

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo desta tese  
será disponibilizado somente a partir  
de 02/06/2019.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Produção e caracterização de nanocompósitos  
PVDF/argila e PVDF/zeólita obtidos pela técnica de  
fiação por sopro em solução para remoção de metais.**

**LINCON ZADOROSNY**

**Orientador:** Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge  
**Co-orientadora:** Profa. Dra. Mirian Cristina dos Santos

Ilha Solteira – SP  
2017

---

LINCON ZADOROSNY

Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais.

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de DOUTOR em Ciência dos Materiais.  
Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.

**Orientador:** Dr. Luiz Francisco Malmonge

**Co-orientadora:** Profa. Dra. Mirian Cristina dos Santos

Ilha Solteira – SP

2017

---

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Z17p Zadorosny, Lincon.  
Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopra em solução para remoção de metais. / Lincon Zadorosny. – Ilha Solteira: [s.n.], 2017  
150 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017

Orientador: Luiz Francisco Malmonge  
Co-orientador: Mirian Cristina dos Santos  
Inclui bibliografia

1. Nanocompósito. 2. Poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF. 3. Fiação por sopra em solução. 4. Argila. 5. Zeólita. 6. Remoção de metais.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO DA TESE:** Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/Argila e PVDF/Zeólita obtidos pela técnica de Fiação por Sopros em Solução para remoção de metais

**AUTOR:** LINCON ZADOROSNY


**ORIENTADOR:** LUIZ FRANCISCO MALMONGE

**COORIENTADORA:** MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. GERSON LUIZ MANTOVANI  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC

  
Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA  
Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 02 de junho de 2017



*Existem pais bons,  
Existem pais maravilhosos,  
Existem pais perfeitos,  
Existem o Aristeu e a Sueli  
Meus pais...*

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pela orientação e conselhos. Levo daqui um amigo para toda a vida.

A Profa. Dra Mirian Cristina dos Santos, pela co-orientação, pelas sugestões e atenção durante todo o trabalho.

Aos Profs. Dr. José Antônio Malmonge, Dra. Darcy Hiroe Fuji Kanda, Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima, Dr. Walter Katsumi Sakamoto, Dr. Edinilton Moraes Cavalcante, Dr. Fernando Rogério de Paula, que fazem parte do grupo de polímeros, do qual tenho orgulho de fazer parte nos últimos seis anos. Vocês são pessoas maravilhosas, de caráter inquestionável, exemplos que seguirei para sempre.

Ao Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada e a Profa. Dra. Márcia Regina de Moura Aouada do grupo de compósitos e nanocompósitos híbridos (GCNH) por serem extremamente solícitos quando os procurei. Estendo meus agradecimentos também aos alunos do grupo pela receptividade sempre que ali estive.

Ao técnico Ricardo Moutinho da Silva da UNESP de Araraquara e ao técnico Alexandre Marques da Silva da UNESP Ilha solteira, pelas leituras dos testes de adsorção.

Ao técnico Élton Souza pelas análises de MEV e EDX.

Ao Dr. Caio Gomide Otoni, da EMBRAPA São Carlos, pelas medidas de ângulo de contato.

A todos os amigos que tive o prazer de conhecer e conviver, pessoas que transformaram as rotinas dos laboratórios em dias mais agradáveis. Cito aqui alguns deles: Maycon Rotta, Maycon, Eliza, Tiago, Josi, Danilo, Eli, Nádia, Eder, Cícero, Lilian, Mario, Guilherme, Alexander, Gisele, Pirica, Gabriel, Regiane, Will, Daniel, Edi Carlos.

Ao Dr. Alex Otávio Sanches, grande amigo e companheiro, e seus pais Valdir e Aparecida, pessoas maravilhosas.

Aos meus grandes amigos Egbert Leite, Paulo Rubião, Paulo Henrique e Cesar Vano. O tempo passa, etapas são vencidas, e vocês estão sempre presentes.

---

A todos meus tios, tias e primos, que amo muito, em especial a Irene, Mauro, minha irmãzinha Ayla, Marlene, Valeria, Vitor, Victinho, Luis Fernando, Dorothy, Fernando, Fernandinho, Aninha, Juliana, Luciano, Maria Helena e Paulo. Adoro os momentos que passamos juntos.

Ao meu sogro Sérgio, minha sogra Luzia, meus cunhados e suas esposas Rodrigo, Elayne, Ricardo e Silvia, e meus sobrinhos de coração Fhellype, João Otávio e Murilo. Obrigado por abrirem as portas de sua casa e me tornarem parte de sua família.

Ao meu irmão Rafael Zadorosny, a quem tenho profunda admiração, além de irmão é um grande amigo.

Ao meu sobrinho André Zadorosny, menino extremamente inteligente, educado, e que só me dá alegria, titio te ama.

Não poderia de deixar de citar meu irmão Demétrius Zadorosny, que é um anjinho que olha por mim lá do céu. Como explicar tanto amor por alguém que nem conheci?

Aos meus pais, Aristeu Zadorosny e Sueli Zadorosny, por sempre me incentivarem a estudar e ler. Vocês sempre se esforçaram ao máximo, para que eu pudesse me dedicar exclusivamente aos estudos, sou o que sou por causa de vocês.

A minha noiva Natalia Fernanda Novo por sempre me apoiar, estar presente, e entender as dificuldades da minha formação. Obrigado por todas as abdições que fez, logo colheremos os frutos de tudo isso. *“You know it's true, everything I do, I do it for you”*.

Por fim, a agência de financiamento CNPq pela bolsa de estudos e reserva técnica que tornou a pesquisa viável.



---

"Seja quem você for, seja qualquer posição que você tenha na vida, do nível altíssimo ao mais baixo social, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

*Ayrton Senna*

---

## RESUMO

Nanocompósitos com matriz de fibras em escala micro e nanométrica de poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF com adição de argila montmorilonita ou zeólita faujasita – FAU, nas concentrações de 3%, 5%, 10%, 20% e 30%, foram produzidas pela técnica de fiação por sopro em solução e submetidas a caracterizações morfológica e estrutural (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Difractometria de Raios X – DRX e Energia Dispersiva de Raios X – EDX). As análises térmicas foram feitas por Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC e Análise Termogravimétrica – TGA; as mecânicas por análises de Tensão – Deformação; e de molhabilidade por Ângulo de Contato. As amostras foram submetidas a testes de remoção de metais pesados através da adsorção em banho e em membrana. Os resultados demonstraram queda da espessura dos nanocompósitos, que passaram de 500  $\mu\text{m}$  do polímero puro, para 251  $\mu\text{m}$  e 315  $\mu\text{m}$  para os nanocompósitos com 30% de argila e FAU, respectivamente. A técnica de MEV evidenciou amostras com grande quantidade de fibras lisas, uniformes, cilíndricas e pouco aglomeradas, cujos diâmetros foram inferiores a 200 nm. A ferramenta de EDX confirmou a presença dos elementos da argila e da FAU dispersos por todo o filme, porém surgem aglomerados com o aumento de sua concentração. A técnica de DRX demonstrou a presença das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  da matriz, além disso, o aumento da quantidade de argila e FAU nos nanocompósitos intensificou seus picos característicos. A técnica DSC revelou que o ponto de fusão não foi alterado, porém o TGA indica que as cargas atuam como catalisadores, diminuindo a temperatura de degradação. Os testes de tensão-deformação apontaram queda na deformação dos nanocompósitos, no entanto, a tensão na ruptura e módulo de elasticidade apresentam melhora com a incorporação de até 5% de cargas. O ângulo de contato demonstrou que a presença das cargas nos filmes aumenta a rugosidade da superfície elevando sua hidrofobicidade, mas a adição de 5% de etanol a água aumentou a molhabilidade dos mesmo. Os testes de adsorção (banho) mostraram que os nanocompósitos com 30% no tempo de 24 horas em meio água/etanol (95/5 V/V), foram condições ideais, atingindo 87% de remoção de Pb. Os modelos de pseudo-segunda ordem e Langmuir foram os mais apropriados para descrever os dados cinéticos e de isoterma de adsorção, respectivamente. Os testes de membrana apontaram os nanocompósitos com 10%, tanto de argila quanto de FAU os mais indicados, atingindo remoção superior a 90% dos metais, sendo a presença do etanol um parâmetro menos relevante.

**Palavras chave:** Nanocompósito, PVDF, Argila, FAU, FSS, remoção de metais.

---

## ABSTRACT

Nanocomposites with fibers matrix at micron and nanoscale of poly(vinylidene fluoride) - PVDF with addition of montmorillonite clay or faujasite zeolite - FAU, in the concentrations of 3%, 5%, 10%, 20% and 30% were produced by the solution blow spinning technique and submitted to morphological and structural characterizations, i.e., Scanning Electron Microscopy–SEM, X-ray Diffractometry-XRD and X-ray Dispersive Energy-EDX. The thermal analyzes were made by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The mechanics characterizations were carried out by stress-strain analysis and wettability characteristics was analyzed by Contact Angle. The samples were subjected to tests of heavy metal removal by adsorption on a bath and on a membrane. The results showed a decreasing of the thickness of the nanocomposites, from 500  $\mu\text{m}$  for the pure polymer to 251  $\mu\text{m}$  and 315  $\mu\text{m}$  for the nanocomposites with 30% of clay and FAU, respectively. SEM technique showed samples with a large amount of smooth, uniform, cylindrical and slightly agglomerated fibers whose diameters were lower than 200 nm. The EDX tool confirmed the presence of the elements of the clay and FAU dispersed through the film. However, agglomerates appear as the concentration of those materials is increased. The XRD technique showed the presence of the crystalline phases  $\alpha$  and  $\beta$  of the matrix, in addition, the increase of the amount of clay and FAU in the nanocomposites intensified its characteristic peaks. The DSC technique showed that the melting point was not altered, but the TGA indicates that the charges act as catalysts, reducing the degradation temperature. The stress-strain tests showed a decrease in the deformation of the nanocomposites, however, the tensile strength at the rupture and modulus of elasticity showed improvement with the incorporation of up to 5% of charges. The contact angle showed that the presence of the fillers in the films increases surface roughness by increasing their hydrophobicity, but the addition of 5% of ethanol in the water increased the surface wettability. The adsorption tests showed that the ideal conditions for the higher removal content of lead (87%) was using nanocomposites in concentration of 30% during 24 hours in water/ethanol (95/5 V/V). The pseudo-second order and Langmuir models were the most appropriate to describe the kinetic and the adsorption isotherm data, respectively. Membrane tests indicated that the nanocomposites with 10% of both clay and FAU were the most indicated, achieving a removal content of more than 90% of the metals. Additionally, the presence of ethanol was not relevant.

**Keywords:** Nanocomposite, PVDF, Clay, FAU, SBS, metal removal.

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: AUMENTO DA QUANTIDADE DE POROS COM A REDUÇÃO DAS FIBRAS. ....	26
FIGURA 2: (A) CUBO DE COMPRIMENTO DE LADO $L$ ; (B) CUBO PARTIDO AO MEIO FORMANDO 8 CUBOS COM METADE DO COMPRIMENTO DO PRIMEIRO. ....	27
FIGURA 3: APLICAÇÕES RELACIONADAS ÀS NANOFIBRAS POLIMÉRICAS. ....	28
FIGURA 4: ESQUEMA UTILIZADO EM EXPERIMENTOS DE ELETROFIAÇÃO. ....	29
FIGURA 5: ESQUEMA EXPERIMENTAL DA FSS.....	31
FIGURA 6: PROJETO DO BICO USADO NA FSS. ....	31
FIGURA 7: FÓRMULA ESTRUTURAL DO MONÔMERO VDF E DA UNIDADE REPETITIVA DO PVDF.....	36
FIGURA 8: CONFORMAÇÃO MOLECULAR DA FASE A DO PVDF .....	36
FIGURA 9: CONFORMAÇÃO <i>ALL TRANS</i> DA FASE B.....	37
FIGURA 10: ARRANJO ESTRUTURAL BÁSICO DE UMA ZEÓLITA MOSTRANDO UM CÁTION (M) BIVALENTE COMPENSANDO A CARGA AL, PELA SUBSTITUIÇÃO DE SI NO TETRAEDRO. ..	39
FIGURA 11: ESTRUTURA DA ZEÓLITA FAUJASITA .....	42
FIGURA 12: ESTRUTURA 2:1 DOS FILOSSILICATOS. ....	44
FIGURA 13: AGENTES DE ADSORÇÃO. ....	45
FIGURA 14: TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. ....	48
FIGURA 15: (A) PVDF; (B) ARGILA; (C) FAUJASITA. ....	52
FIGURA 16: FOTO DO APARATO EXPERIMENTAL. ....	53
FIGURA 17: FILME COMPOSTO DE FIBRAS DO POLÍMERO PVDF. ....	53
FIGURA 18: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA O PREPARO DAS SOLUÇÕES. ....	55
FIGURA 19: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA CURVA TENSÃO DEFORMAÇÃO, MOSTRANDO DEFORMAÇÃO ELÁSTICA LINEAR, EM UM CICLO DE CARGA E DESCARGA. ....	59
FIGURA 20: COMPORTAMENTO TÍPICO DA CURVA TENSÃO DEFORMAÇÃO ATÉ A FRATURA DO MATERIAL, PONTO F. O PONTO M INDICA O LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO. OS DETALHES CIRCULARES REPRESENTAM A GEOMETRIA DO CORPO DE PROVA EM VÁRIOS PONTOS AO LONGO DA CURVA. ....	59
FIGURA 21: ÂNGULO DE CONTATO ( $\theta$ ) ENTRE A GOTA DE UM LÍQUIDO E UMA SUPERFÍCIE SÓLIDA PLANA E HORIZONTAL. ....	60
FIGURA 22: APARATO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES DE MEMBRANA. ....	63

---

FIGURA 23: CILINDRO MACIÇO USADO COMO COLETOR ROTATIVO.....	65
FIGURA 24: COMPORTAMENTO DO GÁS NA REGIÃO PRÓXIMA AO CILINDRO ROTATIVO.....	66
FIGURA 25: GRADE CILÍNDRICA USADO PARA COLETA DAS FIBRAS .....	66
FIGURA 26: ESPESSURA DOS FILMES: (A) PVDF/ARGILA E (B) PVDF/FAU.....	67
FIGURA 27: MEV DOS FILMES DE PVDF COM ARGILA NAS QUANTIDADES: (A) PVDF PURO; (B) 3%; (C) 5%; (D) 10%; (E) 20% E (F) E 30%.....	69
FIGURA 28: COMPARAÇÃO ENTRE A VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES COM O DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	71
FIGURA 29: ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. .....	72
FIGURA 30: MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS O (VERDE), SI (VIOLETA) E AL (AMARELO) NOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA NAS CONCENTRAÇÕES: (A) 3%; (B) 5%; (C) 10%; (D) 20% E (E) 30%. .....	75
FIGURA 31: MEV DOS FILMES DE PVDF COM ZEÓLITA NAS QUANTIDADES: (A) PVDF PURO; (B) 3%; (C) 5%; (D) 10%; (E) 20% E (F) 30%. .....	77
FIGURA 32: COMPARAÇÃO ENTRE A VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES COM O DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS DOS NANOCOMPÓSITO COM ZEÓLITA. ....	79
FIGURA 33: ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) DOS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. .....	80
FIGURA 34: MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS O (VERDE), SI (VIOLETA) E AL (AMARELO) NOS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA NAS CONCENTRAÇÕES: (A) 3%; (B) 5%; (C) 10%; (D) 20% E (E) 30%. .....	82
FIGURA 35: DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PARA O FILME DE PVDF PURO E PARA ARGILA EM PÓ.....	84
FIGURA 36: DRX DA ARGILA PURA COM AS CARTAS DE IDENTIFICAÇÃO DE SEUS ELEMENTOS CONSTITUINTES. ....	85
FIGURA 37: DRX DOS NANOCOMPÓSITOS DE PVDF COM ARGILA: (A) ARGILA PURA; (B) PVDF PURO; (C) ARGILA 3%; (D) ARGILA 5%; (E) ARGILA 10%; (F) ARGILA 20% E (G) ARGILA 30%. .....	86
FIGURA 38: DRX DA ZEÓLITA PURA E CARTA DE IDENTIFICAÇÃO. ....	88
FIGURA 39: DRX DA ZEÓLITA PURA E SEUS NANOCOMPÓSITOS.....	89
FIGURA 40: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE ARGILA.....	90
FIGURA 41: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO PVDF PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	91
FIGURA 42: DTG DO O PVDF PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	92

---

FIGURA 43: CURVAS DE DSC OBTIDAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE ZEÓLITA. ....	93
FIGURA 44: CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO PVDF PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	94
FIGURA 45: DTGA PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE ZEÓLITA. ....	94
FIGURA 46: CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO PVDF E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	96
FIGURA 47: CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO PVDF E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	98
FIGURA 48: VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O PVDF E NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA ....	100
FIGURA 49: MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO ÂNGULO PARA O PVDF E NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. AS BARRAS DE ERRO INDICAM O DESVIO PADRÃO DAS MEDIDAS. ....	100
FIGURA 50: VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O PVDF E NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	103
FIGURA 51: MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO ÂNGULO PARA O PVDF E NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. AS BARRAS DE ERRO INDICAM O DESVIO PADRÃO DAS MEDIDAS. ....	104
FIGURA 52: DETERMINAÇÃO DO PCZ DO NANOCOMPÓSITO COM ARGILA: (A) ÁGUA; (B) ETANOL. ....	107
FIGURA 53: DETERMINAÇÃO DO PCZ DO NANOCOMPÓSITO COM FAUJASITA: (A) ÁGUA; (B) ETANOL. ....	108
FIGURA 54: QUANTIDADE DE ÍONS ADSORVIDOS ( $N_F$ ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE PARA TODOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	110
FIGURA 55: QUANTIDADE DE ÍONS ADSORVIDOS ( $N_F$ ) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE PARA TODOS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	111
FIGURA 56: QUANTIDADE DE ÍONS ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO PARA NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	114
FIGURA 57: QUANTIDADE DE ÍONS ADSORVIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO PARA NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	116
FIGURA 58: AJUSTE AO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – PRIMEIRA ORDEM PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	118
FIGURA 59: AJUSTE AO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – SEGUNDA ORDEM PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	119
FIGURA 60: AJUSTE AO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO–PRIMEIRA ORDEM PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	121
FIGURA 61: AJUSTE AO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO–SEGUNDA ORDEM PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	122

---

FIGURA 62: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORTIVO: NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	125
FIGURA 63: AJUSTE AO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR. NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	126
FIGURA 64: AJUSTE AO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH. NANOCOMPÓSITO COM ARGILA.....	127
FIGURA 65: INFLUENCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORTIVO: NANOCOMPÓSITOS COM FAU.....	130
FIGURA 66: AJUSTE AO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR. NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA .....	131
FIGURA 67: AJUSTE AO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH. NANOCOMPÓSITO COM ZEÓLITA. ....	132

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE ALGUNS POLÍMEROS E SOLVENTES.....	35
TABELA 2: CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS, SEUS CÓDIGOS E POROS. ....	41
TABELA 3: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE LANGMUIR. ....	49
TABELA 4: FATOR DE SEPARAÇÃO ADIMENSIONAL E TIPO DE ISOTERMA .....	49
TABELA 5: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FREUNDLICH. ....	50
TABELA 6: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. ....	51
TABELA 7: QUANTIDADES DOS MATERIAIS USADOS PARA O PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	54
TABELA 8: VARIÁVEIS DOS TESTES DE ADSORÇÃO .....	63
TABELA 9: VALORES MÉDIOS DA ESPESSURA DOS FILMES DE PVDF COM SEUS RESPECTIVOS ERROS.....	67
TABELA 10: DADOS DO EDX PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	74
TABELA 11: VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES E DIÂMETRO MÉDIO DAS FIBRAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE ARGILA E ZEÓLITA. ....	79
TABELA 12: EDX PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	81
TABELA 13: PICOS DA MONTMORILONITA E SUAS RESPECTIVAS DISTÂNCIAS INTERPLANARES. ....	87
TABELA 14: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO PVDF E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	96
TABELA 15: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO PVDF E DOS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	98
TABELA 16: ÂNGULO DE CONTATO PARA O PVDF E NANOCOMPÓSITOS PVDF/ARGILA COM ÁGUA E MISTURA ÁGUA/ETANOL (95/05).....	102
TABELA 17: ÂNGULO DE CONTATO PARA O PVDF E NANOCOMPÓSITOS PVDF/FAU EM ÁGUA E MISTURA ÁGUA/ETANOL (95/05).....	105
TABELA 18: COMPARAÇÃO ENTRE OS ÂNGULOS DE CONTATO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PVDF/ARGILA E PVDF/FAU NO TEMPO DE 1S E 60S.....	106
TABELA 19: RESULTADOS OBTIDOS DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pb E Cu PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA EM MEIO AQUOSO.....	109
TABELA 20: RESULTADOS OBTIDOS DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Pb E Cu PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM FAU EM MEIO AQUOSO.....	111



---

TABELA 21: RESULTADOS OBTIDOS DOS TESTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA EM MEIO AQUOSO.....	113
TABELA 22: RESULTADOS OBTIDOS DOS TESTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA EM MEIO ETANÓLICO.....	113
TABELA 23: RESULTADOS OBTIDOS DOS TESTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA EM MEIO AQUOSO. ....	115
TABELA 24: RESULTADOS OBTIDOS DOS TESTES DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA EM MEIO ETANÓLICO. ....	115
TABELA 25: COMPARAÇÃO ENTRE OS ADSORVENTES ARGILA E FAU NA REMOÇÃO DOS METAIS.....	116
TABELA 26: PARÂMETROS OBTIDO DOS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM, EM MEIO AQUOSO E ETANÓLICO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	120
TABELA 27: PARÂMETROS OBTIDO DOS AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM, EM MEIO AQUOSO E ETANÓLICO PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	123
TABELA 28: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORTIVO: NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA EM MEIO AQUOSO. ....	124
TABELA 29: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORTIVO: NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA EM MEIO ETANÓLICO.....	125
TABELA 30: PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA.....	128
TABELA 31: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORTIVO: NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA EM MEIO AQUOSO. ....	129
TABELA 32: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORTIVO: NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA EM MEIO ETANÓLICO. ....	129
TABELA 33: PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, PARA OS NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA. ....	133
TABELA 34: TESTE DE MEMBRANA NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA. ....	134
TABELA 35: TESTE DE MEMBRANA NANOCOMPÓSITOS COM ZEÓLITA.....	135

---

## Lista de abreviações

FSS - Fiação por sopro em solução

SBS - *Solution blow spinning*

PVDF - poli(fluoreto de vinilideno)

FAU - Faujasita

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Energia dispersiva de raios X

DRX – Difractometria de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

TG – Termogravimetria

Pb - Chumbo

Cu - Cobre

P – Pressão

$\rho$  - Massa específica do fluido

$v$  – Velocidade

$c$  - Concentração da solução

$\beta$  – Vazão da solução polimérica

D - Distância de trabalho

$\omega$  - Velocidade de rotação do coletor

$U$  - Energia interna

$S$  – Entropia

$G$  - Energia livre de Gibbs

$H$  - Entalpia

DEC - Densidade de energia coesiva

$\delta$  - Parâmetro de Solubilidade

VDF - Fluoreto de vinilideno

---

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

Si - Silício

Al - Alumínio

SO<sub>2</sub> - Dióxido de enxofre

CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono

PCZ - Ponto de carga zero

$N_f$  - Quantidade de íons adsorvidos

$N_a$  - Número de mols inicial

$N_s$  - Número de mols final

$m$  - Massa do adsorvente

$N_0$  - Concentração inicial de metal

$N_c$  - Concentração do soluto remanescente na solução após o equilíbrio

$N_{fmax}$  - Quantidade de adsorvato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular

$b$  - Constante de equilíbrio de Langmuir

$R_L$  - Fator de separação

$K_f$  - Constante de equilíbrio de Freundlich

$n$  - Intensidade de adsorção do modelo de Freundlich

$N_t$  - Quantidade de adsorvato adsorvido no tempo  $t$

$K_1$  - Constantes da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem

$K_2$  - Constantes da velocidade de adsorção Pseudo-segunda ordem.

DMF - Dimetilformamida

$\chi$  - Desvio médio padrão

$\sigma$  - Tensão

$\varepsilon$  - Deformação

E - Módulo de elasticidade

LRT - Limite de resistência a tração

---

$\gamma$ - Tensão superficial

ppm – Partes por milhão

PS - Porcentagem de separação

K - Potássio

Na – Sódio

F – Flúor

O – Oxigênio

r - Parâmetro de rugosidade

---

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. OBJETIVO GERAL .....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	24
3.2. NANOFIBRAS POLIMÉRICAS .....	25
3.3. ELETROFIAÇÃO .....	28
3.4. FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO .....	30
3.5. POLÍMEROS EM SOLUÇÃO .....	33
3.6. POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) .....	35
3.7. ZEÓLITAS .....	38
3.8. ARGILAS .....	43
3.9. ADSORÇÃO .....	45
3.9.1 ANÁLISE DOS TESTES DE ADSORÇÃO .....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	52
4.1. MATERIAIS.....	52
4.2. MÉTODOS .....	52
4.2.1. OBTENÇÃO DAS MICRO E NANOFIBRAS DE PVDF .....	52
4.2.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	54
4.3. CARACTERIZAÇÕES .....	56
4.3.1. ESPESSURA DOS FILMES .....	56
4.3.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL.....	56
4.3.3. VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES .....	57
4.3.4. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	57
4.3.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA .....	57
4.3.6. ESTUDO DE MOLHABILIDADE .....	60
4.3.7. TESTES DE ADSORÇÃO .....	61
4.3.7.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	61
4.3.7.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO.....	61
4.3.7.3. ESTUDOS DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE .....	62

---

4.3.7.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	62
4.3.8. MEMBRANA .....	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
5.1. PRODUÇÃO DOS FILMES .....	65
5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL .....	68
5.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV): EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA.....	68
5.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV): EFEITO DA ADIÇÃO DE FAUJASITA.....	76
5.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DA ARGILA.....	84
5.2.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DA ZEÓLITA .....	87
5.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA .....	89
5.3.1. DSC E TG: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA.....	89
5.3.2. DSC E TG: EFEITO DA ADIÇÃO DE FAUJASITA .....	93
5.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	95
5.4.1. ENSAIOS DE TRAÇÃO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA.....	95
5.4.2. ENSAIOS DE TRAÇÃO: EFEITO DA ADIÇÃO DA FAUJASITA.....	97
5.5. MOLHABILIDADE .....	99
5.5.1. ÂNGULO DE CONTATO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA.....	99
5.5.2. ÂNGULO DE CONTATO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ZEÓLITA.....	103
5.6. ADSORÇÃO .....	106
5.6.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	106
5.6.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE .....	108
5.6.3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO .....	112
5.6.4. APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS.....	117
5.6.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	124
5.7. TESTES DE MEMBRANA .....	134
5.7.1. NANOCOMPÓSITO COM ARGILA.....	134
5.7.2. NANOCOMPÓSITO COM ZEÓLITA .....	135
6 CONCLUSÃO .....	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	140

## 1. INTRODUÇÃO

Fibras poliméricas são definidas como materiais nos quais o comprimento é, no mínimo, cem vezes maior que seu diâmetro<sup>1</sup>. Quando tal parâmetro é reduzido à escala micro ou nano, estas passam a apresentar propriedades interessantíssimas, destacando-se elevada área superficial, porosidade e ótimo desempenho mecânico<sup>2, 3</sup>. Características estas que as tornam candidatas ideais para aplicações em filtros<sup>4-7</sup>, componentes de reforço em nanocompósitos<sup>8, 9</sup>, sensores<sup>10-12</sup>, matriz para a imobilização de catalisadores<sup>2, 13</sup>, liberação controlada de fármacos e medicamentos, curativos para regeneração da pele<sup>14-18</sup>, etc.

Para fabricá-las, a técnica mais conhecida é a eletrofiação (*electrospinning*)<sup>19-23</sup>. Patenteada em 1934, mas redescoberta apenas nos anos 90, é uma maneira simples e consistente de produzir micro e nanofibras a partir de soluções poliméricas ou fundidas. Ela consiste na aplicação de uma alta diferença de potencial gerando um campo elétrico entre o bico e coletor que é a força motriz responsável por transportar e estirar a solução/fundido criando fibras. No entanto, a eletrofiação apresenta algumas desvantagens, como a necessidade do uso de altas tensões, baixa velocidade de produção, bem como a limitação do uso de solventes devido à necessidade de altas constantes dielétrica.

Visando suprir tais carências, foi desenvolvido um novo método de produção de fibras denominado de fiação por sopro em solução (FSS), ou em inglês, *solution blow spinning* (SBS)<sup>24, 25</sup> o qual emprega os conceitos de eletrofiação. A grande diferença é que no FSS as forças elétricas são substituídas por um fluido em movimento, usando apenas um gás pressurizado. Dentre as suas vantagens estão a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade - cerca de, pelo menos, 100 vezes mais rápida que na eletrofiação.

Dentre os polímeros usados na produção de mantas fibrosas destaca-se o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF, característico por apresentar atividades piro e piezoelétricas, e que tem recebido grande atenção como material de membrana devido às suas boas propriedades de resistência química e mecânicas, estabilidade térmica e alta hidrofobicidade<sup>26</sup>.

Os materiais poliméricos podem ainda, ser empregados na fabricação de compósitos. Estes podem ser definidos como qualquer material com pelo menos duas fases

e que apresentam propriedades de ambas as fases constituintes, ou mesmo exibem novas propriedades que não são encontradas em nenhuma das fases individuais. Quando ao menos uma das fases encontra-se na escala nanométrica, os compósitos passam a ser denominados de nanocompósitos<sup>27</sup>.

Dentre as cargas utilizadas na fabricação de nanocompósitos, daremos foco às zeólitas e as argilas, estes materiais, dentre outras características, apresentam porosidade e alta capacidade de troca iônica, que os fazem grandes candidatas na utilização para fabricação de membranas com características adsorptivas<sup>28,29</sup>.

Desta forma, no presente trabalho foi produzido nanocompósitos com uma matriz polimérica de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) na forma de micro e nanofibras, tendo como cargas a zeólita faujasita (FAU) ou a argila montmorilonita, através da técnica de fiação por sopro em solução (FSS). Os quais foram avaliados em termos das propriedades estruturais e morfológicas (pelas técnicas de MEV, EDX e DRX), térmicas (DSC e TG), mecânicas (tensão – deformação) e de molhabilidade (ângulo de contato). Por fim, foi investigado a eficiência dos nanocompósitos na remoção dos metais chumbo (Pb) e cobre (Cu) em soluções aquosas e na mistura água/etanol (95/05), pelos sistemas de adsorção (banho) e membrana.



## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho nanocompósitos formados por uma matriz polimérica fibrosa com duas diferentes cargas, argila montmorilonita e zeólita faujasita, foram produzidas com êxito através da técnica de fiação por sopro em solução, usando os seguintes parâmetros: vazão 76  $\mu\text{L}/\text{min}$ , pressão 140 kPa, distância de trabalho 21 cm, rotação do coletor 80 rpm, concentração polimérica (polímero/solvente) 30% (m/V). Para a formação dos nanocompósitos foi adicionado argila ou FAU nas concentrações de 3%, 5%, 10%, 20% e 30% em massa em relação à massa do polímero puro.

Analisando a espessura dos filmes, notou-se que a adição de até 10% da carga geram uma pequena queda, indo de 500  $\mu\text{m}$  no PVDF puro para 383  $\mu\text{m}$  e 456  $\mu\text{m}$  para nanocompósitos com argila e FAU, respectivamente. A partir desta quantidade a queda foi mais acentuada, chegando a 251  $\mu\text{m}$  e 315  $\mu\text{m}$  para os nanocompósitos com 30%.

Através do MEV confirmou-se que os nanocompósitos são formados por fibras com diâmetros médios menores que 200 nm, as quais apresentam forte relação com a viscosidade da solução. Os nanocompósitos de 3% a 10% foram produzidos mantendo-se constante a quantidade de solvente (DMF), assim a adição das cargas geram um aumento da viscosidade e uma progressiva elevação dos diâmetros dos filmes é observado. Para produção dos filmes com 20% e 30% maiores quantidades de solvente foram usados, diminuindo a viscosidade culminando em queda nos diâmetros das nanofibras.

As análises de EDX confirmam a presença dos elementos da argila (Si, Al e O) e da FAU (Si, Al, O, Na) nos nanocompósitos. Através do mapeamento de tais elementos pode-se observar boa dispersão destes nos filmes, porém à medida que a quantidade de carga é aumentada, surgem regiões com aglomerados.

Análises de DRX mostraram a presença dos picos cristalinos da fase  $\alpha$  e  $\beta$  do polímero puro, os quais não sofreram alteração quando a argila e FAU são adicionadas. Com o aumento da concentração das cargas, seus picos característicos são observados com maior intensidade, confirmando sua presença nos filmes. Comparando-se os picos da argila pura com os nanocompósitos observa-se que não houve deslocamento, indicando a não formação de uma estrutura esfoliada, mas sim, um nanocompósito convencional, onde a argila funciona como uma carga.

Nas análises térmicas, a técnica de DSC demonstrou que as incorporações tanto da argila quanto da FAU não alteraram a temperatura de fusão do polímero que ficou próximo

a 176°C. No entanto, a análise TGA apresentou que cargas aceleram o processo de degradação térmica da matriz.

Pelas análises mecânicas obteve-se que a incorporação das cargas, em qualquer quantidade, causa queda na deformação dos nanocompósitos. Entretanto, até 5% ocorre melhora no módulo de elasticidade e tensão na ruptura, principalmente quando a argila é adicionada. Mas a partir de 10% todos os parâmetros mecânicos são afetados negativamente, atingindo queda de 56% e 36% na deformação para os nanocompósitos com 30% de argila e FAU, respectivamente, além de queda de 54% na tensão na ruptura para ambos. Impondo 30% (m/m) como limite para presença das cargas, visto que quantidades acima deste geraria filmes muito frágeis.

Através dos testes de molhabilidade confirmou-se a natureza hidrofóbica dos filmes, caracterizado pelos ângulos de contato superiores a 90°. Tanto a incorporação da argila quanto da zeólita aumentam a rugosidade da superfície, elevando o ângulo de contato. A adição de 5% de etanol a água diminuiu o ângulo de contato aumentando a molhabilidade do sólido. A principal diferença dos filmes está no tempo de contato, visto que após um minuto os nanocompósitos com alto teor de FAU apresentam maior queda do ângulo, demonstrando maior facilidade para a penetração de água.

Para os testes de adsorção de metais pesados dos nanocompósitos, empregou-se primeiramente o método dos 11 pontos que definiu que o ponto de carga zero dos sólidos foi próximo a 7.

Os testes da influência da concentração de adsorvente indicam que os nanocompósitos com 30% apresentam os melhores resultados. A curva  $N_f$  pela quantidade de adsorvente foi crescente, mostrando que valores superiores, tanto de argila quanto de FAU podem ser adotados.

As análises de tempo de contato mostraram estabilização da adsorção após 24 horas, sendo este o tempo adotado como ideal para os testes subsequentes.

A incorporação de 5% de etanol ao meio aquoso promoveu melhora na remoção do chumbo e cobre para ambos os nanocompósitos, sendo que os resultados mais promissores foram para a remoção do chumbo pelos filmes com FAU, atingindo 87%.

Aplicando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obteve-se que o segundo é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Ao ajustar os dados de equilíbrio aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, obteve-se que o primeiro foi o que melhor representou a adsorção para ambos

os materiais e metais. Por meio do parâmetro (b), foi possível determinar que a isoterma de adsorção é do tipo favorável.

Testes de membrana demonstraram que os nanocompósitos com 10% de carga apresentaram os melhores resultados, com remoção superior a 90% tanto para argila quanto para FAU. Os filmes com 30% de carga apresentam baixo desempenho devido às suas baixas propriedades mecânicas.

Comparando-se as duas técnicas de remoção de metais estudadas, tem-se que os nanocompósitos apresentaram resultados significativos e promissores em ambas, sendo que para a adsorção (banho) os filmes com maior quantidade de carga são mais indicados, já para membrana é necessário bom desempenho mecânico, sendo os filmes com 10% os mais adequados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- [2] HUANG, Z. M.; ZHANG, Z. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- [3] VASCONCELOS, Y. Menores e mais eficientes. **Pesquisa Fapesp**, Pinheiros- SP, v. 161, p.74-77, jul. 2009.
- [4] GOPAL, R.; KAUR, S.; MA, Z.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S.; MATSUURA, T. Electrospun nanofibrous filtration membrane. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 281, p.581-586, 2006.
- [5] GIVEHCHI, R.; LI, Q.; TAN, Z. Quality factors of PVA nanofibrous filters for airborne particles in the size range of 10–125nm. **Fuel**, Oxford, p.1-8, dez. 2015.  
Disponível em:
- [6] SHEN, L. et al. High filtration performance thin film nanofibrous composite membrane prepared by electrospinning technique and hot-pressing treatment. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 499, p.470-479, fev. 2016
- [7] ZHOU, Z.; WU, X. Electrospinning superhydrophobic superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water–oil separation. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 160, p.423-427, dez. 2015.
- [8] FONG, H.; LIU, W. D.; WANG, C. S.; VAIA, R. A. Generation of electrospun fibers of Nylon 6 and Nylon 6-Montmorillonite nanocomposite. **Polymer**, Oxford, v. 43, n. 3, p. 775-780, 2002.
- [9] GABR, M. H. et al. Thermal and mechanical properties of electrospun nano-celulose reinforced epoxy nanocomposites. **Polymer Testing**, London, v. 37, p.51-58, ago. 2014.
- [10] MONEREO, O.; PRADES, J.d.; CIRERA, A.. Self-heating effects in large arrangements of randomly oriented carbon nanofibers: Application to gas sensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 211, p.489-497, maio 2015.
- [11] PASCARIU, P. et al. Microstructure, electrical and humidity sensor properties of electrospun NiO–SnO<sub>2</sub> nanofibers. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 222, p.1024-1031, jan. 2016.
- [12] WOLF, C.; TSCHERNER, M.; KÖSTLER, S.. Ultra-fast opto-chemical sensors by using electrospun nanofibers as sensing layers. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 209, p.1064-1069, mar. 2015.
- [13] COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiliação de polímeros em solução. Parte II: Aplicações e perspectivas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.

- [14] MUKUNDAN, S. et al. Nanofibrous composite scaffolds of poly(ester amides) with tunable physicochemical and degradation properties. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 68, p.21-35, jul. 2015.
- [15] DU, Y. et al. Facilely fabricating PCL nanofibrous scaffolds with hierarchical pore structure for tissue engineering. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 122, p.62-65, maio 2014.
- [16] LIU, Q. et al. Porous nanofibrous poly(l-lactic acid) scaffolds supporting cardiovascular progenitor cells for cardiac tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 26, p.105-114, out. 2015.
- [17] YANG, .; MUN, F.; KIM, G. Direct electrospinning writing for producing 3D hybrid constructs consisting of microfibers and macro-struts for tissue engineering. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 288, p.648-658, mar. 2016.
- [18] YANG, C. et al. A facile electrospinning method to fabricate polylactide/graphene/MWCNTs nanofiber membrane for tissues scaffold. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 362, p.163-168, jan. 2016.
- [19] COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofição de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.
- [20] RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, Oxford, v. 49 n. 10, p. 2387-2425, 2008.
- [21] RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, Bristol, v. 7, n. 3, p. 216-223, 1996.
- [22] SUBBIAH, T.; BHAT, G. S.; TOCK, R. W.; PARAMESWARAN, S.; RAMKUMAR, S. S. Electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.
- [23] DOSHI, J.; RENEKER, D. H. electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatic**, Amsterdam, v. 35, p.151-160, 1995.
- [24] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. **Solution blow spinning**. 2010. US Patent, 0062.08.
- [25] MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H.C. Solution blow spinning: a new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- [26] LIU, Fu et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 375, n. 1-2, p.1-27, jun. 2011.
- [27] KELLY, A. (Ed.) **Concise Encyclopedia of Composite Materials**: Revised Edition. Cambridge: Pergamon, 1994.

- [28] ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. (Org.). **Nanocompósitos poliméricos**: Pesquisas na UFCC com argilas bentoníticas. Campina Grande - Pb: Campina Grande: Edudcg, 2012. 214 p.
- [29] LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p.885-892, mar. 2001.
- [30] HAGE JUNIOR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos - Brasil, v. 2, n. 8, p.6-9, abr. 1998.
- [31] SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. **CONHECENDO MATERIAIS POLIMÉRICOS**; Mato Grosso: Domínio Público, 2003. 86 p. Disponível em: <[http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=86459](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=86459)>. Acesso em: 12 dez. 2014.
- [32] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, Elisabeth. **Caracterização de Polímeros**: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro- Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 2001.
- [33] TIELAS A., GABRIEL B., SANTOS C. S.C., GARCIA D., ALCORTA J., BLANCHY M., BLANCO M., MENES O., GÁLVEZ S., NETO V., "**Nanomaterials - Guide for the SUDOE space industry**" / "**Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDOE**". 2014. E-book em Inglês (ISBN 978-989- 99250-2-1), E-book em Português (ISBN 978-989-99250-1-4), Livro em papel em Português (ISBN 978-989-99250-0-7).
- [34] LIMA, F. **História das fibras**. Disponível em: <<http://www.forumtextil.com.br/fibrahist.htm>>. Acesso em: 21 jan. 2016
- [35] PATIL, B. M.; HOOLI, A. A.. Progress in Nanofiber's Fabrication by Electrospinning and Applications in Engineering and Technology. **Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 3, n. 1, p.19-33, 1 jan. 2013.
- [36] KIM, H. Y. **Organic/Inorganic nanomaterials lab**. Disponível em: <<http://jbnu-eng.designmind.co.kr/include/subPage.php?pageID=ID13316201981>>. Acesso em: 21 jan. 2016.
- [37] FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. 1934. U.S. Patent 1,975,504.
- [38] SELL, S.; BARNES, C.; SMITH, M.; MCCLURE, M.; MADURANTAKAM, P.; GRANT, J.; MCMANUS, M.; BOWLIN, G. Extracellular matrix regenerated: tissue engineering via electrospun biomimetic nanofibers. **Polymer International**, Chichester, v. 56, n. 11, p. 1349-1360, 2007.
- [39] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [40] MACHADO, Kleber Daum. **Teoria do eletromagnetismo**. 3. ed. Ponta Grossa: Editora Uepg, 2007.

- [41] OLIVEIRA, J. E. et al. Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. **Advances in Materials Science and Engineering**, New York, v. 2013, p.1-14, 2013.
- [42] YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Sears & Zemansky Física II: Termodinâmica e ondas**. 12. ed. São Paulo: Addison Wesley, 2008.
- [43] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro- Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 2001.
- [44] JI, G. et al. Effect of diluents on crystallization of poly(vinylidene fluoride) and phase separated structure in a ternary system via thermally induced phase separation. **Chinese Journal of Polymer Science**, Beijing, v. 26, n. 3, p.291-298, 2008.
- [45] ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P. N.; LIPKOWSKI, J. (Ed.). **Electrochemistry of Carbon Electrodes: Advances in Electrochemical Sciences and Engineering**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2015. 350 p.
- [46] KEPLER, R. G.; NALWA, H. S. (Ed.). **Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. Cap. 3, p. 183-185.
- [47] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGÓRIO, R. Jr. Effect of solution concentration on the electrospray/electrospinning transition and on the crystalline phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, Irvine, v. 1, p. 247-252, 2010.
- [48] GREGÓRIO FILHO, R. Influência das condições de cristalização na morfologia de filmes de polifluoreto de vinilideno (PVDF). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 3, n. 2, p. 20-27, 1993.
- [49] SENCADAS, V. J. G. S. **Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Moinho – Uminho, Gualtar, 2005.
- [50] WANG, X. et al. Thiourea grafted PVDF affinity membrane with narrow pore size distribution for Au (III) adsorption: Preparation, characterization, performance investigation and modeling. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 314, p.700-713, abr. 2017.
- [51] AYYARU, S.; AHN, Y. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of PVDF nanocomposite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 525, p.210-219, mar. 2017.
- [52] YU, S. et al. Influence of low dose gamma-ray irradiation on the performance and degradation of PVDF ultrafiltration membrane. **Radiation Physics and Chemistry**, Kidlington, v. 136, p.38-43, jul. 2017.
- [53] YUAN, H.; REN, J. Preparation of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/Acetylated Poly(vinyl alcohol) Ultrafiltration Membrane with the Enhanced Hydrophilicity and the Anti-fouling Property. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, 2017.

- [54] AN, A. K. *et al.* PDMS/PVDF hybrid electrospun membrane with superhydrophobic property and drop impact dynamics for dyeing wastewater treatment using membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 525, p.57-67, mar. 2017.
- [55] ZHENG, L. *et al.* Preparation, evaluation and modification of PVDF-CTFE hydrophobic membrane for MD desalination application. **Desalination**, Amsterdam, v. 402, p.162-172, jan. 2017.
- [56] CHAVES, T. F. **Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais nanométricos**. 2010. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - Ufscar, São Carlos, 2010.
- [57] LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral - Cetem, 1995. 35 p.
- [58] MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: Selecionando moléculas por seu tamanho. **Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos**, São Paulo, p.25-34, maio 2001.
- [59] SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 28, n. 1, p.65-78, jan. 2007.
- [60] BRASCHI, I. *et al.* Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam - Holanda, v. 178, p.218-225, 2010.
- [61] HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólitas do tipo Faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente**. 2012. 144 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2012.
- [62] JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p.734-738, jun. 2004.
- [63] OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 251 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro- Brasil, 2011.
- [64] BERNARDI, A. C. C. *et al.* **Potencial de uso de zeólitas na agropecuária** - Dados eletrônicos. — São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008.
- [65] MACHADO, S. W. M., 51., 2011, São Luiz - Brasil. **adsorção de CO<sub>2</sub> em peneiras moleculares do tipo NH<sub>4</sub>-FAU, NH<sub>4</sub>-BEA E NH<sub>4</sub>-MTW**. Rio de Janeiro - Brasil: Associação Brasileira de Química, 2011. 2 p.
- [66] MONTÉGUT, G. *et al.* Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. **Journal of Environmental Management**, London, v. 167, p.147-155, fev. 2016.
- [67] LIU, Yi *et al.* A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. **Fuel**, Houston, v. 185, p.181-189, dez. 2016.



- [68] BASUMATARY, A. K. et al. Cross flow ultrafiltration of Cr (VI) using MCM-41, MCM-48 and Faujasite (FAU) zeolite-ceramic composite membranes. **Chemosphere**, Kidlington, v. 153, p.436-446, jun. 2016.
- [69] NÓBREGA, K. C. et al. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande - Brasil, v. 6, p.84-90, 2011.
- [70] PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.. Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Cerâmica**, São Paulo - Brasil, v. 54, p.213-226, 2008.
- [71] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, Lausanne - Suíça, v. 28, p.1-63, 2000.
- [72] ZHU, R. et al. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 123, p.239-258, abr. 2016.
- [73] DENG, L. et al. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 143, p.184-191, jul. 2017.
- [74] LAI, C. Y. et al. Enhanced abrasion resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 449, p.146-157, jan. 2014.
- [75] VERAS, D. F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17 $\beta$ -Estradiol e P-Nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil - Avaliação em escala de bancada**. 2006. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2006.
- [76] SILVA, N. C. **Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2012.
- [77] SILVEIRA, T. F. S. **Potencialidade analítica de um silsesquioxano e uma sílica organofuncionalizados com imidazol**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Ilha Solteira, 2012.
- [78] MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 32, n. 1, p.53-56, fev. 2010.
- [79] ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Atkins': Physical Chemistry**. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2006. 1085 p.
- [80] DEOLIN, M. H. S. et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: EPCC – ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR, 8., 2013, Maringá. **Anais Eletrônico**. Maringá: Cesumar, 2013. p. 4.

- [81] GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p.1226-1232, 2006.
- [82] REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. “The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation”. **University of Illinois**, Chicago, 2004.
- [83] NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D. de. **Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) e orelha de pau (*Pycnopus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero**. Imperatriz: RQI, 2014. 5 p.
- [84] VIEIRA, E. G. et al. Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. **New Journal Chem.**, Cambridge v. 37, n. 7, p.1933-1943, 2013.
- [85] SOARES, I. V. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS ORGAFUNCIONALIZADOS: APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO, PRÉ-CONCENTRAÇÃO E CATÁLISE**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2013.
- [86] ZADOROSNY, L. et al . Otimização dos parâmetros experimentais da técnica fiação por sopro em solução para produção de micro e nanofibras de PVDF.. **In: 12 Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2013, Florianópolis-SC. 12 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013.
- [87] SANTOS, S. F. D. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM**. 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.
- [88] KOUSHKBAGHI, S. et al. Fabrication of PET/PAN/GO/Fe 3 O 4 nanofibrous membrane for the removal of Pb(II) and Cr(VI) ions. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 301, p.42-50, out. 2016.
- [89] PRINCE, J.a. *et al.* Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) – Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF–clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 397-398, p.80-86, abr. 2012
- [90] KANANI., A. G; BAHRAMI, S. H. Review on electrospun nanofibers scaffold and biomedical applications. **Trends in Biomaterials & Artificial Organs**, Poojapura, v. 4, n. 2, p. 93-115, 2010.
- [91] ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopro em Solução**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Unesp, Ilha Solteira, 2013.
- [92] AYUTTHAYA, S. I. et al. Effect of clay content on morphology and processability of electrospun keratin/poly(lactic acid) nanofiber. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 85, p.585-595, abr. 2016

- [93] ALMUHAMED, S. et al. Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na-montmorillonite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 35, p.146-152, mar. 2016.
- [94] SANTOS, C. R. dos et al. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 6,6 e Argila Montmorilonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 21, n. 5, p.398-408, 2011
- [95] DORNELAS, C. B. et al. Avaliação de Derivados Poliméricos Intercalados em Montmorilonita Organofílica na Preparação de Novos Materiais de Uso Farmacêutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, p.222-229, 2008.
- [96] TIWARI, V.; SRIVASTAVA, G. Structural, dielectric and piezoelectric properties of 0–3 PZT/PVDF composites. **Ceramics International**, Kidlington, v. 41, n. 6, p.8008-8013, jul. 2015.
- [97] TIWARI, V.; SRIVASTAVA, G.. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of PVDF films. **Journal of Polymer Research**, Hoboken, v. 21, n. 11, p.586-594, 15 out. 2014
- [98] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO JUNIOR, R. Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 3, p.1-7, 2009.
- [99] ARAUJO, A. L. P. de et al. Adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em argila calcinada: Estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**, São Carlos, v. 59, p.382-388, 2013.
- [100] SHAH, D. et al. Dramatic Enhancements in Toughness of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites via Nanoclay-Directed Crystal Structure and Morphology. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 16, n. 14, p.1173-1177, 19 jul. 2004.
- [101] PENG, Q. et al. The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties. **Wear**, Amsterdam, v. 266, n. 7-8, p.713-720, mar. 2009.
- [102] DILLON, D. R. et al. On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride–nanoclay nanocomposites. **Polymer**, London, v. 47, n. 5, p.1678-1688, fev. 2006.
- [103] LAI, C. Y. et al. Enhanced abrasion resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 449, p.146-157, jan. 2014.
- [104] WANG, Bo et al. Rapid and high yield synthesis method of colloidal nano faujasite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 230, p.89-99, ago. 2016.
- [105] BARBOSA, C. D. A. S. et al. Caracterização da Zeolita NH<sub>4</sub>-Y e sua Utilização na Adsorção de Bário de Soluções Sintéticas Multielementares de Água Produzida. **Scientia Plena**, Itabaiana, v. 7, p.1-11, 2011.
- [106] HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, São Carlos, v. 58, p.453-458, 2012.

- [107] GREGORIO, R. Determination of the , and Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 100, p.3272-3279, 2006.
- [108] COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. E. S.; GREGORIO, R. Effect of Solution Concentration on the Electrospray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. **Materials Sciences and Applications**, Irvine, v. 01, n. 04, p.247-252, 2010.
- [109] SILVA, A. B. et al. Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast b-PVDF films. **Journal Mater Science**, Nova York, v. 45, p.4206-4215, 2010.
- [110] ZULFIQAR, S. et al. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degradation and Stability**, London - Reino Unido, v. 43, p.423-430, 1994.
- [111] LESZCZYNSKA, A.; PIELICHOWSKI, K. Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 93, n. 3, p.677-687, set. 2008.
- [112] GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 80, n. 2, p.383-391, jan. 2003.
- [113] PRASANTH, R. et al. Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. **European Polymer Journal**, Kidlington, v. 49, n. 2, p.307-318, fev. 2013.
- [114] SILVANO, J. R. et al. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 98, n. 3, p.801-808, mar. 2013
- [115] CHIU, F. Comparisons of phase morphology and physical properties of PVDF nanocomposites filled with organoclay and/or multi-walled carbon nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 143, n. 2, p.681-692, jan. 2014.
- [116] COELHO, A. et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 413-414, p.183-191, jan. 2012.
- [117] LATEEF, A. et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 232, p.174-183, set. 2016
- [118] MARCILLA, A.; GÓMEZ-SIURANA, A.; VALDÉS, F.. Catalytic pyrolysis of LDPE over H-beta and HZSM-5 zeolites in dynamic conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 79, n. 1-2, p.433-442, maio 2007.
- [119] COELHO, A. et al. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 413-414, p.183-191, jan. 2012.

- [120] MARCILLA, A.; GÓMEZ-SIURANA, A.; VALDÉS, F.. Catalytic cracking of low-density polyethylene over H-Beta and HZSM-5 zeolites: Influence of the external surface. Kinetic model. **Polymer Degradation And Stability**, London, v. 92, n. 2, p.197-204, fev. 2007.
- [121] GRECCO, S.T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS. **Química Nova**, São Carlos, v. 36, p.131-142, 2013.
- [122] MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, São Carlos, v. 32, p.538-542, 2009.
- [123] ACHABY, M. El et al. Modification of montmorillonite by novel geminal benzimidazolium surfactant and its use for the preparation of polymer organoclay nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, Kidlington, v. 51, p.310-317, ago. 2013.
- [124] HAQUE, A. et al. S2-Glass/Epoxy Polymer Nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties. **Journal of Composite Materials**, London, v. 37, n. 20, p.1821-1837, 1 out. 2003.
- [125] PLOTTEGHER, F.; RIBEIRO, C. Preparação e Caracterização de Compósitos Poliméricos Baseados em Amido Termoplástico e Materiais de Alta Área Superficial: Zeólita ZSM-5 e Sílica Coloidal. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 23, n. 2, p.236-241, 2013.
- [126] TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Carlos, v. 32, p.809-817, 2009.
- [127] COULSON, S. R. et al. Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, n. 7, p.2031-2038, jul. 2000.
- [128] SHUAI, W. *et al.* Preparation of a durable superhydrophobic membrane by electrospinning poly (vinylidene fluoride) (PVDF) mixed with epoxy-siloxane modified SiO<sub>2</sub> nanoparticles: a possible route to superhydrophobic surfaces with low water sliding angle and high water contact angle. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland, v. 359, n. 2, p.380-388, 2011.
- [129] SHANG, J. et al. Contact angles of aluminosilicate clays as affected by relative humidity and exchangeable cations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 353, n. 1, p.1-9, jan. 2010.
- [130] Ó, R. F.; ANDRADE, C. T.. NANOCOMPÓSITOS TERNÁRIOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLI(BUTADIENO MALEATADO). **Química Nova**, São Carlos, v. 35, p.1146-1150, 2012.
- [131] BONYADI, S.; CHUNG, T. S. Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic-hydrophobic hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 306, n. 1-2, p.134-146, dez. 2007.
- [132] PRINCE, J.a. et al. Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) – Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay

NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 397-398, p.80-86, abr. 2012.

[133] WENZEL, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 28, n. 8, p.988-994, ago. 1936.

[134] CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S.. Wettability of porous surfaces. **Transactions of The Faraday Society**, Cambridge, v. 40, p.546-551, 1944.

[135] ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I.. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, Cambridge, v. 4, n. 2, p.224-240, 2008

[136] NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D. Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona granis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e orelha de pau (*Pycnoporus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 9, p.24-28, 2017

[137] SUN, X. et al. Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 99, n. 9, p.3475-3483, jun. 2008.

[138] VIEIRA, E. G. et al. Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 37, n. 7, p.1933-1944, 2013.

[139] SANTOS, E. A. et al. The influence of the counter ion competition and nature of solvent on the adsorption of mercury halides on SH-modified silica gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 201, p.275-282, 2002.

[140] ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 276, n. 1, p.39-46, ago. 2004.

[141] A AROGUZ,. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 135, n. 1-3, p.100-105, 31 jul. 2006.

[142] KOUSHKBAGHI, S. et al. Fabrication of PET/PAN/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibrous membrane for the removal of Pb(II) and Cr(VI) ions. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 301, p.42-50, out. 2016.

[143] WANG, Bo et al. Fabrication of zeolite/polymer composite membranes in a roller assembly. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 223, p.247-253, mar. 2016.