

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

VIVIANE BENETTI BORTOLOTTO

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA NÁILON/FIBROÍNA ELETROFIADA UTILIZADA NA
ADSORÇÃO DE CORANTES INDUSTRIAIS.**

CURITIBA

2024

VIVIANE BENETTI BORTOLOTTI

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA NÁILON/FIBROÍNA ELETROFIADA UTILIZADA NA
ADSORÇÃO DE CORANTES INDUSTRIAIS.**

**Obtaining an electrosprayed nylon/fibroin membrane used in the adsorption of
industrial dyes.**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química do Programa
de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR - Campus Curitiba. Área de concentração:
Físico-química.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

CURITIBA

2024



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



VIVIANE BENETTI BORTOLOTTI

**OBTENÇÃO DE MEMBRANA NÁILON/FIBROÍNA ELETROFIADA UTILIZADA NA ADSORÇÃO DE
CORANTES INDUSTRIAIS.**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Físico-Química.

Data de aprovação: 05 de Julho de 2024

Dr. Glaucio Jose Gomes, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Dra. Paula Cristina Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 05/07/2024.

*Quer comais, quer bebais ou façais outra coisa qualquer,
fazei tudo para a glória de Deus – 1 coríntios 10 :31.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, o EU SOU sobre todas as coisas, por ter permitido, conduzido e abençoado tudo até aqui, graças a Ele por tudo.

A minha família, meu pai Valdir, minha mãe Vilma e minha irmã Valeska, por toda doação, recurso, incentivo e carinho para que mais essa etapa fosse realizada.

Ao amor da minha vida, meu marido Thiago por viver esse mestrado junto comigo, por ter paciência e por ser meu melhor amigo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, por sua orientação, sua confiança e disponibilidade.

Ao meu colega de trabalho Ivan, por toda a paciência, por me auxiliar no decorrer do trabalho e por toda a prestatividade.

A todos os meus amigos e familiares que contribuíram de forma positiva direta e indiretamente, para que o trabalho fosse realizado.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná dos campos de Curitiba e Medianeira pela oportunidade e apoio para a realização do mestrado.

RESUMO

A fibroína da seda é um biopolímero natural originário do *Bombyx mori*, que apresenta notável estabilidade térmica e alta resistência mecânica. Durante os processos industriais, uma parcela desse biopolímero é descartada devido à ocorrência de defeitos em partes dos casulos. Uma solução promissora para aproveitar esses resíduos é incorporá-los em sistemas de blendas, permitindo a criação de materiais destinados à indústria têxtil. As membranas poliméricas surgiram como ferramentas eficazes para purificação de água desde a década de 1960, demonstrando alta eficiência na remoção de contaminantes. Este estudo empregou a eletrofiação técnica para fabricar membranas de nanofibras PA66/fibroína com composições de (w:w) 100:0 (NP), 87,5:12,5 (NF125), 75:25 (NF250) e 50:50 (NF500). Os materiais produzidos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de tração, difração de raios X (DRX) e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) foram realizados para caracterizar os sistemas poliméricos e avaliar a eficiência da filtração usando solução de rodamina B. Essas análises identificaram interações entre fibroína e PA66, impactando a cristalinidade da membrana, morfologia, elasticidade e estabilidade térmica. Em experimentos de filtração, as membranas eletrofiadas superaram a membrana comercial em remoção do corante Rodamina B. NF125 e NF250 exibiram propriedades físico-químicas superiores, portanto, estes resultados apontam para o uso potencial de membranas PA66/fibroína em aplicação de tratamento de contaminante da indústria têxtil, oferecendo uma solução eficiente e sustentável para remoção de Rodamina B.

Palavras-chave: Nanofibras de náilon/fibroína; Eletrofiação; Remoção de contaminante.

ABSTRACT

Silk fibroin is a natural biopolymer originating from *Bombyx mori*, which presents remarkable thermal stability and high mechanical resistance. During industrial processes, a portion of this biopolymer is discarded due to the occurrence of defects in parts of the cocoons. A promising solution for using this waste is to incorporate it into blend systems, allowing the creation of materials destined for the textile industry. Polymeric membranes have emerged as effective tools for water purification since the 1960s, demonstrating high efficiency in contaminant removal. This study employed electrospinning technique to manufacture PA66/fibroin nanofiber membranes with compositions of (w:w) 100:0 (NP), 87.5:12.5 (NF125), 75:25 (NF250) and 50:50 (NF500). The materials produced were characterized using Fourier transform infrared absorption spectroscopy techniques - attenuated total reflection (FTIR-ATR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), tests Traction analysis, X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis) were performed to characterize the polymeric systems and evaluate the filtration efficiency using rhodamine B solution. These analyzes identified interactions between fibroin and PA66, impacting the membrane crystallinity, morphology, elasticity and thermal stability. In filtration experiments, the electrospun membranes outperformed the commercial membrane in removing Rhodamine B dye. NF125 and NF250 exhibited superior physicochemical properties, Therefore, these results point to the potential use of PA66/fibroin membranes in textile industry contaminant treatment applications, offering an efficient and sustainable solution for Rhodamine B removal.

Keywords: Nylon/fibroin nanofibers; Electrospinning; Contaminant removal.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Mecanismo de reação do náilon 6	14
Figura 2. Mecanismo de reação do náilon 6.6	15
Figura 3. Estrutura primária da fibroína	18
Figura 4. Conformação hélice da fibroína	18
Figura 5. Folha – β da fibroína	19
Figura 6. Esquema do eletrofiador	21
Figura 7. Sistema de mecanismo de filtração para solução de rodamina B	36
Figura 8. Esquema do eletrofiador utilizado no processo de eletrofiação das amostras: a) bomba injetora; b) seringas; c) coletor (visão frontal), d) coletor (visão lateral) e e) equipamento de voltagem	37
Figura 9. Filme de náilon obtido através da eletrofiação	38
Figura 10. Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial dos filmes e náilon com fibroína em diferentes proporções, realizado em atmosfera inerte de N ₂ , com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	39
Figura 11: Calorimetria exploratória diferencial dos filmes de náilon com fibroína em diferentes proporções, realizado em atmosfera inerte de N ₂ , com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	41
Figura 12. Espectros de FTIR-ATR da fibroína, náilon e dos filmes produzidos no processo de eletrofiação em diferentes proporções de fibroína, espectros obtidos na faixa de 4000 a 600 cm ⁻¹ , com 64 varreduras e resolução de 2 cm ⁻¹	43
Figura 13. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon puro eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x e j) 50000x	46
Figura 14. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon com 12,5% de fibroína eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x e j) 50000x	49
Figura 15. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon com 25% de fibroína eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x e j) 50000x	51
Figura 15. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon com 50% de fibroína eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x, j) 50000x k) 100000x	54
Figura 16. Ensaio de tração dos filmes eletrofiados de náilon com fibroína	56
Figura 17. Análise de difração de raio x nas amostras eletrofiadas	57
Figura 18. Concentração da solução de rodamina B vs. tempo de filtração utilizando membrana comercial (CMN), NF000, NF125, NF250 ou NF500	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DRX	Difração de raios X
FP	Fibroína pura
FITIR - ATR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NF000	Náilon eletrofiado
NF125	Náilon eletrofiado com 12,5% de fibroína
NF250	Náilon eletrofiado com 25% de fibroína
NF500	Náilon eletrofiado com 50% de fibroína
NP	Náilon puro
PA	Poliamida
PA66	Náilon 66
TGA	Análise termogravimétrica
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Polímeros	16
3.1.1	Blendas poliméricas	17
3.1.2	Náilon (nylon®).....	17
3.1.3	Bombyx mori	20
3.1.4	Fibroína	22
3.2	Eletrofiação	25
3.2.1	Nanofibras	27
3.3	Indústrias têxteis	28
3.3.1	Corantes.....	29
3.3.2	Rodamina B.....	30
3.3.3	Filtração por membrana de corantes industriais.....	32
3.3.4	Adsorção de corantes.....	33
3.4	Caracterização das blendas	34
3.4.1	Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.....	34
3.4.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	35
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	35
3.4.4	Difração de raio X.....	36
3.4.5	Análise de tração mecânica	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Materiais	38
4.2	Métodos.....	38
4.2.1	Metodologia de obtenção da solução de fibroína	38
4.2.2	Metodologia de preparação da solução de náilon	38
4.2.3	Metodologia de preparação das nanofibras de náilon/fibroína	38
4.2.4	Caracterização das blendas	39
<u>4.2.4.1</u>	<u>Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial</u> <u>(DSC).</u>	<u>39</u>

4.2.4.2	<u>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</u>	<u>39</u>
4.2.4.3	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).</u>	<u>39</u>
4.2.4.4	<u>Difração de raios X (DRX).</u>	<u>39</u>
4.2.4.5	<u>Análise de tração mecânica</u>	<u>39</u>
4.2.4.6	<u>Filtração de solução de rodamina B</u>	<u>40</u>
5.	RESULTADOS E DISCUSSAO	41
5.1	Eletrofiacção de filmes de náilon com fibroína	41
5.2	Análise Termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) 42	
5.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.5	Ensaio de Tração.....	57
5.6	Difração de Raios X (DRX).....	60
5.7	Ensaio de filtração	63
6	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A fibroína da seda, um biopolímero natural derivado do *Bombyx mori*, tem atraído crescente interesse devido à sua notável estabilidade térmica e alta resistência mecânica (ZHAO; CHEN; HUANG, 2023, p.673). No entanto, durante os processos industriais, uma quantidade significativa desse biopolímero é descartada devido a defeitos em partes dos casulos, resultando em desperdício de material valioso. Esse desperdício representa uma oportunidade não explorada de reutilização, especialmente em áreas que demandam materiais com alta performance mecânica e estabilidade térmica.

Membranas poliméricas, introduzidas na década de 1960, têm sido amplamente estudadas e utilizadas na purificação de água, demonstrando alta eficiência na remoção de diversos contaminantes (LI; WANG; CHEN, 2021, p.800). Materiais como poliamida (PA), polietersulfona (PES) e polivinilideno fluoreto (PVDF) são frequentemente utilizados na fabricação dessas membranas devido às suas excelentes propriedades de filtração e durabilidade. No entanto, há uma lacuna significativa na literatura sobre o uso de blendas de PA66 com fibroína de seda, especialmente utilizando a técnica de eletrofiação para a criação de membranas de nanofibras (WANG; LIU; FENG, 2023, p. 127).

Este estudo visa preencher essa lacuna, explorando a incorporação de fibroína de seda em sistemas de blendas com poliamida 66 (PA66) através da eletrofiação. A eletrofiação é uma técnica que permite a produção de fibras ultrafinas com controle preciso sobre a morfologia e propriedades das membranas resultantes (LIU; ZANG; JIANG, 2023, p.135). A combinação de PA66 com fibroína não só aproveita resíduos industriais, mas também tem o potencial de melhorar as propriedades das membranas, como resistência mecânica, estabilidade térmica e eficiência de filtração.

Para caracterizar esses sistemas poliméricos, foram utilizadas várias técnicas analíticas, incluindo: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada (FTIR - ATR), para identificar as interações químicas e grupos funcionais presentes nas membranas; Análise termogravimétrica (TGA), para avaliar a estabilidade térmica e comportamento de decomposição dos materiais; Calorimetria exploratória diferencial (DSC), para estudar as transições térmicas, como ponto de fusão e cristalinidade; Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para observar a

morfologia e estrutura superficial das nanofibras; Testes de tração, para medir as propriedades mecânicas, como resistência e elasticidade; Difração de raios X (DRX); para analisar a cristalinidade e arranjo molecular das fibras e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), para avaliar a eficiência de remoção de contaminantes, especificamente usando solução de Rodamina B como modelo.

Os resultados das análises indicaram que há interações significativas entre a fibroína e o PA66, afetando a cristalinidade, morfologia, elasticidade e estabilidade térmica das membranas. Essas interações são cruciais para determinar as propriedades finais das membranas e sua eficácia na aplicação desejada.

Nos experimentos de filtração, as membranas eletrofiadas demonstraram um desempenho superior em comparação com uma membrana comercial convencional, especialmente na remoção do corante Rodamina B. As membranas com composições NF125 (87,5:12,5) e NF250 (75:25) exibiram propriedades físico-químicas superiores, destacando-se em termos de eficiência de filtração e resistência mecânica.

Este trabalho tem um impacto significativo para a sociedade ao oferecer uma solução sustentável e eficiente para o tratamento de água, aproveitando resíduos industriais e contribuindo para a redução de poluentes. A pesquisa abre novos caminhos para a utilização de materiais biopoliméricos em tecnologias avançadas de purificação de água, preenchendo uma lacuna importante na literatura e propondo uma abordagem inovadora que combina sustentabilidade e alta performance.

Os objetivos deste estudo são obter e caracterizar blendas poliméricas de náilon/fibroína por meio da técnica de eletrofiação, visando uma possível aplicação na filtração de corantes industriais. Ao abordar essa lacuna, esperamos proporcionar avanços significativos no campo das membranas poliméricas e contribuir para soluções mais eficazes no tratamento de água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter e caracterizar blendas poliméricas de náilon/fibroína, por meio da técnica de eletrofiação, visando uma possível aplicação na filtração de corantes industriais.

2.2 Objetivos específicos

- Eletrofiação de blendas poliméricas de náilon/fibroína em diversas proporções;
- Observar eficiência das nanofibras reutilizáveis na retirada de corantes, utilizados pelas indústrias têxteis, de efluentes de adsorção;
- Caracterizar as nanofibras por meio de técnicas analíticas;
- Testar a potencial aplicação de materiais eletrofiados em processos de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades estruturais conhecidas como meros, as quais se ligam por meio de ligações covalentes e formam cadeias longas e ramificadas. Os polímeros estão presentes em uma ampla variedade de materiais, como plásticos, borrachas, fibras sintéticas e naturais e resinas (CARRAHER Jr, 2012).

A classificação dos polímeros é feita em dois grandes grupos conhecidos como: polímeros sintéticos e polímeros naturais, também chamados de biopolímeros. Os sintéticos são formados por agrupamentos de meros em reações de polimerização (condensação ou adição) e são fabricados a partir de matérias-primas derivadas do petróleo, como o polietileno, o polipropileno e o poliésteres. Os biopolímeros são encontrados na natureza, possuem alta massa molar, são formados principalmente por unidades menores chamados meros e incluem diversas substâncias, tais como: amidos, celulosas e proteínas (KRAUSE, 2000).

A diversidade dos polímeros possibilita que eles sejam formados com propriedades específicas, como resistência mecânica, elasticidade, dureza, transparência, condutividade elétrica, resistência química, resistência ao calor, entre outras (FRIED, 2014).

Por possuírem diferentes propriedades os materiais poliméricos são de suma importância para a sociedade, pois são amplamente empregados em uma multiplicidade de setores industriais, sendo eles: embalagens, eletrônicos, têxtil, automóveis, construção civil, medicina dentre outros (FRIED, 2014).

O uso de materiais poliméricos para a aplicação em indústrias têxteis está em constante avanço devido a suas propriedades únicas e versáteis, e possuem aplicações importantes como produção de fibras sintéticas, revestimentos de tecidos, produção de filmes e laminados, bem como materiais adsorventes para os mais diversos fins, entre esses materiais utilizados pode-se encontrar poliésteres, poliamida (náilon), poliuretano, polietileno e polipropileno e os biopolímeros, como o algodão, lã e seda (em particular interesse a fibroína) (GUPTA; KOTHARI, 2014).

3.1.1 Blendas poliméricas

As blendas poliméricas são compostos formados por uma mistura física de dois ou mais polímeros diferentes, sem que ocorram reações químicas entre eles. A combinação das propriedades dos materiais poliméricos individuais resulta na obtenção de novos compostos com características desejáveis para aplicação, também apresentam custos para a formação das blendas e para a combinação de propriedades de polímeros relativamente baixos (WORK et al., 2004).

Há diversas maneiras de se obter blendas poliméricas, a escolha do método a ser utilizado depende dos polímeros envolvidos, das propriedades desejadas no composto final como também nas aplicações pretendidas para o material formado, as principais técnicas são: mistura mecânica, dissolução e precipitação, reações químicas e compatibilização (PAUL; ROBESON, 2018).

As blendas poliméricas apresentam diversas vantagens, abrangendo a capacidade de combinar propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de processamento de diferentes polímeros. Além disso, esses materiais podem ser personalizados para atender necessidades específicas, tais como resistência, flexibilidade, transparência entre outros (MAITI; UTRACKI, 2013).

3.1.2 Náilon (nylon®)

O náilon é um polímero sintético semicristalino pertencente à família das poliamidas. São feitos de monômeros que se ligam aos grupos de amida ($-\text{CO}-\text{NH}$), os quais podem ser obtidos por meios naturais e sintéticos (WINNACKER, 2017).

Existem diversos tipos de náilon os quais possuem diferenças em suas estruturas químicas, propriedades físicas e aplicações, sendo alguns deles náilon 4.6, náilon 6, náilon 6.6 (PA66), náilon 6.10, náilon 11 e náilon 12.

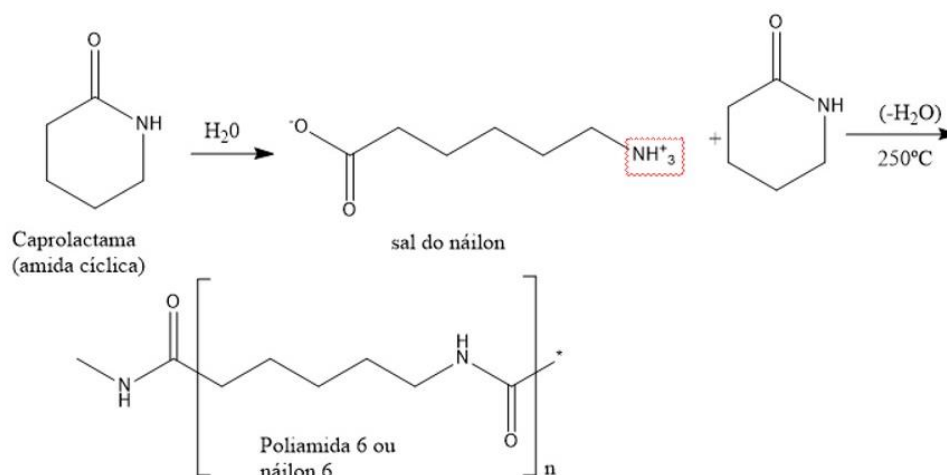
O náilon 4.6 é um tipo menos comum de poliamida quando comparado aos demais, isso ocorre porque a produção de nylon 4 é mais complexa e possui custos de fabricação mais altos, o que limitou sua produção em grande escala, as características deste material são: baixa absorção de umidade, menor resistência mecânica e potencial biodegradável, suas aplicações incluem escovas de dentes, filmes biodegradáveis, fios especiais e alguns produtos médicos (JIN; WU; ZHOU, 2022). A poliamida 6.10 é produzida a partir da policondensação do ácido adípico e da hexametilenodiamina com um diol de cadeia longa, este material apresenta boa

resistência à água e é menos rígido quando comparado ao nylon 6.6, pode ser utilizado em aplicações como escovas de dentes, fios de pesca, escovas para cabelo e outros produtos que requerem resistência à água. O náilon 11 é formado a partir do monômero 11-aminoundecanóico, apresenta grande resistência a impactos, elasticidade e resistência química, pode ser utilizado em tubos flexíveis, mangueiras, revestimentos e componentes automotivos. O Náilon 12 é obtido a partir do monômero lauro lactama, este material é usado em aplicações que influenciam flexibilidade e resistência a produtos químicos e umidade, é comumente empregado em tubos, dutos, cabos e revestimentos (DING et al. 2019).

As poliamidas 6 e 6.6 são as mais comuns e mais utilizadas, o náilon 6 é obtido a partir da polimerização da caprolactama, enquanto o náilon 6.6 é produzido a partir da polimerização do ácido adípico e da hexametilenodiamina conforme descrito abaixo, e representado pela figura 1, a poliamida 6 tem boa resistência ao impacto, é flexível e possui baixa absorção de umidade, mas é menos rígido do que o náilon 6.6. Por outro lado, o náilon 6.6 possui alta resistência, resistência mecânica e estabilidade dimensional, tornando-o mais adequado para aplicações de engenharia e industrial, ambos são extremamente utilizados em indústrias têxteis para a fabricação de fibras têxteis (DING et al. 2019).

O náilon 6 pode ser formado por meio de um processo de polimerização por adição da caprolactama (Figura 1), é um processo químico que envolve a reação de condensação entre a caprolactama, desencadeada na formação de cadeias longas de poliamida, que compõem o nylon 6 (WINNACKER, 2016).

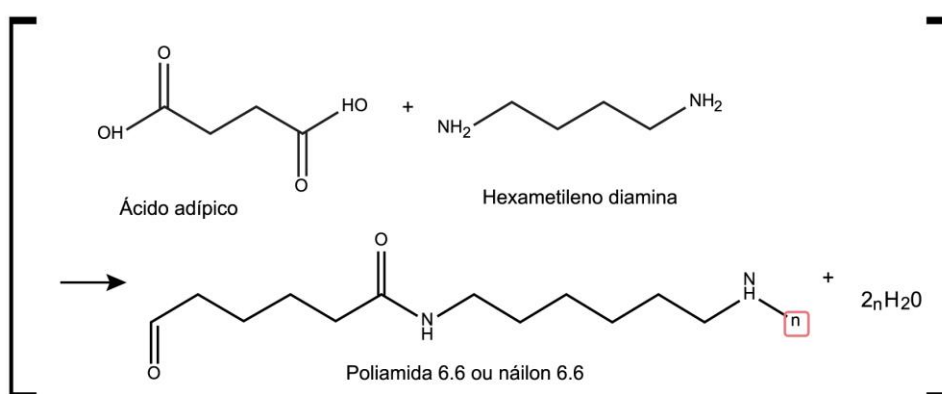
Figura 1. Mecanismo de reação do náilon 6.



Fonte: Autora.

O composto poliamida 6.6 pode ser obtido por meio de um processo de polimerização por condensação, em que os monômeros de ácido adípico e hexametileno diamina reagem para formar o polímero de náilon 6.6 (Figura 2). Esse processo resulta em longas cadeias de polímero que são então resfriadas e solidificadas em fios, fibras ou grânulos, o formato depende da aplicação desejada já analisado previamente antes de sua formação (WINNACKER, 2016).

Figura 2. Mecanismo de reação do náilon 6.



Fonte: Autora.

O náilon possui uma grande variedade de aplicações devido as suas propriedades como: baixa densidade, pequena velocidade de combustão, resistência térmica e física, flexibilidade e resistência a abrasão. Suas aplicações abordam indústrias têxteis, materiais plásticos, engrenagens, pneumáticos, revestimento de

fios metálicos e cabos, produtos esportivos, peças automotivas, entre outros (MOHAMMADI; ALIHOSSEINI; HOSSEINI, 2020).

Segundo Coates e Getzler (2020), no decorrer dos anos, a qualidade dos materiais poliméricos tem sido ampliada, devido a inovações tecnológicas como a adição de polímeros que possuem a finalidade de reforçar o composto. Desta forma, é possível acrescentar propriedades que serão benéficas para a aplicação em áreas específicas.

3.1.3 *Bombyx mori*

Segundo Coates e Getzler (2020), no decorrer dos anos, a qualidade dos materiais poliméricos tem sido ampliada, devido a inovações tecnológicas como a adição de polímeros que possuem a finalidade de reforçar o composto. Desta forma, é possível acrescentar propriedades que serão benéficas para a aplicação em áreas específicas.

O inseto *Bombyx mori*, popularmente conhecido como bicho-da-seda, possui metamorfose completa, caracterizado como holometábolo e é o responsável pela produção de seda, uma fibra têxtil natural. O seu processo de desenvolvido apresenta quatro fases diferentes, sendo elas: ovo, lagarta, pupa e mariposa, as quais podem durar entre 6 a 8 semanas, dependendo das condições climáticas. Nesse contexto, no final do estágio larval que o inseto cessa sua alimentação para iniciar a etapa de tecer o casulo, a fibra produzida nesta fase tem como objetivo proteger o inseto que está dentro do casulo durante a fase de transformação da larva em polpa e em seguida em mariposa (UDE et al., 2014).

Durante o processo de formação do casulo a lagarta libera 3 proteínas diferentes, sendo elas: fibroína (fibra filamentosa) que corresponde cerca de 70% a 80% da matéria seca, a sericina (apresenta a finalidade de unir os filamentos de fibroína entre si) que compõe entre 20% a 30% da amostra e a P25 (glicoproteína, responsável por auxiliar na manutenção da seda) (ZHANG, 2002).

A sericicultura é considerada uma atividade agrícola centrada das mais antigas atividades agroindustriais no manejo do cultivo do inseto *Bombyx mori* e seu respectivo casulo para produção de fio de seda. Para que a produção da seda ocorra, é necessário que haja o cultivo de amoreira, produção bem como a preparação dos ovos, criação das lagartas, obtenção dos casulos, industrialização da seda, tecelagem e comercialização do produto final (WATANABE et al., 2000).

Esta atividade proporciona uma forma de subsistência econômica para os trabalhadores rurais, em que o trabalho familiar é predominante. Além disso, destaca-se o aspecto ecológico, já que o uso de agrotóxicos é proibido na propriedade em que há o cultivo do bicho-da-seda, sendo assim, a sericicultura é destacada como sendo uma prática sustentável pois possibilita ganhos econômicos com baixo impacto ao meio ambiente (BRANCALHÃO, 2002).

O bicho-da-seda como também a atividade sericícola, teve origem na China e a mais de 6.000 anos vem sendo praticado o cultivo desse inseto, para a obtenção das fibras têxteis. Através da China, a tecnologia para a obtenção da seda foi sendo desenvolvida e ganhando espaço em outros países, como: Japão, Turquestão e Grécia. No Brasil, o inseto foi introduzido em meados do século XIX, em que foi fundada a primeira organização oficial de sericicultura, e em 1922, em Campinas-SP, foi criada a indústria de Seda Nacional S/A (SANTOS; VIDGAL; MERLINI, 2011).

Tal atividade se tornou importante para a agroindústria brasileira depois da década de 30. Atualmente a sericicultura alcançou posição de destaque na agropecuária nacional, o Brasil é classificado como o sexto produtor mundial de seda, e o estado do Paraná é apontado como sendo o maior produtor nacional (SEAB, 2016).

O bicho-da-seda tem como sua principal aplicação a indústria têxtil, porém, além desta, o inseto também vem sendo utilizado em pesquisas genéticas para a obtenção de híbridos, o qual, é estudado como organismo modelo. A investigação a respeito da hibridização ocorre devido ao fato de ser possível apresentar uma alternativa para o mercado agroindustrial com o intuito principal de melhorar a adaptabilidade do inseto em relação as variações climáticas do ambiente, bem como aumentar a produtividade dos fios de seda e diminuir a vulnerabilidade a doenças (FERNANDEZ et al., 2005).

O casulo da *Bombyx mori* que é constituído por fibroína e sericina são utilizados em pesquisas que abrangem áreas como biomateriais, cosméticos, medicina (saúde), biopolímeros e indústria de alimentos. Desta forma, considera-se que a aplicação do bicho-da-seda engloba aspectos científicos, econômicos, sociais e ambientais (ZANATTA et al., 2009).

3.1.4 Fibroína

A seda é considerada uma das fibras mais úteis e uma das mais antigas conhecidas pelo ser humano. Esta fibra é composta principalmente por fibroína (camada interna) e por sericina (camada externa) (KUNDU, et al. 2013).

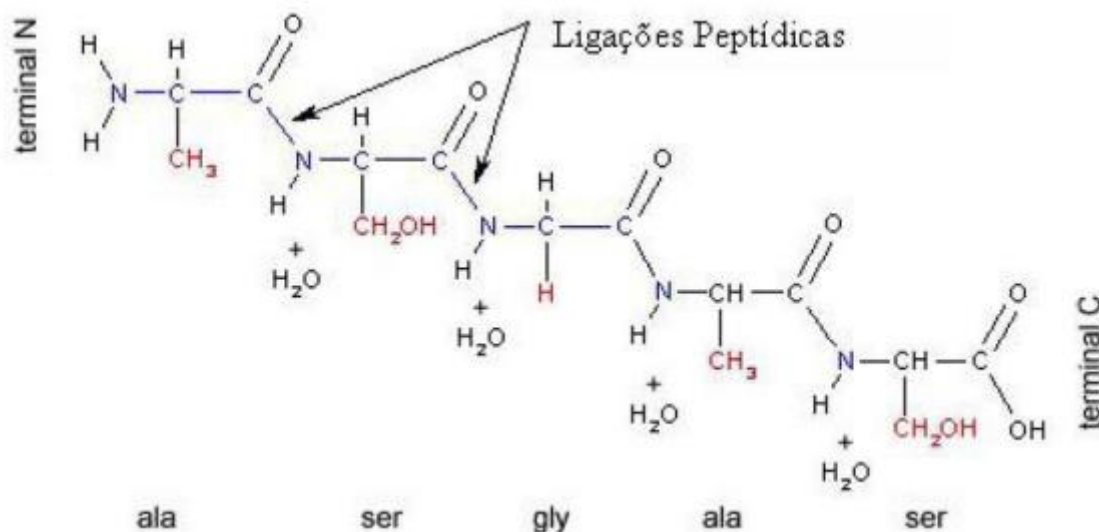
Com o passar dos anos, os estudos referentes a estrutura e as propriedades da fibroína (principal componente do casulo), ganharam grande espaço nas pesquisas, devido ao fato de possuir vasta aplicação que aborda desde a indústria têxtil até a área de biomateriais (LIN, et al. 2011).

A fibroína é formada por duas cadeias, uma de alto peso molecular (325 kDa) e outra de baixo peso molecular (25 kDa), as quais são unidas por uma camada de sericina (ALTMAN, et al. 2003).

A estrutura dos aminoácidos que compõem a fibroína, corresponde em dois aminoácidos polares, a glicina (43%) e a alanina (30%), também consiste em serina (12%) e uma pequena quantidade de cistina apontados como aminoácidos ácidos e essências (VEPARI; KAPLAN, 2007).

É representado a estrutura da fibroína na Figura 3, a qual é formada por uma região amorfa e outra cristalina, a qual é constituída devido a uma série de repetições de alanina, glicina e serina (KITAGAWA; YABUKI, 2011).

Figura 3. Estrutura primária da fibroína.



Fonte: Nogueira (2005).

De acordo com Vepari e Kaplan (2007), na estrutura amorfa o polipeptídeo está orientado para a direita, o qual é formado por uma hélice (Figura 4), que é preservado por ligações de hidrogênio, em que, é possível observar cristais ordenados bem como ausência de cadeia secundária.

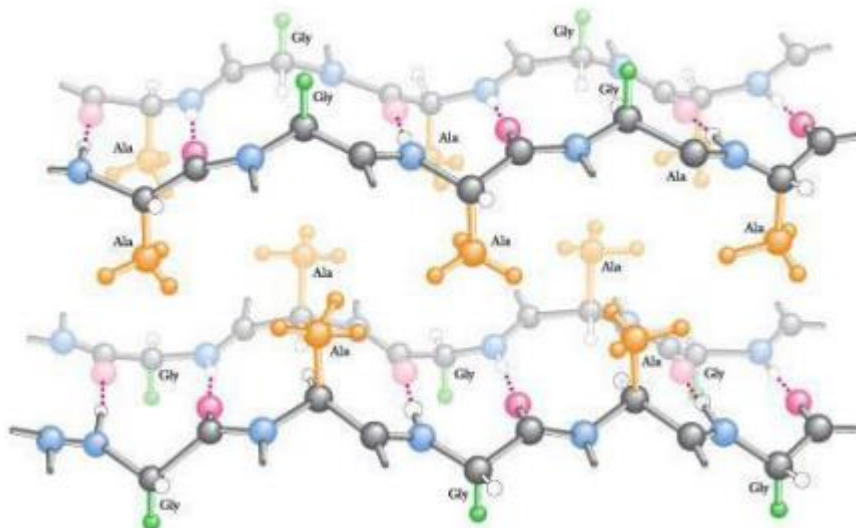
Figura 4. Conformação hélice da fibroína.



Fonte: Wikimedia Commons (2009).

Por outro lado, na estrutura cristalina pode-se observar a presença de estrutura secundária em folha - β (Figura 5), formada por pontes de hidrogênio entre dois ou mais polipeptídeos, o que resulta em uma estrutura estável quando avaliado de forma termodinâmica (VEPARI; KAPLAN, 2007).

Figura 5. Folha – β da fibroína.



Fonte: Gharrett, Grishan (2009).

Para que a fibroína possa ser utilizada, é necessário primeiramente realizar a separação desta com a sericina pelo processo de degomagem, com o intuito de

remover a sericina e manter as fibras de fibroína estáveis para posterior análise. Em seguida, a fibra pode ser dispersa em solução aquosa de ácidos ou sais, o solvente utilizado precisa solvata-la sem que ocorra derivatização ou despolimerização na mesma (SASHINA et al., 2006).

Pesquisas apontam que a fibra natural de fibroína, possui uma quantidade limitada de solventes que possam ser empregadas na dissolução de fibroína, tal resultado é observado quando comparada a fibroína com outras proteínas globulares, isso ocorre pelo fato de que esta fibra apresenta ligações intra e intermoleculares de hidrogênio em grande quantidade. Portanto, o composto pode ser dissolvido em: soluções aquosas concentradas de ácidos como o ácido fosfórico, fórmico, sulfúrico e clorídrico e soluções aquosas de sais com força iônica elevada, como os cloretos de cálcio, magnésio e zinco e o brometo de lítio (WHANG; ZHANG; WEI, 2021). Sendo que a solução mais comum utilizado é o brometo de lítio.

O rompimento das ligações de hidrogênio presentes na estrutura de fibroína e a dissolução dos polipeptídeos, ocorrem devido ao aumento da condutividade e da força iônica, isso acontece em razão da alta concentração de solução salina, proporcionando a dispersão dos fios da fibra natural (OHGO et al., 2003). Por fim, realiza-se o processo de diálise, com o intuito de se obter um composto final sem a presença de sais e solventes que possam interferir nos processos posteriores da pesquisa desenvolvida.

Com o objetivo de otimizar as propriedades da fibroína, diversas pesquisas vem sendo realizadas nos últimos anos, para avaliar a influência de diversos parâmetros, sendo eles: pH, biodegradabilidade, morfologia, transição da sua conformação, flexibilidade, temperatura, concentração da solução e comportamento reológico, essas análises possibilitam realizar combinações da fibroína com outros materiais com a finalidade de potencializar suas propriedades, realizar modificações superficiais e funcionais, favorecendo o uso da fibra em diversas aplicações imprescindíveis para o âmbito ambiental e da saúde por exemplo (XIE, et al., 2011).

Após ser realizado os processos necessários para a obtenção da fibroína, esta pode ser processada de diversas formas como: filmes, nanofibras, hidrogéis, membranas e mistura com outros polímeros, apresentando uma vasta gama de aplicações nas áreas de biomedicina, meio ambiente e indústria têxtil (ZAHARIA et al., 2012).

3.2 Eletrofiação

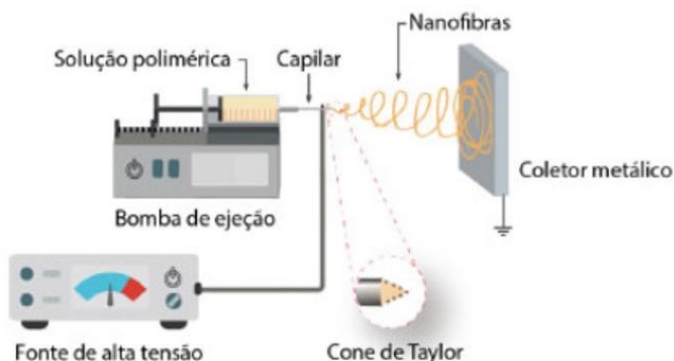
Utilizar O pesquisador Willian Gilbert iniciou os estudos sobre o fenômeno magnético e eletrostático ao observar a mudança do formato de uma gota de água, a qual se parecia com um cone quando era analisada próxima a um fragmento de âmbar carregado. Em 1902, os pesquisadores Cooley e Morton patentearam o processo, ao estudarem a produção de filamentos por meio de fontes de alta tensão. Para que as fibras poliméricas, por meio do processo conhecido como eletrofiação (electrospinning) sejam formadas com eficiência, é importante considerar alguns fatores, por exemplo: viscosidade do fluido, intensidade do campo elétrico e solventes voláteis (GREINER; WENDORFF, 2007).

Em 1934, a técnica experimental de eletrofiação foi patenteada por Formhals, seguida de contribuições matemáticas realizadas por Taylor, desde então estudos envolvendo a técnica se tornaram notórios em todo o mundo (TUCKER et al., 2012).

A eletrofiação pode ser definida como sendo um processo eletro hidrodinâmico utilizado para formar fibras por meio de soluções ou material fundido (geralmente polímeros) submetidos a um campo eletrostático (GHOSAL; AGATEMOR; TUCKER; KNY; THOMAS, 2018).

É mostrado na Figura 6 um esquema do equipamento eletrofiador convencional, o qual possui 4 componentes básicos para o seu funcionamento, sendo eles: fonte de alta tensão, esta possui corrente contínua e está diretamente ligada a um fluido, reservatório contendo a solução polimérica, capilar (agulha) e coletor alvo ou metálico, onde pode ser depositado os substratos. Por vezes, também há um dispositivo de infusão, conhecido como bomba de ejeção para realizar a injeção no fluido quando o reservatório é colocado na horizontal (ZHANG; YU, 2014).

Figura 6. Esquema do eletrofiador.



Fonte: Li e Xia (2004).

O processo de eletrofiação constitui-se de cinco etapas, sendo elas: carregamento do fluido, formação do cone, afinamento do jato, instabilidade do jato e coleta da fibra. Desta forma, ao eletrofiar um material, ocorre a formação de fibras por meio da solução contida no reservatório, a solução é forçada a passar pelo tubo capilar, geralmente é uma seringa com uma agulha na ponta, que resulta na formação de uma gota, após isso é aplicado um campo elétrico que tem o objetivo de induzir a formação de carga elétrica na superfície da gota formada, esse processo faz com que a gota seja alongada obtendo formato de cone (cone de Taylor), por meio da formação do cone é ejetado um jato carregado com a solução polimérica, o qual se move em direção ao coletor, nesta etapa ocorre a evaporação do solvente bem como a solidificação, formando as fibras poliméricas, as quais são postas sobre o coletor, tal explicação pode ser observada esquematicamente na figura 6, este esquema, demonstra a fonte de alta tensão, a qual está conectada à agulha de eletrofiação, que ejeta a solução polimérica líquida, e o coletor, em que o campo elétrico induz a formação de fibras ultrafinas que são nele depositadas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Para que as fibras eletrofiadas sejam eficientes, diversos parâmetros necessitam ser ajustados tanto no processo quanto nas soluções utilizadas, os principais parâmetros são: Parâmetros de processo – tensão aplicada, vazão do coletor distância do capilar ao coletor, voltagem aplicada e diâmetro da agulha; parâmetros de soluções – tipo do polímero, concentração do polímero, solvente, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial e outras propriedades reológicas do fluido; e por fim, parâmetros ambientais que abordam a umidade e a temperatura (TEO; RAMAKRISHNA, 2006). Desta forma, é imprescindível a pesquisa e análise dos parâmetros a serem utilizados antes de iniciar o processo de eletrofiação

para que ocorra de forma bem-sucedida e suas aplicações sejam eficientes para o meio científico.

A técnica de eletrofiação tem sido amplamente utilizada em diversas áreas, como engenharia de tecidos, biomedicina, cateteres, filtros de ar, membranas eletroquímicas, sensores, dispositivos de liberação de medicamentos, entre outros (LI; XIA, 2004).

Vale ressaltar que o processo de eletrofiação pode ser amplamente adaptado e otimizado de acordo com os materiais utilizados bem como suas específicas aplicações.

3.2.1 Nanofibras

As nanofibras são estruturas filamentosas cujos diâmetros estão na escala nanométrica. Elas consistem em uma variedade de materiais, incluindo polímeros, metais, carbono, cerâmicas e outros, e exibem propriedades distintas devido ao seu pequeno tamanho (KHIL, 2003).

Existem várias técnicas para produzir nanofibras, sendo elas: eletrofiação, deposição de vapor químico, estiramento de polímeros, eletrofiação, entre outras. A técnica de eletrofiação é uma das mais utilizadas para a produção de fibras.

A utilização das nanofibras ocorrem em diversas áreas, já que apresentam propensão em formar fibras de diferentes materiais poliméricos, tamanhos, propriedades, taxa de degradação e porosidade, com alta área superficial e flexibilidade (RAMAKRISHNA, 2006). Tais características apresentam grande vantagem na utilização das fibras, pois é possível controlar a composição com o intuito de alcançar resultados satisfatórios para a aplicação, a partir das propriedades e funcionalidades específicas requeridas na pesquisa (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

As nanofibras possuem uma vasta gama de aplicações devido as suas propriedades únicas, dentre elas pode-se destacar: filtração, indústrias têxteis, dispositivos eletrônicos flexíveis como sensores e células solares, e em liberação controlada de medicamentos (biomedicina) (SILL; VON RECUM, 2008).

A combinação de nanofibras de náilon com fibroína eletrofiados tem sido explorada como um sistema adsorvente eficiente para a remoção de corante em têxteis. A fibroína é uma proteína fibrosa encontrada na seda, enquanto o náilon é um polímero sintético amplamente utilizado na indústria têxtil.

Ao combinar a fibroína e o náilon eletrofiados, é possível obter um material com propriedades complementares, como alta capacidade de adsorção da fibroína e resistência mecânica do náilon. Essa combinação permite a remoção eficiente de corantes dos efluentes têxteis por adsorção, contribuindo positivamente ao meio ambiental.

3.3 Indústrias têxteis

As A indústria têxtil é extremamente importante para a economia mundial, pois entre os séculos XIV e XVIII, foi responsável por gerar inúmeros empregos aos cidadãos europeus, proporcionando renda familiar estável. Com o desenvolvimento de equipamentos e tecnologias de tecelagem e o aumento do mercado consumidor, houve um grande crescimento das indústrias têxteis por volta de 1550 (GINZBURG, 1993).

No Brasil, a produção do têxtil iniciou no período colonial, em que Portugal era responsável por autorizar ou restringir a produção como também a comercialização do têxtil para a população brasileira (TEIXEIRA, 2007).

Atualmente o Brasil é apontado como sendo o quinto maior país em indústrias têxteis e o quarto maior em peças de vestuários, a elevada taxa de produção no território brasileiro ocorre por meio da autossuficiência em se produzir algodão, seda e lã, materiais necessários para a fabricação. Além disso, o país é indicado como sendo a maior cadeia têxtil completa do ocidente, visto que produz desde a fibra (produto inicial) até o vestuário (produto final) (FIEG, 2018).

Segundo a ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil), o Brasil é o segundo maior empregador na indústria têxtil, tal dado revela a importância do setor industrial para a economia brasileira (ABIT, 2016).

A indústria têxtil é responsável pela produção de fibras, as quais são utilizadas na fabricação de quaisquer têxteis. As fibras têxteis podem ser classificadas em duas categorias, sendo elas: fibras naturais, as quais abordam o âmbito animal (seda, lã e pelos), o vegetal (sementes, frutos, caule e folhas) e o mineral (asbestos) e as fibras químicas, estas por sua vez abrangem polímeros naturais (celulose, alginato e caseína) e os polímeros sintéticos que são divididos em: orgânico (poliéster, poliamida e polipropileno) e o inorgânico (vidro, carbono, boro e silício) (SALEM, 2010).

Para que estas fibras sejam transformadas em têxtil, é necessário submetê-las em alguns processos, entre os quais pode-se destacar três principais: a fiação

(transformação das fibras em fios), são produzidas por meio da combinação de torção e estiragem ou de filamentos provenientes da extrusão de polímeros; a formação de malhas e estruturas planas, formadas pelo entrelaçamentos dos fios e tecelagem e o processo de acabamento que pode ser químico ou mecânico com o intuito de melhorar o aspecto final do material (PEZZOLO, 2007).

Além dos têxteis serem amplamente utilizados em vestuários, também são aplicados em decoração de interiores, indústria de móveis, têxteis técnicos, indústria esportiva, saúde e cuidados pessoais. Já os benefícios que o uso dos têxteis podem apresentar são: geração de empregos, contribuição para a economia, versatilidade, inovação e design (MALUF; KOLBE, 2003).

Apesar de todos os benefícios apresentados com a utilização dos materiais, a indústria têxtil quando comparada a outros setores industriais é caracterizada como sendo uma das maiores consumidoras de água para a realização de seus processos até a obtenção do produto final. O maior consumo acontece nas etapas de tintura e acabamento, sendo que dentre estas a fase de tintura é a mais alarmante para o meio ambiente, visto que, a uma variedade de produtos químicos empregados neste estágio, sendo o corante apontado como principal, o qual apresenta grande potencial de contaminação a natureza (ARSLAN-ALATON et al., 2008).

Na maioria das vezes os efluentes industriais são descartados no ecossistema sem o devido tratamento, o que resulta em sérios riscos à saúde ambiental e humana resultando em um grande desequilíbrio na natureza (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Visto que as indústrias investem apenas o básico para realizar tratamentos no efluente, é importante desenvolver técnicas que apresentem um potencial de inovação com o intuito de auxiliar neste processo de tratamento bem como diminuir a poluição e os graves danos causados ao ecossistema. Desta forma, estudar o desenvolvimento de vias alternativas envolvendo a química verde para a adsorção de corantes tornou-se de grande importância para o meio científico.

3.3.1 Corantes

Desde 2.500 a.C. os corantes já eram utilizados pelo homem em tecidos, hieróglifos, objetos e até mesmo no corpo, os primeiros corantes utilizados eram de origem natural, apenas em 1856, que o químico William Perkin descobriu o primeiro corante sintético. Após sua descoberta a formulação e fabricação de corantes foram

revolucionadas possibilitando a obtenção de várias tonalidades e produção em grande escala (ZOLLINGER, 1987).

O setor têxtil utiliza mais de 700.000 toneladas de corante em seus produtos, desta forma, torna-se responsável pelo maior descarte de efluentes contendo a substância, sendo que, estudos apontam que cerca de 10% dos corantes utilizados são descartados como resíduos, o que resulta em sérios problemas ambientais devido à grande quantidade empregada (DILARRI et al., 2016).

Há diversos corantes têxteis no mercado, os quais podem ser classificados da seguinte forma: corantes ácidos; azoicos; branqueadores; a cuba; diretos; dispersivos; de enxofre; prémetalizados e reativos, os quais apresentam características específicas para atender as necessidades particulares em cada aplicação nos diferentes materiais em que são aplicados (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Devido à presença de anéis aromáticos, grupos aminas, azos, sulfônicos e íons metálicos em sua estrutura, exibem grande dificuldade em degradar. Em alguns tipos de corantes, a degradação incompleta da substância ocasiona a formação de subprodutos considerados tóxicos para a natureza, desenvolvendo sérios problemas de qualidade da água e de saúde pública. Desta forma estudos que contribuam na remoção desses corantes dos efluentes tornaram-se de grande importância, não só para o meio científico como também aos órgãos responsáveis pelo meio ambiente (ALMEIDA; CORSO, 2014).

Alguns métodos químicos, biológicos e físicos são empregados para a remoção de corantes em efluentes, por exemplo a floculação, filtração por membrana, adsorção, descoloração fúngica, técnicas eletroquímicas, ozonização, precipitação, coagulação, entre outras, dentre as técnicas citadas acima a filtração é a mais utilizada para remover compostos em águas residuais (DABROWSKI, 2001).

3.3.2 Rodamina B

A rodamina B é um corante amplamente utilizado em diversos processos industriais, incluindo a produção de tintas, papel e produtos têxteis. A sua presença em efluentes industriais é preocupante devido ao seu impacto ambiental, uma vez que pode ser tóxico para a vida aquática e potencialmente cancerígeno para os seres humanos e a remoção eficaz da rodamina B dos efluentes industriais é, portanto, uma questão crítica para a sustentabilidade e a proteção ambiental (JAGANATHAN et al, 2024).

A Rodamina B é um corante catiônico pertencente à família dos corantes xantenos. Sua estrutura química é caracterizada por um anel de xanteno substituído por grupos amino e carboxílico, além de um íon cloreto como contra-íon. É solúvel em água, etanol e metanol, apresentando uma coloração rosa-escura. Estas propriedades contribuem para sua ampla utilização e para os desafios associados à sua remoção do meio ambiente (FORGACS; CSERHATI; OROS, 2004).

Este corante é amplamente utilizado em diversas aplicações industriais e laboratoriais. Na indústria têxtil, é usada como corante para tingimento de tecidos. Na indústria do papel, é empregada na coloração de papéis. Também é utilizada como pigmento em tintas e plásticos, além de servir como marcador fluorescente em estudos de biologia celular e molecular. Adicionalmente, na hidrologia, o pigmento é usado como traçador para estudar movimentos de água subterrânea (GUPTA; SUHAS, 2009).

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para a remoção de Rodamina B de águas residuais, destacando-se os seguintes: (a) adsorção é uma técnica eficaz e amplamente utilizada para remover corantes de soluções aquosas. Materiais como carvão ativado, zeólitas e nanomateriais têm sido investigados para este propósito. O carvão ativado, por exemplo, demonstrou alta capacidade de adsorção devido à sua grande área superficial e porosidade. (b) filtração por membranas, têm mostrado grande potencial para adsorção de corantes devido à sua alta área superficial e capacidade de funcionalização (GUPTA; SUHAS, 2009). (c) fotocatálise envolve o uso de catalisadores ativados por luz (geralmente UV) para degradar poluentes orgânicos. O dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente utilizado como fotocatalisador e tem demonstrado eficiência na degradação de Rodamina B sob luz UV (CHEN; MÃO, 2007).

A Rodamina B, devido às suas propriedades químicas e ampla utilização, representa um desafio significativo para o tratamento de efluentes (NIDHEESH et al, 2013). A técnica de filtração por membranas de náilon com fibroína apresenta um caminho promissor para a mitigação dos impactos ambientais causados por este corante.

3.3.3 Filtração por membrana de corantes industriais

As blendas poliméricas provaram ser uma tecnologia eficaz para purificação de água desde 1960, proporcionando alta eficiência na remoção de contaminantes juntamente com simplicidade operacional atuando como barreiras seletivas, permitindo a passagem de moléculas de água enquanto retém partículas indesejadas, bactérias e compostos químicos. Essas membranas são amplamente utilizadas em processos como microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. São altamente eficientes e oferecem uma solução versátil de purificação, adaptável a diversas aplicações, desde o tratamento de água para consumo humano até o apoio a processos industriais (KARKI; HAZARIKA; YADAV, 2024).

As membranas de poliamida são amplamente utilizadas na purificação de água e ar devido à sua mecânica resistência e estabilidade química (QIU et al, 2023) e as blendas de Nylon 66 são amplamente utilizadas em vários processos de filtração de água porque possuem um certo caráter hidrofílico devido à presença de grupos amida em sua cadeia polimérica, resultando em membranas porosas (CHANG et al, 2012).

A filtração por membrana é uma técnica amplamente utilizada na remoção de corantes industriais de efluentes líquidos, devido à sua eficácia, versatilidade e baixo impacto ambiental. Esta técnica emprega membranas semipermeáveis para separar partículas em suspensão, microrganismos e moléculas orgânicas, como corantes, da água. Este método tem se mostrado promissor na purificação de efluentes industriais, especialmente na remoção de corantes, que são frequentemente recalcitrantes e difíceis de degradar por métodos convencionais. Os materiais utilizados para a fabricação de membranas incluem polímeros sintéticos, cerâmicos e, mais recentemente, materiais biopoliméricos. Polímeros como polietersulfona (PES), poliamida (PA), polietileno (PE) e polipropileno (PP) são comumente usados devido à sua durabilidade e resistência química. No entanto, o interesse em materiais biopoliméricos, como a fibroína de seda e a sericina, tem crescido devido à sua biodegradabilidade e menor impacto ambiental (GUPTA; SUHAS, 2009).

O processo de filtração por membrana envolve a passagem do efluente através da membrana sob pressão, onde os contaminantes são retidos na superfície ou no interior da membrana, enquanto a água purificada passa. Este processo pode ser influenciado por vários fatores, incluindo a pressão de operação, a natureza da membrana, a concentração de corantes e a temperatura. A eficiência da remoção de

corantes pode ser aumentada pela modificação da superfície da membrana, utilizando técnica como a incorporação de nanomateriais (NGUYEN; RODDICK; FAN, 2013).

A filtração por membrana representa uma solução eficaz e promissora para a remoção de corantes industriais de efluentes líquidos. A combinação do náilon com a fibroína para a eletrofiação de nanofibras para serem utilizadas no processo de filtração podem apresentar potencial de melhorar a eficiência bem como sustentabilidade deste método de tratamento (BRUGGEN et al, 2008).

3.3.4 Adsorção de corantes

A adsorção de corantes emergiu como uma técnica eficiente para a remoção de contaminantes de águas residuais, especialmente devido à sua simplicidade operacional, eficiência de remoção e versatilidade em lidar com diferentes tipos de corantes. Este método é amplamente pesquisado e aplicado em contextos industriais e ambientais devido às suas vantagens em relação a outras técnicas de tratamento de efluentes, como coagulação-floculação, oxidação avançada e processos biológicos (FU; VIRARAGHAVAN, 2001).

A adsorção é um processo onde moléculas de um soluto presente em uma fase líquida são acumuladas na superfície de um sólido adsorvente devido a interações físicas ou químicas. Esta técnica é governada por fenômenos de superfície e pode ser influenciada por vários fatores, incluindo a natureza do adsorvente, a concentração do adsorbato, a temperatura, o pH e a presença de outros íons na solução (FOO; HAMEED, 2010).

Diversos materiais adsorventes têm sido estudados para a remoção de corantes, incluindo materiais naturais como argilas e zeólitas, materiais sintéticos como carvão ativado, e materiais de resíduos agroindustriais como cascas de frutas e resíduos de cultivo. Entre esses, o carvão ativado é amplamente utilizado devido à sua alta área superficial e porosidade, permitindo alta capacidade de adsorção (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

A eficiência de remoção de corantes por adsorção é avaliada através de parâmetros como a capacidade de adsorção no equilíbrio, a cinética de adsorção e a termodinâmica do processo. Estudos de cinética geralmente utilizam modelos como pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para compreender as taxas de adsorção (HO; MCKAY, 1999). A termodinâmica da adsorção fornece informações

sobre a espontaneidade do processo, sendo avaliada através de parâmetros como variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs (WEBER; MORRIS, 1963).

A aplicação prática da adsorção para a remoção de corantes é uma área em crescimento, com diversas pesquisas focando na melhoria da eficiência e na redução de custos. No entanto, desafios permanecem, incluindo a regeneração e reutilização dos adsorventes, a disposição segura dos materiais esgotados, e a influência de interferentes na eficiência de adsorção. Além disso, a integração de processos de adsorção com outras técnicas de tratamento pode ser uma estratégia promissora para superar limitações individuais (CRINI, 2006).

3.4 Caracterização das blendas

3.4.1 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

A análise termogravimétrica (TGA - do inglês thermogravimetric analysis) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês differential scanning calorimetry) são técnicas empregadas na investigação de propriedades térmicas e físico-químicas de uma determinada amostra.

A TGA e a calorimetria exploratória diferencial DSC são técnicas comumente utilizadas na área da ciência dos materiais para investigar as propriedades térmicas e físico-químicas de uma substância (HAINES, 1995).

A TGA acompanha a variação de massa da amostra em função do tempo ou da temperatura, o que possibilita o estudo da decomposição térmica, perda de materiais voláteis, oxidação e outros processos que possam estar relacionados com a estabilidade térmica do composto em análise, durante o processo de TGA a amostra é submetida a aquecimento em um atmosfera controlada, enquanto o equipamento registra a variação da massa, após concluir o processo é possível determinar a temperatura de decomposição, a taxa de perda de massa e outros fatores importantes (CALDEIRA, 2013).

A DSC é uma técnica que mede a diferença de calor que é absorvido ou liberado pela amostra durante um período com variação de temperatura controlada, a qual possibilita verificar transições de fase sólida, reações químicas, transições vítreas, fusão e cristalização. Para a verificações dos dados obtidos é necessário

realizar ao processo com uma amostragem de referência como padrão (BERNAL et al, 2002).

Ambas as técnicas são de suma importância para a indústria farmacêutica, de alimentos, polímeros entre outras, pois permite detectar propriedades térmicas as quais fornecem informações extremamente importante quanto a estabilidade, composição, pureza e reatividade do material analisado (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – do inglês *fourier transform infrared spectroscopy*), é uma técnica que consiste na identificação e análise de características moleculares das amostras por meio da radiação infravermelha, a qual baseia-se na interação entre as vibrações da molécula com a radiação infravermelha, o que resulta em absorção de energia em determinadas frequências. Esta absorção ocorre de forma diferente em cada material, pois depende das ligações químicas e de suas interações. As análises podem ser realizadas em amostras líquidas, sólidas ou gasosas (GEORGE, 1987).

O resultado obtido pela análise de FTIR é apresentado por meio de um gráfico da intensidade de absorção em função do comprimento de onda da radiação, conhecido como espectro (PAVIA, 2009).

A aplicação da espectroscopia ocorre em diversas áreas como: química, farmacologia, ciências ambientais, alimentos, petroquímica, análise forense, entre outras, a qual é utilizada com o objetivo de apontar quais compostos orgânicos e inorgânicos estão presentes na amostragem, monitorar as reações químicas, determinar a pureza, analisar a composição de gases e caracterizar materiais poliméricos (STUART, 2004).

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia de varredura (MEV – do inglês *scanning electron microscopes*), é uma técnica de imagem que utiliza um feixe de elétrons para analisar a superfície de uma determinada substância. A interação que ocorre entre feixe de elétrons com a amostra, interage gera vários sinais que são detectados e convertidos em uma imagem detalhada e ampliada do composto, o que proporciona verificar a topografia,

morfologia, composição química e propriedades estruturais da amostra (GOLDSTEIN, 2017).

A MEV é utilizada em diversas áreas como biologia, nanotecnologia, ciência forense, ciência dos materiais dentre outras, pois tornou-se uma ferramenta imprescindível para a análise e caracterização de amostras em nível microscópico (REIMER, 2012).

3.4.4 Difração de raio X

A difração de raio x (DRX - X-ray diffraction), é uma técnica empregada com o objetivo de determinar a estrutura cristalina de materiais, a qual baseia-se por meio do princípio de difração de raios x por um cristal. No decorrer da análise, um feixe de raio incide na amostra, por causa da difração os átomos dispersam os raios em várias direções, com isso, é possível analisar a intensidade que os raios x foram difratados e posteriormente realizar o cálculo da estrutura cristalina da amostra bem como determinar as distâncias inter atômicas e os ângulos entre os planos cristalinos (SASAKI; BLEICHER, 2000).

O DRX pode ser aplicado em setores como: geologia, química, ciência dos materiais, cristalografia, física dos materiais, entre outros. Pois auxilia na determinação da estrutura de novos materiais alternativos desenvolvidos em laboratório bem como suas propriedades físicas e químicas (MARTINS, 1998).

3.4.5 Análise de tração mecânica

A análise de tração mecânica é uma técnica usada para avaliar a resistência e o comportamento de materiais sob tensão de tração. Ela envolve o uso de um corpo de prova submetido a aplicação de forças externas, o qual se alonga até a ruptura, o que permite determinar as propriedades mecânicas do material, como resistência, elasticidade, tensão máxima, tensão e deformação no escoamento, limite de ruptura e tenacidade, também é possível observar os parâmetros de tensão e deformação no escoamento por meio do gráfico de tensão - deformação, sendo: área de deformação (deformação) e a força aplicada por unidade de área (estresse ou tensão) (LOPES, 2012).

Para calcular a tensão em qualquer ponto da curva em um gráfico de tensão-deformação, é necessário medir a razão entre a carga ou força aplicada e a área da

seção transversal do corpo de prova. A inclinação da curva de tensão-deformação na região elástica é representada pelo módulo de Young, também conhecido como elasticidade (E). Esse parâmetro fornece informações sobre o comportamento do material avaliado e está diretamente relacionado com a rigidez do material. Quanto maior o valor do módulo de Young, maior será a tensão do material, ou seja, sua capacidade de resistir à deformação elástica. Essa propriedade é especialmente relevante em polímeros, onde a resistência do material pode variar significativamente dependendo da composição e do processo de fabricação. (SHACKELFORD, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a confecção das nanofibras, utilizou-se náilon-66 (Poli(hexametileno adipamida), SigmaAldrich - CAS 32131-17-2) foi recebido em forma de pellet, ácido fórmico (SigmaAldrich – CAS 64-18-6, reagente ACS, $\geq 96\%$), fibroína (proteína de seda, peso molecular médio 100 kDa), rodamina B (SigmaAldrich - CAS 81-88-9) e membrana de náilon (47 mm, 0,22 m – CNW Technologies).

4.2 Métodos

4.2.1 Metodologia de obtenção da solução de fibroína

A fibroína foi dissolvida em uma solução de ácido fórmico, em chapa de aquecimento por 20 min a 60 °C após este processo a solução foi armazenada.

4.2.2 Metodologia de preparação da solução de náilon

A poliamida foi solubilizada em ácido fórmico em chapa de aquecimento a 60 °C por 1h e posteriormente armazenada.

4.2.3 Metodologia de preparação das nanofibras de náilon/fibroína

Foram preparadas soluções de náilon 66 a 5 g L⁻¹ e fibroína de seda a 5 g L⁻¹. Essas soluções foram então misturadas nos volumes necessários para preparar membranas de náilon66/fibroína (m:m) nas proporções de 100:0 (NF000), 87,5:12,5 (NF125), 75:25 (NF250) e 50:50 (NF500), além da utilização de náilon puro (NP).

As soluções resultantes foram sonicadas por 3 minutos usando um Sonicador Ultrassônico ECO-SONICS Q 3.8/25 operando a 25 kHz antes da eletrofiação.

A distância entre a fonte e a placa coletora utilizada na eletrofiação foi mantida em 10 cm, sendo utilizado o eletrodo positivo da fonte de alta tensão de 24 kV (INSTRUTEMP – 60kV 5MA DC). A vazão da bomba injetora foi ajustada em 0,5 mL h⁻¹ por 5 horas.

O sistema possuía 4 seringas e o diâmetro externo das agulhas era de 0,72 mm com diâmetro interno de 0,36 cm. A temperatura era de 25°C e a umidade do ar era de 35%.

4.2.4 Caracterização das blendas

4.2.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As curvas de TGA e DSC foram obtidas em um termo - analisador Perkin Elmer STA6000, em um porta amostra de platina, com aproximadamente 10 mg de amostra, as análises foram realizadas a uma faixa de temperatura entre 50 a 600 °C, com variação na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, conduzidas sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹.

4.2.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os espectros foram registrados em números de onda variando de 4.000 a 700 cm⁻¹, em temperatura ambiente, utilizando 32 varreduras acumuladas e 2 cm⁻¹ de resolução.

4.2.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises morfológicas foram obtidas em microscópio TM 3000 Tabletop Scanning Electron Microscope, antes da análise, as amostras foram revestidas com ouro e operadas a uma voltagem de aceleração de 10 kV. O diâmetro médio da fibra foi determinado medindo aproximadamente 120 fibras usando o software ImageJ.

4.2.4.4 Difração de raios X (DRX).

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro Panalytical, Modelo Empyrean, empregando radiação CuK α filtrada com Ni (λ = 1,5406 Å) a 40 kV e 40 mA. A radiação espalhada foi detectada usando o modo step-scan com um ângulo de 2 θ variando de 5° a 40° a uma taxa de varredura de 4° min.

4.2.4.5 Análise de tração mecânica

Os testes de tração foram realizados utilizando um texturômetro (Stable Micro Systems, modelo TA. HD plus) seguindo as normas ASTM D882⁻⁰². As amostras foram dimensionadas em 50 mm x 20 mm, com velocidade de teste de 0,8 mm s⁻¹, distância pinça a pinça de 25,4 mm e célula de carga com capacidade de 5,0 kg. Os ensaios de tração foram realizados com 8 corpos de prova por amostra.

4.2.4.6 Filtração de solução de rodamina B

Para os testes de filtração foi utilizada uma solução de 300 mL contendo 10 mg L⁻¹ (10 ppm) de rodamina B. A solução foi passada através de um recipiente com vazão de 7,5 mL min⁻¹ durante uma hora, facilitada por uma bomba peristáltica, um filtro de seringa com a membrana foi colocado em uma das saídas conforme observado na Figura 7. Alíquotas da solução foram analisadas a cada 10 min durante um período de 1 h para determinar a concentração de rodamina B, este procedimento foi realizado utilizando um espectrômetro UV-Vis Lambda XLS - PerkinElmer, com comprimento de onda de 553 nm, o teste foi feito em triplicata (HAMZA et al, 2024).

Figura 7. Sistema de mecanismo de filtração para solução de rodamina B.



Fonte: Autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eletrofiação de filmes de náilon com fibroína

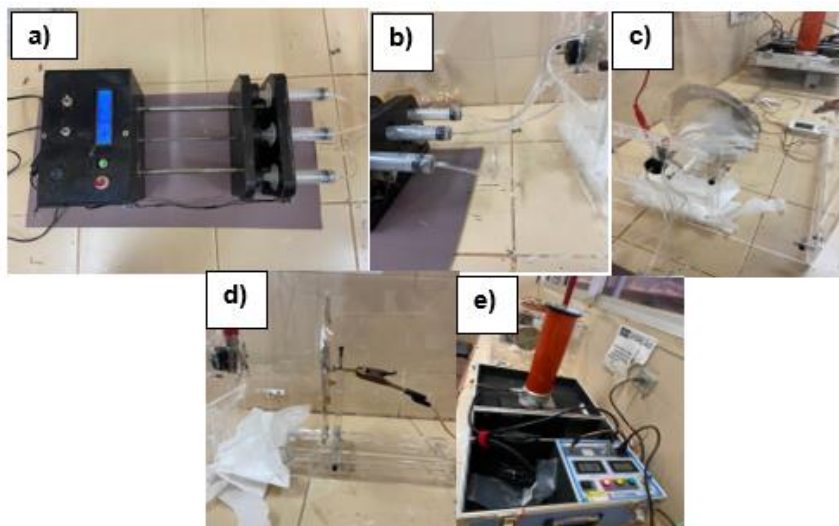
Neste estudo, exploramos o processo de eletrofiação para a produção de filmes compostos por náilon puro e misturas de náilon com diferentes concentrações de fibroína (0% (NF000), 12,5% (NF125), 25% (NF250) e 50% (NF500)).

A eletrofiação é uma técnica amplamente empregada na fabricação de fibras ultrafinas a partir de soluções poliméricas. Esse processo envolve a aplicação de uma alta voltagem entre uma agulha de eletrofiação e um coletor (a qual foi estabelecida em 24 v para que ocorresse a formação desejada dos filmes), fazendo com que a solução polimérica seja extrudada através da agulha, formando um jato que se estica e seca durante sua trajetória em direção ao coletor.

Durante a eletrofiação, a interação entre a alta voltagem aplicada e as propriedades físico-químicas da solução polimérica resulta na formação de fibras ultrafinas. No caso do náilon com fibroína, a adição da fibroína à solução de náilon modifica as propriedades reológicas e de superfície da solução, afetando a formação e a morfologia das fibras resultantes. A fibroína, uma proteína natural, pode interagir com o náilon por meio de ligações físicas ou químicas, influenciando a distribuição e a orientação das fibras no filme final.

É demonstrado na figura 8 o esquema de eletrofiador utilizado para produzir os filmes de náilon puro e com as diferentes proporções de fibroína presentes no mesmo.

Figura 8. Esquema do eletrofiador utilizado no processo de eletrofiação das amostras: a) bomba injetora; b) seringas; c) coletor (visão frontal), d) coletor (visão lateral) e e) equipamento de voltagem.



Fonte: Autora.

As amostras obtidas no processo foram coletadas e armazenadas em frascos Falcon para posteriores análises. A seguir, na Figura 9, é possível observar um filme eletrofiado obtido após a solução ser submetida a eletrofiação por 5 h.

Figura 9. Filme de náilon obtido por meio da eletrofiação



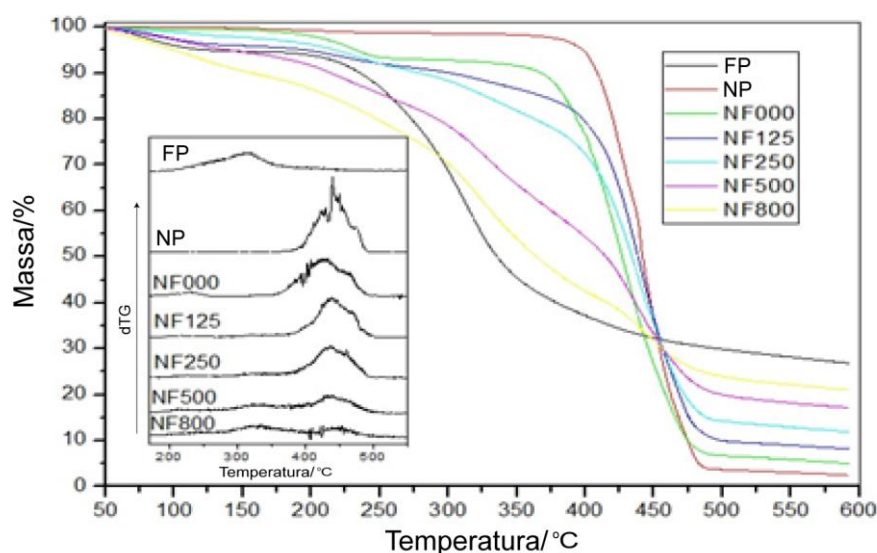
Fonte: Autora.

Ao verificar os resultados obtidos com os filmes produzidos, considerou-se que a eletrofiação foi eficaz para atender as necessidades do presente trabalho.

5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico das blendas de náilon com fibroína foi estudado a partir dos ensaios termogravimétricos dos filmes eletrofiados. Conforme mostra a Figura 10.

Figura 10. Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial dos filmes e náilon com fibroína em diferentes proporções, realizado em atmosfera inerte de N₂, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹



Ao examinar filmes de náilon à base de fibroína em diferentes proporções, variando de 0% a 50% de fibroína, juntamente com náilon puro (NP) e fibroína pura (FP), é possível obter dados importantes sobre as contribuições individuais desses componentes para a perda de massa observada na faixa de temperatura entre 150°C a 500°C.

A fibroína pura, é possível observar uma perda de massa de até 5% a 110 °C, relacionada à presença de voláteis na amostra. Sua decomposição térmica inicia-se por volta de 200 °C, como também observado na curva dTG. A principal perda de massa parece ocorrer em pelo menos dois estágios: o primeiro estágio com máximo em aproximadamente 260 °C e o segundo em 315 °C, resultando em uma massa residual de 26,5% (ZHANG et al., 2019).

A pirólise do NP inicia a 373 °C e atinge a maior taxa de perda de massa a 440 °C, a curva dTG também mostra que sua decomposição térmica ocorre em mais de uma etapa, com ombro observado a 470 °C, massa residual para esta amostra foi de 2%. Na amostra NF000, que é eletrofiada PA66, observa-se uma perda de massa inicial de 7% a partir de 190 °C, isso se deve à presença de umidade, a pirólise também ocorre em pelo menos duas etapas, com banda a 420 °C e ombro a 460 °C. A massa residual foi de 5%.

À medida que aumentamos a proporção de fibroína nos filmes de náilon, espera-se que a perda de massa nesta faixa de temperatura também aumente devido à presença crescente da fibroína, que é termicamente menos estável do que o náilon (YUAN et al., 2016).

Nas amostras NF125 e NF250, a perda de massa inicia-se até 110 °C, o que pode ser atribuído à presença de ácido fórmico residual e/ou voláteis. Observa-se também que o pico do dTG a 190 °C é muito menos pronunciado que no NF000.

Isto é provavelmente devido à estabilização térmica dos oligômeros PA66 pela fibroína. Em ambas as amostras, observa-se um primeiro estágio de perda de massa por pirólise a aproximadamente 300 °C, e os principais estágios de pirólise iniciam-se a 380 °C, com banda em 440 °C e um ombro, menos pronunciado no NF250, em 470 °C. C. A massa residual foi de 8% para NF125 e 12% para NF250.

A amostra NF500 apresentou a menor estabilidade térmica, com perda de massa inicial semelhante à do FP, porém apresentou menor estabilidade em termos de perda de massa por pirólise e isso pode estar relacionado a certo grau de saturação do FP no PA66, indicando segregação de fases devido à não interação entre os grupos carbonila de aminoácidos do FP.

É importante notar que à medida que a proporção de fibroína nos filmes de náilon aumenta, a contribuição do próprio náilon para a perda de massa total pode diminuir, uma vez que a fibroína é mais termicamente instável. Isso pode resultar em uma mudança na cinética da decomposição e uma redução relativa na perda de massa associada ao náilon puro conforme a proporção de fibroína aumenta (LIN et al, 2020). Desta forma, verifica-se que uma das causas potenciais primárias de perda de massa em uma TGA é a evaporação de solvente residual (ácido fórmico) presente nos filmes eletrofiados. Estudos têm demonstrado que a presença do solvente pode influenciar significativamente as propriedades térmicas do material (Wei et al., 2018).

Outros fatores, como reações de oxidação, desprendimento de gases e queima de impurezas também podem contribuir para a perda de massa durante a TGA. Estudos têm mostrado que a fibroína pode sofrer oxidação em temperaturas mais altas, resultando em modificação de grupos funcionais e perda de massa associada (MAO et al., 2020).

O gráfico interno da figura 10 mostra os resultados de dTG obtidos dos filmes eletrofiados submetidos a variação de 0% a 80% de fibroína, além dos materiais puros,

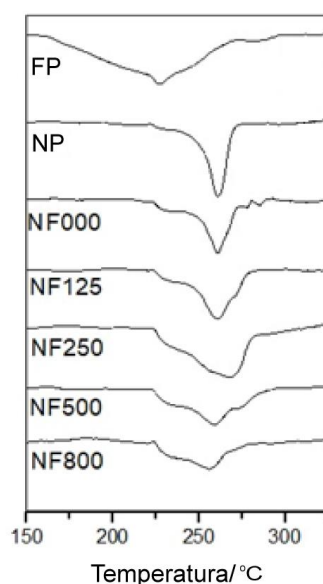
náilon e fibroína, a qual foi utilizada para investigar as características das taxas de decomposição térmica

A fibroína pura exibiu uma taxa de decomposição térmica que se manifestou principalmente em uma faixa de temperatura inicial, começando em torno de 110°C, indicando a presença de água ou solvente residual, seguida de uma estabilidade térmica em temperaturas mais altas. Por outro lado, o náilon puro mostrou uma taxa de decomposição térmica mais gradual, estendendo-se até cerca de 440°C, refletindo a decomposição térmica da estrutura polimérica do náilon (SAHU; KUNDU; NASKAR, 2019).

Ao analisar os filmes com diferentes proporções de fibroína e náilon, observou-se uma mudança nas características das taxas de decomposição térmica em relação à composição dos filmes. Para proporções mais baixas de fibroína, a taxa de decomposição térmica inicial refletiu principalmente a presença de fibroína, seguida pela decomposição térmica do náilon. À medida que a proporção de fibroína aumentou, houve uma transição gradual para taxas de decomposição mais similares à fibroína pura, indicando uma maior influência da fibroína na taxa de decomposição térmica dos filmes (LA; DINTCHEVA; MORREALE; MISTRETTA, 2018).

A seguir, pode-se observar a Figura 11, a qual representa os resultados de DSC das amostras analisadas

Figura 11: Calorimetria diferencial de varredura dos filmes de náilon com fibroína em diferentes proporções, realizado em atmosfera inerte de N₂, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Ao analisar os filmes eletrofiados compostos por diferentes proporções de fibroína e náilon, a DSC fornece informações cruciais sobre as transições de fase e as interações entre os componentes das blendas bem como suas características de fusão e cristalização.

A fibroína pura exibiu transições térmicas características, como a transição vítrea e a cristalização, dependendo das condições de processamento e preparação da amostra. A temperatura de transição vítrea (T_g – do inglês glass transition temperature) da fibroína pode ser observada na faixa de temperatura em torno de 225 °C, indicando a mobilidade molecular da cadeia polimérica. Além disso, as transições relacionadas à pré-cristalização e fusão da fibroína podem ser identificadas em diferentes temperaturas, dependendo da estrutura e da conformação molecular (TÃO et al, 2020).

Por outro lado, o náilon puro mostrou transições térmicas distintas associadas à sua estrutura cristalina e à presença de grupos funcionais. As transições de fusão e cristalização do náilon podem ser observadas em faixas de temperatura de 270°C, refletindo a organização e a estruturação das cadeias poliméricas, a presença de um pico exotérmico em torno de 250°C indica a ocorrência de reações químicas ou processos de fusão associados ao náilon modificado. (NAZIR et al, 2018).

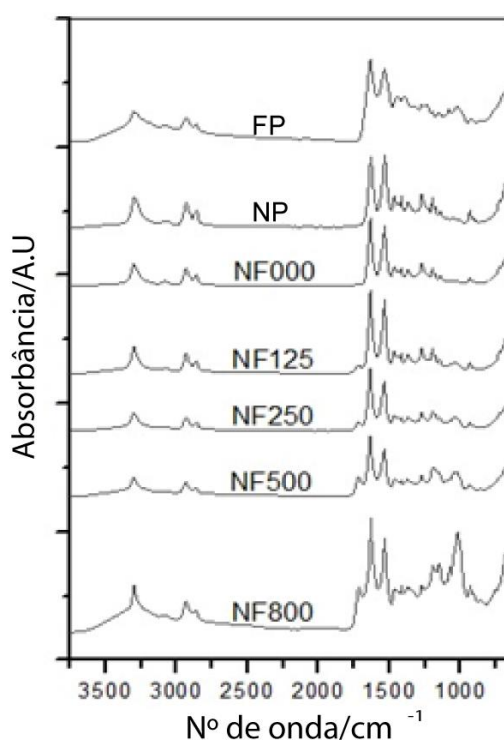
Ao examinar os filmes com diferentes proporções de fibroína e náilon, observou-se uma influência significativa da composição na temperatura e na intensidade das transições térmicas. Essa transição térmica pode ser influenciada pela presença de fibroína, que atua como um agente de nucleação ou altera a fração cristalina do náilon. A presença de fibroína nos filmes pode afetar a cristalinidade e a estrutura do náilon, resultando em mudanças nas transições térmicas observadas na análise de DSC (LU et al, 2019).

A TGA identificou as faixas de perda de massa características de cada componente. A DSC revelou as transições térmicas, como fusão e cristalização, fornecendo informações sobre a estabilidade térmica e a estrutura dos filmes. A dTG analisou as taxas de decomposição térmica, destacando a influência da composição na cinética de degradação dos filmes. Essas técnicas combinadas mostraram a complexidade das interações entre fibroína e náilon nos filmes, oferecendo uma visão abrangente das propriedades térmicas desses materiais.

5.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica poderosa para identificar grupos funcionais e analisar a composição química dos materiais. Ao investigar filmes compostos por diferentes proporções de fibroína e náilon, a FTIR oferece dados importantes sobre as interações moleculares e as características estruturais dos filmes. A figura a seguir representa os resultados obtidos por meio desta análise.

Figura 12. Espectros de FTIR-ATR da fibroína, náilon e dos filmes produzidos no processo de eletrofiação em diferentes proporções de fibroína, espectros obtidos na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .



Ao observar a Figura 12, nota-se a presença de bandas características de amidas nos espectros característica que confirma a incorporação da fibroína ao náilon. Os resultados apresentam comportamentos comuns em relação a fibroína, o qual exibe bandas de estiramento características de proteínas como as de amida I ($\text{C}=\text{O}$) e amida II ($\text{N}-\text{H}$) em aproximadamente 1640 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , respectivamente, a amida I está relacionada a deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$ do grupo amida, já amida II refere-se a deformação angular da ligação de $\text{N}-\text{H}$. A absorção do estiramento $\text{N}-\text{H}$ de grupos amida aparece aproximadamente em 3300 cm^{-1} essa banda encontra-se em sobreposição a forte absorção do grupo $\text{O}-\text{H}$ de resíduos de amino ácido como a

fibroína. Já as bandas em torno de 1400 a 1060 cm^{-1} são atribuídas a vibração angular da ligação C-H e a deformação angular de O-H. Estes resultados estão de acordo com os observados por Tão, Zhang, Mu e Zhang (2019), que verificaram a decomposição térmica da fibroína em análises de TGA e FTIR.

Da mesma forma, a análise do espectro de infravermelho do náilon revelou características distintivas das bandas de absorção associadas aos grupos funcionais amida (-CONH-) e os grupos amina (-NH-) e laterais os grupos metila (-CH₃) e etila (-CH₂CH₃) presentes no material. As vibrações de flexão C-H nos grupos metila e etila, que podem estar presentes como grupos laterais, são detectadas em 1400-1500 cm^{-1} e 1450-1470 cm^{-1} , respectivamente.

As vibrações de estiramento das ligações NH e C = O do grupo amida são observadas em torno de 3300 cm^{-1} e 1650-1700 cm^{-1} , respectivamente, enquanto as vibrações de estiramento da ligação CH₂-NH e flexão no plano NH contribuem para bandas em 1330 e 1200 cm^{-1} . Em 690 cm^{-1} também é possível observar a vibração de estiramento fora do plano de C=O para sistemas contendo PA66, esta banda reflete a interação entre as cadeias no estado cristalino, assim, a adição de fibroína aos sistemas provoca uma diminuição na intensidade desta banda nos indicando uma diminuição na cristalinidade das amostras.

Grupos amina também são identificados por vibrações de estiramento N-H em cerca de 3400 cm^{-1} . Além disso, as vibrações de flexão da cadeia de carbono C-H, que podem estar presentes como grupos laterais, são detectadas em 1400-1500 cm^{-1} e 1450-1470 cm^{-1} , respectivamente.

Ao examinar os filmes com diferentes proporções de fibroína e náilon, pode-se observar mudanças na intensidade e na posição das bandas de absorção, refletindo possíveis interações entre os dois polímeros. Por exemplo, o aparecimento de novas bandas ou o deslocamento das bandas existentes podem indicar interações específicas entre os grupos funcionais da fibroína e do náilon nos filmes compostos (MUSHI; CHEN; CHEN; JIANG, 2020).

PN e NF000 são compostos exclusivamente por PA66; entretanto, NF000 é a membrana eletrofiada, os espectros desses sistemas mostraram uma diminuição na banda Amida II (~1540 cm^{-1}) em relação à banda Amida I (~1640 cm^{-1}), o que pode ser atribuído a um aumento nas ligações de hidrogênio entre cadeias PA66 após eletrofiação, o mesmo ocorre quando se analisam filmes com diferentes proporções de fibroína e náilon.

Também podem ser observadas alterações na intensidade e posição da banda amida I, indicando interações entre fibroína e PA66. A presença de fibroína nos sistemas NF125, NF250 e NF500 provoca o aparecimento de uma banda em 1740 cm^{-1} , relacionada aos grupos C=O dos peptídeos de fibroína, esta banda aumenta de intensidade com a adição de fibroína as membranas indicando que quando a fibroína é adicionada, os grupos carbonila em suas cadeias deixam de interagir, porém, esta banda não ocorre na fibroína pura, indicando que esses grupos estão interagindo de forma intermolecular.

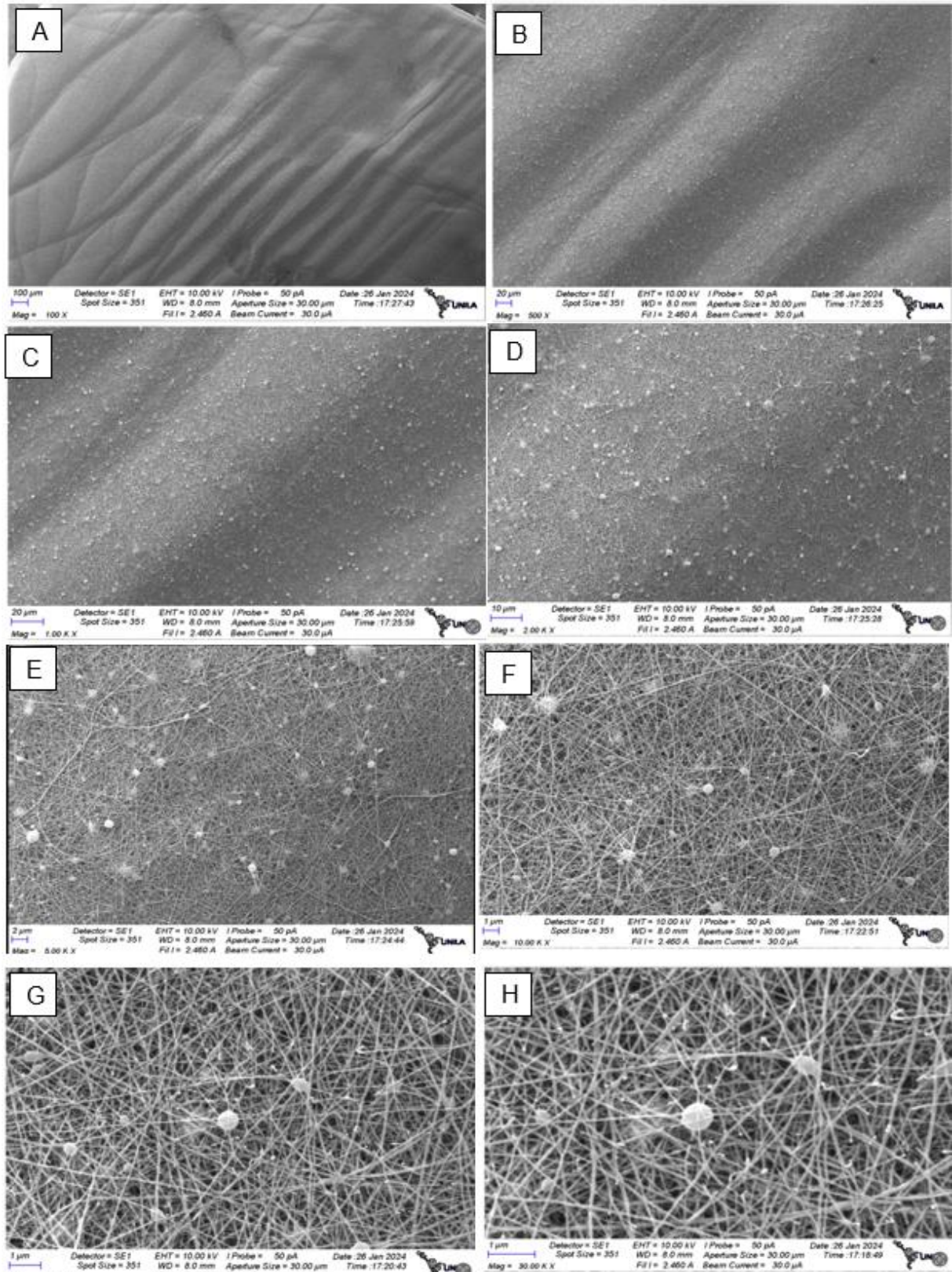
As mudanças nas intensidades e nas posições das bandas de estiramento e deformação dos grupos funcionais proporcionam informações sobre as interações intermoleculares presentes no sistema de náilon eletrofiado com fibroína. Observou-se um deslocamento para menores números de onda das bandas de estiramento da amida I e amida II, indicando uma possível formação de pontes de hidrogênio entre os grupos funcionais da fibroína e do náilon.

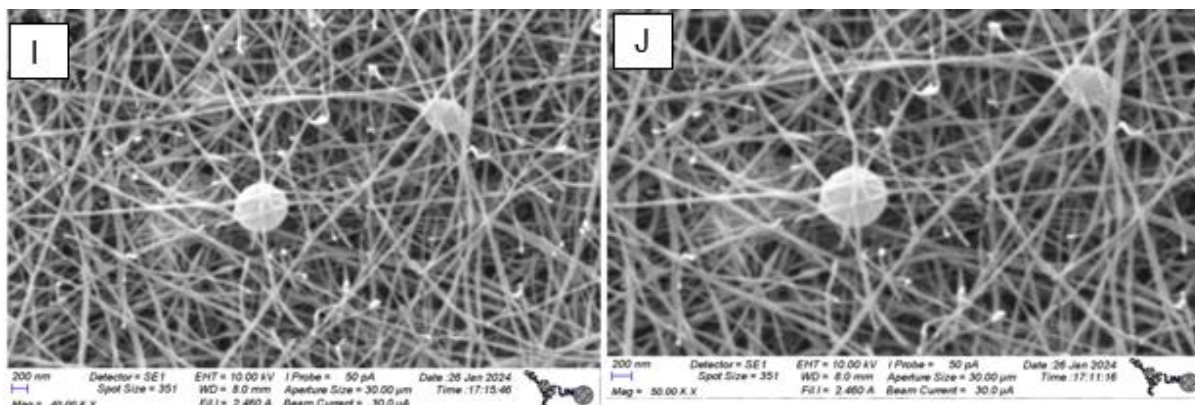
Nota-se que a análise realizada dos filmes de fibroína e náilon proporcionou uma compreensão detalhada das interações moleculares e da composição química desses materiais. Os resultados revelaram padrões distintos de bandas de absorção, refletindo os grupos funcionais presentes em cada componente. Verificou-se que a fibroína pura apresentou características típicas de suas estruturas moleculares, incluindo as bandas de estiramento da ligação amida. Da mesma forma, o náilon puro exibiu bandas características associadas à sua estrutura molecular.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de náilon puro eletrofiado, náilon com 12,5% de fibroína, náilon com 25% de fibroína e náilon com 50% de fibroína, essas imagens em diferentes ampliações as quais são apresentadas nas Figuras 13, 14, 15 e 16 respectivamente.

Figura 13. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon puro eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x e j) 50000x.

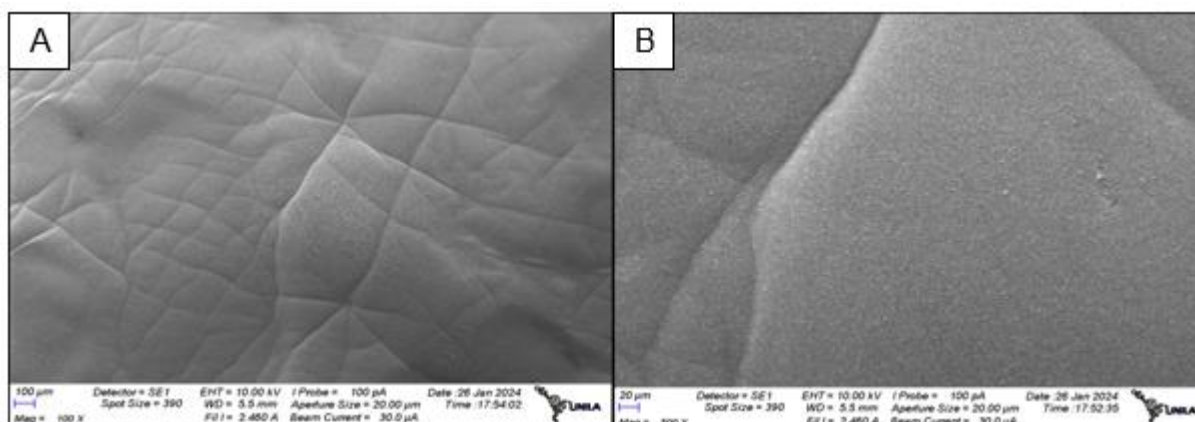


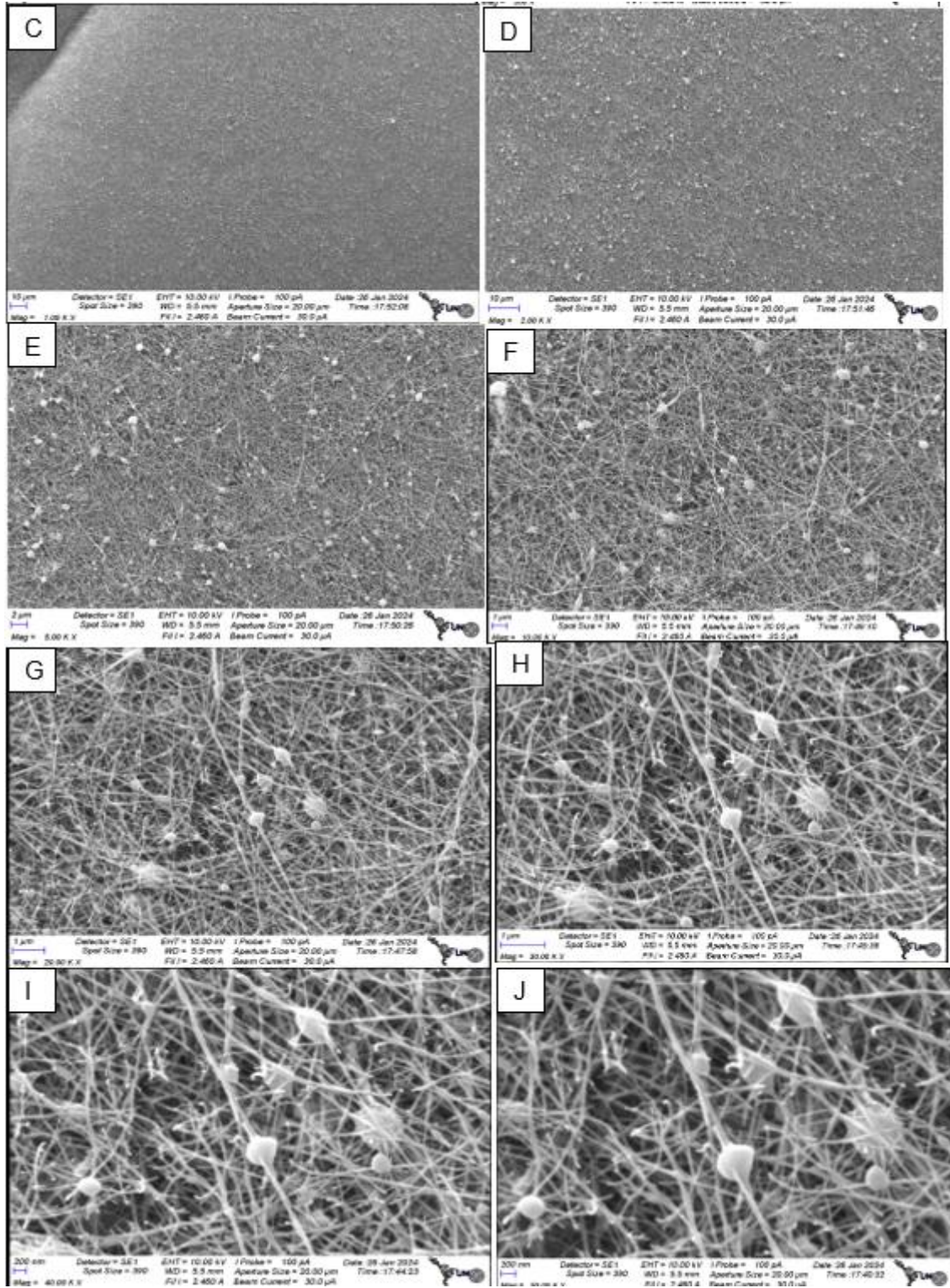


Ao observar as imagens acima, dos filmes eletrofiados de uma solução de náilon, é possível verificar que estas revelam uma série de características morfológicas do material, como por exemplo, a presença de fibras individuais e outras agregados e rugosidade e porosidade características que fazem parte do processo de eletrofiação de materiais e que indicam a eficácia da técnica utilizada para produzir os filmes, os quais podem ser considerados homogêneos com propriedades específicas como porosidade controlada e alinhamento molecular. O diâmetro médio das fibras, derivado da avaliação das imagens de MEV, foi determinado como sendo de $45,7 \pm 4,6$ nanômetros.

A Figura a seguir demonstra os resultados obtidos da amostra de náilon com 12,5% de fibroína submetidos ao processo de eletrofiação.

Figurara 14. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon com 12,5% de fibroína eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x e j) 50000x.



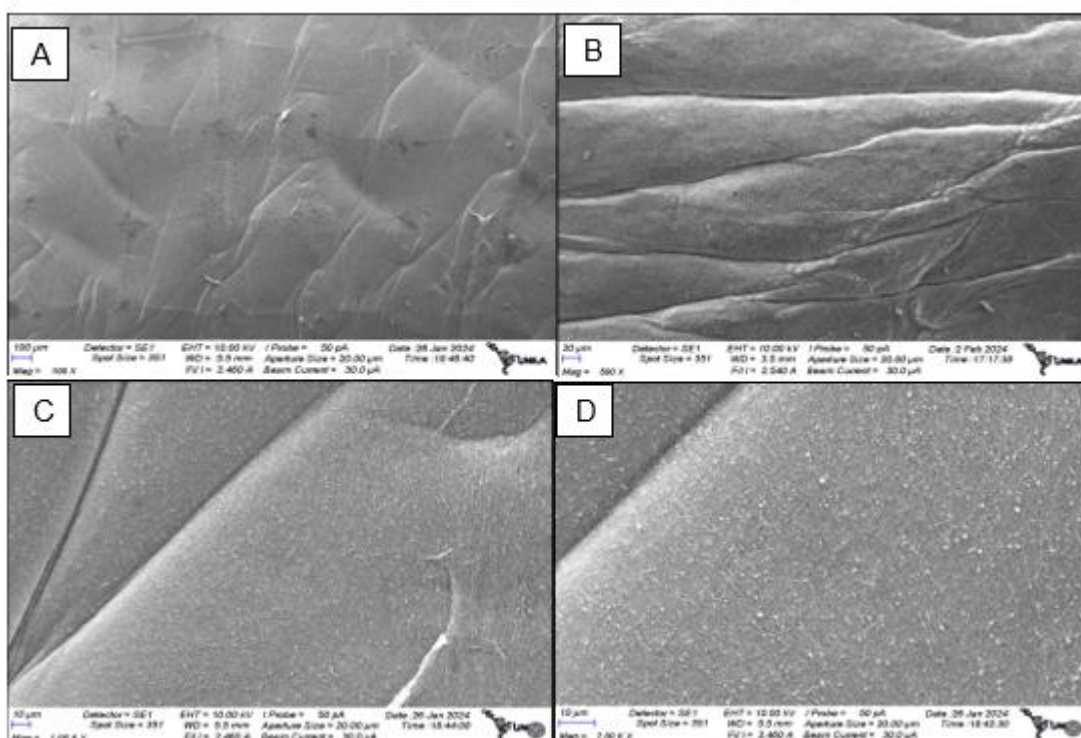


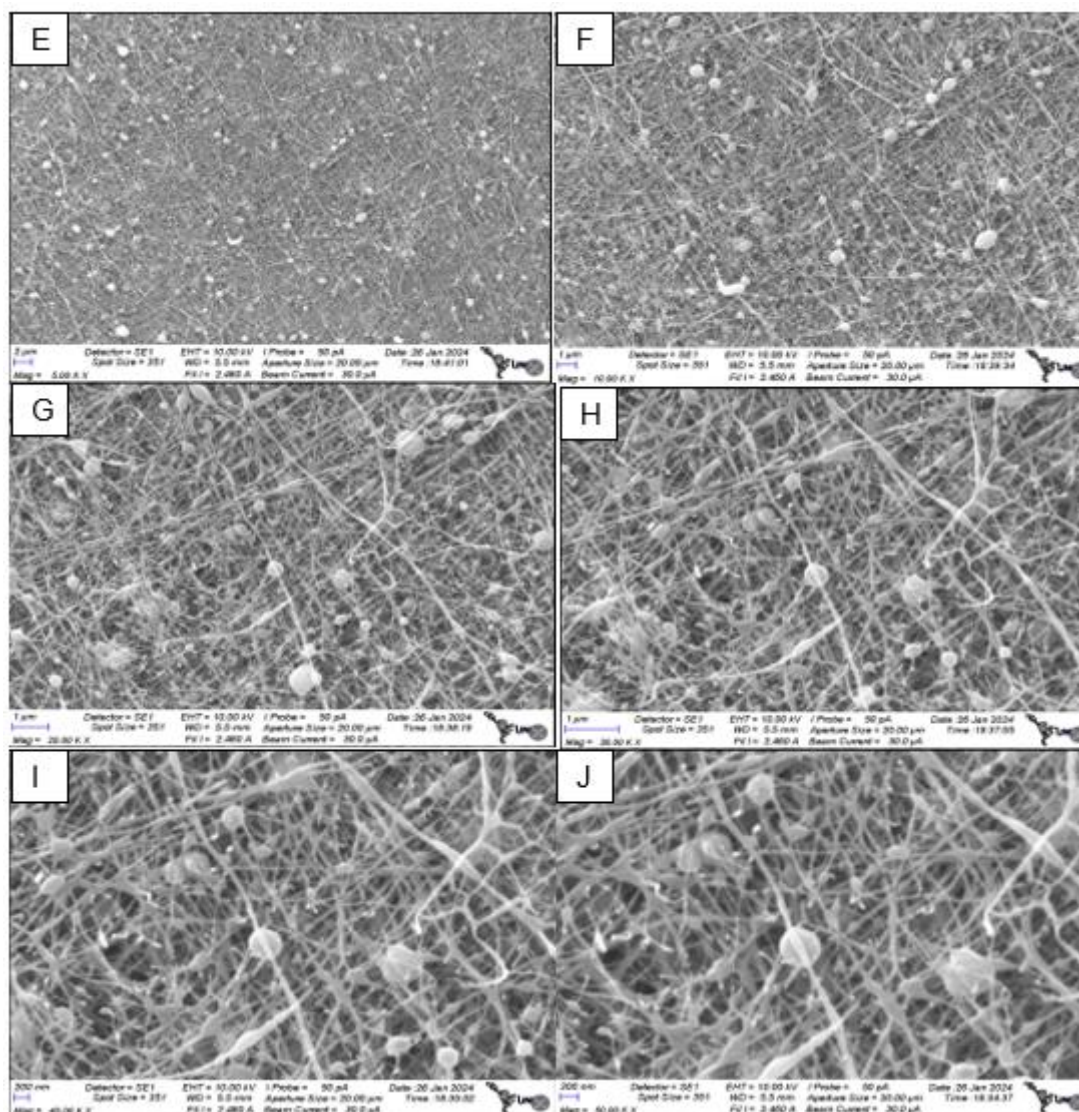
Para os filmes contendo 12,5% de fibroína, notou-se uma morfologia superficial composta por fibras finas e homogêneas, sugerindo uma boa dispersão da fibroína na matriz de náilon. A presença de rugosidades superficiais e pequenos poros podem ser atribuídos à segregação de fases durante o processo de eletrofiação ou à interação entre as moléculas de fibroína e náilon. Além disso, a distribuição uniforme das fibras e a ausência de grandes agregados indicam uma boa compatibilidade entre os componentes do filme.

A análise detalhada da estrutura das fibras revelou uma orientação aleatória, sugerindo que a fibroína pode agir como um agente nucleante, promovendo a formação de fibras de náilon mais finas e uniformes. Essas características morfológicas são promissoras para aplicações que requerem filmes eletrofiados com boa porosidade e resistência mecânica, como em indústrias de tecidos por exemplo. O diâmetro médio das fibras, obtido por meio da análise das imagens de MEV, foi calculado em $85,5 \pm 1,7$ nanômetros.

Na Figura 15 é mostrado as micrografias analisadas do náilon com 25% de fibroína.

Figura 15. imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon com 25% de fibroína eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x e j) 50000x.





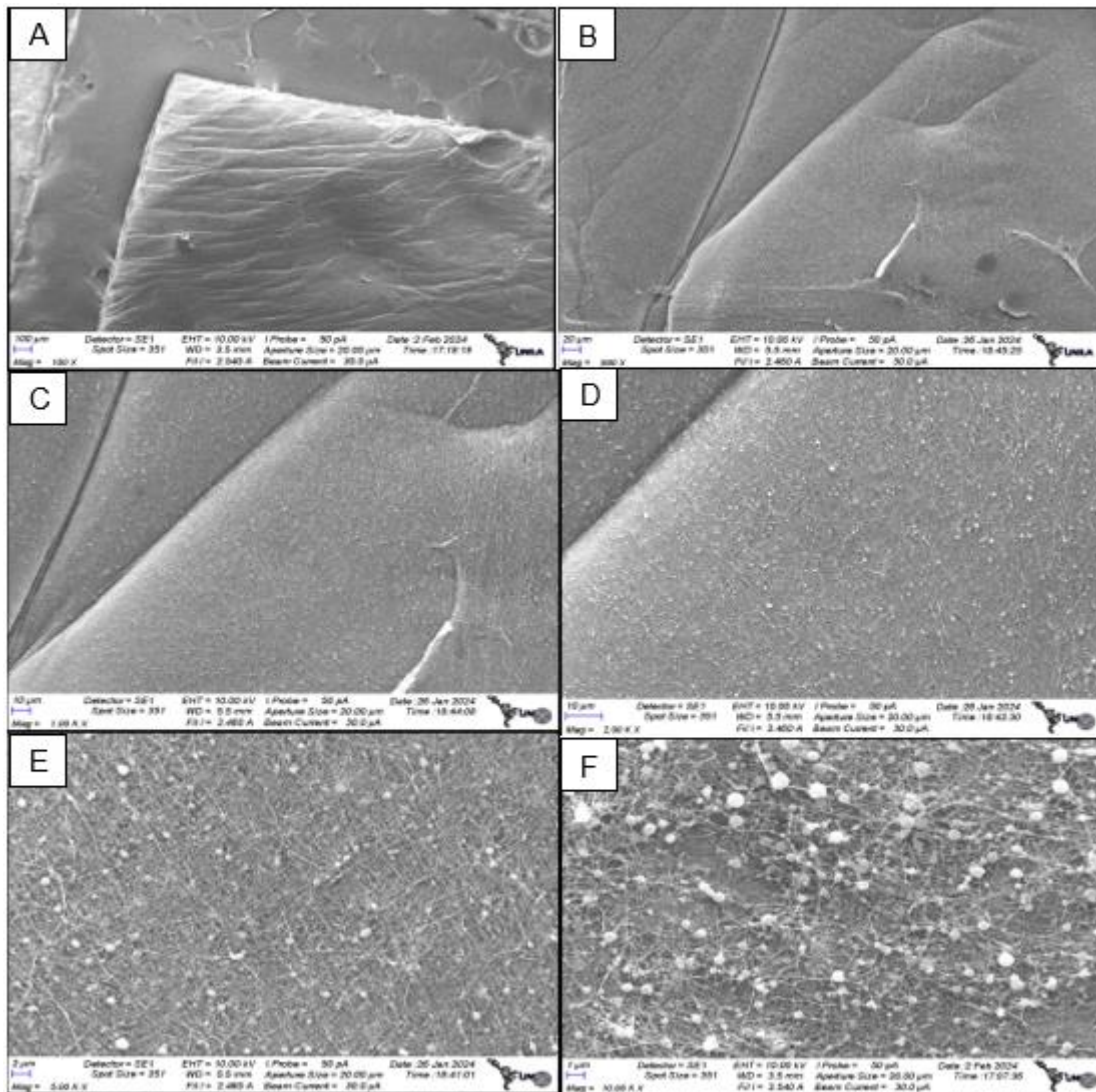
As micrografias do MEV dos filmes eletrofiados de náilon com 25% de fibroína revelou características morfológicas distintas em comparação com os filmes de náilon puro ou com menor teor de fibroína. Observou-se uma morfologia superficial que apresenta uma combinação de fibras finas e aglomerados irregulares, sugerindo uma distribuição heterogênea da fibroína na matriz de náilon. A presença de porosidades e irregularidades na superfície pode ser atribuída à segregação de fases durante o processo de eletrofiação, bem como a interações específicas entre a fibroína e o náilon. A análise detalhada revelou uma orientação variada das fibras, com algumas regiões exibindo uma orientação aleatória e outras demonstrando um possível alinhamento parcial das fibras. Essa heterogeneidade na orientação das fibras pode influenciar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes, tornando-os

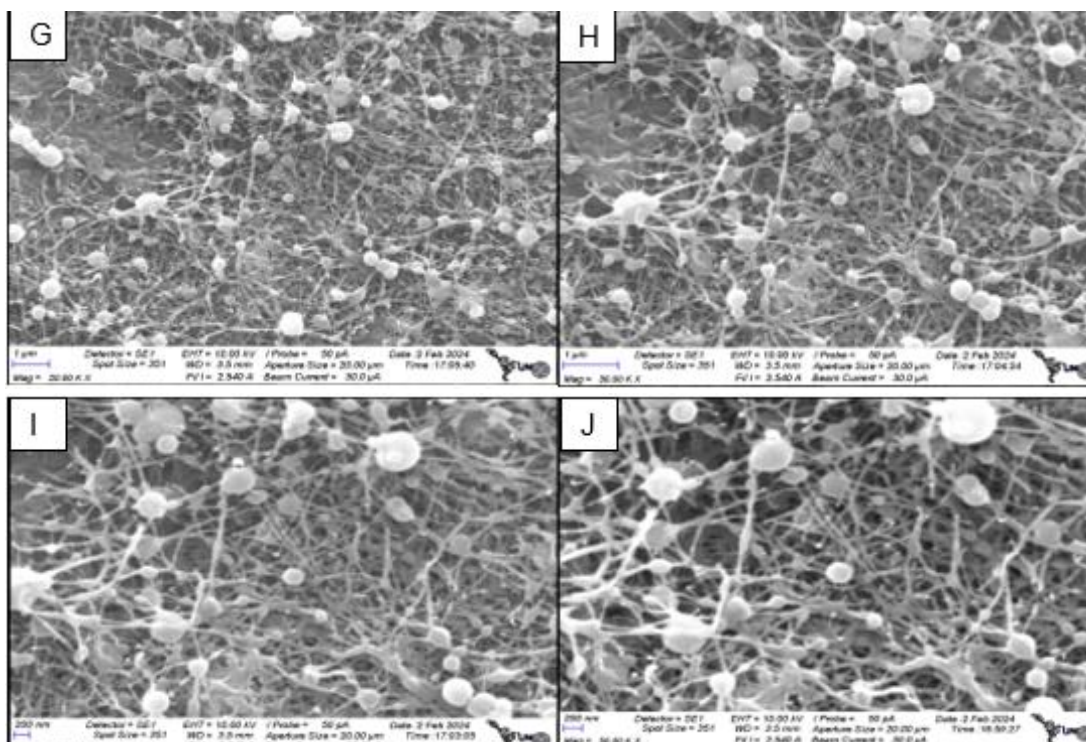
adequados para aplicações em indústrias de tecidos, revestimentos biomédicos e materiais de liberação controlada.

O diâmetro médio das fibras, determinado a partir das imagens de MEV, foi de $67,7 \pm 3,7$ nanômetros, o que destaca claramente o impacto da concentração de fibroína na morfologia dos filmes.

Por fim, verifica-se a Figura 16 em que são apresentados os resultados obtidos por meio da análise eletrônica de varredura em amostras eletrofiadas de náilon com 50% de fibroína.

Figura 16: imagens de microscopia eletrônica de varredura para náilon com 50% de fibroína eletrofiado nas seguintes ampliações a) 100x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x, e) 5000x, f) 10000x, g) 20000x, h) 30000x, i) 40000x, j) 50000x.





Ao aumentar a proporção de fibroína para 50%, os filmes revelaram características morfológicas distintas em comparação com os filmes de náilon puro ou com menor teor de fibroína. Observou-se uma morfologia superficial complexa, com a presença de uma grande quantidade de aglomerados e fibras entrelaçadas. Essa morfologia sugere uma distribuição não homogênea da fibroína na matriz de náilon, possivelmente devido à sua maior concentração. A presença de porosidades e irregularidades na superfície também foi observada, indicando possíveis interações entre as moléculas de fibroína e náilon, que podem resultar na formação de estruturas porosas durante o processo de eletrofiação. A análise detalhada revelou uma orientação variada das fibras, com áreas de orientação aleatória e outras com um possível alinhamento parcial das fibras. Estudos anteriores mostraram que a fibroína é capaz de formar estruturas fibrilares altamente organizadas, o que pode influenciar a formação e a distribuição das fibras de náilon durante o processo de eletrofiação (AHN et al., 2016).

O diâmetro médio das fibras, calculado a partir das imagens de MEV, foi de $75,1 \pm 13,6$ nanômetros, evidenciando a influência da concentração de fibroína na morfologia dos filmes.

Desta forma, a adição de fibroína aos filmes de náilon resultou em mudanças significativas na morfologia superficial, incluindo a formação de porosidades,

rugosidades e aglomerados. A distribuição heterogênea da fibroína nos filmes com náilon foi evidenciada, influenciando a orientação e o tamanho das fibras. Em conjunto, os resultados do MEV fornecem uma compreensão abrangente da influência da fibroína na morfologia e na estrutura dos filmes de náilon, destacando seu potencial para o desenvolvimento de materiais com propriedades sob medida em diversas aplicações (RIBEIRO et al., 2015).

Por fim, pode-se observar que a incorporação de fibroína no PA66 influencia a morfologia das membranas, o que pode ser devido a alterações na viscosidade e/ou condutividade da solução.

Em todas as amostras foi observada a presença de esferas, cuja quantidade aumentava com a adição de fibroína nas membranas. O aumento da concentração de fibroína nos sistemas provoca ramificação nas nanofibras e, ao avaliar o diâmetro médio, há aumento nos valores para sistemas contendo fibroína: $45,7 \pm 4,6$ para NF000, $85,5 \pm 1,7$ para NF125, $67,7 \pm 3,7$ para NF250, e $75,1 \pm 13,6$ para NF500. Analisando os erros absolutos das membranas com fibroína, observa-se que NF125 e NF250 apresentam valores inferiores, inclusive em comparação com NF000, enquanto NF500 demonstra a morfologia mais heterogênea, possuindo o maior valor de erro absoluto.

5.5 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração para os filmes de náilon com fibroína são apresentados na Figura 17. Os ensaios podem fornecer informações valiosas como a tensão máxima suportada pela blenda, o módulo elástico e a deformação de ruptura da blenda.

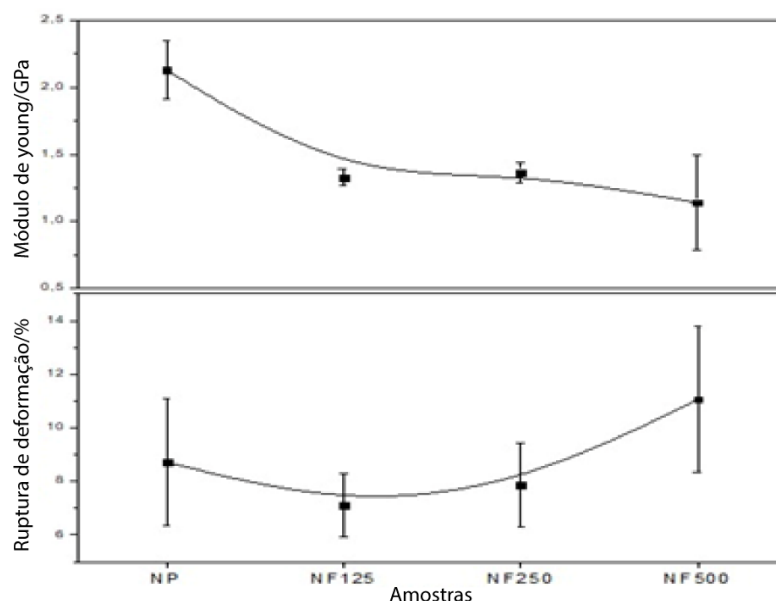


Figura 17. Ensaio de tração dos filmes eletrofiados de náilon com fibroína.

Os resultados da análise de tração revelaram uma melhoria significativa na resistência mecânica do náilon eletrofiado com fibroína em comparação com o náilon puro. A incorporação da fibroína como reforço resultou em um aumento na resistência à tração do material, indicando uma maior capacidade de suportar cargas de tensão.

A presença de fibroína, com suas propriedades mecânicas superiores, pode atuar como um reforço eficaz na matriz de náilon, aumentando a rigidez e a resistência do material. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores que destacaram o potencial da fibroína como agente de reforço em materiais poliméricos (NUMATA; KAPLAN, 2018).

Ao analisarmos os resultados obtidos em relação a ruptura de deformação dos materiais preparados, observa-se que o náilon puro, apresentou o valor de 9%. Isso significa que o náilon sem a adição de fibroína pode suportar uma deformação de até 9% antes de falhar. Já com 12,5% de fibroína, houve uma redução na capacidade de suportar deformação antes da ruptura, com o valor caindo para 7%. Isso sugere que a adição de uma pequena quantidade de fibroína pode comprometer a ductilidade do material. No entanto, quando a quantidade de fibroína foi aumentada para 25%, o valor da ruptura de deformação aumentou para 8%, indicando uma melhoria em

relação à composição anterior, mas ainda abaixo do valor do náilon puro. Por fim, ao aumentar a quantidade de fibroína para 50%, houve um aumento adicional no valor para 11%. Isso pode indicar uma mudança na estrutura do material, conferindo-lhe propriedades diferentes em relação à deformação antes da ruptura (SILVA, et al, 2018).

Observa-se que o NF000 possui módulo de Young de $2,13 \pm 0,22$, superior aos filmes contendo fibroína NF125, NF250 e NF500, cujos valores foram $1,33 \pm 0,06$, $1,36 \pm 0,08$ e $1,14 \pm 0,35$, respectivamente, indicando que os filmes contendo fibroína possuem maior elasticidade.

Os filmes contendo fibroína apresentaram valores de módulo de elasticidade semelhantes, permanecendo dentro da faixa de erro, porém, os valores de erro dos filmes NF125 e NF250 sugerem que essas amostras provavelmente apresentavam morfologia mais homogênea que NF000 e NF500. A menor elasticidade do NF000 pode ser atribuída à maior interação entre as nanofibras das membranas enquanto o maior erro relativo, comparado às amostras NF125 e NF250, pode ser atribuído à presença de uma fase cristalina, cujas estruturas podem variar em tamanho ou dispersão nas amostras.

Os valores de ruptura por deformação para as membranas também foram semelhantes; entretanto, a faixa de erro para NF125 e NF250 foi relativamente menor, indicando que esses filmes possuem morfologia e/ou distribuição mais homogênea entre os dois polímeros.

A análise de tração revelou uma série de insights importantes sobre o efeito da adição de fibroína nas propriedades mecânicas dos filmes de náilon. Inicialmente, no teste de ruptura de deformação, observou-se uma diminuição na deformação máxima dos filmes com a inclusão de fibroína. Isso é consistente com estudos anteriores que mostraram que a adição de agentes de reforço, como a fibroína, pode reduzir a ductilidade dos polímeros, limitando sua capacidade de deformação antes da falha (GONZÁLEZ et al., 2018). No entanto, é interessante notar que, com uma proporção de 25% de fibroína, houve um aumento ligeiro na deformação máxima em comparação com o náilon puro. Isso sugere que a fibroína pode ter um efeito complexo nas propriedades mecânicas, dependendo da sua concentração e interação com o náilon.

Além disso, a análise de elasticidade mostrou uma redução consistente na rigidez dos filmes com a adição de fibroína. Isso está de acordo com estudos que

demonstraram que materiais compósitos tendem a ter módulos menores do que os materiais puros devido à dispersão de carga e à formação de interfaces entre os componentes (MANDAL et al., 2009).

Portanto, os resultados sugerem que a fibroína não apenas influencia a ductilidade dos filmes de náilon, mas também sua rigidez, com diferentes proporções de fibroína resultando em variações significativas nas propriedades mecânicas.

5.6 Difração de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X fornece informações importantes sobre a estrutura dos filmes eletrofiados de náilon com fibroína, o que permite uma avaliação detalhada da organização molecular e da presença de fases cristalinas nos materiais estudados.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de DRX nas amostras eletrofiadas de náilon com diferentes proporções de fibroína.

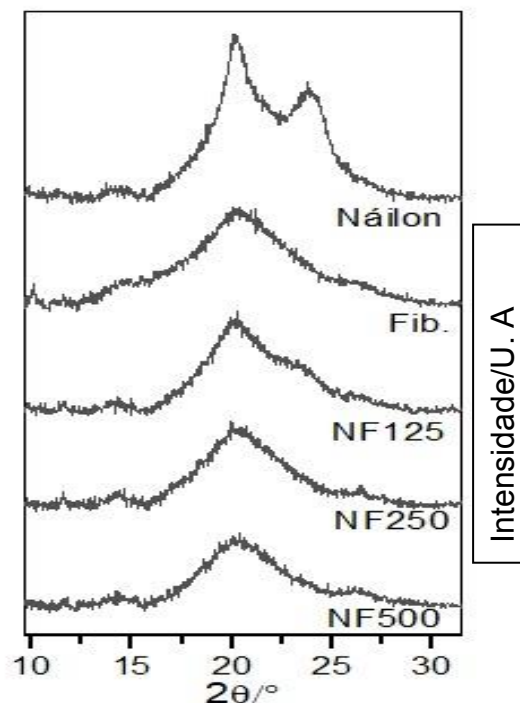


Figura 18. Análise de difração de raio x nas amostras eletrofiadas.

Os resultados do ensaio de difração de raio-X revelaram diferenças significativas na estrutura cristalina dos filmes de náilon com diferentes proporções de

fibroína. As bandas observadas entre 15 a 27 graus indicam as bandas de difração característicos associados à cristalinidade dos materiais.

No náilon puro, foram duas bandas de difração, em $2\theta = 20,2^\circ$ e $24,2^\circ$, que correspondem à forma α_1 (plano cristalino 100) e forma α_2 (planos cristalinos 010 e 110). as quais indicam a presença de planos cristalinos específicos na estrutura do náilon. As bandas observadas na análise são estreitas, o que sugere uma alta organização espacial das cadeias poliméricas no material. Isso significa que as cadeias poliméricas estão bem alinhadas e empacotadas de forma ordenada na estrutura cristalina, o que contribui para a alta cristalinidade observada.

O tamanho médio dos cristalitos pode ser determinado pela largura das bandas de difração. Como os apresentados no náilon são bandas estreitas verifica-se que os cristalitos são relativamente pequenos e uniformes em tamanho. No entanto, é importante notar que a interpretação do tamanho médio dos cristalitos a partir das bandas de difração pode ser influenciada por outros fatores, como a presença de tensões residuais ou defeitos na estrutura cristalina.

Já perfil da fibroína na análise de DRX apresentou uma banda com pouca intensidade e relativamente larga quando comparada as bandas características do náilon, a banda específica da fibroína foi observado em torno de 21 graus. Deste modo, esta banda mais difusa e menos intensa pode indicar a presença de regiões amorfas na fibroína, que não possuem uma ordem cristalina bem definida. Essas regiões amorfas podem resultar de defeitos na estrutura da fibroína ou de processos de desordem estrutural durante a preparação da amostra (YOO; KIM; PARK, 2009).

Com base na análise da amostra de fibroína em difração de raio-X, pode-se considerar que a fibroína possui uma estrutura predominantemente semicristalina, entretanto, a presença de uma banda com menor intensidade e maior largura em torno de 21 graus sugere que também pode haver regiões amorfas na fibroína, o que contribui para sua complexa estrutura molecular.

Ao realizar a adição de fibroína ao náilon, observou-se um alargamento das bandas de difração, indicando possíveis alterações na estrutura cristalina do náilon devido à interação com a fibroína. Desta forma, para a amostra analisada com 12,5% de fibroína, verificou-se uma diminuição na intensidade da banda de difração, o que pode indicar uma diminuição na cristalinidade do filme. Isso pode ser atribuído à interação entre as moléculas de fibroína e náilon, que podem perturbar a organização cristalina do polímero, porém as bandas observadas para esta proporção do filme

eletrofiado, possui características do náilon, o que já não pode ser verificado nas demais amostras, já que estas apresentam características mais parecidas com as bandas específicas da fibroína, isso revela que com a adição da fibroína nos materiais a estrutura dos mesmos são impactados predominantemente pela fibroína.

Nas amostras NF250 e NF500 foi observada a presença da banda em $\theta = 25,4^\circ$ de fibroína, com maior intensidade na NF500, indicando que pode estar ocorrendo segregação entre os polímeros e, conseqüentemente, tornando o sistema mais heterogêneo.

Considera-se que a diminuição da intensidade das bandas de difração indica uma redução na quantidade de cristalinidade presente nos filmes de náilon conforme a quantidade de fibroína aumenta. Isso sugere que a fibroína pode interferir na formação de regiões cristalinas ordenadas do náilon ou induzir uma desordem estrutural nas cadeias poliméricas. Assim, a presença da fibroína pode interferir na nucleação e no crescimento de cristais de náilon, levando a uma diminuição na quantidade e na qualidade da cristalinidade (VAEZI; YANG; FERRARI, 2015).

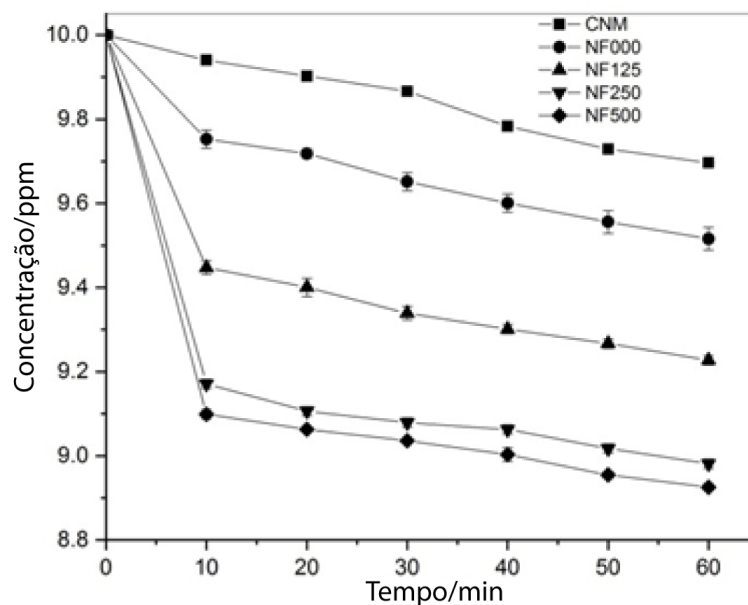
Além disso, o alargamento das bandas de difração indica uma maior dispersão nas orientações cristalinas dentro do material. Isso sugere que, com a adição de fibroína, há uma maior variação nas dimensões dos cristais ou na sua orientação, resultando em bandas de difração mais amplos. Isso pode ser atribuído à interação entre as cadeias poliméricas de fibroína e náilon, que podem perturbar a organização cristalina do náilon ou induzir a formação de estruturas híbridas com uma ordem cristalina diferente (YOO; KIM; PARK, 2009).

Em conjunto, esses resultados indicam que a presença de fibroína afeta significativamente a estrutura cristalina dos filmes de náilon. A diminuição da intensidade e o alargamento das bandas de difração sugerem uma redução na cristalinidade e uma maior dispersão nas orientações cristalinas, o que pode ter implicações importantes nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira desses materiais. Portanto, a análise de difração de raio-X é uma ferramenta poderosa para investigar as mudanças estruturais induzidas pela adição de fibroína aos filmes de náilon, proporcionando insights fundamentais para o desenvolvimento de materiais com propriedades sob medida em diversas aplicações (HANSEN, 2013).

5.7 Ensaio de filtração

Os resultados dos testes de filtração foram analisados por espectrometria UV/Vis, cujos resultados podem ser vistos na Figura 19.

Figura 19. Concentração da solução de rodamina B vs. tempo de filtração utilizando membrana comercial (CMN), NF000, NF125, NF250 ou NF500.



Os resultados mostraram que as membranas eletrofiadas foram mais eficientes que a membrana de náilon comercial (CMN) na remoção da rodamina B da solução. Além disso, com o aumento do teor de fibroína, há um aumento na eficiência deste processo.

O filtro NMC teve uma taxa de filtração constante durante todo o processo de filtração, enquanto o intervalo de tempo inicial (0-10 min) exibiu a maior taxa de filtração para as membranas eletrofiadas, com NF250 e NF500 apresentando a maior retenção de rodamina B.

A concentração de rodamina B, inicialmente a 10 ppm, diminuiu para 9,17 ppm e 9,10 ppm, respectivamente, após 10 minutos. Após esse período inicial, a concentração da solução filtrada diminuiu a uma taxa constante, resultando em uma concentração final de 8,98 ppm para NF250 e 8,93 ppm para NF500.

Embora a membrana NF500 tenha alcançado um melhor resultado, sua eficiência relativa de filtração é muito próxima da membrana NF250. Esse fenômeno também pode indicar que houve saturação de fibroína no PA66.

6 CONCLUSÃO

A combinação de diversas técnicas analíticas, como eletrofiliação, análise termogravimétrica (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e ensaio de tração, proporcionou uma compreensão abrangente e multifacetada dos filmes eletrofiados de náilon com diferentes teores de fibroína. Essas análises forneceram informações importantes sobre a morfologia, estabilidade térmica, transições de fase, estrutura química, cristalinidade e propriedades mecânicas desses materiais.

A análise abrangente das membranas de nylon66 com fibroína revelou suas capacidades significativas na remoção de rodamina B de soluções aquosas, destacando a eficácia do método de eletrofiliação na fabricação dessas membranas.

Os resultados de FTIR indicaram interações entre fibroína e PA66, o que pode afetar a cristalinidade das membranas, conforme observado na espectrometria de DRX.

A análise termogravimétrica mostrou que o PA66 estabiliza termicamente a fibroína nas membranas eletrofiadas. Porém, o NF500 apresentou menor estabilidade térmica devido à saturação de fibroína no sistema, o que também interfere nas propriedades mecânicas.

Testes mecânicos indicaram que as membranas contendo fibroína eram mais elásticas, principalmente as amostras NF125 e NF250, que também apresentavam morfologia mais homogênea que a NF500.

Nos testes de filtração, as membranas eletrofiadas foram mais eficientes que a membrana comercial, com NF250 e NF500 apresentando maior retenção de Rodamina B, embora NF500 tenha apresentado desempenho um pouco melhor que NF250, a diferença não foi significativa, sugerindo uma possível saturação de fibroína em PA66.

Estes resultados apontam para o potencial uso das membranas de nylon66 com fibroína em aplicações de tratamento de água, oferecendo uma solução eficiente e sustentável para remoção de contaminantes.

REFERÊNCIAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <URL>. Acesso em: 09 mar. 2024.
- ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317–322, 2014.
- ALTMAN, G. H.; DIAZ, F.; JAKUBA, C.; CALABRO, T.; HORAN, R. L.; CHEN, J.; LU, H.; RICHMOND, J.; KAPLAN, D. L. Silk-based biomaterials. **Biomaterials**, v. 24, p. 401-406, 2003.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- BABEL, S.; KURNIAWA, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.
- BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHERO, E. T. G.**
Influência de alguns parâmetros experimentais no resultado de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.
- BRANCALHÃO, R. M. C. Vírus entomopatogênicos no bicho-da-seda. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 24, p. 54–58, 2002.
- CALDEIRA, M. S. **Produção de nanocompósitos**: utilizando diferentes fontes de celulose como reforço. 2013.
- CARRAHER Jr, C. E. Introduction to Polymer Science and Chemistry. 3. ed. **Boca Raton**: CRC Press, 2012.
- CHANG, H. H.; CHEN, S. C.; LIN, D. J.; CHENG, L. P. Preparation of bi-continuous Nylon-66 porous membranes by coagulation of incipient dopes in soft non- solvent. **Desalination**, v. 284, p. 102-111, 2012.
- CHEN, D.; YANG, W.; ZHAO, Q. Characterization Techniques for Electrospun Nanofiber Membranes: Current and Future Perspectives. **Advanced Materials Interfaces**, v. 10, n. 1, p. 205-215, 2024.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.
- COATES, G. W.; GETZLER, Y. D. Y. L. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 7, p. 501-516, 2020.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen). **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 269, 2016.

DING, Y.; QIU, Y.; CAI, K. et al. High performance n-type Ag₂Se film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 841, 2019.

FERNANDEZ, M. A.; CIFERRI, R. R.; PATUSSI, E. V.; PEREIRA, M. F. A utilização da biotecnologia na sericicultura brasileira. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 35, p. 56-61, 2005.

FIEG. Relatório sobre o posicionamento da Industria Brasileira. Goiana, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FRIED, J. R. Polymer Science & Technology. 3. ed. **Prentice-Hall**, 2014.

FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 251-262, 2001.

GEORGE, W. O.; MCINTYRE, P. S. Infrared Spectroscopy. David J. Mowthorpe. **Chichester**: John Wiley, 1987.

GHOSAL, K.; AGATEMOR, C.; TUCKER, N.; KNY, E.; THOMAS, S. In Electrospinning: From Basic Research to Commercialization. **The Royal Society of Chemistry**, p. 1-23, 2018.

GINZBURG, M. La historia de los textiles. Madrid: **Editoria Libsa**, 1993.

GOLDSTEIN, J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. **Springer Science & Business Media**, 2017.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. B.; KOTHARI, V. K. Textile and Industrial Dyeing Manual: Volume 2: Dye Applications. 2. ed. London: **Woodhead Publishing**, 2014.

GUPTA, V. K.; SUHAS, A. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HAINES, P. J. Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. **Chapman and Hall**, London, p. 286, 1995.

- HAMZA, M.A.; EL-SAYED, A.; EL-SHAZLY, A.N.; ELMAHGARY, M.G. Efficient utilization of ceramic waste (cyclone dust waste) for enhancing the photocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles toward Rhodamine B photodegradation. **Journal of Cleaner Production**, v. 434, p. 140341, 2024.
- JAGANATHAN, M.; SURENDRHIRAN, S.; SAVITHA, S.; VIDAARTH, T.M.N.; JAGAN, K.S.G.; KARTHIK, A.; BALU, K.S.; KALPANA, B. Industrial dye effluent degradation and in-vitro biological characteristics of MgO NPs anchored few layered g-C₃N₄ nanoribbons. **Diamond and Related Materials**, v. 144, p. 111019, 2024.
- JIN, X.; WU, C.; ZHOU, H. Recent Advances in Nylon 4.6: Synthesis, Properties, and Applications. **Polymer Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 456-470, 2022.
- KHIL, M. S. et al. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 67, p. 675-679, 2003.
- KRAUSE, S. Polymer Chemistry: An Introduction, (Stevens, Malcolm P.). **Journal of Chemical Education**, v. 77, n. 1, p. 107-108, 2000.
- KUNDU, B.; RAJKHOWA, R.; KUNDU, S. C.; WANG, X. Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, p. 457-470, 2013.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.
- LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.
- LI, H.; WANG, Y.; CHEN, R. Development of Polymeric Membranes for Water Treatment Applications: A Review. **Membrane Science and Technology**, v. 52, n. 6, p. 789-804, 2021.
- LIN, Y.; JIAN, Y.; LI, H.; LIU, J.; QIAN, Z.; LIU, X. Preparation and characterization of silk fibroin/cellulose acetate composite nanofiber membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**. 2020; 164:2636-2643.
- LIU, Q.; ZHANG, T.; JIANG, Z. Electrospun Nanofiber Membranes: A Review on Recent Advances in Fabrication and Applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 130-141, 2023.
- LOPES, D. M. P. P. DA C. **Estudo de Alternativas de Valorização de Resíduos de Etil-Vinil-Acetato (EVA) na Indústria do Calçado**. 2012. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia do Ambiente, Universidade do Porto, Porto, 2012.
- LU, S.; WU, Z.; ZHAN, M.; HE, L.; HE, H.; CHEN, Y. Preparation and characterization of regenerated silk fibroin/graphene oxide composite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 16, p. 47231, 2019.
- MAITI, S.; UTRACKI, L. A. **Blends and Polymer Composites: Chemistry and Technology**. Springer Science & Business Media, 2013.

MALUF, E.; KOLBE, W. **Fibras têxteis. Dados técnicos para a indústria têxtil.** Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT). Instituto de Pesquisas Tecnológicas, p. 25, 2003.

MANDAL, B. B.; KUNDU, S. C.; GHOSH, A. K. Optimization of process parameters for electrospinning of silk fibroin nanofiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 3, p. 1530-1537, 2008.

MAO, J.; HU, Y.; LI, D.; CHEN, Y.; WEI, Y. Comprehensive Utilization of Crude Silk Sericin: Structural Stability, Thermal Properties, and in Situ Formation of Hydrogels. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 4, p. 1281-1288, 2020.

MARTINS, R. D. A. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen. Revista **Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, 1998.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais.** São Paulo: Artliber, 2009.

MUSHI, N. E.; CHEN, L.; CHEN, Q.; JIANG, M. Effect of extraction methods on structure and properties of silk sericin. **Materials Today Communications**, v. 24, p. 100988, 2020.

NAZIR, A.; KHAN, A.S.; UR, A.; TARIQ, M.; ULLAH, H. Melting behavior of polycaprolactone and its blends investigated by differential scanning calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 3, p. 2481-2488, 2018.

NGUYEN, T. P.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures. **Membranes**, v. 3, n. 2, p. 161-183, 2013.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; KUMAR, M. S. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2099-2132, 2013.

NOGUEIRA, G.M. **Obtenção e caracterização de membranas de fibroína de seda para aplicação de biomaterial.** Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas 2005.

NUMATA, K.; KAPLAN, D. L. Silk fibroin as a coating polymer for drug delivery applications. In: LU, Y.; HUANG, W. (eds). **Silk Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine.** Elsevier, 2018. p. 349-368.

OHGO, K.; ZHAO, C.; KOBAYASHI, M.; ASAKURA, T. Preparation of nonwoven nanofibers of Bombyx mori silk, Samia Cynthia ricini silk and recombinant hybrid silk with eletrospinning method. **Polymer**, v. 44, p. 841-846, 2003.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer blends: an overview. In: KULSHRESHTHA, A. K.; BANERJEE, A.; VARGHESE, S. J. (eds). **Handbook of Polymer Blends and Composites**, Volume 1: Fundamentals. 2nd ed. Wiley, 2018.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy.** 4th ed. Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PEZZOLO, C. **Tecidos - história, tipos e usos.** São Paulo: Editora Senac, 2007.

QIU, Z.; CHEN, J.; ZENG, R.; DAI, Z.; WANG, A. A review on artificial water channels incorporated polyamide membranes for water purification: Transport mechanisms and performance. **Water Research**, v. 247, p. 120774, 2023.

RAMAKRISHNA, S. et al. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. World Scientific Publishing, 2006.

REIMER, L. **Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis**. Springer Science & Business Media, 2012.

SAHU, S.; KUNDU, B.; NASKAR, D. Comparative studies on the thermal degradation behavior of regenerated silk fibroin fibers with and without sericin. **Polymer Degradation and Stability**, v. 163, p. 70-79, 2019.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2010.

SANTOS, S. A. dos; VIDIGAL, P. G.; MERLINI, L. S. **A criação do Bombyx mori (bicho-da-seda) e as principais doenças**. Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR, v. 14, n. 1, p. 57-64, 2011.

SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**. 2000.

SASHINA, E. S. et al. Structure and solubility of natural silk fibroin. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 79, p. 869-876, 2006.

SEAB – Secretaria da Agricultura e Abastecimento. **Sericultura no Estado do Paraná**.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª ed. São Paulo: Person, 2008.

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, 2008.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Wiley, 2004.

TAO, Y.; ZHANG, Y.; WU, Y.; ZHANG, L. Study on the thermal decomposition behavior of silk fibroin films by TG-FTIR analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 138, p. 1169-1176, 2019.

TAO, Y.; ZHANG, Y.; WU, Y.; ZHANG, L.; CHEN, X. Thermal transition behaviors and microstructural changes of regenerated silk fibroin films by a combination of DSC and SAXS. **Polymer**, v. 195, p. 122427, 2020.

TEIXEIRA, F. **A história da indústria têxtil paulista**. São Paulo: Editora Artemios, 2007.

TEO, W. E.; RAMAKRISHNA, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v. 17, n. 14, p. R89, 2006.

TUCKER, N. et al. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 7, p. 63-73, 2012.

- UDE, A. U. et al. Bombyx mori silk fibre and its composite: a review of contemporary developments. **Materials & Design**, v. 57, p. 298-305, 2014.
- VAN DER BRUGGEN, B. et al. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1-2, p. 307-315, 2008.
- VEPARI, C.; KAPLAN, D. L. Seda como biomaterial. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 991-1007, 2007.
- WANG, S.; LIU, X.; FENG, X. Advances in Nanofiber Membrane Fabrication for Water Treatment. **Journal of Nanomaterials**, v. 45, n. 2, p. 123-134, 2023.
- WATANABE, J. K.; YAMAOKA, R. S.; BARONI, S. A. **Cadeia produtiva da seda: diagnósticos e demandas atuais**. Londrina/PR: IAPAR, p. 30-33, 2000.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.
- WEI, S. et al. Thermal stability and crystallization behavior of regenerated silk fibroin/nano-hydroxyapatite composite films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 209, p. 368-374, 2018.
- WHANG, H. Y.; ZHANG, Y. Q.; WEI, Z. Q. Dissolution and processing of silk fibroin for materials science. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 41, p. 406-424, 2021.
- WINNACKER, M. Polyamides and their functionalization: recent concepts for their applications as biomaterials. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 7, p. 1230-1235, 2017.
- WINNACKER, M.; RIEGER, B. Biobased polyamides: recent advances in basic and applied research. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 37, n. 17, p. 1391-1413, 2016.
- WORK, W. J. et al. Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, p. 1985-2007, 2004.
- XIE, F. et al. Effect of concentration on structure and properties of concentrated regenerated silk fibroin solution. **Advanced Materials Research**, v. 311, p. 1653-1656, 2011.
- YUAN, J.; XU, G. Advances in the study of silk fibroin in different forms and formats. **Biomaterials Science**, v. 4, n. 9, p. 1312-1326, 2016.
- ZAHARIA, C. et al. Silk fibroin films for tissue bioengineering applications. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 14, p. 163-168, 2012.
- ZANATTA, D. B. et al. Evaluation of economically important traits from sixteen parental strains of the silkworm Bombyx mori L (Lepidoptera: Bombycidae). **Neotropical Entomology**, v. 38, p. 327-331, 2009.
- ZHANG, C. L.; YU, S. H. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 4423, 2014.

ZHANG, L. et al. Thermal and mechanical properties of Bombyx mori silk fibroin/nano-hydroxyapatite composites. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 1330-1344, 2019.

ZHANG, Y.; LI, X.; ZHOU, J. Recent Advances in Silk Fibroin-Based Materials for Biomedical Applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 38, n. 4, p. 45-56, 2022.

ZHAO, L.; CHEN, Y.; HUANG, S. Efficiency of Electrospun Nanofiber Membranes in Dye Removal from Water. **Environmental Science & Technology**, v. 57, n. 10, p. 670-679, 2023.

ZOLLINGER, H. Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. **Weinheim**; New York: VCH, 1987. p. 367.