sizes. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2014, pp 10072–10076. <https://doi.org/10.1002/anie.201404491>.
- (197) Yadav, D.; Karki, S.; Ingole, P. G. Current Advances and Opportunities in the Development of Nanofiltration (NF) Membranes in the Area of Wastewater Treatment, Water Desalination, Biotechnological and Pharmaceutical Applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10* (4), 108109. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108109>.
- (198) Radjabian, M.; Koll, J.; Buhr, K.; Vainio, U.; Abetz, C.; Handge, U. A.; Abetz, V.

- Tailoring the Morphology of Self-Assembled Block Copolymer Hollow Fiber Membranes. *Polymer (Guildf)*. **2014**, 55 (13), 2986–2997. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.041>.
- (199) Shevate, R.; Karunakaran, M.; Kumar, M.; Peinemann, K. V. Polyanionic PH-Responsive Polystyrene-b-Poly(4-Vinyl Pyridine-N-Oxide) Isoporous Membranes. *J. Memb. Sci.* **2016**, 501 (December), 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.038>.
- (200) Priimagi, A.; Vapaavuori, J.; Rodrigue, F. J.; Faul, C. F. J.; Heino, M. T.; Ikkala, O.; Kauranen, M.; Kaivola, M. Hydrogen-Bonded Polymer-Azobenzene Complexes: Enhanced Photoinduced Birefringence with High Temporal Stability through Interplay of Intermolecular Interactions. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (20), 6358–6363. <https://doi.org/10.1021/cm800908m>.
- (201) Wu, S.; Huang, J.; Beckemper, S.; Gillner, A.; Wang, K.; Bubeck, C. Block Copolymer Supramolecular Assemblies Hierarchically Structured by Three-Beam Interference Laser Ablation. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (11), 4989–4995. <https://doi.org/10.1039/c2jm16442f>.
- (202) Ikkala, O.; Ruokolainen, J.; ten Brinke, G.; Torkkeli, M.; Serimaa, R. Mesomorphic State of Poly(Vinylpyridine)–Dodecylbenzenesulfonic Acid Complexes in Bulk and in Xylene Solution. *Macromolecules* **1995**, 28 (21), 7088–7094. <https://doi.org/10.1021/ma00125a009>.
- (203) Nguyen, L. T.; Pham, H. Q.; Anh, D.; Nguyen, S.; Nguyen, L. T.; Phuong, K.; Huynh, H. Catalysts for Photoinitiated ATRP of 4-Vinylpyridine. **2021**, 5169 (1), 1–7.
- (204) Huang, C. F.; Kuo, S. W.; Chen, J. K.; Chang, F. C. Synthesis and Characterization of Polystyrene-b-Poly(4-Vinyl Pyridine) Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Res.* **2005**, 12 (6), 449–456. <https://doi.org/10.1007/s10965-004-5665-2>.
- (205) Schulze, M.; Handge, U. A.; Rangou, S.; Lillepär, J.; Abetz, V. Thermal Properties, Rheology and Foams of Polystyrene-Block-Poly(4-Vinylpyridine) Diblock Copolymers. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 70, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.005>.
- (206) Kim, M. P.; Kim, H. J.; Kim, B. J.; Yi, G. R. Structured Nanoporous Surfaces from Hybrid Block Copolymer Micelle Films with Metal Ions. *Nanotechnology* **2015**, 26 (9). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/9/095302>.
- (207) Singh, S.; Ghoshal, T.; Prochukhan, N.; Fernandez, A. A.; Vasquez, J. F. B.; Yadav, P.; Padmanabhan, S. C.; Morris, M. A. Morphology Engineering of the Asymmetric

- PS-b-P4VP Block Copolymer: From Porous to Nanodot Oxide Structures. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5* (11), 9612–9619. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c02120>.
- (208) Liu, S. J.; Yuan, Y.; Zheng, S. L.; Zhang, J. H.; Wang, Y. Fabrication of C-Doped WO₃ Nanoparticle Cluster Arrays from PS-b-P4VP for Room Temperature H₂ Sensing. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (25), 11360–11367. <https://doi.org/10.1039/c5dt01369k>.
- (209) Sankhala, K.; Koll, J.; Abetz, V. Facilitated Structure Formation in Isoporous Block Copolymer Membranes upon Controlled Evaporation by Gas Flow. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10* (5). <https://doi.org/10.3390/membranes10050083>.
- (210) Valdés-Bango, F.; García Alonso, F. J.; Rodríguez-Rodríguez, G.; Morán Fernández, L.; Anillo, A.; Ruiz-Valdepeñas, L.; Navarro, E.; Vicent, J. L.; Vélez, M.; Martín, J. I.; Alameda, J. M. Perpendicular Magnetic Anisotropy in Nd-Co Alloy Films Nanostructured by Di-Block Copolymer Templates. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (8). <https://doi.org/10.1063/1.4759276>.
- (211) Krishnamoorthy, S.; Pugin, R.; Brugger, J.; Heinzelmann, H.; Hoogerwerf, A. C.; Hinderling, C. Block Copolymer Micelles as Switchable Templates for Nanofabrication. *Langmuir* **2006**, *22* (8), 3450–3452. <https://doi.org/10.1021/la052299a>.
- (212) Striemer, C. C.; Gaborski, T. R.; McGrath, J. L.; Fauchet, P. M. Charge- and Size-Based Separation of Macromolecules Using Ultrathin Silicon Membranes. *Nature* **2007**, *445* (7129), 749–753. <https://doi.org/10.1038/nature05532>.
- (213) Malafrente, A.; Auriemma, F.; Santillo, C.; Di Girolamo, R.; Barker, R.; Gerelli, Y.; De Rosa, C. Block Copolymers-Based Nanoporous Thin Films with Tailored Morphology for Biomolecules Adsorption. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7* (5), 1–9. <https://doi.org/10.1002/admi.201901580>.
- (214) Lau, K. H. A.; Bang, J.; Hawker, C. J.; Dong, H. K.; Knoll, W. Modulation of Protein-Surface Interactions on Nanopatterned Polymer Films. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (5), 1061–1066. <https://doi.org/10.1021/bm801158x>.
- (215) Parajuli, O.; Gupta, A.; Kumar, N.; Hahm, J. I. Evaluation of Enzymatic Activity on Nanoscale Polystyrene-Block- Polymethylmethacrylate Diblock Copolymer Domains. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (50), 14022–14027. <https://doi.org/10.1021/jp075909j>.
- (216) Song, S.; Milchak, M.; Zhou, H.; Lee, T.; Hanscom, M.; Hahm, J. I. Nanoscale Protein Arrays of Rich Morphologies via Self-Assembly on Chemically Treated Diblock Copolymer Surfaces. *Nanotechnology* **2013**, *24* (9). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/9/095601>.
- (217) Wasilewska, M.; Nattich-Rak, M.; Pomorska, A.; Adamczyk, Z. Mechanism of

Myoglobin Molecule Adsorption on Silica: Qcm, Owls and Afm Investigations. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18* (9). <https://doi.org/10.3390/ijerph18094944>.

APÊNDICE A – NANOSISTEMAS OBTIDOS

A Figura A-1 apresenta o aspecto macroscópico das nanopartículas obtidas, na forma sólida para o nanocompósito Ce/Ha e na forma de dispersão para a partícula de TiO₂. Essa mesma dispersão foi adaptada como o sistema de não solvente para os processos NIPS e SNIPS.

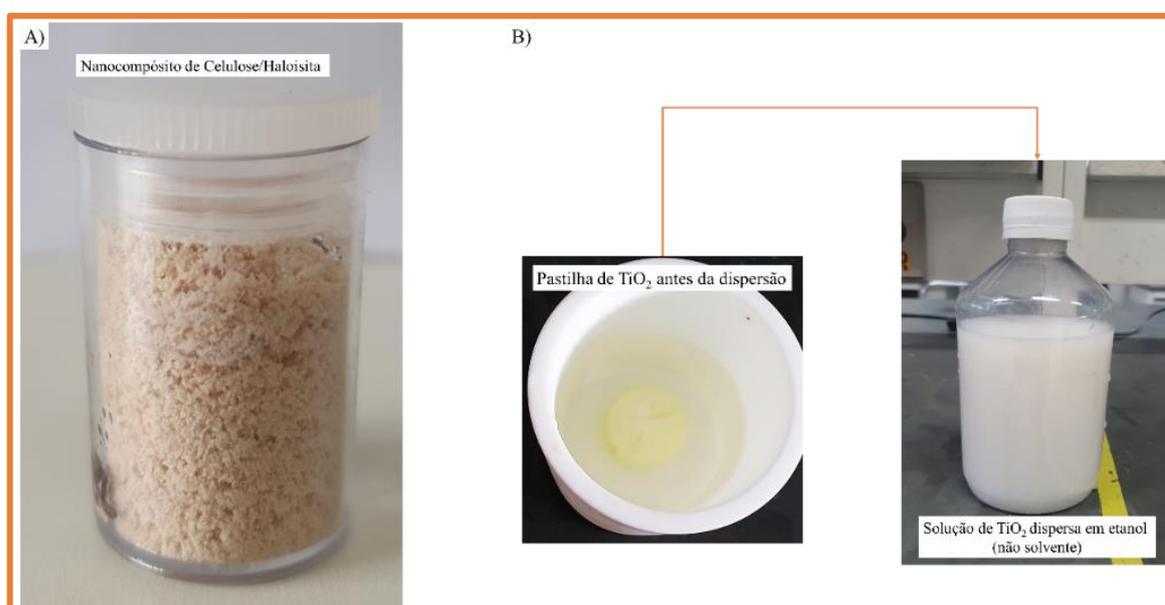


Figura A-1 – Nanosistemas obtidos A) nanocompósito Ce/Ha, B) TiO₂ em pastilha e na forma dispersa em etanol.

APÊNDICE B – ANÁLISE EXTRA DO SEBS/TiO₂

A Figura B-1 apresenta a análise de DSC realizada para o revestimento de SEBS puro (SEBS/TiO₂-0), contendo 0.5% de TiO₂ (SEBS/TiO₂-0.5) e 1.0% da nanopartícula (SEBS/TiO₂-0.5). As avaliações em DSC não mostraram nenhuma mudança relevante no material, bem como nenhuma transformação associada, como temperaturas de transição vítrea para o material.

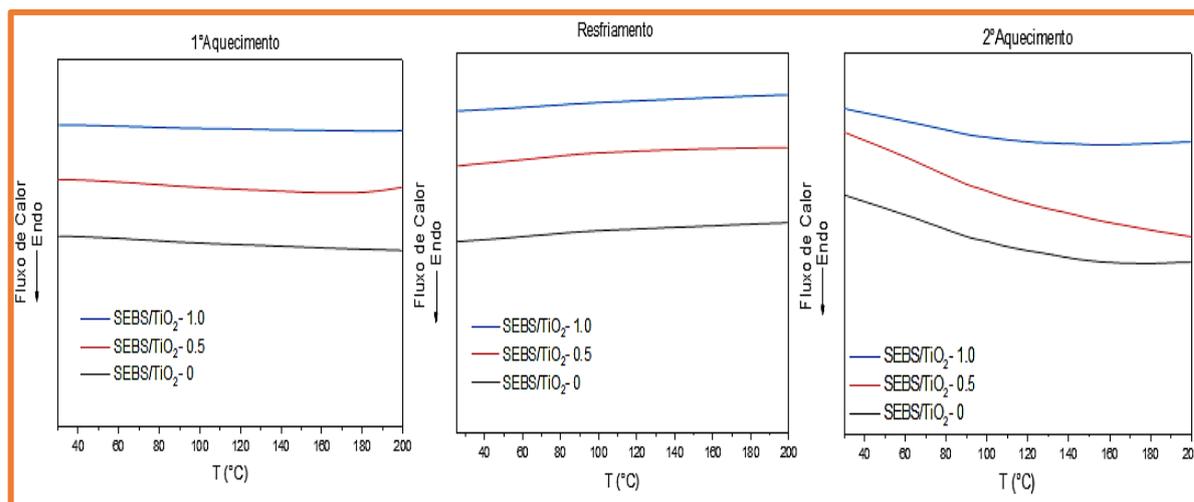


Figura B-1– Análise de DSC realizada para o revestimento de SEBS puro (SEBS/TiO₂-0), contendo 0.5% de TiO₂ (SEBS/TiO₂-0.5) e 1.0% de TiO₂ (SEBS/TiO₂-1.0)

APÊNDICE C – PROPRIEDADES E ASPECTOS VISUAIS DO COPOLÍMERO PS-b-P4VP

A Figura C-1 apresenta o aspecto macroscópico do copolímero PS-b-P4VP obtido via PolymerScience™, seguido da sua conformação via SNIPS em filmes.



Figura C-1 – Aspectos visuais do copolímero PS-b-P4VP como recebido e transformado em filme.

A Figura C-2 apresenta o “Data sheet” do copolímero PS-b-P4VP obtido via PolymerScience™, com algumas caracterizações que não foram realizadas deste trabalho, mas importantes para o copolímero.

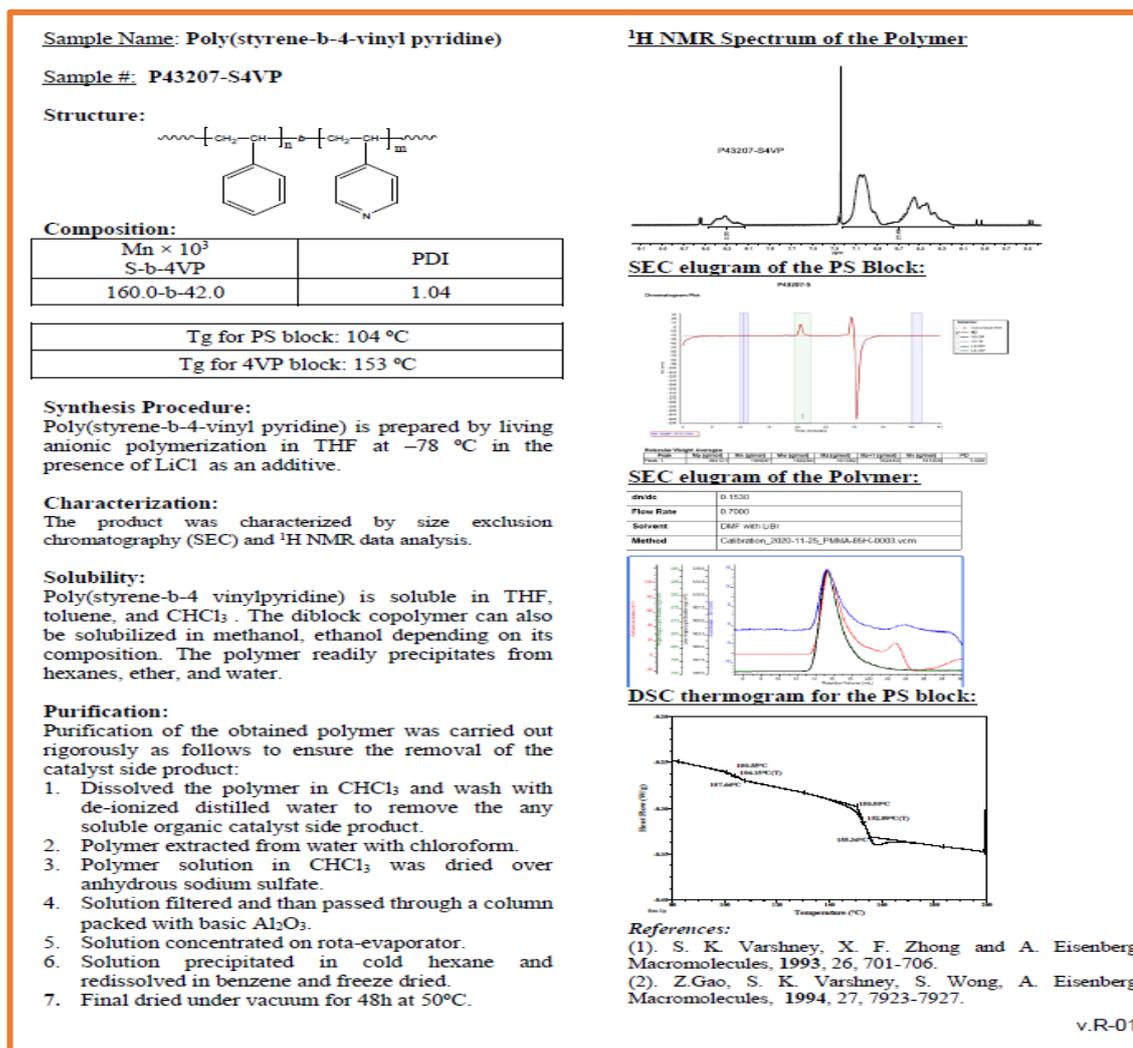


Figura C-2 – Data Sheet do material PS-b-P4VP nome comercial P43207-S4VP

APÊNDICE D – AVALIAÇÕES PRÉVIAS DA AMOSTRA PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 E PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0.5 NA AUSÊNCIA DE TRATAMENTO DE VAPOR DE CLOROFÓRMIO E NA PRESENÇA DE VAPOR DE CLOROFÓRMIO POR 30 E 60 MINUTOS

A Figura D-1 apresenta o aspecto morfológico dos revestimentos de PS-b-P4VP obtidos na espuma de poliuretano não contendo nanopartículas de TiO₂. As amostras apresentam aumentos diferentes do recobrimento depositado, onde é possível visualizar a formação de porosidades não completamente ordenadas no material, mas com condições morfológicas semelhantes a estruturas de poros cilíndricos, Figura D-1 b) e do tipo impressão digital na Figura D-1 h).

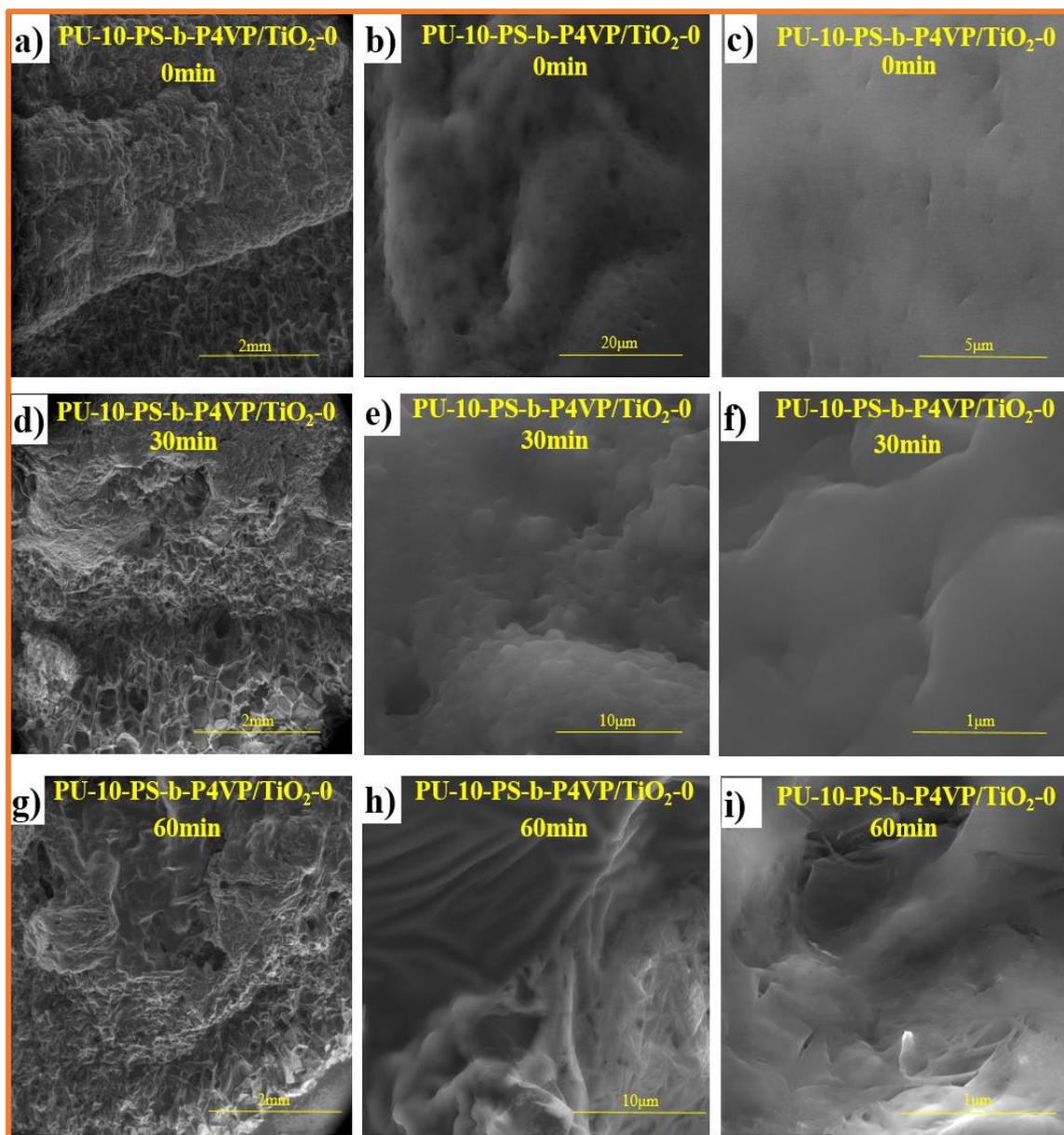


Figura D-1 – Microscopia eletrônica de varredura do recobrimento de PS-b-P4VP contendo 0% de TiO₂ tratado ou não em clorofórmio depositados na superfície da espuma PU-10 - a) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (0 min) 50x, b) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (0 min) 5000x, c) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (0 min) 50000x, d) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (30 min) 50x, e) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (30 min) 5000x, f) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (30 min) 50000x, 10 g) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (60 min) 50x, h) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (60 min) 5000x, i) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-0 (60 min) 50000x

A Figura D-2 apresenta o aspecto morfológico dos revestimentos de PS-b-P4VP obtidos na espuma de poliuretano PU-10, contendo 0,5% de nanopartículas de TiO₂. As amostras apresentam aumentos diferentes do recobrimento depositado onde é possível visualizar a

formação de porosidades, não completamente ordenadas, mas com condições morfológicas semelhantes a estruturas de poros cilíndricos, Figura D-2 h) e do tipo impressão digital na Figura D-2 b).

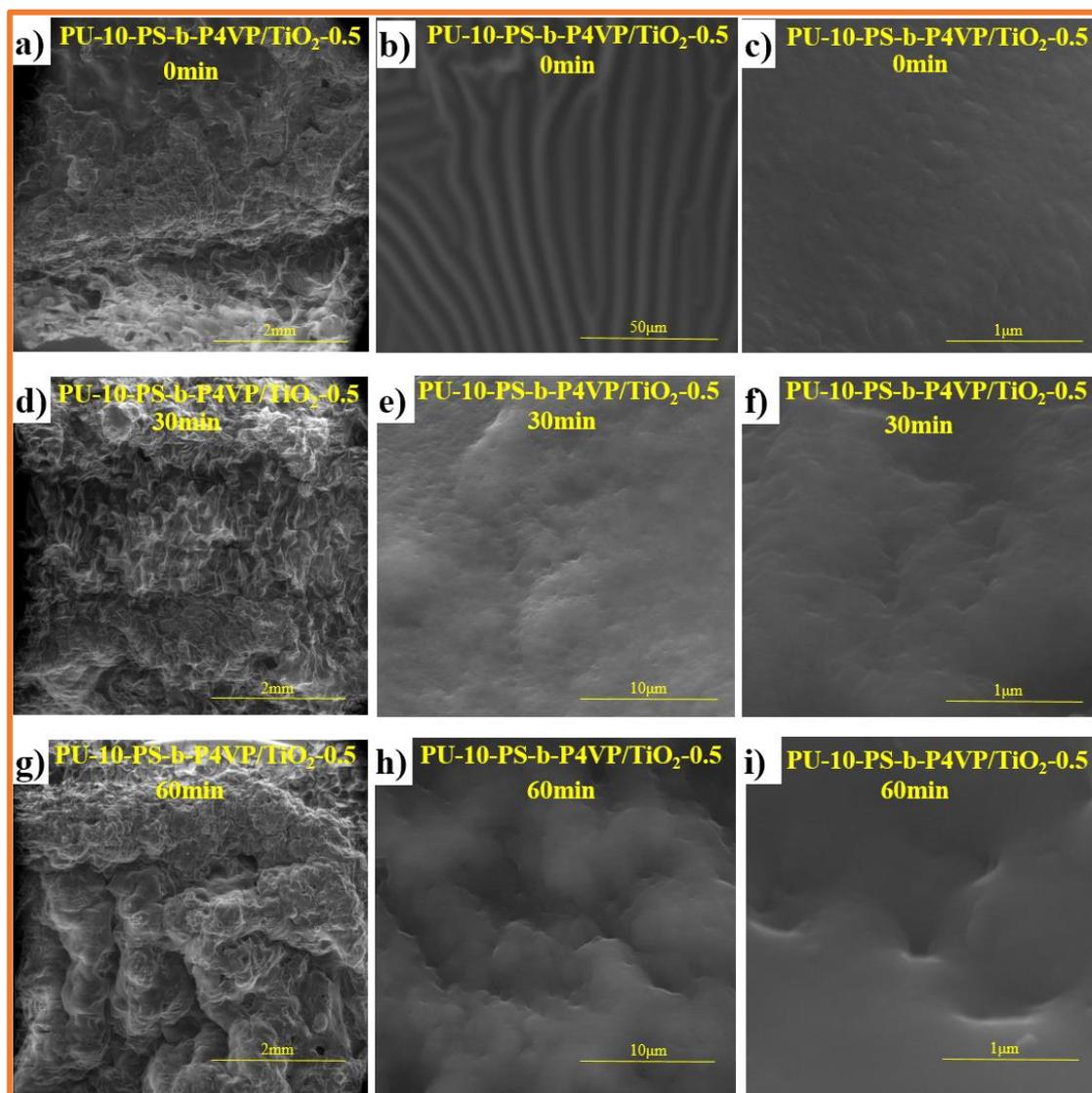


Figura D-2 - Microscopia eletrônica de varredura do recobrimento de PS-b-P4VP contendo 0.5% de TiO_2 tratado ou não em clorofórmio na superfície da espuma PU-10 - a) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (0 min) 50x, b) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (0 min) 5000x, c) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (0 min) 50000x, d) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (30 min) 50x, e) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (30 min) 5000x, f) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (30 min) 50000x, g) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (60 min) 50x, h) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (60 min) 5000x, i) PU-10-PS-b-P4VP/ TiO_2 -0.5 (60 min) 50000x

A Figura D-1 e D-2 indicam uma possibilidade na obtenção de morfologias na superfície da espuma conduzidas pelo recobrimento de copolímero sendo necessário avaliar mais condições de fabricação via processo SNIPS.

APÊNDICE E – AVALIAÇÕES PRÉVIAS DA AMOSTRA PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0

Vários desafios foram encontrados na caracterização morfológica do revestimento PS-b-P4VP. A Figura E-1 apresenta o aspecto dos revestimentos sobre a espuma de poliuretano em microscopia ótica. Os aumentos apresentados para cada amostra são 50 e 500x respectivamente. O filme de PS-b-P4VP, recobrindo uma superfície totalmente não condutora, apresentou dificuldades no preparo em metalização para análise via microscopia eletrônica de varredura. Portanto foram executadas algumas avaliações em microscopia ótica para verificação do revestimento obtido.

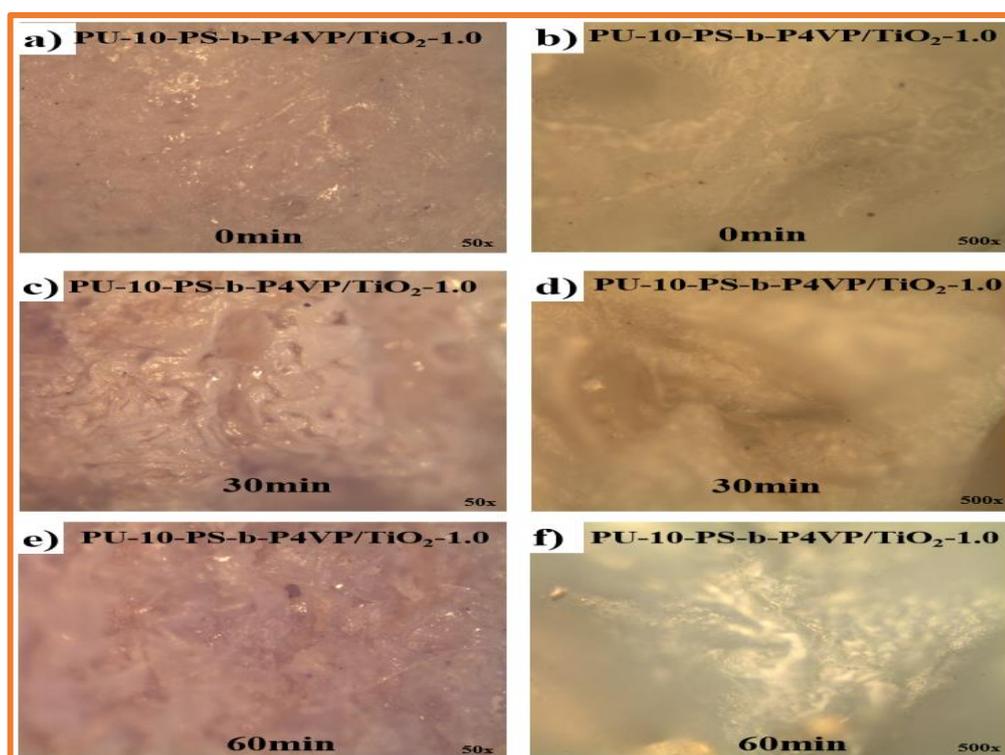


Figura E-1 – Microscopia ótica do recobrimento de PS-b-P4VP contendo 1.0% de TiO₂ tratado ou não em clorofórmio na superfície da espuma PU-10 - a) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0 min) 50x, b) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (0 min) 500x, c) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30 min) 50x, d) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (30 min) 500x e) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60 min) 50x, f) PU-10-PS-b-P4VP/TiO₂-1.0 (60 min) 500x