

INCORPORAÇÃO DE RODAMINA B EM MEMBRANA DE POLIAMIDA PELO MÉTODO DA ADSORÇÃO

Kalil Z. R. de Sousa^a, Emerson H. de Faria^a, Liziane Marçal^a, Katia J. Ciuffi^a, Emiliane G. Ricci^a, Lucas A. Rocha^a, Eduardo J. Nassar^{a,*}, Jorge V. L. Silva^b, Marcelo F. Oliveira^b e Izaque A. Maia^b

^aUniversidade de Franca, 14404-600 Franca – SP, Brasil

^bCentro da Tecnologia da Informação Renato Archer, 13069-901 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 04/08/2020; aceito em 19/10/2020; publicado na web em 11/11/2020

RODAMINE B INCORPORATION INTO POLYAMIDE MEMBRANE BY ADSORPTION METHOD. We have incorporated rhodamine into polyamide membranes by additive manufacture selective laser sintering technology. Incorporation into 0.5 cm² membranes was conducted at different pH values and constant temperature of 25 °C. The amounts of incorporated dye were determined by a calibration curve, and analyses showed rhodamine incorporation in the order of 10⁻⁶ mol L⁻¹. The absorption spectra of the solutions and membranes after rhodamine incorporation showed maximum absorption at 553 nm and a shoulder at 522 nm, which indicated that a dimer was formed. Photoluminescence presented maximum emission at 575 nm for the sample incorporated with rhodamine in acid pH. The membranes that were treated with acid presented shorter adsorption time and demanded 180 min to reach equilibrium, whereas the non-treated membrane and the membranes that were treated with base required 1440 min to reach equilibrium. Polyamide membrane has proven to be an excellent material for the incorporation of dyes and compounds for application as luminescent sensors.

Keywords: additive manufacture; photoluminescence; zero charge potential.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a Prototipagem Rápida (PR) conhecida também como Manufatura Aditiva (MA) e/ou Impressão 3D, vem evoluindo devido à avançada tecnologia dos equipamentos utilizada para tal, passou de uma simples metodologia de preparação de protótipos para a indústria para uma sofisticada ferramenta de preparação de peças com tamanhos e formas complexas. A MA é particularmente adequada para a fabricação de praticamente qualquer forma de material ou dispositivo.^{1,2} As peças produzidas por essa técnica têm tido um crescimento rápido e contínuo em diferentes campos industriais, desde aplicações automotivas, aeroespaciais e biomédicas. A metodologia permite a criação de uma vasta gama de dispositivos em pouco tempo com vários tipos de materiais, polímeros e metais. A qualidade das peças impressas em 3D podem ter suas propriedades mecânicas comprometidas devido a sua complexidade e avaliações do comportamento desses materiais devem ser constantemente estudadas, sendo que a literatura tem relatado trabalhos neste sentido.³⁻⁵

A utilização de polímeros como componente em vários setores industriais tem se tornado mais complexas, resultando sua aplicação como material estrutural. Os processos de fabricação dessas peças evoluíram e hoje a MA tem sido essencial para satisfazer novos requisitos.⁶

A Sinterização Seletiva a Laser (SLS) é uma das tecnologias aditivas e tem se destacado devido seu maior potencial de obtenção de peças com altas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e excelente qualidade da superfície, quando comparada com outras técnicas como a Deposição por Fusão (FDM).^{5,7} A técnica SLS utiliza feixe de laser para fusão do polímero, a poliamida 12 (PA12) ainda é o polímero mais utilizado.^{8,9} As peças produzidas com PA12 podem sofrer modificações químicas utilizando processos como a metodologia sol-gel, ativando sua superfície, a qual pode acomodar diferentes íons e/ou moléculas ajustando suas propriedades para diferentes aplicações como biomateriais, sensores, liberação controlada de fármacos, entre outras.¹⁰⁻¹⁷

A Rodamina B (RB) é um corante catiônico pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos (estrutura básica) sendo sua fórmula molecular (C₂₈H₃₁N₂O₃Cl), altamente luminescente com emissão no intervalo de comprimento de onda de 580 – 600 nm, devido a sua propriedade espectroscópica tem sido utilizado como sensores para matéria orgânica, gases, ânions e cátions.^{18,19} Aplicações estão relacionadas a sensores de alta sensibilidade para íons Cu²⁺.²⁰⁻²⁶ Essas características são atribuídas às propriedades fotofísicas, fazendo dessa molécula um poderoso quimiosensor fluorescente que pode sofrer mudanças em seus comprimentos de onda de absorção e emissão, apresenta alto coeficiente de absorção e alto rendimento quântico de fluorescência.²⁷

Outra aplicação que tem chamado atenção para a RB são em lasers aleatórios (randômicos), isso se deve a fácil e econômica produção,²⁸ com aplicação em diagnósticos médicos.²⁹⁻³¹ Esse tipo de laser é diferente dos convencionais, o corante é incorporado em um meio altamente dispersante que pode amplificar a luz, sistemas coloidais,³² pós semicondutores,³³ vidros fotônicos,³⁴ pontos quânticos coloidais,³⁵ e matrizes como a sílica.^{36,37}

Inúmeros estudos na literatura têm apontado em direção da obtenção por sensores luminescentes com alta sensibilidade em baixas concentrações tem atraído a utilização de corantes orgânicos como a rodamina B, em associação com sistemas hospedeiros com propriedades físico-químicas que possam acomodar esses sensores. Neste trabalho, membranas de PA 12 com espessura de 200 µm foram produzidas por manufatura aditiva utilizando, para isso, a técnica de sinterização seletiva a laser. O corante RB foi incorporado às membranas em diferentes pH e caracterizadas por espectroscopias eletrônica e vibracional, fotoluminescência e análise térmica.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo da membrana de poliamida 12

As membranas de poliamida 12 (PA12) obtidas por manufatura aditiva (MA) e usando a técnica de sinterização seletiva a laser (SLS), foram tratadas, conforme descrito na literatura por nosso grupo.¹⁰⁻¹² As

*e-mail: eduardo.nassar@unifran.edu.br

membranas foram cortadas em pedaços de dimensões $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ ou $0,25 \text{ cm}^2$ (Figura 1) e posteriormente lavadas para que não houvesse resíduos de pó da poliamida após o processo. Em um béquer, as membranas nas dimensões acima foram colocadas em 30 mL de água destilada, deixando em agitação magnética por 60 min. Em seguida, as membranas foram retiradas e secas à temperatura ambiente. A PA foi adquirida pelo CTI da 3D Systems, DuraForm PA & GF Materials Typical Properties for SLS Systems, EUA, densidade $0,59 \text{ g cm}^{-3}$ e tamanho de partícula $58 \text{ }\mu\text{m}$.

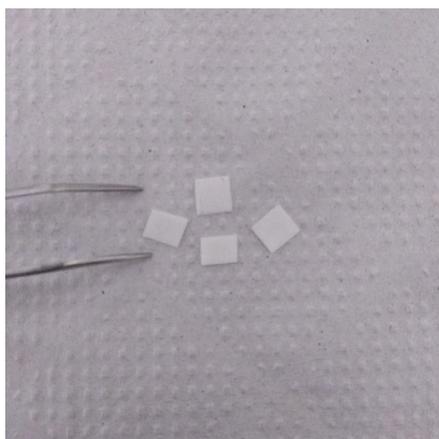


Figura 1. Membranas utilizadas no experimento

Pré-tratamento ácido e básico

As membranas foram pré-tratadas com solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético e hidróxido de amônio sob agitação magnética por 24 h. As mesmas foram lavadas com água destilada em banho de ultrassom e secas à temperatura ambiente por mais 24 h. Esse tratamento foi realizado a fim de ativar a superfície da membrana e estudar o melhor tratamento para adsorção da RB.

Preparo das soluções aquosas de Rodamina B para obtenção da curva de calibração

Preparou-se uma solução aquosa estoque de RB na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 50 mL. A partir desta solução e de cálculos de diluição, preparou-se cinco outras soluções, de concentrações: $1,0 \times 10^{-6}$, $2,5 \times 10^{-6}$, $5,0 \times 10^{-6}$, $7,5 \times 10^{-6}$,

$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em balões volumétricos de 25 mL. As medidas de absorvância das soluções foram realizadas no espectrofotômetro HP 8453. Por meio dos espectros das soluções padrão de RB com máximo de absorção em 550 nm (Figura 2a), obteve-se a curva de calibração (Figura 2b) utilizada no trabalho, que apresentou um $R^2 = 0,99857$, apresentando confiabilidade na equação da reta gerada ($y = -0,0016 + 77192,30769x$) nos dados para sua utilização na quantificação das concentrações do corante remanescentes nos sobrenadantes após a adsorção.

Preparo de soluções para obtenção do ponto de carga zero (PCZ) da membrana de PA12

O potencial de carga zero para as membranas de PA12 foram realizadas utilizando as soluções de NaCl, HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para o processo de obtenção do PCZ utilizou um reator com suporte para dez tubos de ensaio. 15 mL da solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram transferidas para 10 tubos de ensaio, o pH das soluções foram ajustados em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 utilizando HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com auxílio de um pHmetro, conforme descrito na literatura.³⁸

A cada tubo de ensaio foram adicionadas uma membrana ($0,25 \text{ cm}^2$, Figura 1) e uma barra magnética, os tubos foram colocados no suporte do reator e acoplado ao banho termostático, para manter a temperatura constante em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os tubos foram mantidos em agitação magnética (1300 rpm) durante 24 h.

Influência do pH na adsorção da RB nas membranas de PA12

Em um meio de adsorção, o pH pode afetar o grau de ionização das impurezas, assim como a carga superficial do adsorvente. Além disso, a carga superficial do adsorvente influencia na cinética da adsorção e na concentração de equilíbrio da solução.³⁹

O pH de uma solução é um parâmetro de controle importante no processo de adsorção⁴⁰ e esse parâmetro afeta a carga superficial dos adsorventes, bem como afeta o grau de ionização de diferentes corantes. Os íons hidrogênio e hidroxilas são fortemente adsorvidos e, por isso, a adsorção de outros íons é afetada pelo pH da solução. A variação no valor do pH afeta o processo de adsorção pela dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos da superfície do adsorvente.

A adsorção da RB nas membranas de PA12 em função do pH foi realizada utilizando-se uma solução de concentração $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água. Em 15 mL da solução de RB foi adicionada a membrana de

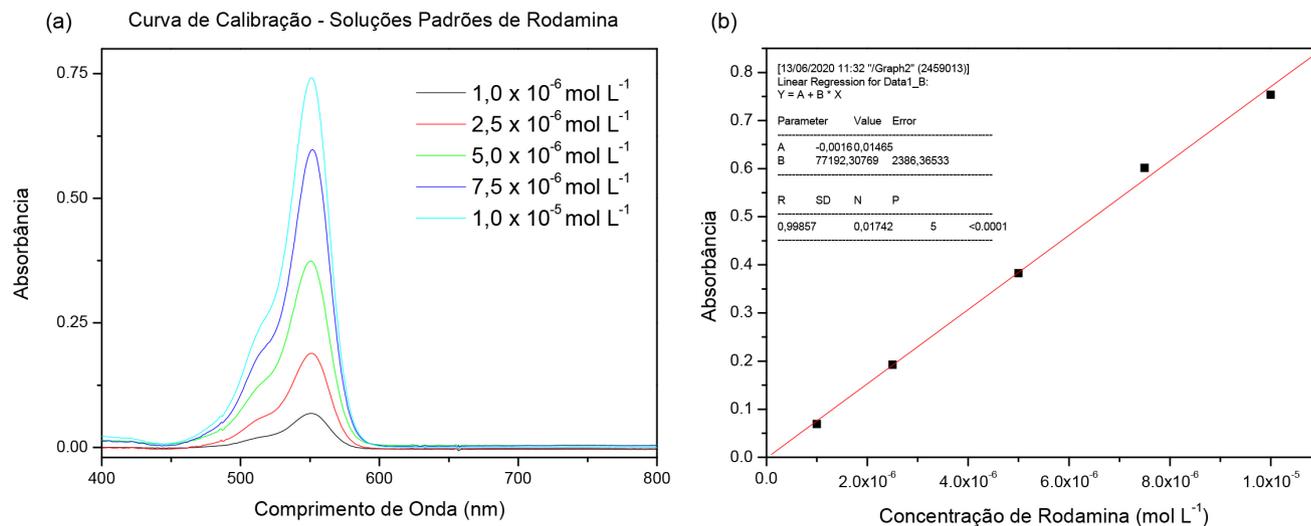


Figura 2. Espectros de absorção das soluções de Rodamina B em diferentes concentrações (a) e curva de calibração ($R^2 = 0,99857$) (b)

poliamida e tendo seus pH ajustados em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11, a Figura 3 mostra a foto do sistema utilizado. Os pHs foram medidos antes e após a incorporação em período de 24 h. As membranas foram secas à temperatura ambiente após o tempo estipulado.



Figura 3. Sistema utilizado na incorporação da RB nas membranas de PA12 à temperatura controlada de 25 °C

Caracterizações

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foram registradas a partir de 4000 à 600 cm^{-1} no modo ATR em espectrômetro Perkin-Elmer Frontier. A espectroscopia eletrônica de sólidos foi realizada em um Ocean Optic por reflectância difusa com uma sonda e lâmpada pulsada de Xe PX-2 e detector QE65000 e os espectros de absorção das soluções em um Hewlett-Packard 8453 diode array. Os espectros de emissão da RB foram realizados em um Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 equipado com duplo monocromador e fotomultiplicadora Hamamatsu R 928. As análises térmicas utilizaram um TA Instruments-SDT Q600-Simultaneous DTA-TGA, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio de potencial de carga zero é uma importante informação para entender o mecanismo da adsorção, uma vez que é possível verificar o comportamento das cargas superficiais das amostras dos adsorventes, facilitando a compressão dos processos de agregação dispersão na operação de adsorção.

A determinação da carga superficial em sólidos é um importante parâmetro para processos adsorptivos, o PCZ pode ser definido como o pH em que a superfície apresenta carga zero. O valor do pH em que a adsorção de íons depende da concentração dos íons H^+ e OH^- , permitindo prever e estimar a ionização dos grupos funcionais e como quais espécies esses grupos poderão interagir.⁴¹

A solução de cloreto de sódio apresentava pH inicial de 7,26, o qual foi ajustado à 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 e colocada em contato com as membranas de poliamida. Após 24 h de agitação, as membranas foram retiradas e secas. Os pHs das soluções foram medidos antes e após contato com as membranas de poliamida. A Figura 4 apresenta o gráfico dos pHs finais em função dos pHs iniciais das soluções de cloreto de sódio.

A superfície pode atingir carga positiva e/ou negativa, dependente do pH, promovendo a protonação ou desprotonação dos grupos funcionais superficiais.⁴² A Figura 4 apresenta o pH final em função do pH inicial (curva preta). Observam-se algumas alterações entre o

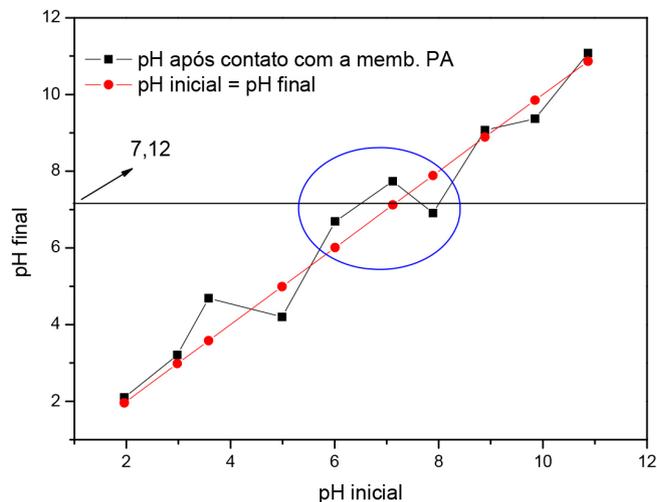


Figura 4. pH final em função do pH inicial, experimental (preto) e teórico (vermelho)

pH inicial e final, porém, o PCZ da superfície encontra-se ente 6 e 8, valor médio de 7,12. Ao traçar a curva pH inicial = pH final (curva vermelha), levando em consideração a não variação do pH, teria PCZ igual pH 7, muito próximo do observado experimentalmente, e nesse ponto a concentração de H^+ se iguala a de OH^- . Assim, o gráfico indica que abaixo de pH 6 ocorre a protonação do grupo funcional amida e sua carga é positiva, enquanto acima de pH 8 ocorre um aumento de cargas negativas na superfície da membrana de poliamida.⁴³

De modo que a adsorção do cátion é favorecida quando o pH da solução é maior que o PCZ, enquanto que a adsorção de ânions é favorecida quando o pH é menor que o PCZ.

As membranas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, a Figura 5 apresenta os espectros de FTIR das membranas após tratadas nos diferentes pHs e secas. A Figura 5 apresenta os espectros das membranas tratadas com pH ácido (2), neutro (7) e básico (11), além da membrana sem tratamento.

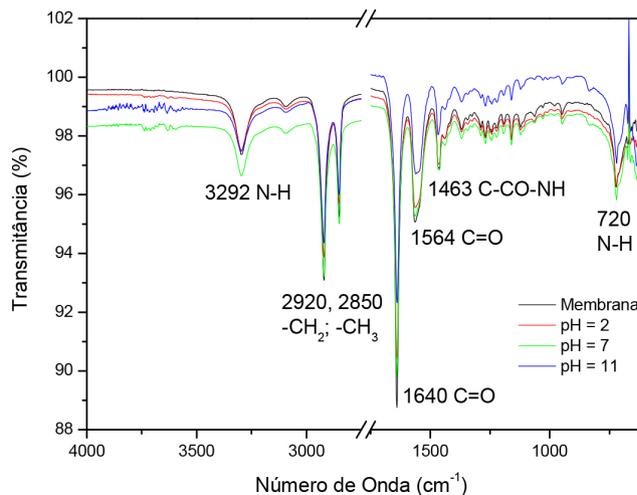


Figura 5. Espectros de infravermelho das membranas PA12 sem tratamento e após 24 h nas soluções de pH = 2, 7 e 11

A Figura 5 apresenta os modos vibracionais característico da PA12¹⁰⁻¹⁴ e não foram observadas alterações e nem deslocamentos nos picos, o que pode ser um indicativo de que as cargas superficiais não foram suficientes, o pH ao qual foram submetidas as membranas não afetou a estrutura superficial da membrana de PA12. Picos de absorção em 3292 e 720 cm^{-1} foram atribuídos a vibrações N-H, 2920

e 2850 cm^{-1} CH_2 e CH_3 , 1640 e 1564 cm^{-1} ao grupo $\text{C}=\text{O}$ e 1463 cm^{-1} ao grupo amida ($\text{C}-\text{CO}-\text{NH}$).

A Tabela 1 apresenta as atribuições das bandas de absorção no infravermelho referentes à membrana de PA12 tratada nos diferentes pHs.

Tabela 1. Atribuições das principais vibrações no infravermelho de poliamida

Picos	Atribuições
1463 cm^{-1}	$\nu_{\text{C-N}}$ (amida)
1553 cm^{-1}	δ_{NH} (amida II)
1640 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$ (amida I)
2850 e 2920 cm^{-1}	$\nu_{\text{C-H}}$
3292 e 720 cm^{-1}	$\nu_{\text{N-H}}$

A RB apresenta-se em diferentes formas, dependente do pH e do solvente, forma catiônica em pH menor que 4, zwitteriônica em pH maior que 4 e em solventes apróticos lactônica.⁴⁴ A RB foi incorporada à membrana de PA12 em diferentes pH para verificação de qual a forma é mais favorável para a incorporação, foram utilizados os mesmos pHs do experimento anterior para determinação do PCZ da membrana. A solução aquosa de RB $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ apresentou pH inicial de 8,34, os pHs foram ajustados conforme descrito na seção experimental.

As membranas de PA12, ao serem colocadas em solução aquosa, apresentam densidade menor e pouca interação superficial com a água. Após o tempo de reação, as membranas apresentaram um aumento de densidade e maior molhabilidade, e visualmente a membrana foi ao fundo da solução. A Figura 6 mostra as fotos das membranas após incorporação da RB nos diferentes pHs e observa-se a coloração característica da RB, sendo esse um indicativo da incorporação da RB na PA12.

As membranas foram caracterizadas através de análise térmica (TGA e sua derivada), espectroscopia vibracional, espectros de absorção de sólidos e determinação da quantidade incorporada através das medidas de absorção das soluções antes e após incorporação.

Os máximos de absorção da RB mostraram-se dependente do pH da solução utilizada para a incorporação. As amostras com pH ácido (2, 3 e 4) apresentaram máximo de absorção em 554 nm , para as soluções com pH 5, 6 e 7 em 550 nm e para as soluções básicas (8, 9, 10 e 11) em 547 nm . Grimm *et al.*⁴⁵ demonstraram em seu trabalho que as propriedades fotofísicas e químicas da rodamina podem ser modificadas através de substituições químicas, proporcionando absorção e emissão em diferentes comprimentos de onda. O deslocamento do máximo de absorção observado neste trabalho pode estar relacionado à região de interação entre a RB e a PA12. Na forma catiônica, a RB apresenta em sua molécula carga positiva superficial, podendo interagir com grupos doadores de elétrons da superfície da

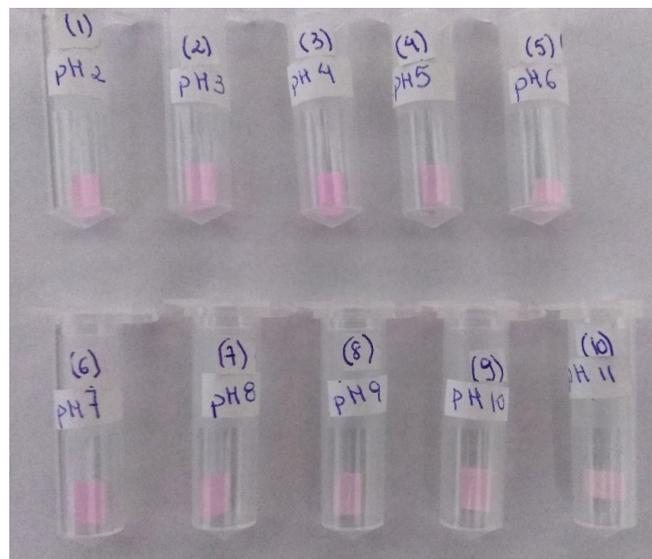


Figura 6. Fotos das membranas após a incorporação da RB em diferentes pHs

membrana, o que ocorre para $\text{pH} < 4$. A forma zwitteriônica (ocorre em $\text{pH} > 4$), as moléculas apresentam cargas positivas no grupo amina e negativas na carbonila,⁴⁴ podendo assim, interagir com a membrana em regiões diferentes, promovendo deslocamento do máximo de absorção.

Segundo Lacerda *et al.*,⁴⁶ a diminuição da adsorção quando o pH da solução foi superior a 8 pode ser devido à formação de íons hidratados de rodamina B, que leva a uma estrutura molecular maior (dímero), que dificulta a entrada do corante nos poros do adsorvente.

A RB em solução aquosa tende a formar agregados, isso é, dímeros, trímeros, ou mesmo polimerizarem entre outros, dependente do solvente e concentração, tendo influência nas propriedades espectroscópicas. O monômero se apresenta no espectro de absorção com máximo ao redor de 550 nm , enquanto o dímero em 520 nm .⁴⁷⁻⁴⁹ A Figura 7 apresenta os espectros de absorção da RB na membrana. A figura foi dividida em três partes, dependendo do pH da solução utilizada para a incorporação.

A Figura 7a apresenta um máximo em 554 nm e um ombro em 520 nm para a RB incorporada utilizando pH 2, 3 e 4, o ombro é um indicativo que a RB se encontra na forma de dímero. Nas Figuras 7b e 7c o ombro em aproximadamente 520 nm vai desaparecendo com o aumento do pH, indicando a incorporação na forma monomérica do corante. A banda de absorção ao redor de 554 nm é atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos orbitais HOMO para o LUMO do sistema conjugado da RB.⁵⁰

As Figuras 8a e 8b apresentam as análises térmicas, curva TGA e DTG para a membrana de PA12 antes da incorporação e após a incorporação da RB.

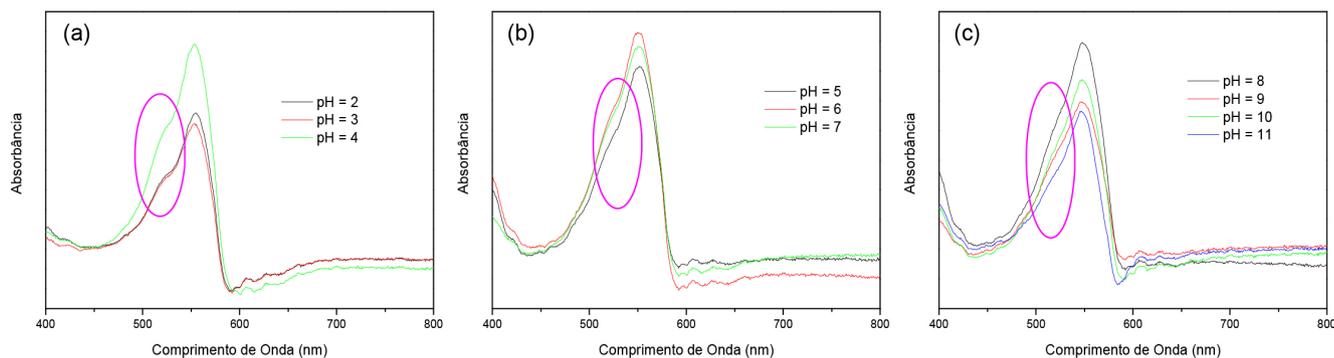


Figura 7. Espectros de absorção da RB incorporada à membrana de PA12, a) pH = 2, 3 e 4; b) pH = 5, 6 e 7 e c) pH = 8, 9, 10 e 11

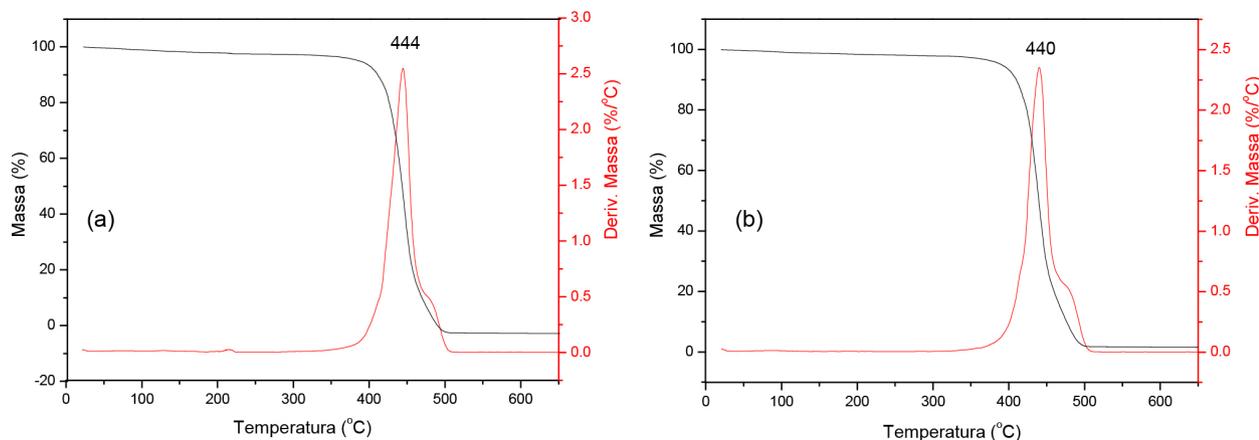


Figura 8. Curvas TGA e DTG das membranas sem (a) com RB (b)

A análise térmica apresentou pouca diferença entre a membrana pura e a membrana após incorporação da RB, sendo que nesse caso foi utilizada a amostra que foi incorporada com o pH = 7. As temperaturas máximas de decomposição são próximas, 444 °C para a PA12 e 440 °C para a PA12 com RB. A diferença não é significativa por ter sido utilizada uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O intervalo de decomposição medido na DTG mostra um aumento com relação a PA12 pura, 367-503 °C para 347-503 °C, aumento que pode estar relacionado à decomposição da RB, que deve ocorrer próximo à decomposição da PA.

Os espectros de FTIR para as membranas após incorporação da RB não apresentaram vibrações características da RB, por apresentar modos vibracionais nas mesmas regiões PA12 e por estar em concentração na ordem de 10⁻⁶ mol L⁻¹, como veremos a seguir na determinação da quantidade adsorvida na membrana. A Figura 9 apresenta a concentração de RB incorporada nas membranas em função do pH da solução.

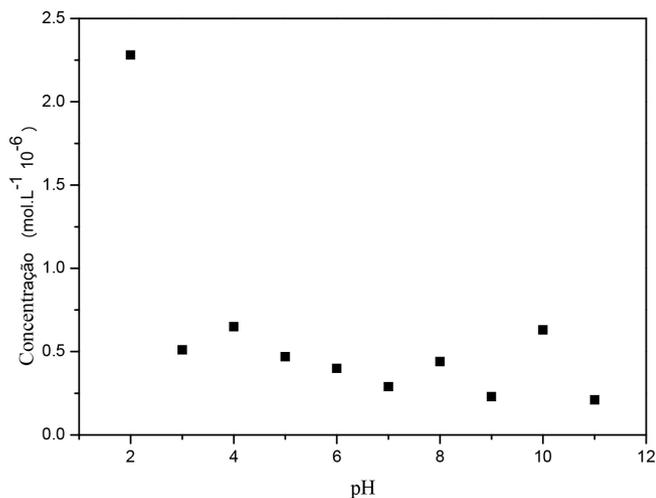


Figura 9. Quantidade de RB incorporada à membrana nos diferentes pH

A incorporação realizada em pH = 2 apresentou 4 vezes mais incorporação de RB na membrana, nesse pH a RB encontra-se na forma de dímero e catiônica, forma essa que prevaleceu após incorporação, como pode se observado nos espectros de absorção das membranas sólidas (Figura 7).

As membranas de PA12 foram tratadas com ácido e base, ativando a sua superfície com cargas positivas e negativas, respectivamente, conforme discutido anteriormente. Foi realizado o estudo do tempo de adsorção da RB nas membranas de PA12 em

função do tratamento a que foram submetidas e em uma membrana se tratamento. A Figura 10 apresenta o decréscimo da concentração em função do tempo.

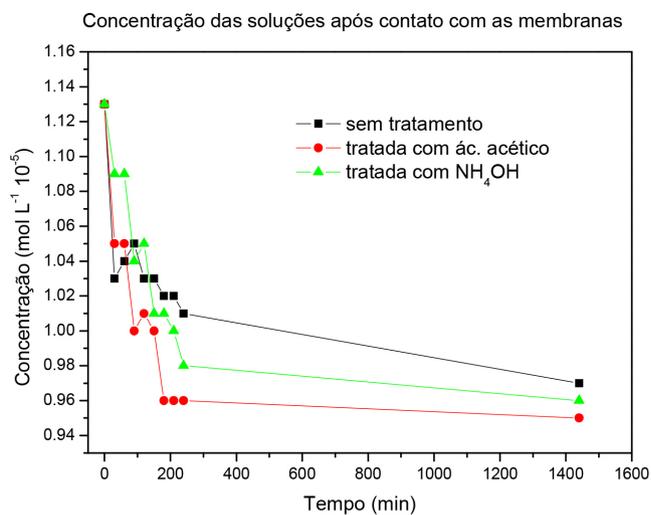


Figura 10. Concentração da solução em função do tempo de contato com a membrana de PA12

A Figura 10 mostra e confirma a tendência de maior adsorção da membrana após ser tratada com ácido, isso é, deixando a superfície com carga positiva. A membrana sem nenhum pré-tratamento apresenta a menor adsorção. A membrana tratada com ácido necessita de menos de 200 min para estabilizar, enquanto a membrana sem tratamento e a tratada com base precisaram de mais de 200 min.

A alta sensibilidade da RB e outros corantes e suas propriedades espectroscópicas, permite aplicações como corantes em células, tecidos e animais.⁴⁵ Assim, medidas de fotoluminescência foram realizadas, a Figura 11 apresenta espectro de emissão da RB em solução na concentração de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, excitado em 350 nm, comprimento de onda obtido a partir do espectro de excitação da solução de RB.

O espectro de emissão da solução é semelhante ao observado por da Silva *et al.*⁵¹ O máximo da banda de emissão da RB pode variar dependente do substituinte utilizado. Grimm *et al.*,⁴⁵ utilizando vários ligantes, observaram uma variação no comprimento de onda de emissão de 546 à 664 nm, emissão que vai da região verde do espectro eletromagnético até o vermelho passando pelo laranja. O máximo observado na solução de RB desse trabalho em solução aquosa foi em 577 nm.

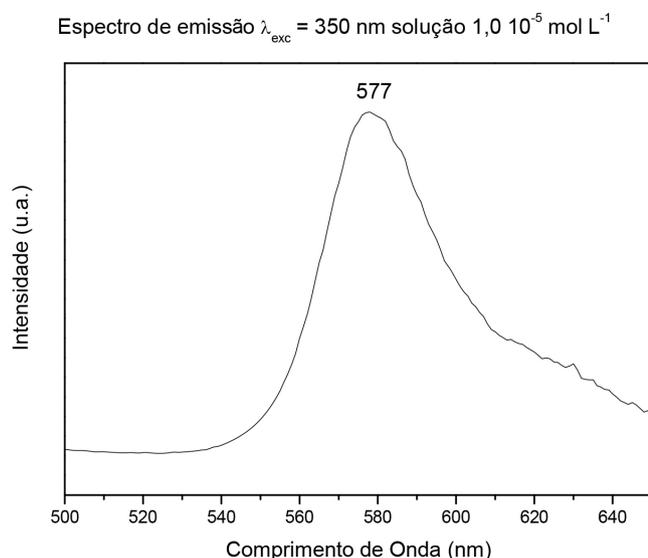


Figura 11. Espectro de emissão da solução de RB $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$

Os espectros de emissão da RB incorporada a membrana PA12 tratada com ácido e base e sem tratamentos prévios são mostrados na Figura 12.

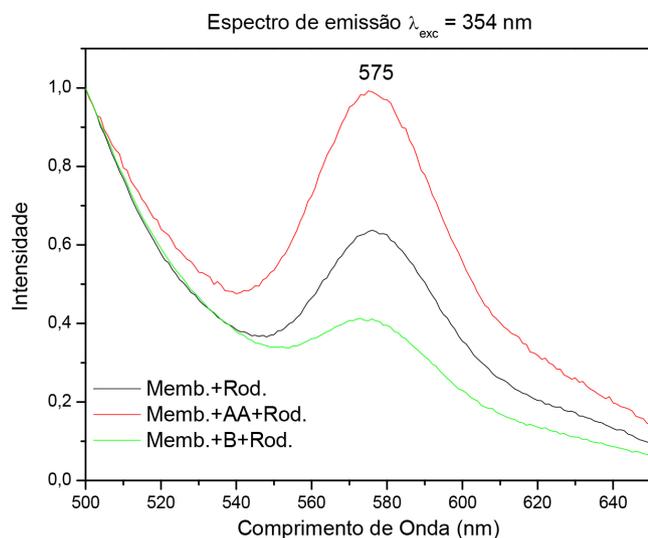


Figura 12. Espectros de emissão da RB incorporada na membrana PA12 tratada com ácido e base e sem tratamento

A Figura 12 mostra máximo de emissão em 575 nm, característica da RB, sugerindo a maior emissão para a RB incorporada na membrana após tratamento ácido, fato que pode ser relacionado à melhor interação do RB com a carga superficial da PA12 positiva.

CONCLUSÕES

A incorporação de corantes com propriedades espectroscópicas altamente luminescentes em vários tipos de matrizes abrem importante campo de aplicações como sensores e lasers aleatórios. A manufatura aditiva se mostra como uma importante tecnologia para a preparação de peças poliméricas com diferentes formas e tamanho, podendo produzir sistemas para diversas aplicações. Neste trabalho, membranas de poliamida foram preparadas pela tecnologia de sinterização seletiva a laser e tratadas e utilizadas como matriz para suportar o corante rodamina B. A incorporação proporcionou a conservação das

propriedades fotofísicas do corante em baixas concentrações, abrindo caminho para várias aplicações. O pH 2 foi o que se mostrou melhor na incorporação da rodamina B. O potencial de carga zero para a membrana ocorreu ao redor de pH 7 e mostrou que os tratamentos químicos aos quais foram submetidas as membranas não as afetaram estruturalmente, mostrando a resistência química da poliamida.

A MA apresenta-se hoje como uma tecnologia para a produção de peças poliméricas com formas, tamanho e complexidades variadas, as quais podem ser utilizadas em diversos ramos da ciência. A incorporação de moléculas luminescentes, como a RB, pode atuar como sensores e/ou aplicações em lasers randômicos. Este trabalho mostrou que a incorporação da RB em concentração na ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em membrana de PA, sem modificação de suas propriedades fotofísicas, abre caminho para as aplicações pretendidas e supracitadas.

AGRADECIMENTOS

Esse estudo foi parcialmente financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos 2015/20298-0, L.A.R., e 2019/02641-0, E.J.N) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processos 302702/2018-0, L.A.R., e 302668/2017-9, E.J.N.).

REFERÊNCIAS

- Volpato, N. Em *Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações*, Edgard Blücher: São Paulo, 2007.
- Du, Y.; Chen, J.; Meng, Q.; Dou, Y.; Xu, J.; Shen, S. Z.; *Vacuum* **2020**, *178*, 109384.
- Santonocito, D.; *Procedia Structural Integrity* **2020**, *25*, 355.
- Roszak, D. S. R.; Sagradov, I.; Sparr, H.; Ziegenhorn, M.; Kupsch, A.; Léonard, F.; Müller, B. R.; Bruno, G.; *Arch. Mech.* **2019**, *71*, 507.
- Wudy, K.; Drummer, D.; *Addit. Manuf.* **2019**, *25*, 1.
- Schob, D.; Sagradov, I.; Roszak, R.; Sparr, H.; Franke, R.; Ziegenhorn, M.; Kupsch, A.; Léonard, F.; Müller, B. R.; Bruno, G.; *Eng. Fract. Mech.* **2020**, *229*, 106841.
- Schmid, M.; *Selektives Lasersintern (SLS) mit Kunststoffen - Technologie, Prozesse und Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag: München, 2015.
- <https://wohlersassociates.com/press71.html>, acessada em outubro 2020.
- Lanzl, L.; Wudy, K.; Drummer, D.; *Polym. Test.* **2020**, *83*, 106313.
- de Souza, M. L.; Moscardini, S. B.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Rocha, L. A.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *Quim. Nova* **2018**, *41*, 519.
- de Souza, É. A.; Rocha, L. A.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *J. Inorg. Biochem.* **2018**, *180*, 171.
- de Souza, É. A.; de Campos, B. M.; Rocha, L. A.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *Quim. Nova* **2016**, *39*, 1044.
- de Campos, B. M.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 1029.
- Bandeira, L. C.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; Salgado, I. M.; Fernandes, M. H. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 810.
- Nassar, E. J.; Bandeira, L. C.; de Campos, B. M.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *J. Nanostruct. Polym. Nanocomp.* **2011**, *7*, 47.
- de Campos, B. M.; Bandeira, L. C.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *Virtual and Physical Prototyping* **2011**, *6*, 33.

17. Bandeira, L. C.; de Campos, B. M.; De Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 67.
18. Zhang, L.; Li, B.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *74*, 1060.
19. Zhang, L.; Li, B.; Su, Z.; Yue, S.; *Sens. Actuators, B* **2010**, *143*, 595
20. Yu, C.; Chen, L.; Zhang, J.; Li, J.; Liu, P.; Wang, W.; Yan, B.; *Talanta* **2011**, *85*, 1627.
21. Hu, Z. Q.; Wang, X. M.; Feng, Y. C.; Ding, L.; Lu, H. Y.; *Dyes Pigm.* **2011**, *88*, 257.
22. Leite, A.; Silva, A. M.; Cunha-Silva, L.; de Castro, B.; Gameiro, P.; Rangel, M.; *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6110.
23. Kar, C.; Adhikari, M. D.; Ramesh, A.; Das, G.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 743.
24. Yang, Y.; Huo, F.; Yin, C.; Chu, Y.; Chao, J.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Li, S.; Lv, H.; Zheng, A.; Liu, D.; *Sens. Actuators, B* **2013**, *177*, 1189.
25. Rathinam, B.; Chien, C. C.; Chen, B. C.; Liu, J. H.; *Tetrahedron* **2013**, *69*, 235.
26. Jiang, X.; Meng, G.; *J. Lumin.* **2013**, *135*, 227.
27. Li, M.; Lv, H.-S.; Luo, J.-Z.; Miao, J.-Y.; Zhao, B.-X.; *Sensors Actuators, B* **2013**, *188*, 1235.
28. Luan, F.; Gu, B.; Gomes, A. S. L.; Yong, K.-T.; Wen, S.; Prasad, P. N.; *Nano Today* **2015**, *10*, 168.
29. Wiersma, D. S.; *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 359.
30. Redding, B.; Choma, M. A.; Cao, H.; *Nat. Photon.* **2012**, *6*, 355.
31. Karl, A. T.; Zimmerman, D. L.; *Journal of Statistical Planning and Inference* **2021**, *211*, 107.
32. Lawandy, N. M.; Balachandran, R. M.; Gomes, A. S. L.; Sauvain, E.; *Nature* **1994**, *368*, 436.
33. Cao, H.; Xu, J. Y.; Seelig, E. W.; Chang, R. P. H.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2997.
34. Gottardo, S.; Sapienza, R.; García, P. D.; Blanco, A.; Wiersma, D. S.; López, C.; *Nat. Photon.* **2008**, *2*, 429.
35. Wang, Y.; Ta, V. D.; Gao, Y.; He, T. C.; Chen, R.; Mutlugun, E.; Demir, H. V.; Sun, H. D.; *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2954.
36. Ta, V. D.; Nguyen, T. T.; Nghiem, T. H. L.; Tran, H. N.; Le, A. T.; Dao, N. T.; Duong, P.; D.; Mai, H. H.; *Opt. Commun.* **2020**, *475*, 126207.
37. Rocha, L. A.; Caiut, J. M. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; Martines, M. A. U.; Freiria, J. do C.; Dexpert-Ghys, J.; Verelst, M.; *Nanotechnology* **2010**, *21*, 155603.
38. Prahaz, D.; Kartika, Y.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 32.
39. Santhi, T.; Prasad, A. L.; Manonmani, S.; *Arabian J. Chem.* **2014**, *7*, 494.
40. Ahmed, K.; Rehman, F.; Pires, C. T. G. V. M. T.; Rahim, A.; Santos, A. L.; Airoldi, C.; *Microporous and Mesoporous Mater.* **2016**, *236*, 167.
41. Perilli, T. A. G.; Sicupira, D. C.; Mansur, M. B.; Ladeira, C. Q.; *HOLOS* **2014**, *3*, 264.
42. Coronell, O.; Marinas, B. J.; Zhang, X.; and Cahill, D. G.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5260.
43. Jun, B.-M.; Cho, J.; Jang, A.; Chon, K.; Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Rho, H.; *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *247*, 117026.
44. Setiawan, D.; Kazaryan, A.; Martoprawiro, A. M.; Filotov, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11238.
45. Grimm, J. B.; Muthusamy, A. K.; Liang, Y.; Brown, T. A.; Lemon, W. C.; Patel, R.; Lavis, L. D.; *Nat. Methods* **2017**, *14*, 987.
46. Lacerda, V. L.; López-Sotelo, J. B.; Correa-Guimarães, A.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Báscones, M.; Navas-García, L. M.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J.; *J. Environ. Manage.* **2015**, *155*, 67.
47. Mchedlov-Petrosyan, N. O.; Kholin, Y. V.; *Russian J. Appl. Chem.* **2004**, *77*, 414.
48. Fujii, T.; Nishikiori, H.; Tamura, T.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 424.
49. Dunsbach, R.; Schmidt, R.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *85*, 275.
50. Bockstette, M.; Wohrle, D.; Braun, I.; Schulz-Ekloff, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 83.
51. da Silva, A. A.; Flor, J.; Davolos, M. R.; *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1118.