



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, Difratomia 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 μm do polímero puro, para 251 μm e 315 μm 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 α e β 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 mesmos. 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 μm for the pure polymer to 251 μm and 315 μm 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 α and β 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	36
FIGURA 9: CONFORMAÇÃO <i>ALL TRANS</i> DA FASE B 37	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	42
FIGURA 12: ESTRUTURA 2:1 DOS FILOSSILICATOS. 44	44
FIGURA 13: AGENTES DE ADSORÇÃO. 45	45
FIGURA 14: TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. 48	48
FIGURA 15: (A) PVDF; (B) ARGILA; (C) FAUJASITA. 52	52
FIGURA 16: FOTO DO APARATO EXPERIMENTAL. 53	53
FIGURA 17: FILME COMPOSTO DE FIBRAS DO POLÍMERO PVDF. 53	53
FIGURA 18: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA O PREPARO DAS SOLUÇÕES. 55	55
FIGURA 19: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA CURVA TENSÃO DEFORMAÇÃO, MOSTRANDO DEFORMAÇÃO ELÁSTICA LINEAR, EM UM CICLO DE CARGA E DESCARGA. 59	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	59
FIGURA 21: ÂNGULO DE CONTATO (θ) ENTRE A GOTA DE UM LÍQUIDO E UMA SUPERFÍCIE SÓLIDA PLANA E HORIZONTAL. 60	60
FIGURA 22: APARATO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES DE MEMBRANA. 63	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

ρ - Massa específica do fluido

v – Velocidade

c - Concentração da solução

β – Vazão da solução polimérica

D - Distância de trabalho

ω - Velocidade de rotação do coletor

U - Energia interna

S – Entropia

G - Energia livre de Gibbs

H - Entalpia

DEC - Densidade de energia coesiva

δ - Parâmetro de Solubilidade

VDF - Fluoreto de vinilideno

T_g - Temperatura de transição vítrea

Si - Silício

Al - Alumínio

SO₂ - Dióxido de enxofre

CO₂ - 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

χ - Desvio médio padrão

σ - Tensão

ε - Deformação

E - Módulo de elasticidade

LRT - Limite de resistência a tração

γ - 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 diâmetro¹. 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^{2, 3}. Características estas que as tornam candidatas ideais para aplicações em filtros⁴⁻⁷, componentes de reforço em nanocompósitos^{8, 9}, sensores¹⁰⁻¹², matriz para a imobilização de catalisadores^{2, 13}, liberação controlada de fármacos e medicamentos, curativos para regeneração da pele¹⁴⁻¹⁸, etc.

Para fabricá-las, a técnica mais conhecida é a eletrofiação (*electrospinning*)¹⁹⁻²³. 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)^{24, 25} 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(flúoreto 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 hidrofobicidade²⁶.

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 nanocompósitos²⁷.

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^{28,29}.

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.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo a produção de dois nanocompósitos, ambos com uma matriz polimérica (PVDF) fibrosa, o primeiro com argila montmorilonita e o segundo com zeólita faujasita.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os nanocompósitos pela técnica fiação por sopro em solução;
- Estudar as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e de molhabilidade dos nanocompósitos;
- Avaliar a eficiência da remoção de metais (Cu^{2+} e Pb^{2+}) do meio aquoso e de uma mistura água/etanol (95/05) por meio de adsorção;
- Avaliar os mecanismos de adsorção através dos modelos cinéticos e isothermas de adsorção.
- Avaliar a eficiência da remoção dos metais pelo processo de membrana.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAIS POLIMÉRICOS

A evolução da humanidade está ligada a capacidade do homem em criar, adaptar e controlar materiais, transformando ideias em realidade. A relação homem-material é tão significativa que a evolução do ser humano é cronologicamente registrada através de épocas designadas pelos materiais disponíveis até então, tais como Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc. Hoje em dia podemos dizer que estamos vivendo a chamada era dos polímeros, visto que somos cercados de plásticos, borrachas e fibras, que estão presentes em diversos artefatos do nosso dia-a-dia, como: colchões, escovas de dente, embalagens, CDs, cartões de crédito, roupas, cadeiras, e até dinheiro^{30,31}.

A palavra polímero é de origem grega, onde *poli* (significa muitos) e *mero* (unidade de repetição). Os polímeros são, portanto, materiais que apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem (meros), ligadas umas às outras por ligações covalentes de alta massa molecular³¹.

Um fato a ser ressaltado é que existe uma diferença entre os termos macromoléculas e polímeros. Macromolécula, como o próprio nome diz, é uma molécula grande e de alta massa molecular. Já polímero, também apresenta alta massa molecular, porém origina-se da repetição dos meros ao longo da cadeia. Assim, macromolécula é um termo geral que enquadram todas as moléculas de tamanho elevado e polímero, um termo específico, utilizado para moléculas grandes formadas por repetições de pequenas estruturas³².

O contato do homem com materiais naturais, que vieram a ser chamados de poliméricos em 1832 pelo químico alemão J. Berzelius ocorre desde a antiguidade, com os egípcios e romanos. Eles usavam produtos resinosos e graxas extraídas e/ou refinadas, para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. Já no século XVI, espanhóis e portugueses tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore natural das Américas (*Havea brasiliensis*-latex), cujo produto da coagulação e secagem do látex, apresentava características de alta elasticidade e flexibilidade desconhecidas até então. Os pioneiros no desenvolvimento de técnicas de polimerização foram Hermann Staudinger e Wallace H. Carothers nos anos de 1920. Staudinger, cientista alemão, propôs a teoria das

macromoléculas. Esta nova classe de materiais era apresentada como compostos formados por moléculas de grande tamanho, o que lhe rendeu em 1953 o Nobel de Química. Já Carothers, químico norte-americano, trabalhando na empresa DuPont, formalizou a partir de 1929, as reações de condensação que deram origem aos poliésteres e às poliamidas, o qual ele batizou de Náilon, sendo este a primeira fibra têxtil sintética produzida. Carothers em 1937 cometeu suicídio deixando em aberto as razões para a origem deste nome. Com o advento da segunda guerra mundial (1939 – 1945), o desenvolvimento dos polímeros sintéticos sofreu uma enorme aceleração, principalmente na Alemanha, devido ao fechamento de suas fronteiras, impostas pelos países vitoriosos na guerra ^{1,30}.

Desde então, a pesquisa e o desenvolvimento dos materiais poliméricos tem crescido e sem dúvida alguma, tem contribuído para a revolução tecnológica pela qual passamos atualmente. No entanto, há vários pontos em aberto na ciência e tecnologias dos polímeros, principalmente no desenvolvimento de propriedades que venham a ampliar sua aplicação em diversos campos tecnológicos ³⁰.

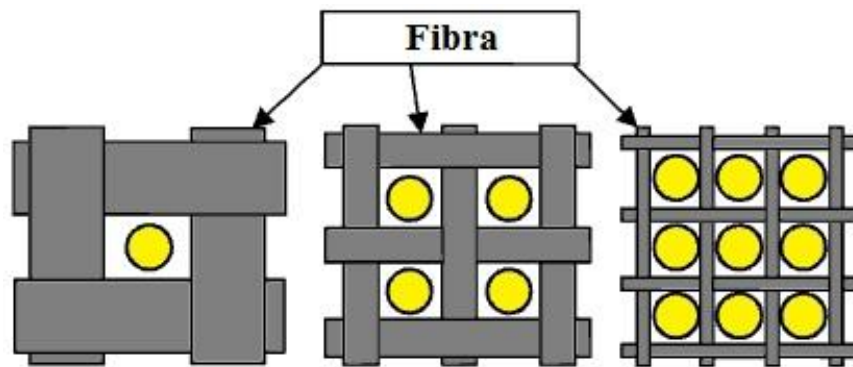
3.2. NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

Richard Phillips Feynman em 1959 proferiu uma palestra intitulada “Há um imenso espaço lá embaixo” (*There's plenty of room at the bottom*) no encontro da sociedade Americana de física. Nela Feynman falava em “manipular e controlar coisas em escala atômica”, “arranjar os átomos da maneira que queremos”, atividades estas, que hoje fazem parte da execução experimental na área da nanotecnologia.

O termo nanotecnologia descreve a caracterização, fabricação e manipulação de estruturas, dispositivos ou materiais que têm uma ou mais dimensões menores do que 100 nanômetros. Esta área estabeleceu-se como uma tecnologia essencial para uma ampla gama de aplicações, tornando-se uma prioridade para políticas de desenvolvimento científico e tecnológico. Atualmente centenas de produtos no setor industrial, nomeadamente na eletrônica, saúde, química, cosméticos, compósitos e energia utilizam algo proveniente da nanotecnologia. A matéria prima da nanotecnologia são os nanomateriais tais como: materiais a base de carbono, nanocompósitos, metais e ligas, biológicos, nanovidros, nanocerâmicas e nanopolímeros ³³.

Dentre os nanopolímeros, uma classe de grande destaque são as nanofibras. Fibras naturais (linho, lã, algodão) são usadas pela humanidade desde a antiguidade, já no século XX, fibras artificiais e sintéticas, incluindo poliméricas, passaram a ser produzidas pelo homem, ganhando cada vez mais espaço na nossa sociedade³⁴. Quando o diâmetro das fibras de polímeros é reduzido à escala sub micro ou nanométrica, propriedades interessantíssimas são obtidas, tais como: ótimo desempenho mecânico, grande área superficial em relação ao volume e aumento na quantidade de poros^{33, 35}. Na ilustração da Figura 1 observa-se o aumento do número de poros à medida que o diâmetro das fibras é reduzido.

Figura 1: Aumento da quantidade de poros com a redução das fibras.



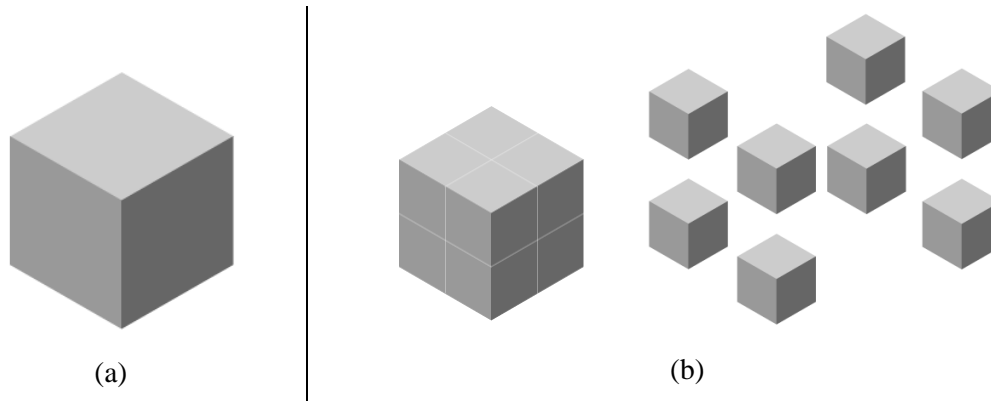
Fonte: Adaptado³⁵

O aumento da área de superfície pode ser observado com o seguinte exemplo: Seja um cubo de aresta L (Figura 2a). Podemos calcular seu volume (V) e sua área (A) da seguinte maneira:

$$V = L^3 \quad (1)$$

$$A = 6 L^2 \quad (2)$$

Figura 2: (a) Cubo de comprimento de lado L ; (b) Cubo partido ao meio formando 8 cubos com metade do comprimento do primeiro.



Fonte: Próprio Autor

Dividindo o cubo na metade de suas laterais, teremos 8 cubinhos com aresta $(L/2)$ (Fig. 2b), de forma que seu volume final (V_f) e área final (A_f) serão:

$$V_f = 8_{cubos} \left(\frac{L}{2}\right)^3 = 8 \times \frac{L^3}{8} = L^3 \quad (3)$$

$$A_f = 8_{cubos} \times 6 \left(\frac{L}{2}\right)^2 = 8 \times 6 \frac{L^2}{4} = 12L^2 \quad (4)$$

Observa-se que ao dividirmos o cubo em oito partes iguais o volume total permanece o mesmo, no entanto, a área dobra, evidenciando assim, o ganho de tal propriedade nos nanomateriais de forma geral.

Além das já citadas, as nanofibras podem apresentar propriedades como isolamento térmico e acústico, capacidade de absorção de líquidos, flexibilidade, tornando-as candidatas ideais a inúmeras aplicações, a saber: filtros de líquidos, gases e molecular⁴⁻⁷, componentes de reforço em nanocompósitos^{8, 9}, sensores (térmicos, piezoelétricos, bioquímicos)¹⁰⁻¹², matriz para a imobilização de catalisadores^{2, 13}, para liberação controlada de medicamentos, curativo para a regeneração da pele, matriz em engenharia de tecidos (*scaffolds*)¹⁴⁻¹⁸, etc. As ilustrações de algumas aplicações podem ser observadas na Figura 3.

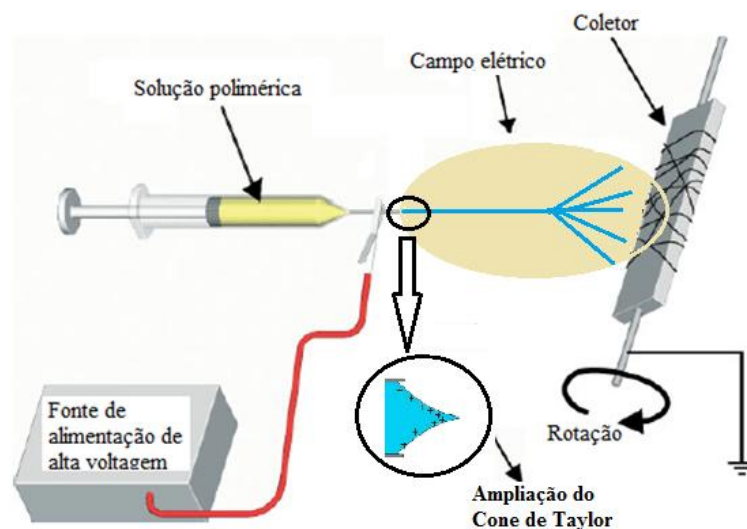
Figura 3: Aplicações relacionadas às nanofibras poliméricas.

Fonte: Adaptado ³⁶

A grande abrangência das aplicações na nanotecnologia se deve ao desenvolvimento de métodos para a produção dos materiais em escala nanométrica. No caso das nanofibras poliméricas, seu avanço ocorreu nos anos 90 através da técnica de eletrospinning, a qual será apresentada na próxima seção.

3.3. ELETROFIAÇÃO

A técnica de eletrospinning é, atualmente, a mais empregada para produção de micro e nanofibras poliméricas. Patentada em 1934 ³⁷, é uma maneira simples e consistente de produzir membranas ultrafinas fibrosas, a partir de soluções poliméricas sob ação de um alto campo elétrico. O aparato experimental consiste de uma seringa com bico metálico contendo a solução polimérica, um coletor e uma fonte de alta tensão, dispostos como apresentado na Figura 4.

Figura 4: Esquema utilizado em experimentos de eletrofiação.

Fonte: Adaptado ³⁸

A injeção da solução polimérica normalmente é controlada por uma bomba de seringa a uma taxa constante, até a extremidade de um capilar metálico (bico extremamente fino). A fonte de alta tensão tem a função de gerar uma diferença de potencial entre o bico e o coletor. Em consequência surgem forças elétricas no trajeto suficientes para superarem a tensão superficial da gota de solução polimérica. O coletor pode apresentar diversas formas sendo que, o mais comum, consiste de uma chapa fixa ou um cilindro metálico acoplado a um gerenciador de rotação. Todo este aparato fica disposto a uma distância fixa do capilar metálico, conhecida como distância de trabalho. Ele é aterrado para que possa compensar o excesso de carga elétrica devido à alta tensão e é nele que as fibras produzidas no processo são depositadas ^{13, 21-23}.

Uma das condições fundamentais para o sucesso da eletrofiação é a de o solvente ser um dielétrico. Na presença de um campo elétrico tais materiais apresentam uma característica importante, eles se polarizam, ou seja, surgem inúmeros dipolos elétricos alinhados com o campo, o que acarreta em uma deformação (mesmo que infinitesimal) deste material. No caso da técnica eletrofiação, tal deformação ocorre, pois a polarização faz com que as cargas se acumulem na superfície da solução tendendo a se deslocar na direção do campo elétrico, no entanto, existe no líquido uma tensão superficial, que tende a mantê-lo na forma esférica. Conforme se eleva o campo elétrico, há um acúmulo de cargas de polarização que fazem com que as gotas sejam distorcidas formando um cone conhecido como cone de Taylor (*inset* na Fig. 4) ³⁹. Quando o campo elétrico atinge um

valor crítico, ele supera a tensão superficial da gota carregada formando um jato e esticando a solução em direção ao alvo. No caminho até o coletor, o solvente evapora espalhando e solidificando a solução de polímero, ou seja, os grãos poliméricos são estirados, dando origem, então, às membranas compostas por nanofios poliméricos.

Outro fator importante a ser ressaltado, é que por se tratar de um bico metálico extremamente fino, ocorre nesta região um fenômeno conhecido por efeito de ponta, ou seja, há uma maior densidade superficial de cargas nesta região, fazendo com que o campo elétrico possa atingir valores extremamente elevados, sendo forte o suficiente para vencer a tensão superficial da solução ejetando-a até o coletor⁴⁰. Contudo, a eletrofiação apresenta alguns pontos negativos, tais como: 1) necessidade do uso de altas tensões e de um coletor aterrado impossibilitando, assim, a coleta das fibras sobre outros alvos, como por exemplo, tecidos vivos; 2) baixa taxa de produção de fibras, encarecendo sua produção, tornando-a menos viável para as indústrias; 3) o uso de solventes é limitado pela sua constante dielétrica.

Sendo assim, uma técnica promissora para a produção de membranas fibrosas poliméricas foi desenvolvida por Medeiros *et al*²⁴. Ela foi denominada por fiação por sopro em solução (FSS), ou SBS, do inglês *solution blow spinning*, que tem se demonstrado eficaz para suprir as carências da eletrofiação.

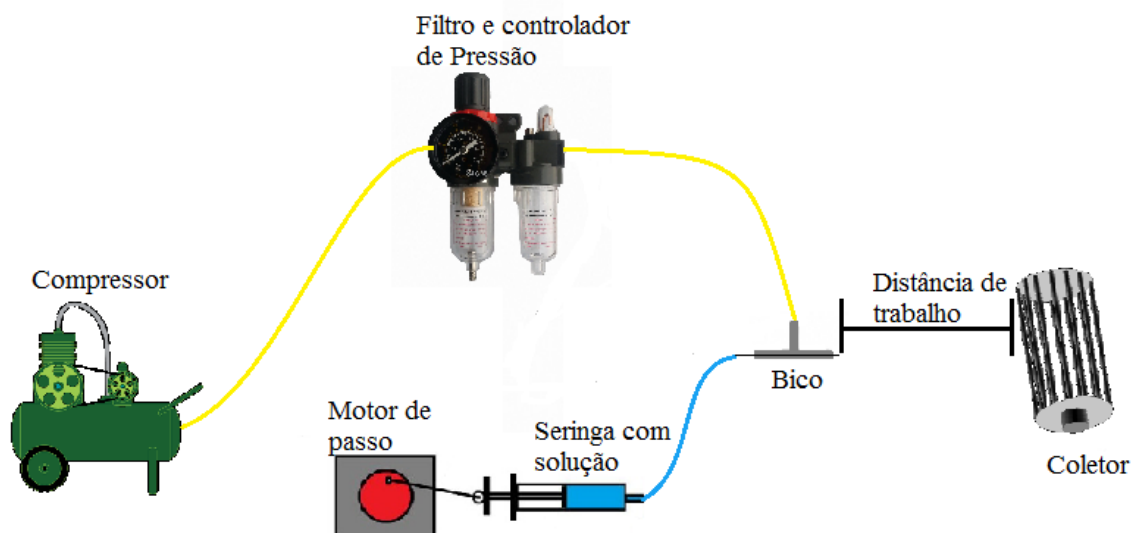
3.4. FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

A fiação por sopro em solução usa uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com uma geometria que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofiação. A principal diferença entre as duas é que na FSS a força motriz do processo é gerada por gás pressurizado, enquanto que na eletrofiação são usadas forças elétricas. Dentre as suas vantagens estão: a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade, fatores que viabilizam a produção de nanofibras em escala industrial^{24, 25}.

O mecanismo empregado nesse processo utiliza fluidos em movimento (gás pressurizado ou um compressor), um regulador de pressão para controlar a saída do ar em conjunto com um filtro para purificar e retirar umidade do ar, um motor de passo para monitorar a taxa de injeção da solução polimérica, e um coletor (normalmente cilíndrico)

com velocidade de rotação controlável posicionado a certa distância do bico, como pode ser observado na Figura 5.

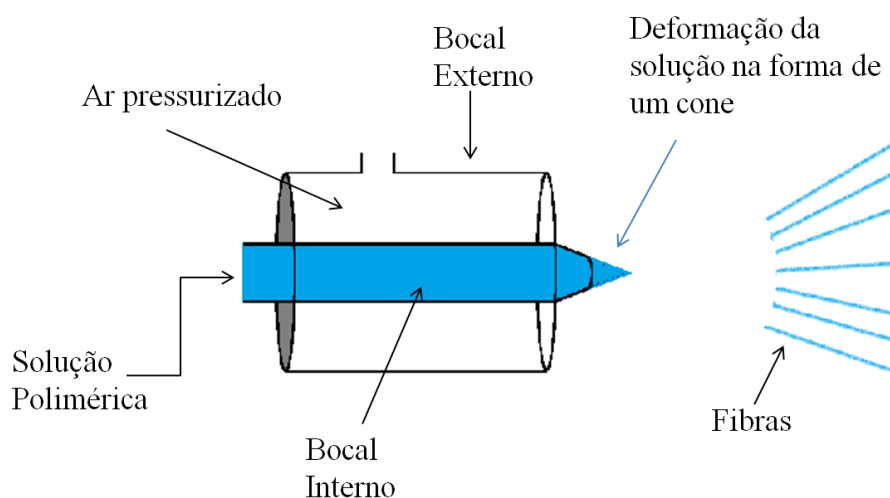
Figura 5: Esquema experimental da FSS.



Fonte: Próprio autor

O principal componente do aparato experimental é o bico, este é formado por um bico interno, por onde a solução polimérica é bombeada, um bico externo concêntrico ao interno, onde flui o ar em alta pressão, como observado pela Figura 6.

Figura 6: Projeto do bico usado na FSS.



Fonte: adaptado⁴¹

O comportamento do gás através do bico pode ser estudado usando conceitos de fluidos em movimento, para isso, é necessário supor um modelo idealizado, com um fluido ideal, que é descrito pela equação de Bernoulli⁴².

$$P_1 + \rho gh + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = P_2 + \rho gh + \frac{1}{2}\rho v_2^2 \quad (5)$$

Onde, P_1 é a pressão no interior do bico, P_2 é a pressão atmosférica, ρ é a massa específica do fluido, v_1 e v_2 são as velocidades no interior e exterior do bico, respectivamente. Como não ocorre alteração da altura h , a equação 5 se resume a:

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 = P_{\text{atm}} + \frac{1}{2}\rho v_2^2 \quad (6)$$

Desta forma, sendo a pressão interna maior que a externa, quando o ar sai do bocal externo, a equação 6 nos diz que sua velocidade deve aumentar, sendo esta a força motriz responsável pela aceleração da solução polimérica. Na ponta do bocal interno forma-se uma gotícula de solução devido o bombeamento constante proveniente do motor de passo, que é então esticada devido à ação da força de arraste, fazendo-a distorcer na forma de um cone (semelhante ao cone de Taylor apresentado na Figura 4). Quando valores superiores a tensão superficial são alcançados, finos fluxos de solução polimérica são ejetados na direção do coletor e assim esticados enquanto o solvente evapora, dando origem às fibras de polímeros^{25, 41}.

Variáveis experimentais como: tipo de polímero, concentração da solução (c), taxa de injeção (β), distância do bico ao coletor (D), pressão do gás (P) e velocidade do coletor (ω) são parâmetros que influenciam tanto a formação, como o diâmetro das fibras. O tipo de solvente também tem influência na técnica de FSS, visto que este deve ser o mais volátil possível para que possa evaporar completamente ao longo do percurso até o coletor. Alguns materiais, como o poli(fluoreto de vinilideno), usado no presente trabalho, são difíceis de serem dissolvidos, existindo pouquíssimos solventes capaz de fazê-lo. Dessa forma, visando um melhor entendimento da relação soluto solvente, abordaremos na próxima seção alguns conceitos sobre polímeros em solução.

3.5. POLÍMEROS EM SOLUÇÃO

A solubilidade de um polímero é um processo físico reversível (não altera a estrutura química da cadeia), que ocorre de maneira lenta em 2 estágios ¹:

- i) No primeiro as moléculas do solvente penetram entre as cadeias do polímero produzindo um gel inchado. Esse processo não ocorrerá se as estruturas químicas do polímero e do solvente forem muito diferentes, por conta da existência de alta densidade de ligações cruzadas, e se as interações polímero-polímero forem muito maiores que as interações polímero-solvente.
- ii) Uma vez vencidas todas estas dificuldades, na segunda etapa a entrada de mais solvente leva à desintegração do gel inchado, formando a solução verdadeira. Estágio este que é prejudicado pela presença de cristalinidade, pontes de hidrogênio e ligações cruzadas.

Empiricamente foram desenvolvidas algumas regras básicas para que ocorra a solubilização dos polímeros, tais como: deve haver semelhança química e estrutural entre o polímero e solvente (semelhante dissolve semelhante); a solubilidade é acrescida com o aumento da temperatura e com a redução da massa molecular da cadeia polimérica; polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade apenas a temperaturas próximas da temperatura de fusão ^{1, 43}.

Uma solução pode ser caracterizada por alguns parâmetros termodinâmicos, como volume (V); energia interna (U); entropia (S); energia livre de Gibbs (G), entalpia (H), etc. Assim, quando se faz o estudo de um processo de solução, é comum determinar a diferença entre as funções termodinâmicas da solução e as mesmas funções dos componentes puros antes da solução, desta forma, por exemplo, a variação da energia livre de mistura (ΔG_m) é a diferença entre a energia livre da solução (G_{sol}) e o somatório das energias livres dos componentes da mistura ($\sum G_{comp}$) ⁴³.

Nos polímeros, a solubilização está ligada com a separação de uma cadeia de suas vizinhanças. Esse conceito pode ser descrito quantitativamente em termos da densidade de energia coesiva (DEC). A energia coesiva é, portanto, uma medida da coesão entre as moléculas, isto é, o nível da intensidade das forças secundárias, de tal forma que para elastômeros que possuem característica borrachosa, com cadeias flexíveis, resposta rápida às solicitações mecânicas e forças moleculares secundárias fracas, os valores de DEC são, geralmente baixos, inferiores a 81 cal/cm^3 , enquanto que para termoplásticos com cadeias

de maior rigidez, presença de grupos laterais e forças moleculares intermediárias, os valores de DEC são um pouco maiores, entre 81 e 100 cal/cm^3 ¹.

Para que uma solução verdadeira seja formada, ou seja, uma solução homogênea onde ocorra toda solubilização do soluto em um líquido é necessário que a variação da energia livre seja negativa, a qual é determinada pela equação (7) ¹:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Onde ΔH é a variação da entalpia e ΔS é a variação da entropia, a qual é positiva, assim a única forma para que ΔG seja negativa é se ΔH for a menor possível. O valor da variação da entalpia pode ser determinado pela equação (8), a qual foi definida em 1916 por Hildebrand^{1, 43}:

$$\Delta H = V_1 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

Onde V_1 e V_2 são, respectivamente, o volume do solvente e do polímero; e δ_1 e δ_2 são, respectivamente, os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, o qual está relacionado ao DEC pela seguinte relação:

$$\delta = \sqrt{DEC} \quad (9)$$

Consequentemente, a unidade do parâmetro de solubilidade é $(cal/cm^3)^{1/2}$. Observa-se, então, que para ΔH ser pequena, a diferença $(\delta_1 - \delta_2)$ deve ser a menor possível, isto é, que haja semelhança química e estrutural entre solvente e polímero. A Tabela 1 fornece valores do parâmetro de solubilidade, para alguns líquidos usados como solventes e para alguns polímeros.

Tabela 1: Parâmetros de solubilidade de alguns polímeros e solventes.

Solvente	δ (cal/cm^3) ^{1/2} .	Polímero	δ (cal/cm^3) ^{1/2}
n-Hexano	7,30	Borracha de silicone	7,30
Tetracloroeto de carbono	8,60	Polietileno	7,94
Acetato de etila	9,10	Polipropileno	8,10
Benzeno	9,15	Poliestireno	9,10
Clorofórmio	9,30	Poli(metacrilato de metila)	9,30
Acetona	10,00	Poli(cloreto de vinila)	9,55
Metanol	14,50	Poli(tereftalato de etileno)	10,10
Água	23,50	Náilon	10,20

Fonte: Adaptado ^{1,43}

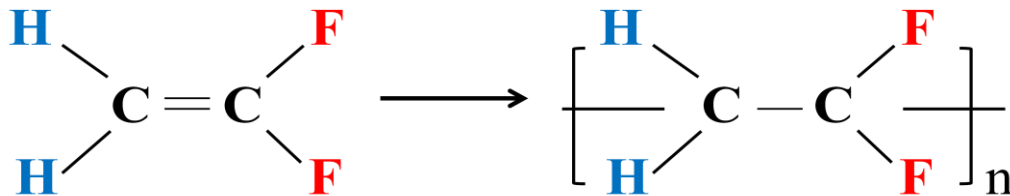
O PVDF, material usado na presente pesquisa, possui um parâmetro de solubilidade em torno de $\delta = 11,33$ (cal/cm^3)^{1/2}. Ele é insolúvel em solventes com baixo parâmetro de solubilidade ($\delta < 10$ (cal/cm^3)^{1/2}), como hidrocarbonetos, e em valores mais elevados ($\delta > 14$ (cal/cm^3)^{1/2}), como água e alcoóis. No entanto, pode ser dissolvidos em solventes com parâmetro de solubilidade dentro desta faixa, como é o caso do N,N, dimetilformamida ($\delta = 12,14$ (cal/cm^3)^{1/2}) e N,N dimetilacetamida ($\delta = 11,10$ (cal/cm^3)^{1/2}), solventes estes caracterizados por apresentar momentos de dipolo^{44, 45}.

3.6. POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)

O poli(floureto de vinilideno) - PVDF é um polímero termoplástico formado a partir do monômero fluoreto de vinilideno (VDF), Figura 7, por reação de poliadição, atingindo uma massa molecular médio da ordem de 10^5 g/mol. Ele apresenta uma

temperatura de transição vítrea (T_g) em -34°C , e uma temperatura de fusão entre 160 a 190°C , uma vez que esta transição depende fortemente das condições de processamento e das fases cristalinas presentes no material ⁴⁶⁻⁴⁹.

Figura 7: Fórmula estrutural do monômero VDF e da unidade repetitiva do PVDF

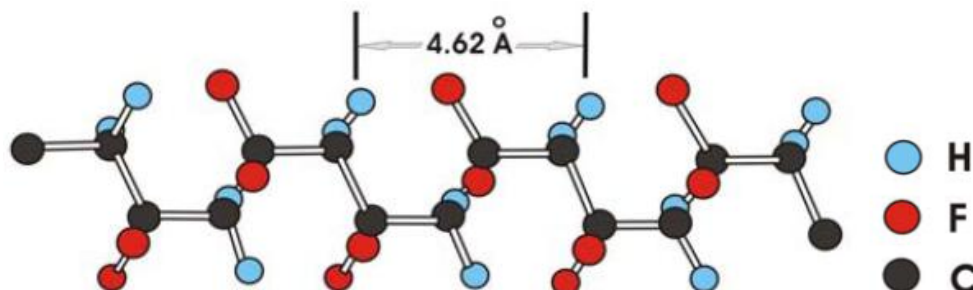


Fonte: Adaptado ⁴⁹

Um dos principais fatores para as propriedades do PVDF é o seu poliformismo, visto que o raio atômico do fluor, por ser muito pequeno, não oferece um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, favorecendo a ocorrência de diferentes fases cristalinas sendo conhecidas pelo menos quatro, denominadas por α , β , γ e δ .

A fase α é apolar, sendo a mais comum, e pode ser obtida por cristalização através do estado fundido a altas temperaturas. Nela as moléculas estão em uma configuração trans-cis (TG $\bar{T}G$), de forma helicoidal, como exemplificado na Figura 8, permitindo um maior afastamento entre os átomos dispostos ao longo da cadeia. Ela apresenta uma célula unitária com estrutura ortorrômbica com dimensões $a=4,96 \text{ \AA}$, $b=9,66 \text{ \AA}$ $c=4,62 \text{ \AA}$ ⁴⁶⁻⁴⁹.

Figura 8: Conformação molecular da fase α do PVDF

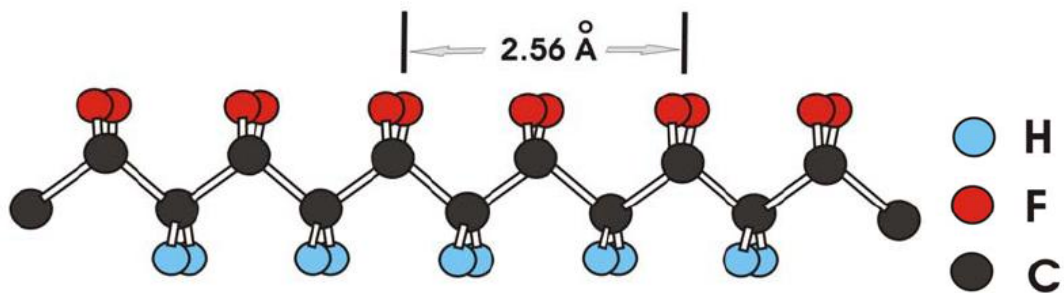


Fonte: ⁴⁹

A fase cristalina de maior interesse é a β que é polar, apresentando elevados valores para o momento de dipolo do material ($7 \times 10^{-28} \text{ C.cm}$). Nela, o polímero possui

características piro, piezo e ferroelétricas. Tal fase pode ser obtida através do estiramento mecânico de filmes na fase α ou por cristalização a baixas taxas de evaporação do solvente. Nesta fase as cadeias estão em uma configuração *all trans*, na forma planar zigue-zague (TT), sua célula unitária também apresenta estrutura ortorrômbica, porém com parâmetros de rede: $a=8,58 \text{ \AA}$, $b=4,91 \text{ \AA}$ e $c=2,56 \text{ \AA}$ ^{46, 47, 49}. A Figura 9 apresenta a conformação desta fase.

Figura 9: Conformação *all trans* da fase β



Fonte: ⁴⁹

Os outros dois polimorfismos do PVDF são as fases γ e δ , ambas são polares, porém, seus momentos de dipolo são muito menores que o da fase β . Na fase γ , as moléculas estão em uma conformação $T_3GT_3G^-$, que significa que a cada 3 conformações trans, existe uma cis. Ela é obtida por cristalização a partir do estado fundido por um tempo superior a 15 horas, a uma temperatura acima de 165°C ^{46, 47}. A conformação da fase δ é basicamente a mesma da fase α , a principal diferença entre elas é a mudança da orientação do momento dipolo da célula unitária (paralelo na fase δ e antiparalelo em α). Esta fase pode ser obtida aplicando um alto campo elétrico sob filmes na fase α ⁴⁶.

O PVDF não se destaca somente por suas propriedades ferroelétricas, mas também por apresentar excelentes combinações de processabilidade, resistência mecânica e química, óptica, térmicas, além de alta hidrofobicidade tornando-o extremamente processado na forma de membrana, seja para aplicação em membrana para adsorção ⁵⁰, membrana para ultrafiltração ⁵¹⁻⁵³ ou membrana de destilação ^{54, 55}. A utilização do PVDF nestas aplicações pode ser alavancada com a incorporação de outros materiais a sua estrutura gerando compósitos e nanocompósitos, que alteram e/ou incorporam novas propriedades ao produto. Por exemplo, membranas de destilação requerem uma superfície altamente hidrofóbica para que não ocorra fluxo de água entre as duas interfaces do

processo (alimentação e condensado), desta forma, An *et al.*⁵⁴ incorporaram Polidimetilsiloxano (PDMS) alcançando uma superfície super hidrofóbica (ângulo de contato de até 155,4°). Já no processo de ultrafiltração é desejável um bom fluxo de água que foi obtido por Ayyaru *et al.*⁵¹ com a adição de óxido de grafeno, aumentando a hidrofobicidade de suas membranas. Desta forma, no presente trabalho, o PVDF será usado como matriz, na forma de nano e microfibras para a incorporação de argila ou zeólita, as quais serão abordadas nas próximas seções.

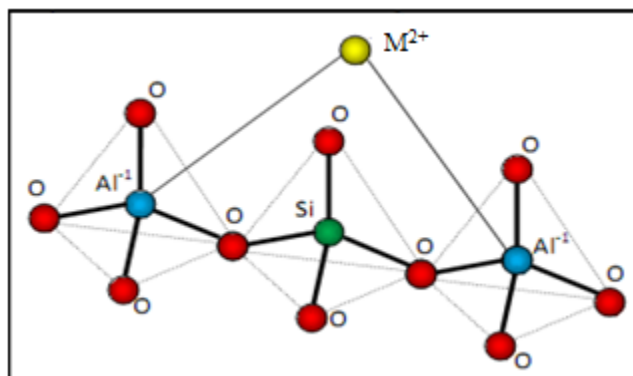
3.7. ZEÓLITAS

A descoberta das zeólitas é creditada ao mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. No ano de 1756, Consted observou que quando tais minerais eram aquecidos eliminavam vapor de água, daí a definição do termo zeólito, proveniente do grego, onde zéon significa ferver e líthos pedra, ou seja, pedra que ferve^{56,57}.

Após quase 200 anos de estudos e pesquisas, em 1925 Weigel e Steinhof, constataram que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores, em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneira molecular, termo este, que se aplica a sólidos com porosidade definida e com a capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias^{29,58}.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, caracterizados por redes tridimensionais, compostas por tetraedros do tipo TO_4 (onde $T = Si$ e Al) unidos nos vértices através do átomo de oxigênio. Em sua estrutura, alguns átomos de silício quadrivalentes são substituídos por alumínio trivalente, dando origem a uma deficiência de carga positiva (Figura 10). Desta forma, há um contrabalanceamento por um cátion (M^+), geralmente metal alcalino (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ou metal alcalino terroso (Mg^{2+} , Ca^{2+}), que estão ligados de forma fraca (normalmente forças de Von der Walls) à estrutura, podendo ser facilmente trocados por outros íons. Sua estrutura microporosa permite a mobilidade de íons pelos canais e cavidades, propiciando seletividade aos processos de troca iônica⁵⁶⁻⁶⁰.

Figura 10: Arranjo estrutural básico de uma zeólita mostrando um cátion (M) bivalente compensando a carga Al, pela substituição de Si no tetraedro.



Fonte: Adaptado ⁶¹

Segundo a regra de Loewenstein, átomos de alumínio não podem estar adjacentes, ou seja, não existe ligação Al-O-Al, logo a razão máxima Si/Al é ≥ 1 . Como Al é trivalente, este é o responsável pela troca catiônica, assim, uma baixa razão Si/Al (alta quantidade de alumínio) favorece a remoção de cátions por troca iônica. Já uma alta razão Si/Al são materiais hidrofóbicos e organofílicos utilizados principalmente em processos de adsorção ⁶⁰.

As zeólitas apresentam uma porosidade regular classificados de acordo com o tamanho: microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 - 500 \text{ \AA}$) e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$). Sendo os microporos divididos em: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou super grandes ($> 8 \text{ \AA}$). A presença desses poros permite mobilidade de íons pelos canais e cavidades, propiciando seletividade aos processos de troca iônica, ou seja, os sítios ativos processam exclusivamente moléculas que se encaixam nos poros ⁵⁹⁻⁶².

A fórmula química das zeólitas é expressa pela equação 10 ⁶³:

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot w H_2O \quad (10)$$

No qual n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y é o número total de tetraedros por célula unitária, y/x normalmente tem valores de 1-5. No caso de zeólitas com sílica alta y/x é de 10 a 100.

A estrutura das zeólitas às confere propriedades como alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, propriedades de troca catiônica,

canais uniformes e características adsorptivas ⁵⁷. Tais características lhes conferem um importante papel tecnológico em áreas como a de:

Construção civil

Como bloco de rocha. Os tufos vulcânicos zeolíticos têm baixa densidade aparente, alta porosidade e podem ser cortados ou serrados facilmente em blocos.

Como cimento pozolânico e concreto. As zeólitas conferem propriedades pozolânicas importantes para o cimento hidráulico, onde o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo.

Na indústria de papel

Como carga. Em substituição ao caulim, após moagem e ciclo-classificação resultam em um produto com alvura de 80%, índice de abrasão abaixo de 3% e granulometria em torno de 10 µm.

Agricultura

Na retenção de nutrientes como potássio e nitrogênio pelo solo ^{57, 64};

Como condicionador de solo, por sua alta capacidade de retenção de água ^{57, 64}.

Detergentes

Usada para amolecer a água por meio da troca catiônica;

Como substituição do tripolifosfato de sódio ⁵⁷.

Tratamento de água e efluentes

Na remoção de amônia proveniente das áreas urbanas e da agricultura;

Na remoção de íons metálicos tóxicos, como o cádmio, chumbo, arsênio, dentre outros ^{57, 59, 62, 64}.

Tratamento de licores radioativos

Atuando na remoção de íons radioativos de cézio (¹³⁷Cs) e estrôncio (⁹⁰Sr) proveniente dos licores radioativos de usinas nucleares.

Uma das principais características das zeólitas é sua propriedade de adsorção, tornando-as muito interessantes para as seguintes aplicações:

Dessecação/aquecimento solar/refrigeração

Controle da umidade onde dessecadores como géis de sílica e alumina são menos eficientes;

Armazenamento e fornecedores de calor proveniente da energia solar. A desidratação durante o dia e sua hidratação durante a noite, pode resultar numa troca de calor suficientes para resfriar ou aquecer ambientes ^{57, 62}.

Purificação e separação industrial de gases

Purificação de gás metano através da remoção de contaminantes, como água, SO₂ e CO₂⁶⁵.

Controle de odor

No controle de odor resultante da exalação de amônia e gás sulfonídrico, em áreas onde se pratica a criação de animais confinados.

Catálise

Assim com a adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades das zeólitas;

Usada principalmente no refino de petróleo^{57, 62}.

Nutrição animal

As propriedades adsorventes das zeólitas faz com que as moléculas do nutriente sejam retidas no sistema de digestão animal por um período mais prolongado, permitindo assim, um uso mais eficiente da alimentação, favorecendo o ganho de peso^{57, 64}.

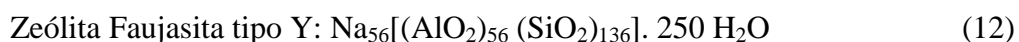
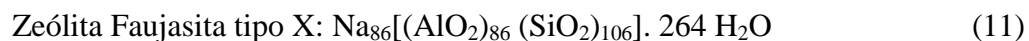
A Tabela 2 apresenta a classificação das principais zeólitas em função do seu sistema de poros e dimensões de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Tabela 2: Classificação das zeólitas, seus códigos e poros.

Nome	Código	Sistema de Poros	Dimensão dos Poros (Å)
Chabazita	CHA	8	3,8 x 3,8
Erionita	ERI	8	3,6 x 5,1
Faujasita	FAU	12	7,4
Gismondina	GIS	8	3,1 x 4,5; 2,8 x 4,8
Gmelinita	GME	12; 8	7,0; 3,6 x 3,9
Linde Type A	LTA	8	4,1
ZSM-S	MFI	10	5,4 x 5,6; 5,1 x 5,5
Modernita	MOR	12; 8	6,5 x 7,0; 2,6 x 5,7
Offretita	OFF	12; 8	6,7 x 6,8; 3,6 x 4,9
Stilbita	STI	10; 8	4,7 x 5,0; 2,7 x 5,6

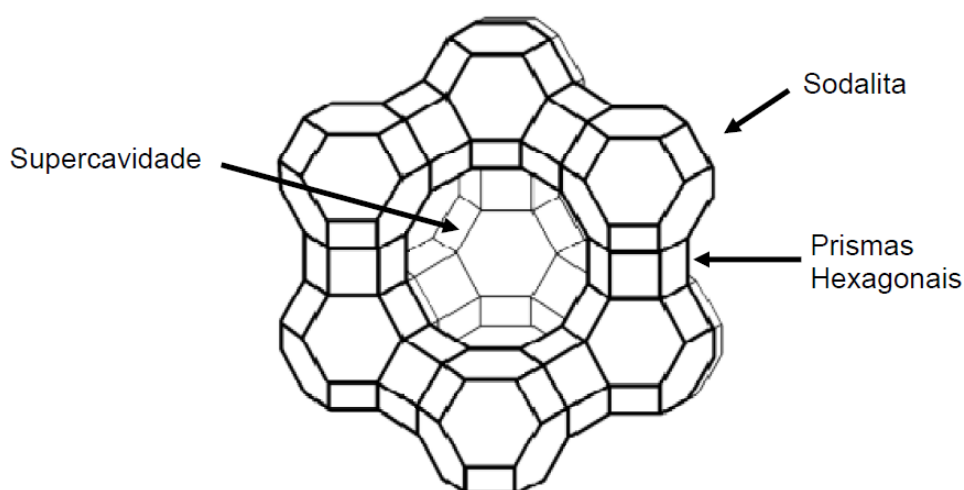
Fonte: ⁶¹

O mineral Faujasita, descoberto em 1842, possui como análogo sintético as zeólitas X e Y. Zeólitas tipo X foram produzidas por R. M. Milton em 1959, enquanto as do tipo Y foram sintetizadas por D. W. Breck em 1964. A diferença entre ambas está na razão Si/Al, com valores de 1,5 e 3,8 respectivamente. Suas fórmulas químicas são ⁶¹:



Elas apresentam uma estrutura porosa que compreende a sodalita, conhecida como cavidade β , que está ligada por suas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros com aberturas de 2,2 Å, cujo alinhamento leva a formação de uma cavidade maior, conhecida por supercavidade ou cavidade α . Estas estão ligadas entre si por cavidades de 7,4 Å (Figura 11). Com isso, moléculas maiores que a da água ou da amônia tem acesso apenas às supercavidades, não passando pelos espaços vazios dentro da cavidade sodalita. Essa característica faz com que este tipo de zeólita seja bastante empregada em processos de adsorção e catálise.

Figura 11: Estrutura da zeólita faujasita



Fonte: ⁵⁶

A eficiência da zeólita faujasita na remoção de íons é frequentemente reportada na literatura. Montégut *et al.* ⁶⁶ estudaram a remoção de cátions de amônio e potássio usando as zeólitas clinoptolide, chabasita e faujasita. Estas duas últimas apresentaram a mesma

eficiência na remoção de potássio, contudo, a FAU capturou três vezes mais amônio que as demais. No mesmo caminho, Liu *et al.*⁶⁷ estudou a eficiência da adsorção de chumbo por cinzas volantes (*fly-ash*), geopolímero e FAU, sendo esta última a que apresentou maior capacidade de adsorção. As aplicações da FAU se expandem também a membranas para ultrafiltração, Basumatary *et al.*⁶⁸ produziram membranas compostas por zeólita (MCM – 41, MCM – 48 e FAU), crescidas sobre um suporte de cerâmica e aplicadas na remoção de cromo (Cr). Novamente, a FAU obteve o melhor desempenho, atingindo 82% de remoção.

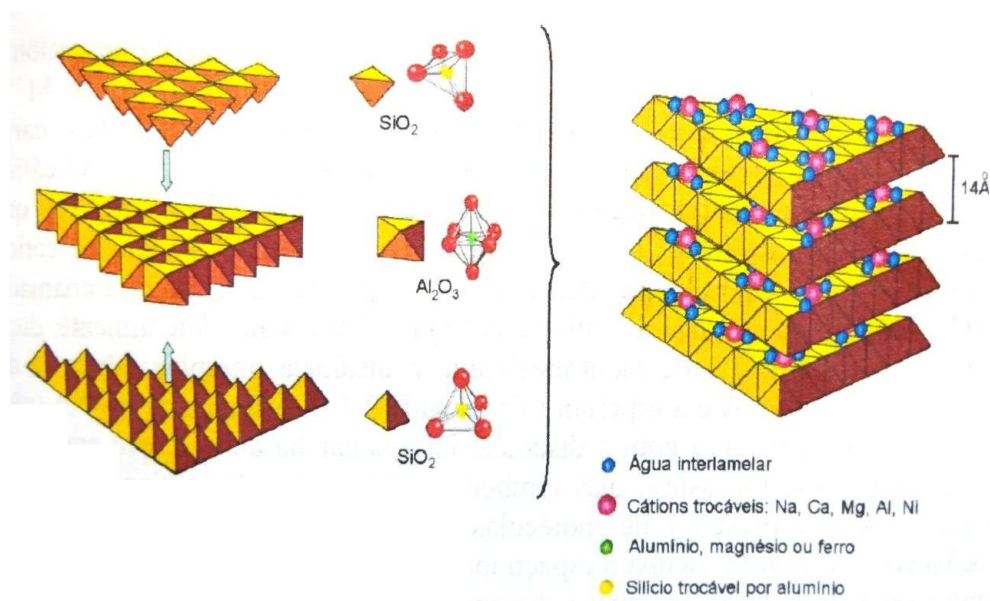
3.8. ARGILAS

As argilas são materiais usados pelo homem desde os tempos antigos na fabricação de objetos de “barro cozido” tais como tijolos, estatuetas, vasos, etc. Apresentam propriedades como plasticidade, inchamento e adsorção e são muito empregadas como fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros dentre outros²⁸.

O termo argila se refere a um material natural, terroso, de granulação fina, com partículas com diâmetro inferior a 2 μm , o que a difere de outros materiais granulares dispersos, como por exemplo a areia que apresenta partículas com diâmetro entre 20 μm e 2 mm. As argilas são formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas, ainda, por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter também matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos^{28, 69}.

Os argilominerais são hidroxí-alumino-silicatos, normalmente classificados como filossilicatos ou silicatos lamelares, onde cada lamela é composta por folhas de tetraedro de sílica e octaedros de hidróxido de alumínio (ou outro metal) e a quantidade de folhas por camada as divide em dois grupos^{28, 69-71}:

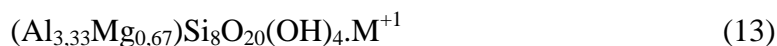
- i) Difórmicos, com camadas 1:1, ou seja, cada camada do argilomineral é composta de uma folha de tetraedro ligada a uma folha de octaedro;
- ii) Trifórmicos, com camadas 2:1, ou seja, duas folhas de tetraedro ligadas a uma folha de octaedro (Figura 12).

Figura 12: Estrutura 2:1 dos filossilicatos.

Fonte:²⁸

Fatores como tipo de ocupação na folha octaédrica e a distância basal entre os planos, fazem com que existam diversos tipos de argilas. Os principais grupos são as caulinitas, vermiculitas, esmectitas que compreende as saponitas e montmorilonitas a qual será empregada neste trabalho²⁸.

Uma das argilas mais pesquisadas é a bentonita. Esta é um argilomineral da classe montmorilonítico (esmectítico) que apresenta distância interplanar basal da ordem de 15Å a 17Å, e espessura da camada 2:1 da ordem de 8,97Å. Sua fórmula química é expressa pela Equação 13:



Onde M^{+1} é um cátion monovalente. Na Equação 13 nota-se que devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} ocorre um excesso de carga elétrica negativa a qual é contrabalanceada pelo cátion M^{+1} , chamado de cátion trocável, uma vez que pode ser substituído, de forma reversível, por outros cátions^{28, 71}.

Tais características fazem com que a montmorilonita possa ser usada como adsorvente para uma grande variedade de contaminantes, sejam eles hidrofóbicos orgânicos, catiônicos e aniônicos, metais pesados, oxiânions, dentre outros⁷². Zhu *et al.*⁷² produziram uma revisão demonstrando a eficácia da montmorilonita na remoção de uma

série de metais pesados. Na mesma direção, Deng *et al.*⁷³ estudaram o emprego das argilas montmorilonita, caulinita e haloisita na adsorção de benzeno, sendo que a primeira apresenta os melhores resultados. Já Lai *et al.*⁷⁴ mostraram que a argila pode ser usada ainda em nanocompósitos, produzindo membranas de PVDF/argila pelo método de inversão de fase. Tal material foi usado no tratamento de água do mar por ultrafiltração pelo fato de que sua adição promove melhoras no comportamento mecânico da membrana. Em teste de abrasão acelerada, foi demonstrado que os compósitos duram três vezes mais que a membrana pura.

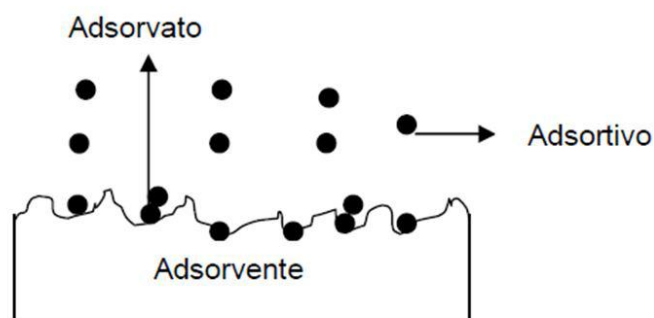
3.9.ADSORÇÃO

O processo de adsorção é bastante antigo. Há relatos de que os egípcios, já empregavam carvão animal e vegetal na eliminação de odores provenientes de fermentos, na purificação de óleos e como redutor de minérios na produção de bronze. No século XVIII, em 1773 C. W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a propriedade de adsorverem vapores. Em 1777, foi estudado o efeito do calor na adsorção de gases, sendo estes resultados utilizados na elaboração da “Teoria da Condensação da adsorção”⁷⁵.

A adsorção pode ser definida, como um processo no qual moléculas que estão presentes em um fluido, seja ele líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (Figura 13). Alguns termos bastante recorrentes serão definidos a seguir⁷⁵⁻⁷⁷.

- i) Adsorvente: sólido sobre o qual ocorre a adsorção;
- ii) Adsorvato: substância a ser adsorvida;
- iii) Adsorvato: moléculas retidas pela superfície de adsorção.

Figura 13: Agentes de adsorção.



Fonte:⁷⁶

A molécula a ser adsorvida pode interagir com o adsorvente de duas formas, física e química. A diferença entre elas é basicamente atribuída à natureza e intensidade das interações. Na adsorção física, chamada de fisissorção, as interações são do tipo Von der Waals, ou seja, são fracas, com valores de entalpia de adsorção próximos a 20 kJ/mol^{78,79}. Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para levar à quebra e à formação de ligações químicas, portanto, na fisissorção não ocorre alteração na natureza química das substâncias envolvidas^{77,79}.

Na adsorção química, também conhecida por quimissorção, a união ocorre por meio de ligações químicas, iônica e/ou covalentes, com valores de entalpia de adsorção próximos a 200 kJ mol⁻¹, sendo um fenômeno irreversível⁷⁹.

Fatores como estrutura molecular, diâmetro, solubilidade, presença de impurezas, pH e temperatura; afetam de forma significativa o processo de adsorção, como veremos a seguir⁷⁶:

- i) A estrutura molecular do adsorvente é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer.
- ii) O tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção é outro fator que afeta a adsorvabilidade.
- iii) O diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. O tamanho da molécula a ser adsorvida, define seu acesso aos poros do adsorvente. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente aumentar a adsorção.
- iv) A solubilidade do soluto (adsortivo) impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.
- v) A presença de moléculas de impurezas pode competir com o adsorvato pelo sítio ativo do adsorvente diminuindo, conseqüentemente, a taxa de adsorção do material de interesse.
- vi) O pH inicial da solução é um fator que influencia fortemente na adsorção, pois na superfície do adsorvente pode ocorrer a presença de grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas e, variando o pH da solução, as cargas podem se dissociar ou então se protonar. O pH da solução afeta as cargas na superfície dos adsorventes e influencia na ionização de diversos solutos. O valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso.

- vii) A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico ela afeta a agitação molecular do sistema, interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente. Dependendo das substâncias envolvidas na adsorção, o aumento da temperatura pode influenciar positivamente ou negativamente na capacidade de adsorção.

O pH neutro para a adsorção é determinado pela técnica denominada ponto de carga zero (PCZ). Tal parâmetro indica o valor de pH no qual o sólido apresenta carga neutra na sua superfície, ou seja, a quantidade de cargas positivas e negativas são iguais⁸⁰⁻⁸³. A metodologia empregada para a sua determinação é denominada experimento dos 11 pontos⁸², a qual consiste em deixar o sólido mergulhado em soluções com diferentes valores de pH (1-12), por 24 horas, mede-se então, o pH final e constrói-se um gráfico do pH final versus pH inicial. O PCZ é o ponto onde a curva experimental de pH final x pH inicial encontra a reta correspondente ao pH final = pH inicial⁸⁰⁻⁸³.

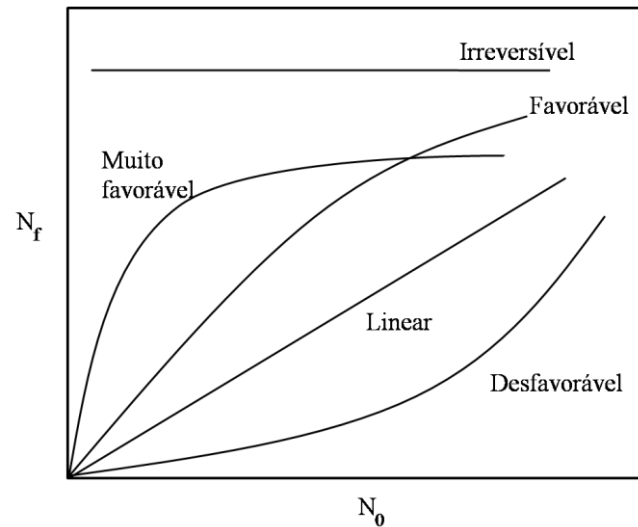
3.9.1 ANÁLISE DOS TESTES DE ADSORÇÃO

A quantidade de íons adsorvidos pode ser calculada pela equação (14):

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad (14)$$

Onde N_f é a quantidade de íons adsorvidos (mol/g), N_a é o número de mols inicial na solução, N_s o número de mols final na solução e m é a massa do adsorvente⁸⁴.

Para entender melhor a interação entre solutos e adsorventes até o ponto em que o estado de equilíbrio seja atingido, é realizado estudo das isotermas de adsorção. A Figura 14 apresenta as formas mais comuns dessas isotermas, onde são plotadas curvas a partir da quantidade de substância adsorvida (N_f) em função da concentração inicial de soluto (N_0)⁸⁵.

Figura 14: Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado ⁸⁵

Na isoterma linear, N_f é proporcional a N_0 , não indicando a capacidade máxima para adsorção; a isoterma favorável e muito favorável extrai quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de soluto no fluido. As isotermas desfavoráveis apresentam baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

Existem diversas equações matemáticas utilizadas para representar, interpretar ou mesmo prever o processo de adsorção, dentre elas podemos citar Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin – Radushkevich ⁸⁴.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção é homogênea, ocorrendo apenas em monocamada. Assim, a adsorção completa se dá quando todos os sítios forem ocupados. A expressão que define tal modelo é representada pela Equação (15) ⁸⁴.

$$N_f = \frac{N_{fmax} \cdot b \cdot N_c}{1 + b \cdot N_c} \quad (15)$$

A forma linear da Equação 15 é dada pela Equação 16

$$\frac{N_c}{N_f} = \frac{N_c}{N_{fmax}} + \frac{1}{N_{fmax} \cdot b} \quad (16)$$

Onde N_c é a concentração do soluto remanescente na solução após o equilíbrio (mmol/L), N_f é a quantidade de soluto adsorvido na mesma condição (mmol/g), N_{fmax} é a quantidade

de adsorvato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular, e b representa uma constante de equilíbrio aparente para o processo de adsorção. N_{fmax} e b são obtidos por meio da inclinação e interseção da reta gerada pelo gráfico (N_c/N_f) versus N_c , conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Determinação dos parâmetros de Langmuir.

Gráfico	Equação	Nº da equação
$y = \frac{N_c}{N_f}$	$N_f^{max} = \frac{1}{coef. angular}$	(17)
$x = N_c$	$b = \frac{1}{coef. linear N_f^{max}}$	(18)

Fonte: Adaptado ⁸⁴

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem também ser expressas por uma constante adimensional denominada como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), expresso pela Equação 19. Esse fator possibilita avaliar a forma da isoterma, quanto à eficiência ou não do processo de adsorção, conforme pode ser observado na Tabela 4 ^{62, 76}.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \tag{19}$$

Onde C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L).

Tabela 4: Fator de separação adimensional e tipo de isoterma

Fator de separação adimensional (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: ⁷⁶

Já o modelo de isoterma de Freundlich descreve que ocorre adsorção em multicamadas. As equações (20) e (21) representa tal modelo na forma original e linearizada, respectivamente.

$$N_f = K_f N_c^{1/n} \quad (20)$$

$$\ln N_f = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln N_c \quad (21)$$

Na qual K_f (mmol/g) é o parâmetro relacionado à capacidade máxima de adsorção na multicamada do adsorvente e $1/n$ é função da força de ligação da adsorção. Tais valores são obtidos, respectivamente, pela interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln N_f$ versus $\ln N_c$ ⁸⁴, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Determinação dos parâmetros de Freundlich.

Gráfico	Equação	Nº da equação
$y = \ln N_f$	$n = \frac{1}{\text{coef. angular}}$	(22)
$x = \ln N_c$	$K_f = e^{\text{coef. linear}}$	(23)

Fonte: Adaptado⁸⁴

Para descrever a velocidade que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente emprega-se o método de cinética de adsorção. Nele adiciona-se uma quantidade conhecida de soluto em um sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente, a temperatura constante, e varia o tempo.

Existem diversos modelos utilizados para análises dos resultados dos testes de cinética de adsorção, sendo o modelo de Pseudo - primeira ordem e Pseudo - segunda ordem os mais empregados. Tais modelos são representados pelas equações (24) e (25), respectivamente^{84, 85}.

$$\ln(N_f - N_t) = \ln N_f - \frac{K_1}{2,303} t \quad (24)$$

$$\frac{t}{N_t} = \frac{1}{K_2 N_f^2} + \frac{1}{N_f} t \quad (25)$$

Onde N_t é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t , K_1 e K_2 são, respectivamente, as constantes da velocidade de adsorção de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

Os valores de N_f e K_1 podem ser obtidos por meio do gráfico $\ln(N_f - N_t)$ versus t , assim como os valores K_2 e N_f podem ser obtidos do gráfico t/N_t versus t ⁸⁵, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Determinação dos parâmetros de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem.

Modelo	Gráfico	Equação	Nº da equação
Pseudo-primeira ordem	$y = \ln(N_f - N_t)$	$K_1 = \frac{\text{coef. angular}}{2,303}$	(26)
	$x = t$	$N_f = e^{\text{coef. linear}}$	(27)
Pseudo-segunda ordem	$y = \frac{t}{N_t}$	$N_f = \frac{1}{\text{coef. angular}}$	(28)
	$x = t$	$K_2 = \frac{1}{\text{coef. linear } N_f^2}$	(29)

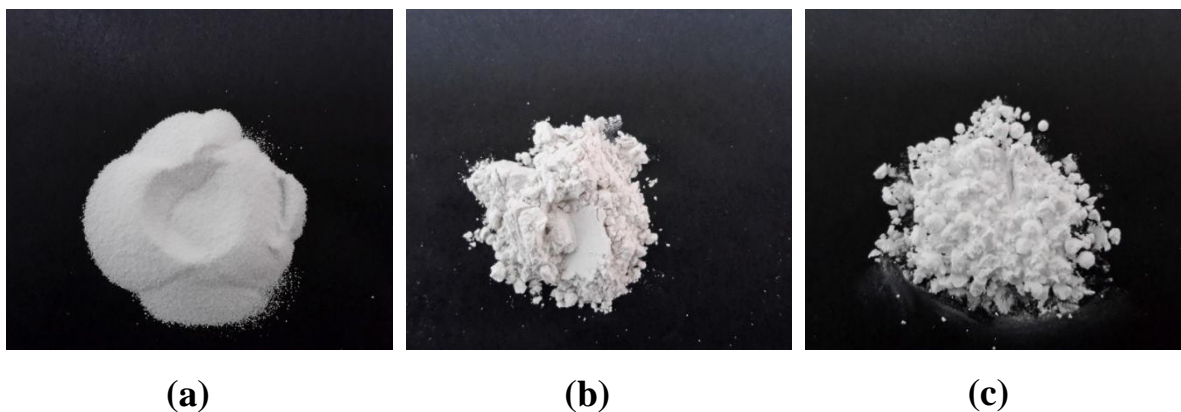
Fonte: Adaptado⁸⁴

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

O polímero utilizado foi o poli(flúoreto de vinilideno) – PVDF, adquirido da Atofina do Brasil – SOLEF 1008 na forma de pó (Figura 15a). O solvente usado foi o N,N-Dimetilformamida – DMF fabricado pela Synth produtos para laboratório Ltda. A argila montmorilonita K10 (Figura 15b) e a zeólita tipo faujasita (Figura 15c) foram adquiridas da Sigma Aldrich. Tanto a argila quanto a zeólita foram deixados no dessecador com sílica para que adquirissem a menor quantidade possível de umidade.

Figura 15: (a) PVDF; (b) Argila; (c) Faujasita.



Fonte: Próprio autor.

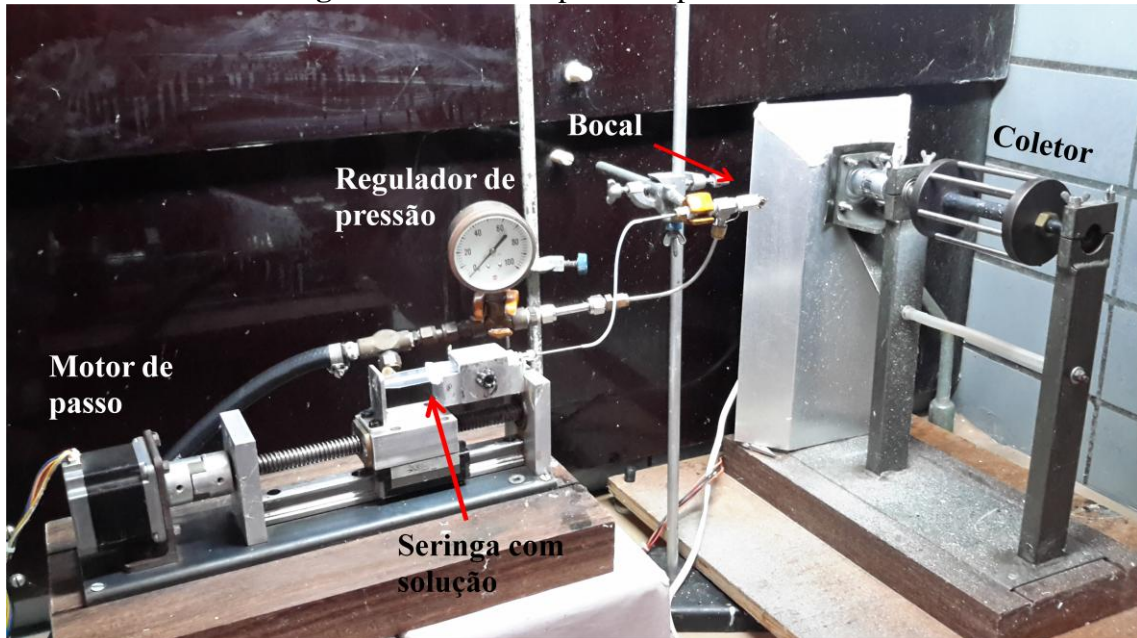
4.2. MÉTODOS

4.2.1. OBTENÇÃO DAS MICRO E NANOFIBRAS DE PVDF

As micro e nanofibras de PVDF foram obtidas utilizando o método de fiação por sopro em solução– FSS (Figura 16). A solução de PVDF/DMF foi preparada dissolvendo o PVDF em DMF a uma temperatura de 70° C sob agitação constante por 1 hora e em seguida deixada resfriar a temperatura ambiente. Os parâmetros experimentais utilizados

foram obtidos em trabalho anterior ⁸⁶, os quais são: concentração polimérica (c) 30% (m/v); vazão 76 $\mu\text{L}/\text{min}$; pressão 140 kPa e distância de trabalho (D) 21 cm, velocidade do coletor $\omega=80$ rpm.

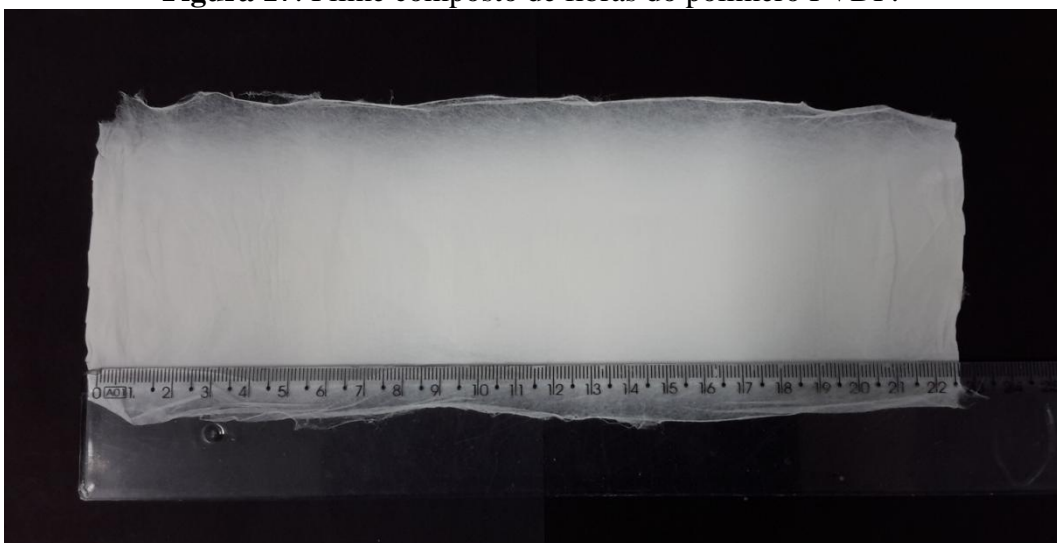
Figura 16: Foto do aparato experimental.



Fonte : Próprio autor

Para a produção dos filmes a quantidade de solução foi mantida constante, sendo usado 5 mL. A Figura 17 apresenta a foto de um filme de PVDF puro, obtido nas condições descritas.

Figura 17: Filme composto de fibras do polímero PVDF.



Fonte: Próprio autor.

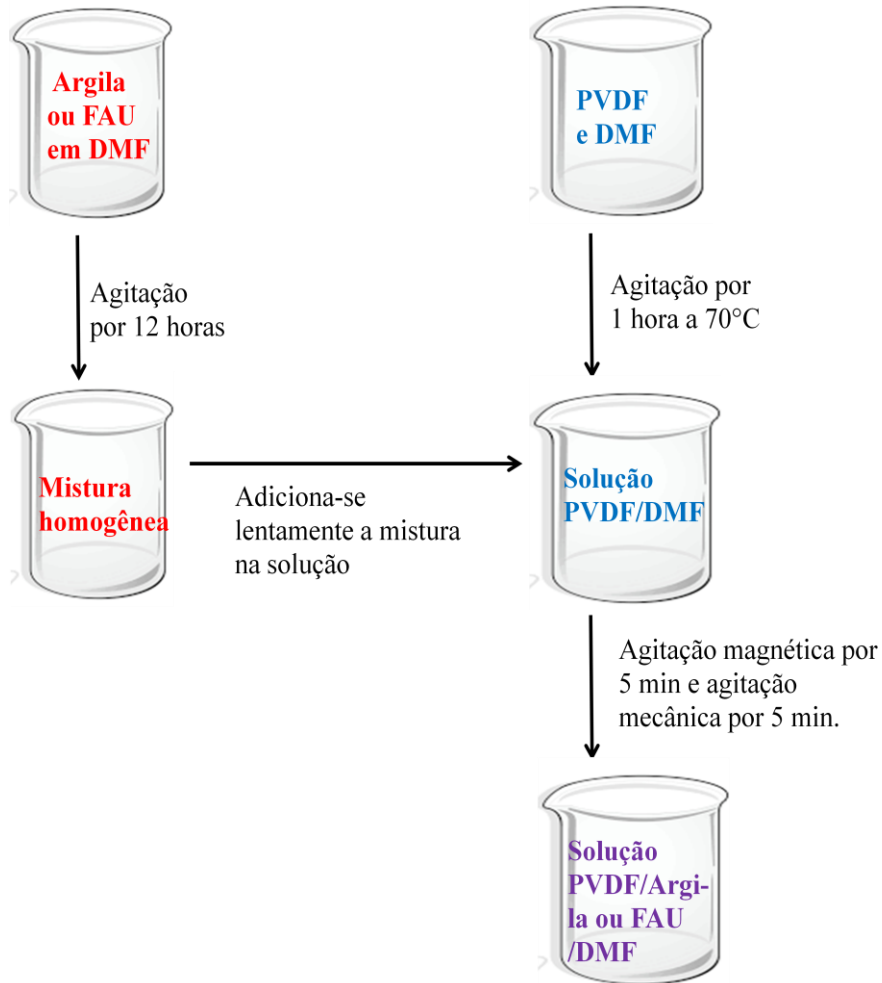
4.2.2. OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Em um Becker contendo DMF, foi adicionado uma quantidade desejada de argila ou faujasita. As concentrações foram calculadas em relação a massa do PVDF (3, 5, 10, 20 e 30%, ver tabela 7). Essas soluções foram mantidas sob agitação constante por 12 horas, para que ocorresse a dispersão das cargas no DMF. A concentração de solução de PVDF foi mantida constante, como pode ser verificado na Tabela 7. Depois de prontas as soluções, a solução contendo argila ou faujasita, foi adicionada lentamente a solução de PVDF, mantendo a solução final por 5 minutos sob agitação magnética e posteriormente mais 5 minutos sob agitação mecânica, ambas a temperatura ambiente. A Figura 18 ilustra um diagrama esquemático da preparação das soluções.

Tabela 7: Quantidades dos materiais usados para o preparo das soluções.

Concentração (m/m)	Mistura Cargas/DMF		Solução PVDF/DMF	
	Qtd. Argila/FAU (g)	Qtd. DMF (mL)	Qtd. PVDF (g)	Qtd. DMF (mL)
3 %	0,045	1,0	1,5	4,5
5 %	0,075	1,0	1,5	4,5
10 %	0,15	1,0	1,5	4,5
20 %	0,30	1,3	1,5	4,5
30 %	0,45	1,5	1,5	4,5

Fonte: Próprio autor.

Figura 18: Diagrama esquemático para o preparo das soluções.

Fonte: Próprio autor.

Após a preparação das soluções finais, foi colocado a quantidade de 5 mL em uma seringa hipodérmica, e depois levado ao sistema FSS, Figura 16, para obtenção dos filmes. Os parâmetros utilizados foram vazão 76 $\mu\text{L}/\text{min}$; pressão 140 kPa; distância de trabalho (d) 21 cm; além da rotação do coletor (ω) de 80 rpm.

4.3. CARACTERIZAÇÕES

4.3.1. ESPESSURA DOS FILMES

A espessura dos filmes foi determinada usando um medidor de espessura por comparação da marca Tesa modelo TT10. Para todos os filmes foram efetuados 10 medidas em diferentes pontos ao longo dos filmes, os resultados apresentados são uma média dessas medidas, e o erro foi calculado através do desvio médio padrão (χ), através da seguinte expressão:

$$\chi = \pm \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (30)$$

Onde: n é o número de medidas; $x_i - \bar{x}$ é a diferença entre o valor medido (x_i) e o valor médio (\bar{x}).

4.3.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

Foram realizadas as caracterizações morfológica e estrutural das amostras pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de raios X (EDX) e Difratometria de raios X (DRX).

As medidas de microscopia foram efetuadas em um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO LS15, da UNESP campus de Ilha Solteira, operando com voltagem de 5,00 kV a 10,00 kV. As amostras foram colocadas em um *stub* com fita condutora de carbono e sobre ela depositada uma fina camada de ouro usando um *Sputter Coater*. Os diâmetros médios das fibras foram obtidos a partir do software ImageJ. Os histogramas foram realizados a partir da medição do diâmetro de 200 fibras.

Medidas de EDX foram utilizadas para determinação dos elementos presentes nas amostras através do EDX da Oxford instruments INCAX-act, acoplado ao MEV.

As medidas de Difração de raios X foram efetuadas utilizando um difratômetro de raios X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, do grupo de polímeros da UNESP

campus de Ilha Solteira, com radiação Cu - K α ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), e velocidade de varredura de 1°/min na faixa angular 2θ de 5° a 40°. As amostras foram fixadas sobre uma lâmina de vidro, e através dos dados foi possível determinar as fases cristalinas presentes do PVDF e a presença ou não, da argila ou FAU nos nanocompósitos.

4.3.3. VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES

Um dos principais fatores que influenciam na obtenção dos filmes utilizando o método FSS, é a viscosidade das soluções, desta forma, tal parâmetro foi estudado usando um viscosímetro com geometria de cilindros concêntricos da marca BROOKFIELD, modelo DV – II + Pro, do Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais (GDAM) da UNESP campus de Ilha Solteira. Os experimentos foram realizados usando 5 mL de solução, a temperatura ambiente local ($\approx 28^\circ\text{C}$) e rotação de 3 rpm.

4.3.4. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q600 do Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira. Para as medidas foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperatura de 25 a 800°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento da TA Instruments DSC 2029 Modulated. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min numa faixa de temperatura de 30 a 350°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio. A massa de cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

4.3.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica das amostras foi realizada através de ensaios tração, usando o equipamento da marca Instron, modelo 3369, do Grupo de Polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com uma

velocidade de deformação de 13 mm/min em uma célula de carga de 500 N. As amostras foram cortadas sob forma de gravatas de acordo com o especificado nas normas ASTM D882. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada amostra, as quais foram mantidas no dessecador com sílica e vácuo para o controle da umidade, por 24 horas, antes dos ensaios.

No experimento, a amostra foi deformada até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente, a qual é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova.

Os resultados do ensaio foram registrados por um computador na forma de carga ou força em função do alongamento. Essas características, carga-deformação, são dependentes das dimensões da amostra, por exemplo, dobrando a área de seção reta do corpo de prova, será necessário o dobro de carga inicial para produzir o mesmo alongamento. Por isso, para minimizar esses erros, os resultados são apresentados em termos da tensão pela deformação³⁹.

A tensão (σ) é definida pela relação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (31)$$

onde F é a carga aplicada, dada em Newton (N), e A_0 representa a área da seção reta original, antes da aplicação da carga. A unidade de σ é o Pascal (Pa).

A deformação (ε) é definida pela expressão:

$$\varepsilon = \frac{L_i - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (32)$$

onde L_0 é o comprimento inicial antes da aplicação da carga e L_i é o comprimento instantâneo. Muitas vezes convém expressar a deformação em porcentagem, onde o seu valor é multiplicado por 100.

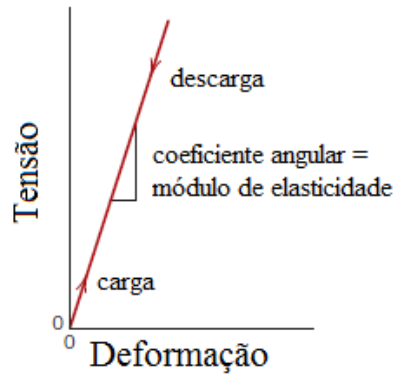
Para muitos materiais submetidos a níveis de trações baixas, a tensão e a deformação são proporcionais, de acordo com a relação:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (33)$$

Esta relação é conhecida como lei de Hooke, e a constante de proporcionalidade E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young³⁹. O processo de deformação nessa região é chamado de deformação elástica, sendo que E , pode ser determinado pelo coeficiente

angular desta região (Figura 19). A deformação elástica não é permanente, o que significa que quando a carga aplicada é liberada, a peça retorna a sua forma inicial.

Figura 19: Diagrama esquemático da curva tensão deformação, mostrando deformação elástica linear, em um ciclo de carga e descarga.

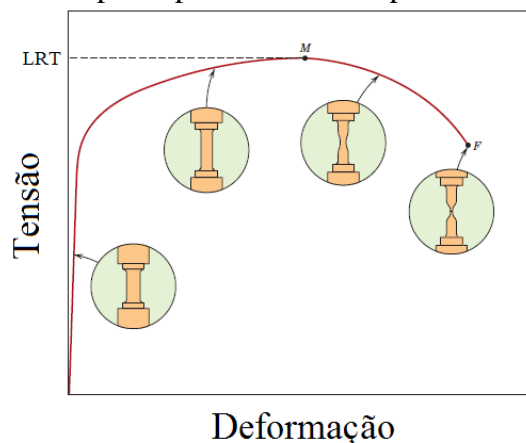


Fonte: Callister³⁹

A medida que o material é deformado além deste ponto, a tensão deixa de ser proporcional a deformação, ocorrendo uma deformação permanente, não recuperável, chamada de deformação plástica.

A tensão necessária para continuar a deformação plástica nos materiais aumenta até um valor máximo, e então diminui até a fratura deste. Este ponto é conhecido como limite de resistência a tração (LRT), representado pelo ponto M na Figura 20³⁹. Toda a deformação até o LRT é uniforme ao longo do corpo de prova, contudo, nessa região, um pequeno pescoço começa a se formar na região sob tração, e toda a deformação subsequente fica confinada neste pescoço, fenômeno é conhecido por empescoamento.

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.



Fonte: Callister³⁹

4.3.6. ESTUDO DE MOLHABILIDADE

Uma maneira de quantificar o comportamento de líquidos em contato com a superfície de materiais sólidos é a medida do ângulo de contato, o qual se define como o ângulo que a interface líquido/vapor faz com a superfície do sólido onde a gota repousa (Figura 21).

Figura 21: Ângulo de contato (θ) entre a gota de um líquido e uma superfície sólida plana e horizontal.



Fonte: Santos ⁸⁷

O comportamento da gota é ditado pelas tensões superficiais dos materiais (γ). Quando pequenas quantidades de um líquido com grande tensão superficial são depositadas sobre a superfície de um sólido, tendem a formar pequenas gotas ao invés de molhá-lo uniformemente. A molhabilidade ou não de uma superfície depende não apenas da tensão superficial do líquido, mas também do sólido. O princípio dessa tensão são as forças de atração e repulsão entre as moléculas, assim como ocorre nos líquidos. Portanto, o que definirá se um líquido sobre uma superfície irá se espalhar ou formar pequenas gotas é a relação entre a tensão de superfície do líquido e a tensão de superfície do sólido. Um líquido tende a se espalhar sobre um sólido com alta energia, e a formar gotas sobre um sólido de baixa energia superficial ⁸⁷.

Para caracterizar a molhabilidade das superfícies dos filmes, foi empregado o método estático para medida do ângulo de contato, no qual uma gota de aproximadamente 6 μL é depositada sobre a superfície das amostras e suas imagens capturadas por um sistema óptico para o cálculo do ângulo de contato. Este procedimento foi realizado por meio do equipamento KSV, modelo CAM 101 da EMBRAPA/São Carlos. Cada amostra foi testada por 5 repetições a temperatura ambiente e o líquido utilizado para as análises foi água deionizada e a mistura água/etanol (95/05).

4.3.7. TESTES DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram realizados em soluções de água e água/etanol, contendo os metais pesados. Os resultados dos testes de adsorção foram estudados por espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua, da marca SpectrAA modelo 300 (AnalytikJena®, Germany) de propriedade do Instituto de química da UNESP de Araraquara-SP, ou da SpectrAA 55B, da UNESP Ilha Solteira. A seguir são descritos os testes realizados.

4.3.7.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A determinação do PCZ foi realizada através do experimento dos 11 pontos, onde foram preparados soluções aquosas com pH inicial de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12 (usou-se hidróxido de sódio para os pHs básicos e ácido nítrico para os pHs ácidos). Em seguida foi depositado em cada solução amostras dos filmes, cortados no formato de quadrado com aproximadamente 1,5 cm de lado, na concentração de 30% em massa, de cargas em relação ao PVDF, e deixados por 24 horas. Após este processo os pHs finais das soluções foram medidos com o pHmetro da Gehaka, modelo PG 1800, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da UNESP campus de Ilha Solteira, e construiu-se o gráfico pH final pelo pH inicial. O PCZ é o ponto onde a curva experimental de pH final x pH inicial encontra a reta correspondente ao $\text{pH final} = \text{pH inicial}$ ⁸⁰⁻⁸³.

4.3.7.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO

Para saber quando ocorre a saturação do adsorvente, ou seja, o tempo ideal de adsorção realizou-se o teste de equilíbrio de adsorção (cinética de adsorção). Para realização de tal experimento a quantidade de metais pesados (adsortivo) e a concentração dos filmes (adsorvente) foram mantidos constantes em 5 mg/L e 30% (m/m) respectivamente, variando o tempo de contato (1, 2, 5, 9, 15, 24 e 48 horas). Todos os

experimentos foram realizados a temperatura ambiente, em pH neutro, sobre uma mesa de agitação com velocidade de rotação de aproximadamente 60 rpm. O volume da solução adotado foi de 20 mL e os filmes foram cortados em quadrados de 1,5 cm de lado com peso em torno de 50 mg.

4.3.7.3. ESTUDOS DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE

Para realizar estudo com diferentes quantidades de adsorvente, foram mantidos fixos a quantidade de metais pesados (5 mg/L), tempo de adsorção (24 horas), temperatura (ambiente) e pH neutro, variando a quantidade de cargas (argila ou FAU) nos filmes (3, 5, 10, 20 e 30% em relação a massa de PVDF). Todos os filmes foram cortados em quadrados de 1,5 cm de lado, com peso em torno de 50 mg, sendo usado 20 mL de solução os quais foram deixados sob uma mesa de agitação com velocidade de rotação de 60 rpm.

4.3.7.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção reflete a interação entre solutos e adsorventes, para obtê-las foi mantido fixo a quantidade de adsorvente variando a concentração de adsorvivo (1; 2; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 mg/L). A temperatura, tempo de contato e pH, também não foram alterados. Todos os testes foram realizadas sob uma mesa de agitação com rotação de 60 rpm, e as amostras foram cortadas quadradas com peso em torno de 50 mg.

As concentrações de metais pesados na solução foram obtidos a partir de uma solução padrão com 1000 ppm do metal pesado estudado (chumbo e cobre), e diluídos nas concentrações desejadas, através da equação (34).

$$c_1V_1=c_2V_2 \quad (34)$$

Onde: c_1 = concentração da solução estoque 1000ppm. V_1 = quantidade da solução estoque. c_2 = concentração de metal nas soluções e V_2 = quantidade de solução desejada. Na Tabela 8, esta um resumo das configurações dos testes de adsorção realizados.

Tabela 8: Variáveis dos testes de adsorção

	Tempo de Contato (h)	Concentração da solução (mg/L)	Concentração de adsorvente (%) em relação a massa
Equilíbrio de Adsorção	(1; 2; 5; 9; 15; 24; 48)	5	30
Estudos de concentração	24	5	(0; 3; 5; 10; 20; 30)
Isotermas de Adsorção	24	(1; 2; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0)	30

Fonte: Próprio autor

4.3.8. MEMBRANA

Os testes de membrana foram realizados forçando a solução, contendo o metal pesado, atravessar os nanocompósitos pela ação de uma pressão de aproximadamente ± 1 bar, proveniente de uma bomba de vácuo, usando o aparato experimental estado apresentado na Figura 22. A área de filtração foi de $12,5 \text{ cm}^2$, os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), e a concentração dos solutos (chumbo ou cobre) nas soluções (água e água/etanol (95/05)) foi de 5 mg/L .

Figura 22: Aparato experimental para os testes de membrana.



Fonte: Próprio autor.

A porcentagem de separação (PS) foi calculada pela equação 35, onde C_0 e C_f são as concentrações dos metais iniciais e finais, respectivamente ⁸⁸.

$$PS = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100\% \quad (35)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados começará pela investigação das propriedades apresentadas pelas mantas fibrosas com a incorporação da argila ou faujasita. Serão investigados os efeitos da adição de tais cargas perante o processo de produção, bem como das propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e de molhabilidade nos filmes. Por último serão apresentados testes para uma das possíveis aplicações do material estudado, que é a remoção de metais pesados, por meio de diferentes técnicas: adsorção (banho) e membrana.

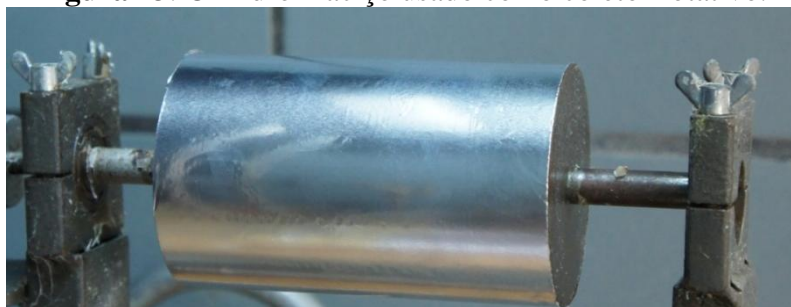
5.1. PRODUÇÃO DOS FILMES

Durante a produção dos filmes, formados por fibras, foram encontrados alguns problemas devido à incorporação das cargas (argila e faujasita).

O principal problema não foi à formação das fibras, mas sim como coletá-las de modo a obter um filme. Durante os experimentos foi observado que com o aumento da quantidade das cargas, tornava-se mais difícil sua coleta.

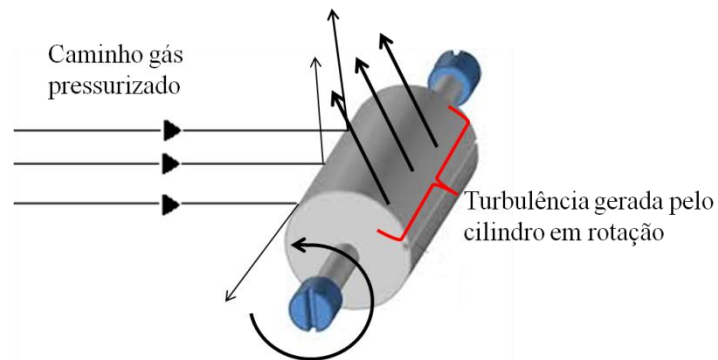
Visando uma explicação para tal fato, vamos analisar o processo de produção das fibras. Foi usado como coletor um cilindro rotativo, para um maior alinhamento e empacotamento das fibras. A princípio, tal aparato era maciço, como pode ser observado na Figura 23, que quando em rotação, gerava uma turbulência ao seu redor, dificultando a coleta das fibras. Soma-se a isso, o fato de o coletor maciço fazer com que o ar pressurizado responsável pelo transporte das fibras, ao entrar em contato com ele, fosse desviado, como pode ser observado no esquema da Figura 24.

Figura 23: Cilindro maciço usado como coletor rotativo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 24: Comportamento do gás na região próxima ao cilindro rotativo.



Fonte: Próprio autor.

Visando uma solução para tal problema, mudamos o cilindro, que passou de contínuo para uma grade cilíndrica com vazios, o qual é apresentado na Figura 25. Outra alteração realizada no sistema de coleta foi a substituição da folha de papel alumínio (onde as fibras são depositadas), por um fina tela metálica causando uma diminuição na turbulência causada pelo cilindro.

Figura 25: Grade cilíndrica usado para coleta das fibras



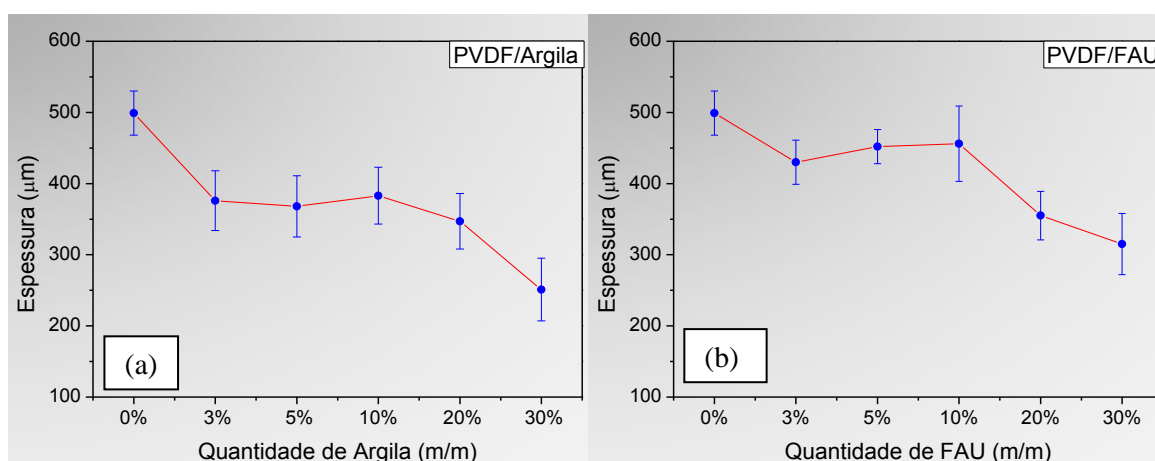
Fonte: Próprio autor.

Tal mudança no aparato experimental apresentou melhoras, mas não foi suficiente para sanar completamente o problema. Muito provavelmente pelo fato de as cargas adicionadas a solução não serem dissolvidas, assim, conforme elas são inseridas e ejetadas pelo bocal aderem-se as fibras, funcionando como uma espécie de “pesinho” aos fios poliméricos. Pode-se buscar uma corroboração para este fato, usando fatos do nosso cotidiano, por exemplo, pegue um pedaço de linha e a solte, ela tende a cair lentamente

(lembre-se que estamos imersos no ar, e não em uma situação idealizada com vácuo). Agora amarre uma pedrinha na linha e solte-a, nesta configuração o peso cria um efeito estilingue, caindo mais rapidamente. Da mesma forma, podemos supor que as cargas funcionem como as pedrinhas, e durante o processo de fiação, são atiradas mais rapidamente em direção ao coletor, deixando para trás as fibras que acabam se perdendo no caminho.

Visando a quantificação da dificuldade que o aumento das cargas ocasionou ao processo, utilizou-se em todas as produções a mesma quantidade de solução (5 mL) e foi medido a espessura dos filmes. Tais dados são apresentados na Figura 26 e Tabela 9.

Figura 26: Espessura dos filmes: (a) PVDF/Argila e (b) PVDF/FAU.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Valores médios da espessura dos filmes de PVDF com seus respectivos erros.

Qtd. Cargas (%)	Argila		Zeólita	
	Espessura Média(µm)	Desvio (µm)	Espessura Média(µm)	Desvio (µm)
0	499	±31	499	±31
3	376	±42	430	±31
5	368	±43	452	±24
10	383	±40	456	±53
20	347	±39	355	±34
30	251	±44	315	±43

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que até 10%, tanto a argila, quanto a faujasita, ocorre uma pequena queda na espessura dos filmes quando comparado ao filme de PVDF puro, sendo esta

mudança sutil, não representando uma variação significativa, no entanto, quando a inserção das cargas é dobrada (20%) e triplicada (30%), o diâmetro dos filmes cai consideravelmente, sendo este último um valor limite, pois um novo aumento ocasionaria uma redução significativa na espessura dos filmes, dificultando seu uso para aplicações desejáveis.

Apesar das dificuldades encontradas, a técnica FSS é altamente promissora, sendo muito mais rápida e eficiente quando comparada a principal técnica usada para produção de fibras polimérica atualmente, a eletrofiação. A efeito de comparação no presente trabalho os filmes foram produzidos a partir de uma solução de 30% (m/V), sendo usado 5 ml de solução (1,5 g de polímero), produzindo filmes em torno de 500 μm (aproximadamente 333 μm por grama de polímero). Na literatura ⁸⁹, está reportado a produção de fibras de PVDF por eletrofiação usando uma solução de 12% em 10 mL (1,2 g de polímero) resultando em filmes em torno de 300 μm (aproximadamente 250 μm por grama). Além disso, a vazão adotada no presente trabalho foi de 76 $\mu\text{l}/\text{min}$ (4,56 mL/h) enquanto a usada na literatura foi de 1 mL/h, ou seja, o processo que leva pouco mais de 1 hora na FSS leva 10 horas na eletrofiação.

5.2. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

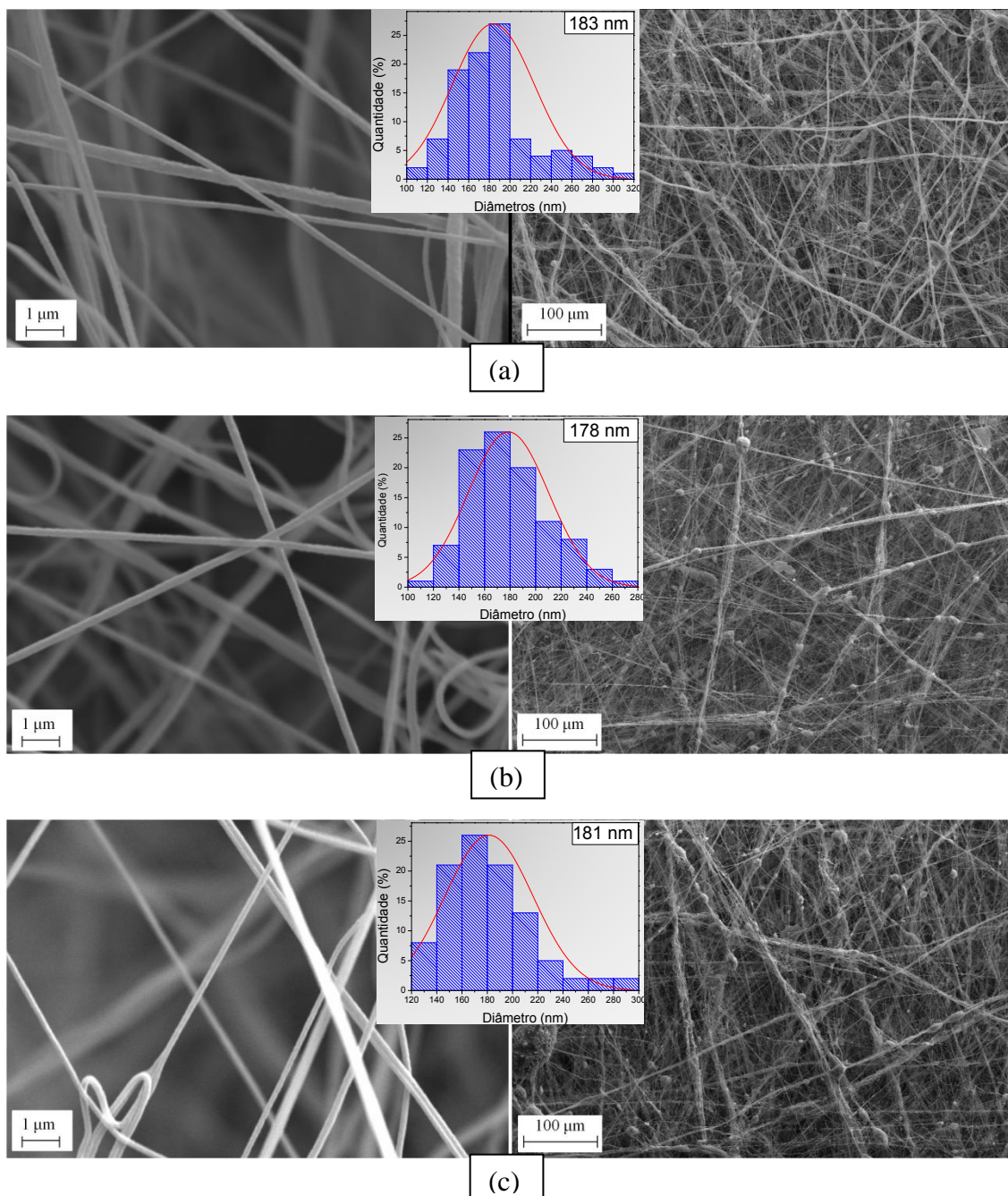
5.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV): EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA

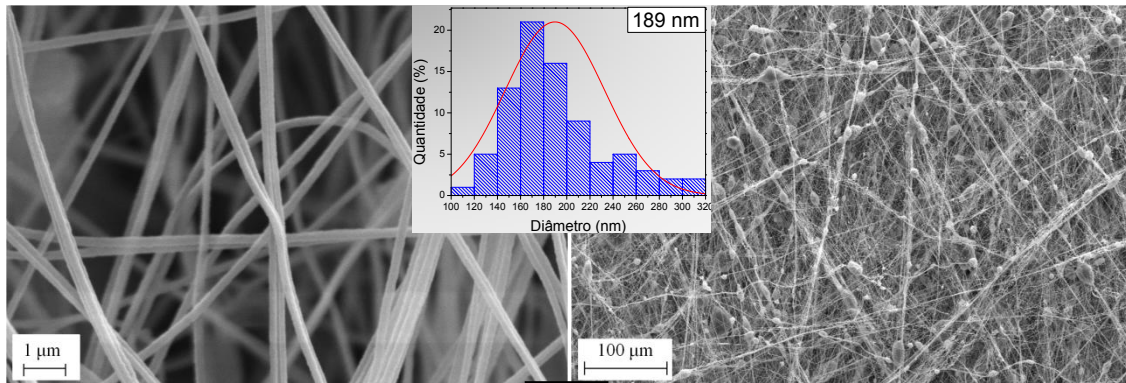
Na Figura 27 são apresentadas as micrografias dos filmes de PVDF puro (Fig. 27a), e com adição de argila nas quantidades em massa de 3% (Fig. 27b), 5% (Fig. 27c), 10% (Fig. 27d), 20% (Fig. 27e) e 30% (Fig. 27f), com ampliação de 20 mil vezes, 400 vezes e os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras.

Analisando as micrografias com maior ampliação (à esquerda) é possível concluir que as fibras visivelmente se apresentam uniformes, lisas, cilíndricas e pouco aglomeradas, evidenciando o sucesso de sua produção, e que os parâmetros experimentais adotados foram adequados. Com a incorporação das cargas notam-se apenas algumas imperfeições ao longo das fibras, com maior ocorrência para a concentração de 30% (destacado em

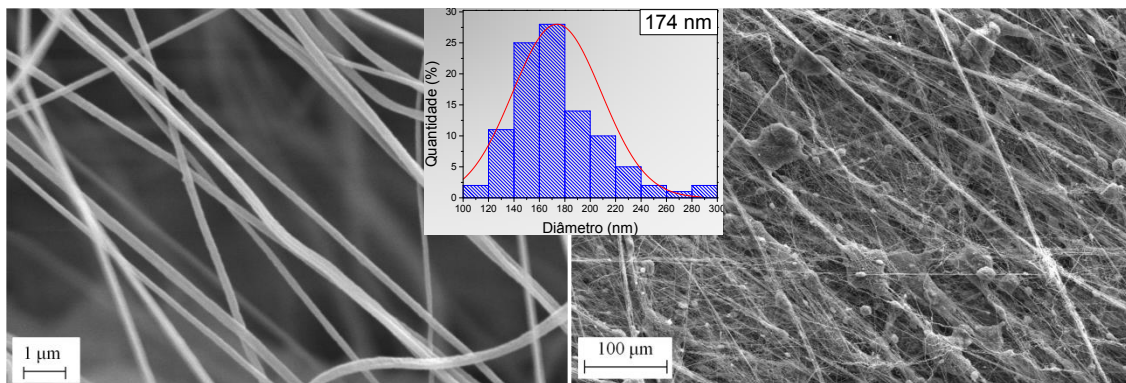
vermelho na Figura 27f), as quais provavelmente representam aglomerados de argila devida sua alta quantidade nos filmes.

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%.

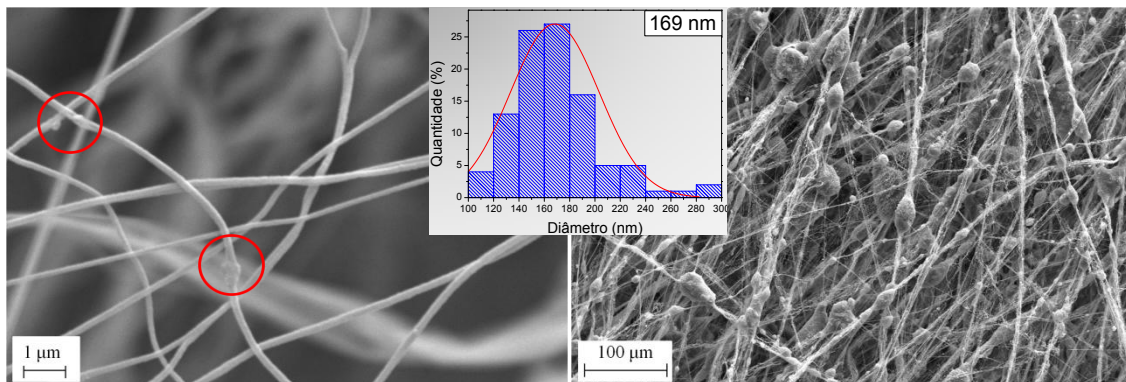




(d)



(e)



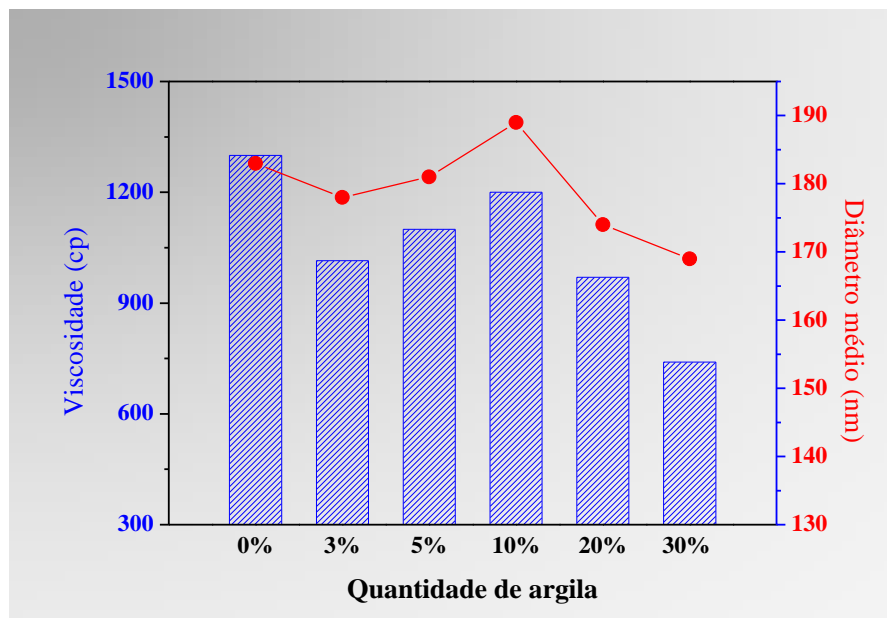
(f)

Fonte: Próprio autor.

Com relação ao diâmetro médio das fibras os resultados das análises mostram uma pequena redução nas nanofibras quando se compara os nanocompósitos com alta quantidade de argila (20 e 30%) e o PVDF puro (ver histogramas Fig. 27). Tal fato se deve a forma de preparo destes, visto que como a argila é misturada em DMF, quanto maior for sua concentração, mais DMF será usado para promover a mistura o mais homogênea possível (ver Tabela 7). Assim, com a posterior adição dessa mistura à solução de PVDF/DMF, ocorre um aumento da quantidade de solvente na solução, e

consequentemente, uma redução da viscosidade. Quando a viscosidade da solução é diminuída, as cadeias dos polímeros ganham mobilidade devido à diminuição do emaranhado que as formam, tornando-as mais suscetíveis ao estiramento. Assim, como a pressão do ar, que é a força motriz do processo, é mantida constante, a menor viscosidade leva a formação de fibras mais finas. Comportamentos semelhantes foram obtidos em trabalhos tanto na técnica de eletrofiação^{47, 90}, como na fiação por sopro^{25, 91}. Na Figura 28 é apresentada a relação da viscosidade das soluções com o diâmetro das fibras.

Figura 28: Comparação entre a viscosidade das soluções com o diâmetro médio das fibras dos nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio autor.

Observe na Figura 28 que com a incorporação da argila, até 10%, nota-se um ligeiro aumento do diâmetro médio, pois até tal concentração a quantidade de solvente na solução é mantida constante (ver Tabela 7), assim conforme adiciona-se argila, a solução vai se tornando pouco mais viscosa, levando ao aumento no diâmetro das fibras, fato que está de acordo com o comportamento encontrado na literatura⁹²⁻⁹⁴.

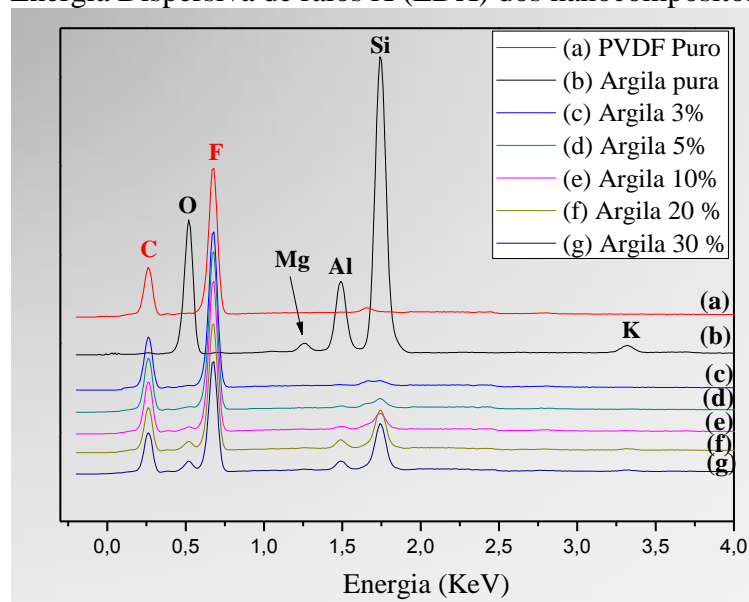
Pelas micrografias com maior ampliação, Figura 27 (à direita) nota-se que o PVDF puro apresenta algumas pequenas bolas, as quais são comumente chamadas de contas (*beads*). O principal motivo do surgimento de tais defeitos se deve a instabilidades dos jatos poliméricos durante o processo de fiação, gerados por entupimentos parciais do bico

interno (ver Figura 6). Outro possível motivo para a formação das contas pode estar associado a não evaporação completa do solvente ao longo da distância de trabalho. Assim, quando as fibras chegam úmidas ao coletor, em virtude da tensão superficial, o solvente remanescente tende a se acomodar na forma esférica, com o tempo esse solvente é evaporado deixando para trás os defeitos esféricos observados nos filmes. Um fato que corrobora com tal explicação, é que em trabalhos anteriores⁹¹, foi observado que ocorria um decréscimo das contas com o aumento da viscosidade das soluções, ou seja, conforme diminuía a quantidade de solvente menos contas eram observadas.

Nas da Figuras 27 (b-f), nota-se que com o aumento das quantidades de argila as esferas foram aumentando em tamanho e quantidade, isto pode representar não apenas defeitos na forma de contas nas fibras, mas também a presença de aglomerados de cargas ao longo dos filmes, devido à dificuldade de sua dispersão na solução de PVDF. A presença desses aglomerados dificultou o processo de coleta das nanofibras no alvo, diminuindo a eficiência da produção, como relatado no item 5.1 pela medida da espessura.

Para confirmar se a argila foi realmente incorporada aos filmes, bem como sua distribuição nos mesmos, foi usado o EDX acoplado ao MEV, com o qual pôde-se determinar quais elementos estão presente nas micrografias, e os resultados estão apresentados na Figura 29.

Figura 29: Energia Dispersiva de raios X (EDX) dos nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se em todas as imagens, com exceção da argila pura, a presença dos elementos flúor (F) e carbono (C) que compõem a cadeia do PVDF. A análise da argila pura mostra picos intensos de silício (Si) e oxigênio (O), que de acordo com a Equação 13 são os elementos mais abundantes neste material. Tais elementos formam as duas folhas tetraédricas presentes nas lamelas dos filossilicatos (o 2 da estrutura 2:1). Notas-se ainda, em menor intensidade, a presença de alumínio (Al) e magnésio (Mg), que formam, juntamente com oxigênio, a folha octaédrica, que se junta as duas folhas de tetraédricos dando origem as lamelas do tipo 2:1 (ver Figura 12). Observando a Tabela 10, onde são apresentados as quantidades de cada elemento detectado pelo equipamento, existem ainda em menores quantidades os elementos potássio (K) e sódio (Na). Estes elementos são os cátions trocáveis, e ficam entre as lamelas para contrabalancear o excesso de cargas negativas das lamelas causadas por substituições do silício (Si^{+4}) por alumínio (Al^{+3}) no tetraedro, ou substituições de alumínio por magnésio (Mg^{+2}) no octaedro⁹⁵.

Tabela 10: Dados do EDX para os nanocompósitos com argila.

Amostra	Elementos presentes	Qtd. Peso (%)	Qtd. Atômica (%)
PVDF puro	C	41,00	52,36
	F	59,00	47,64
Argila Pura	O	54,07	67,97
	Si	33,97	24,28
	Al	7,04	5,25
	Mg	0,97	0,80
	K	1,38	0,71
	Na	0,13	0,11
Argila 3%	C	41,33	52,75
	F	58,37	47,09
	Si	0,30	0,16
Argila 5%	C	40,95	52,35
	F	57,46	46,44
	O	0,82	0,79
	Si	0,61	0,34
	Al	0,15	0,08
Argila 10%	C	40,50	51,88
	F	56,27	45,58
	O	1,85	1,78
	Si	1,13	0,62
	Al	0,25	0,14
Argila 20%	C	35,65	46,96
	F	55,29	46,05
	O	4,63	4,58
	Si	3,22	1,82
	Al	0,76	0,45
	K	0,17	0,07
Argila 30%	C	35,81	47,61
	F	52,80	46,05
	O	6,06	5,99
	Si	3,99	2,25
	Al	0,82	0,48
	K	0,15	0,06

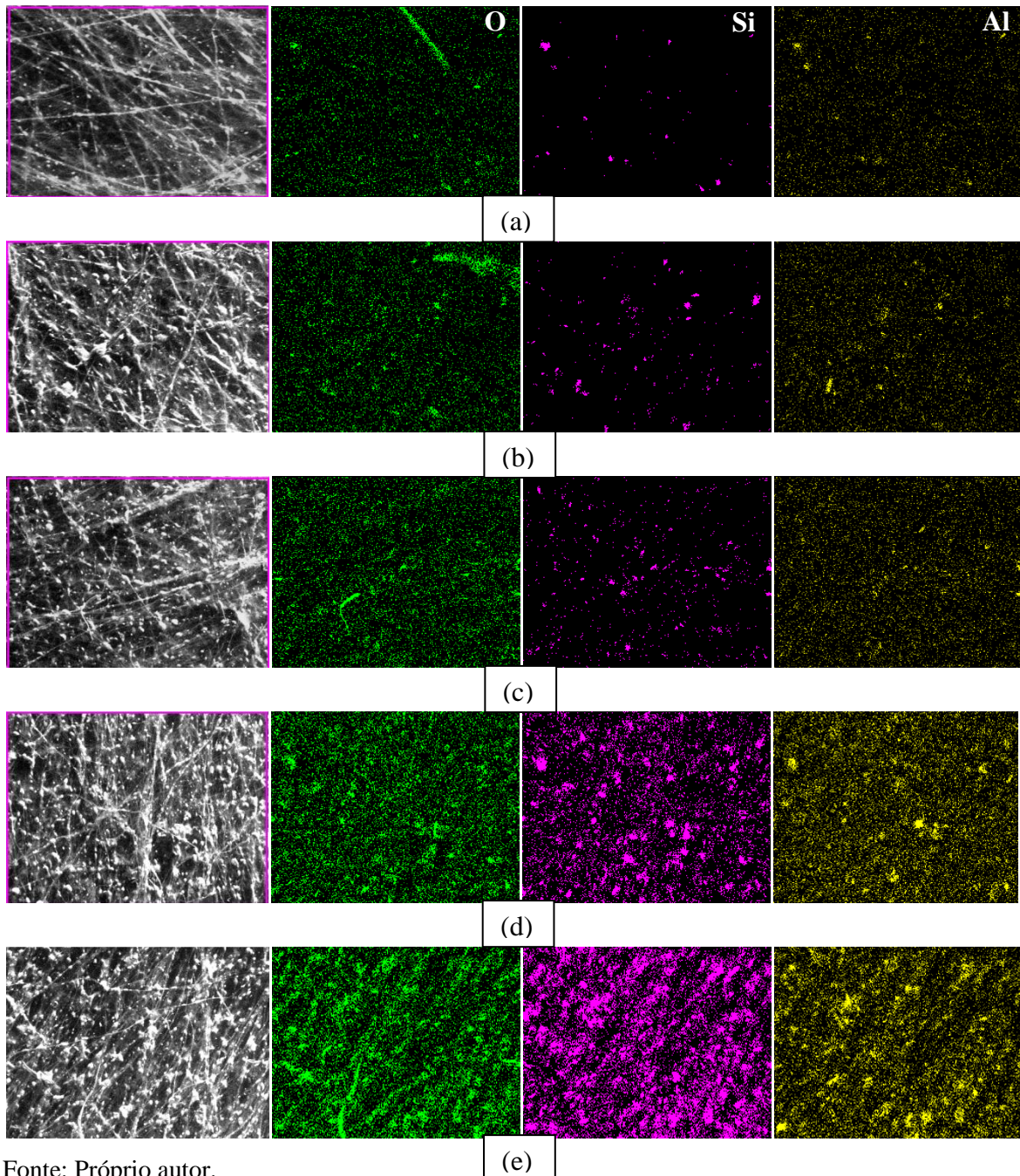
Fonte: Próprio autor.

Nos nanocompósitos, à medida que aumenta a quantidade de argila, os picos de seus elementos constituintes, principalmente do silício, se tornou mais evidente, mostrando

que ocorreu a fixação desses nos filmes. A presença do flúor e carbono para todas as amostras evidencia que ambos os constituintes do nanocompósitos coexistem por todo o filme.

O EDX permite ainda o mapeamento dos elementos por toda a região do filme analisada, desta forma, detectou-se a distribuição dos principais constituintes da argila (Si, O, Al) ao longo das fibras poliméricas, os resultados estão apresentados na Figura 30.

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%.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se que a argila está dispersa por todo o filme e de forma bastante homogênea, o que representa uma boa mistura da argila na solução do polímero, comprovando que o método adotado no preparo das soluções foi adequado. Nas concentrações mais elevadas (20 e 30%) notam-se em algumas regiões maiores quantidades dos elementos da argila, representando aglomerados da mesma, comprovando as observações do MEV quanto ao seu acúmulo nos filmes.

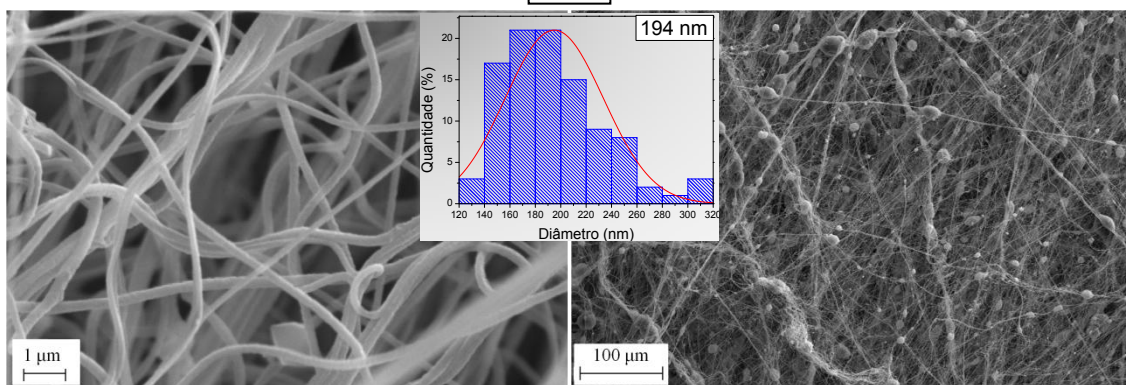
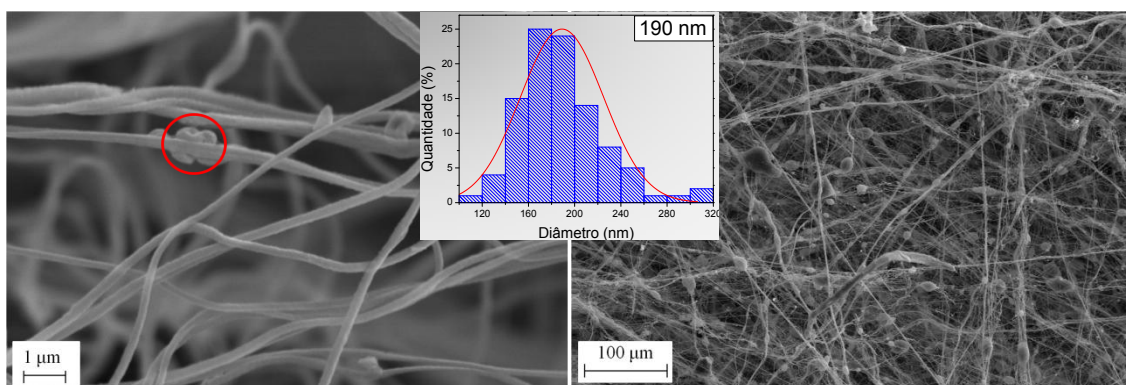
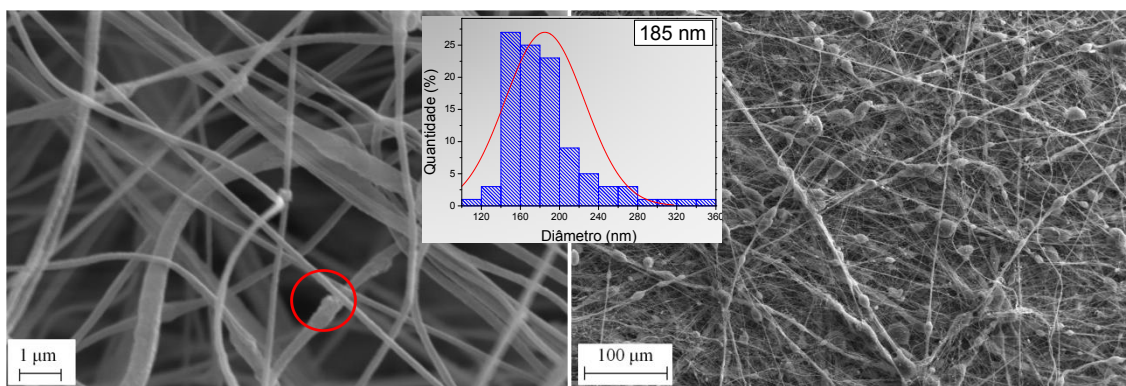
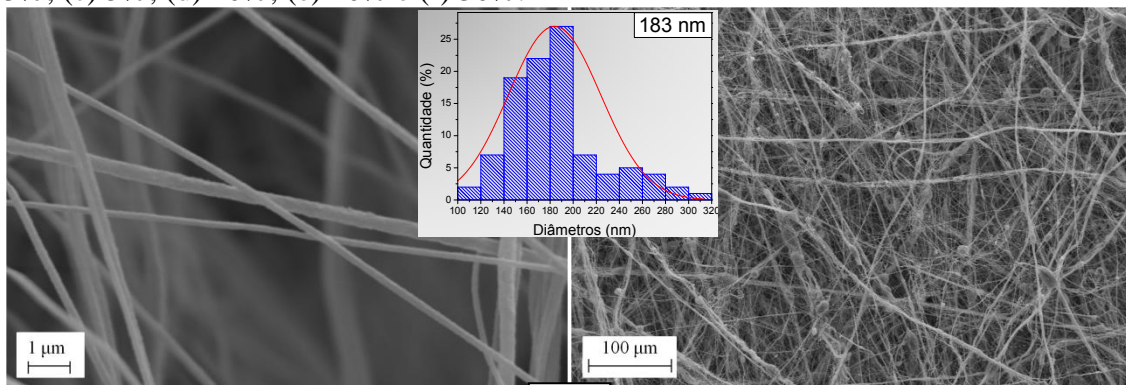
5.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV): EFEITO DA ADIÇÃO DE FAUJASITA

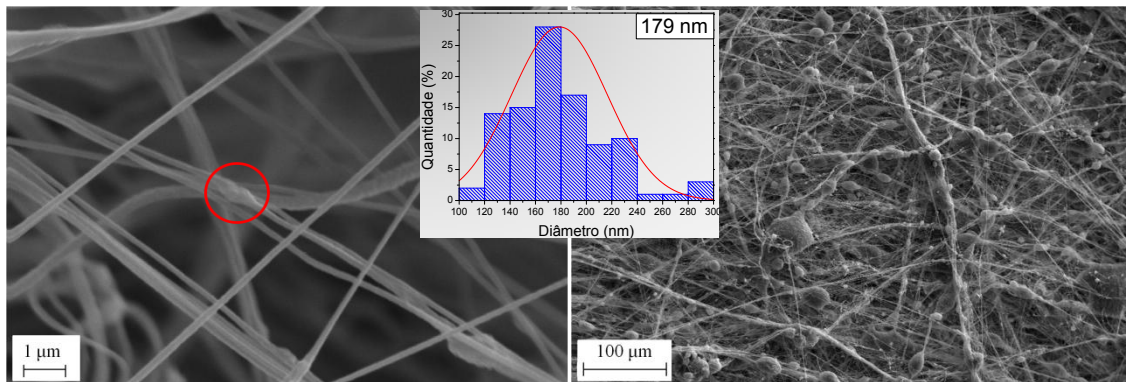
As micrografias obtidas pelo MEV para o PVDF puro e os nanocompósitos produzidos com a incorporação da zeólita, com ampliação de 20.000 vezes e 400 vezes, são apresentados na Figura 31, juntamente aos histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e seu valor médio.

Nota-se através das micrografias de maior ampliação (à esquerda) a presença de fibras cilíndricas, lisas, uniformes e pouco aglomeradas para todos os filmes, mostrando que a incorporação da FAU, não alterou de forma significativa a produção das fibras, com exceção a alguns pontos (com destaque em vermelho na Figura 31(b-f) que podem representar aglomerados da carga.

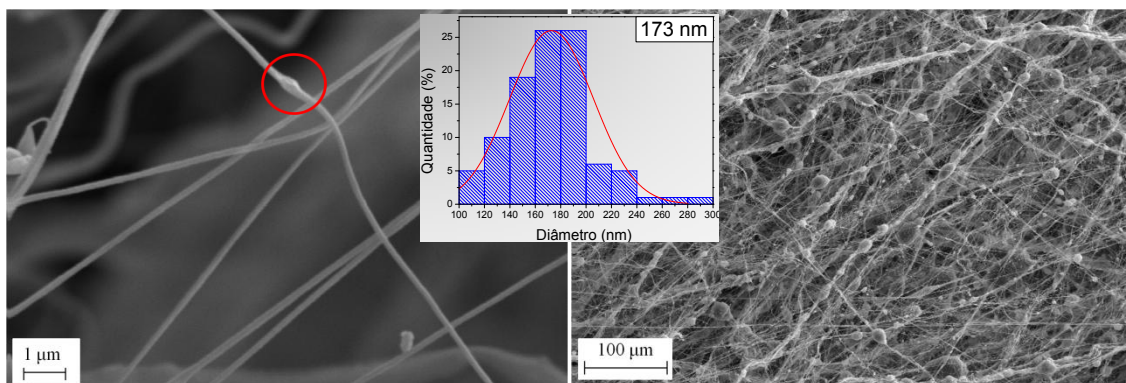
Pelas micrografias de menor ampliação (à direita) têm-se uma visão mais geral dos filmes, e neste observa-se que com o aumento da quantidade de zeólita surgem inúmeros defeitos na forma de esferas, espalhadas por todo o filme, decorrente da alta quantidade de FAU nas soluções, gerando agregados da mesma. Fato este, semelhante ao nanocompósitos com argila descrito no item anterior.

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%.





(e)

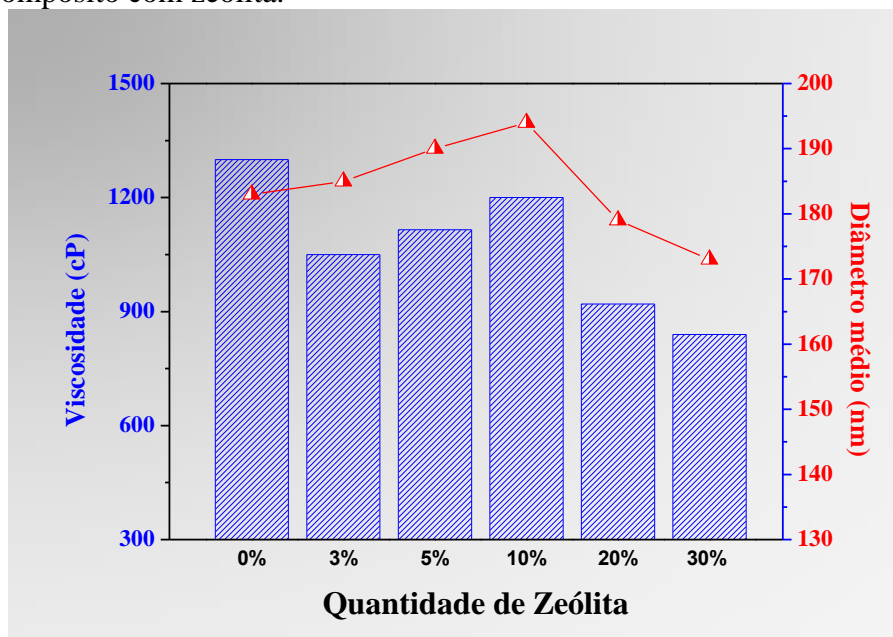


(f)

Fonte: Próprio autor.

Devido ao método empregado para o preparo das soluções dos nanocompósitos, onde maior quantidade de solvente é usado na mistura da FAU para concentrações mais elevadas (20 e 30%), há uma queda na viscosidade das soluções de PVDF/FAU/DMF, resultando em menores diâmetros das fibras. Já para concentrações mais baixas (3, 5 e 10%), não ocorrem variações significativas dos diâmetros das fibras nos filmes, conforme indicado na Figura 32, onde é apresentada a relação da viscosidade das soluções com o diâmetro das fibras.

Figura 32: Comparação entre a viscosidade das soluções com o diâmetro médio das fibras dos nanocompósito com zeólita.



Fonte: Próprio autor.

O comportamento quanto ao diâmetro médio das fibras apresentado pelo nanocompósito com FAU é semelhante aos da montmorilonita (argila), de modo que, quando os valores são comparados, como na Tabela 11, observa-se que os diâmetros médios em cada concentração estudada são próximos.

Tabela 11: Viscosidade das soluções e diâmetro médio das fibras para os nanocompósitos de argila e zeólita.

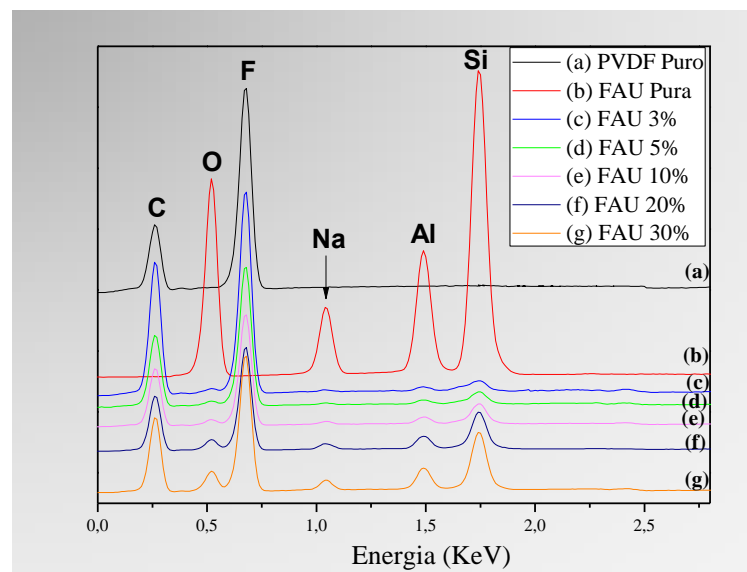
Quantidade das cargas (%)	ARGILA		ZEÓLITA	
	Viscosidade (cP)	Diâmetro médio (nm)	Viscosidade (cP)	Diâmetro médio (nm)
0	1300	183	1300	183
3	1015	178	1050	185
5	1100	181	1150	190
10	1200	189	1200	194
20	970	174	920	179
30	740	169	840	173

Fonte: Próprio autor.

Observa-se também na Tabela 11, que os nanocompósitos com 10% de carga, apresentam uma viscosidade de 1200 cP, e nestas condições seu diâmetro médio está em torno de 190 nm. Entretanto, a solução de PVDF puro apresenta uma viscosidade maior de 1300 cP, mas seu diâmetro médio é menor (183nm), conclui-se então, que apesar de a viscosidade ter papel fundamental na espessura nas fibras, outros fatores podem contribuir para esta propriedade, no caso do presente trabalho, a presença das cargas, seja argila ou zeólita, geram uma dificuldade ao estiramento do polímero, talvez por estes funcionarem como um ponto de ligação física entre as cadeias, resultando em fibras com maior espessura.

Os nanocompósitos com FAU foram submetidos a análises de EDX, para confirmação de sua presença nos filmes (Figura 33), bem como sua distribuição pelos filmes (Figura 34).

Figura 33: Energia Dispersiva de raios X (EDX) dos nanocompósitos com zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 33, pode observar para zeólita pura a presença exclusivamente dos elementos silício (Si), alumínio (Al), oxigênio (O) e sódio (Na), como relatado nas Equações 11 e 12, confirmando que a zeólita usada é do tipo faujasita. Pela Tabela 12, onde são apresentados a quantidade de cada elemento presente, pode-se calcular a razão Si/AL, cujo valor é 2,91. Para os nanocompósitos, com a incorporação da zeólita, os

elementos deste material se tornam mais evidente, confirmando o sucesso da produção dos nanocompósitos PVDF/FAU.

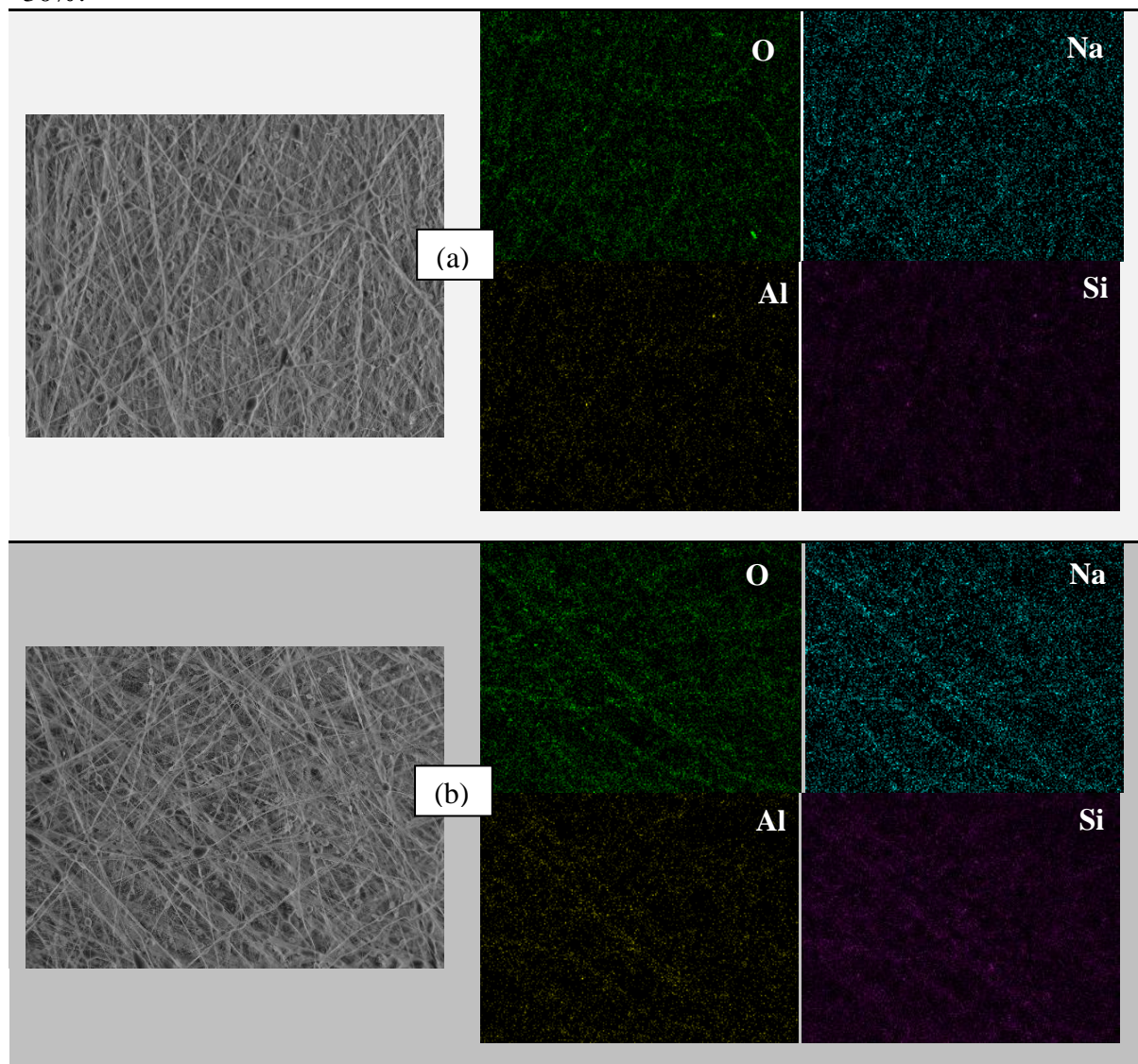
Tabela 12: EDX para os nanocompósitos com zeólita.

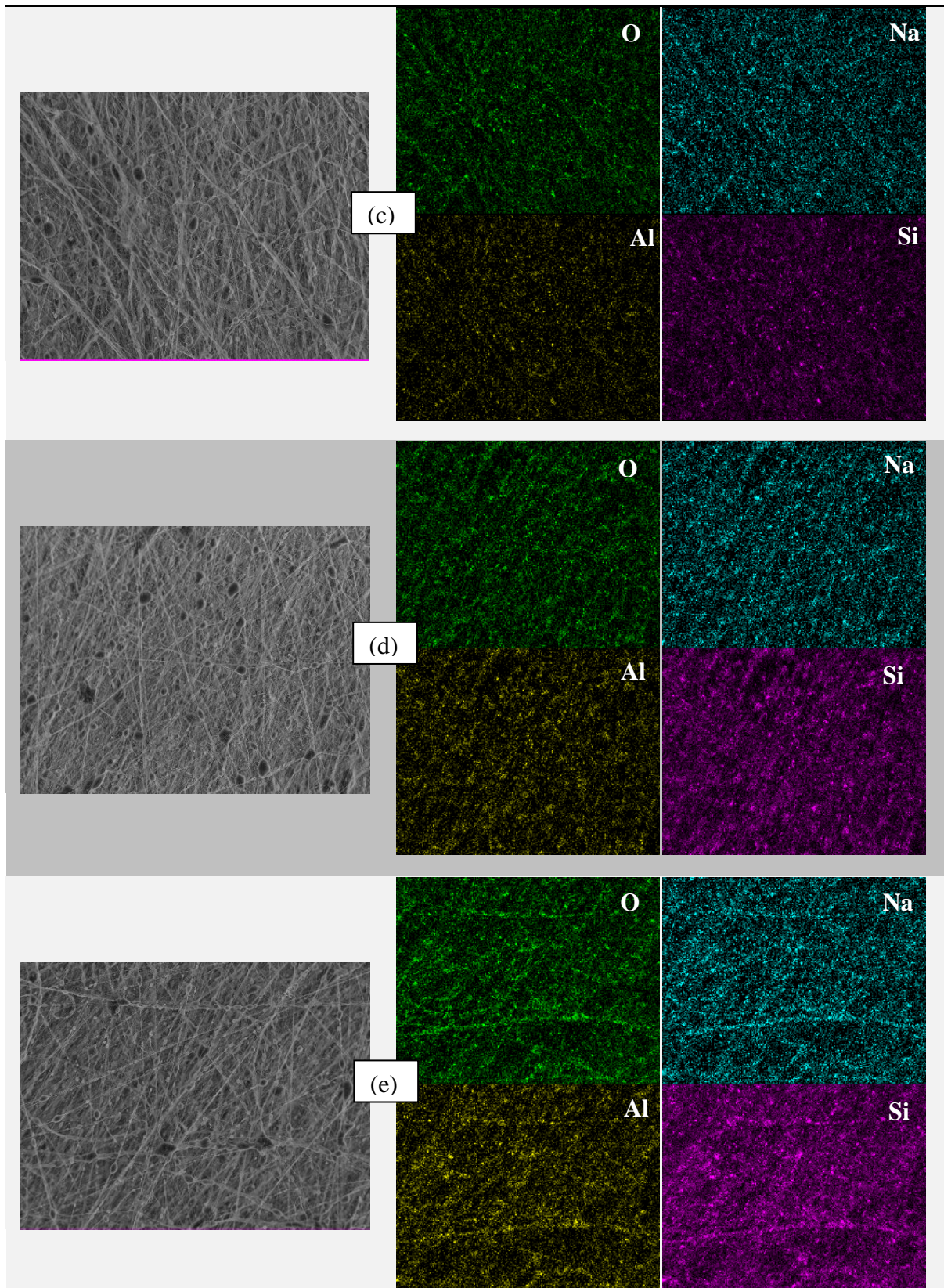
Amostra	Elementos presentes	Qtd. Peso (%)	Qtd. Atômica (%)	
PVDF puro	C	41,00	52,36	
	F	59,00	47,64	
FAU Pura	Si	28,50	19,97	
	Al	9,80	7,15	
	O	53,61	65,96	
	Na	8,08	6,92	
	FAU 3%	C	50,45	61,68
		F	47,59	36,79
Si		0,38	0,20	
Al		0,19	0,10	
O		1,22	1,12	
Na		0,18	0,11	
FAU 5%	C	46,26	57,65	
	F	50,40	39,71	
	Si	0,76	0,40	
	Al	0,28	0,16	
	O	2,06	1,93	
	Na	0,24	0,16	
FAU 10%	C	45,67	57,12	
	F	48,56	38,40	
	Si	1,48	0,79	
	Al	0,54	0,30	
	O	3,28	3,08	
	Na	0,47	0,31	
FAU 20%	C	44,28	55,74	
	F	45,24	36,01	
	Si	2,57	1,39	
	Al	0,97	0,54	
	O	6,10	5,77	
	Na	0,84	0,55	
FAU 30%	C	43,06	54,42	
	F	43,82	35,02	
	Si	2,86	1,15	
	Al	1,11	0,63	
	O	8,12	7,70	
	Na	1,03	0,68	

Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 34, onde o mapeamento dos elementos constituintes da FAU é apresentado, observa-se que a carga está bem distribuída por toda a matriz. No entanto, sua alta concentração, resulta em dificuldade na obtenção de uma solução PVDF/FAU/DMF homogênea, dando origem aos aglomerados por todo o filme, confirmando os resultados do MEV quanto ao acúmulo destes nos filmes.

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%.





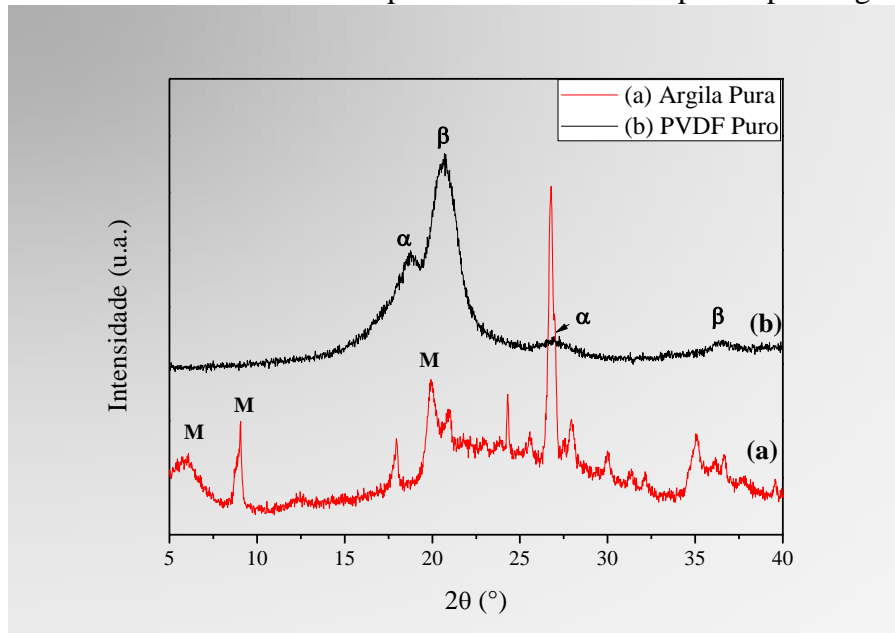
Fonte: Próprio autor:

Quando os nanocompósitos de zeólita com o de argila são comparados, observa-se que o primeiro é mais puro, contendo apenas quatro elementos em sua composição (alumínio, silício, oxigênio e sódio), de forma que, somando a porcentagem da massa de cada elemento detectado pelo EDX tem-se a quantidade de 100%. Já a argila não é pura, apresentando pequeníssimas quantidades de uma série de elementos em sua composição química, de modo que a confirmação da presença destes pelo EDX é difícil e acabam não sendo considerados, assim, a soma de seus elementos na Tabela 10 não chega a totalidade de sua massa.

5.2.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DA ARGILA

Na Figura 35 são apresentados os difratogramas de raios X para o filme de PVDF puro produzido pela técnica de FSS, e para a argila em pó.

Figura 35: Difractometria de raios X para o filme de PVDF puro e para argila em pó.



Fonte: Próprio autor.

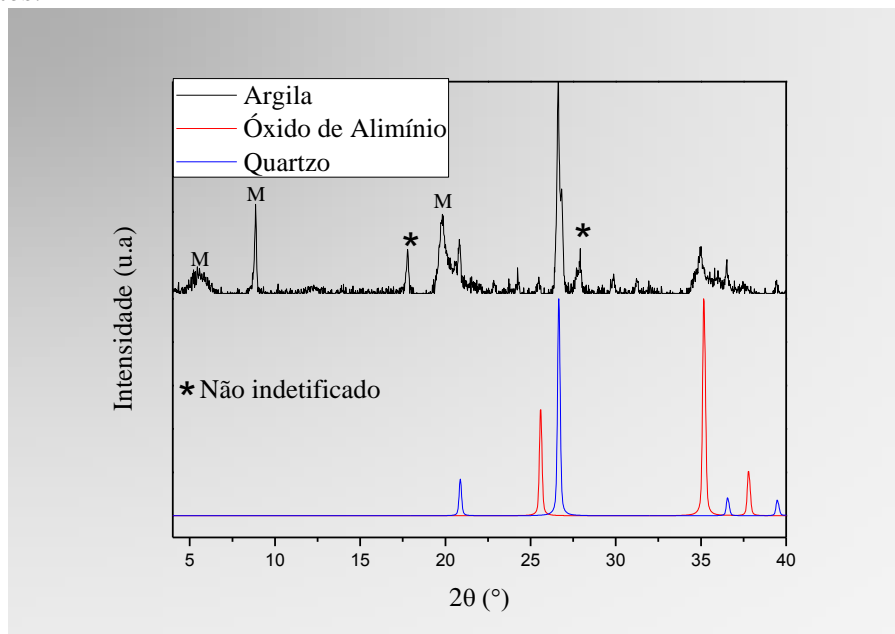
Para o filme de PVDF puro, observa-se um pico bastante intenso em $2\theta = 20,76^\circ$, e outro bem menos aparente em $2\theta = 36,46^\circ$, ambos característicos da fase cristalina

ferroelétrica β . Além destes ocorrem ainda picos em $2\theta = 18,76^\circ$ e $26,94^\circ$, ambos pertencente a fase α do PVDF^{96,97}.

A presença destas duas fases cristalinas no PVDF se deve ao processo de produção dos filmes. Sabe-se que a cristalização a altas taxas de evaporação do solvente gera a fase cristalina α , e a fase β pode ser obtida pelo seu estiramento, assim, no processo de produção das fibras, ao longo do percurso há a rápida evaporação do solvente, ao mesmo tempo em que ocorre o estiramento do polímero para dar origem às fibras, e consequentemente as fases cristalinas α e β ⁹⁸.

Para a argila pura observa-se picos em $2\theta = 6,10^\circ$, $9,06^\circ$ e $19,94^\circ$ todos referentes a classe da montmorilonita (M da Figura 35)⁹⁹, além disso, observa-se outros picos cristalinos, os quais foram determinados através do padrão ICSD 46-1045 e 46-1212 como referentes ao quartzo (SiO_2) e ao óxido alumínio (Al_2O_3), respectivamente. Tais padrões são apresentadas na Figura 36.

Figura 36: DRX da argila pura com as cartas de identificação de seus elementos constituintes.

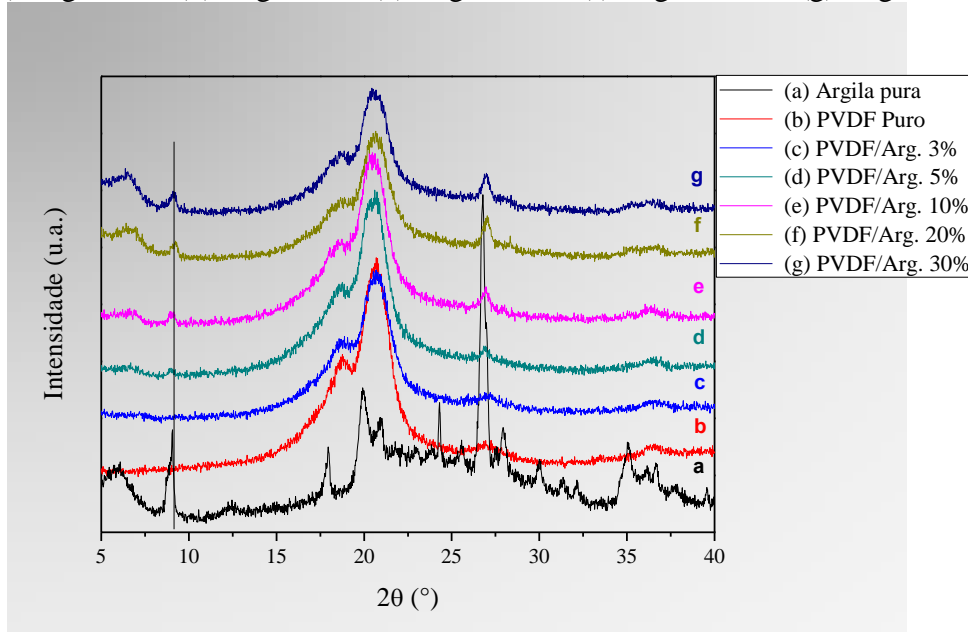


Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas dos nanocompósitos de PVDF com argila são apresentados na Figura 37. Observe que a presença da argila não alterou a formação das fases cristalinas do PVDF, que continuam apresentando picos característicos da fase α e β , ao contrário de trabalhos na literatura¹⁰⁰⁻¹⁰³, que relatam que a incorporação da argila tende a aumentar a

presença da segunda fase, pois a argila, polar, atua como um ponto de nucleação para a formação da fase polar β . Porém em todos estes trabalhos, os nanocompósitos foram preparados em temperatura mais elevada, ao contrário do presente trabalho, em que os filmes foram preparados pela técnica de FSS em temperatura ambiente.

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%.



Fonte: Próprio autor.

Com relação ao nanocompósitos de argila, observa-se pela Figura 37, que com o aumento das quantidades de argila, surgem picos característicos da montmorilonita nos difratogramas, confirmando a presença desta nos filmes. Nota-se que não ocorreu alteração significativa nos picos da montmorilonita evidenciando que a distância entre as lamelas não sofreu alteração, como demonstrado na Tabela 13.

Tabela 13: Picos da montmorilonita e suas respectivas distâncias interplanares.

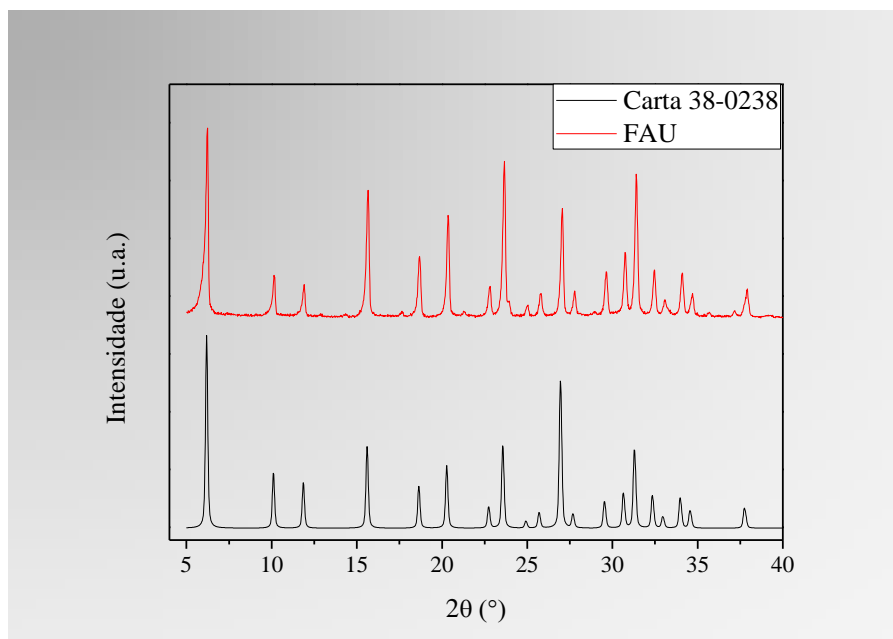
Amostras	Pico principal (20°)	Pico secundário (20°)	Distância interplanar (Å) (pico principal)	Distância interplanar (Å) (pico secundário)
Argila Pura	6,10	9,06	14,47	9,75
Argila 3%	-	-	-	-
Argila 5%	-	-	-	-
Argila 10%	6,52	9,02	13,54	9,79
Argila 20%	6,42	9,24	13,75	9,56
Argila 30%	6,50	9,24	13,58	9,56

Fonte: Próprio autor

Os resultados apresentados na Figura 37 e na Tabela 13 demonstram que durante a produção dos nanocompósitos, não houve a formação de uma estrutura esfoliada, mas sim um nanocompósito convencional, onde a argila funciona como uma carga. Tal comportamento ocorre quando não a penetração do polímero entre as lamelas da argila, que neste caso, se deve provavelmente a alta viscosidade da solução polimérica adotada. Para as concentrações de 3% e 5% de argila, não se observa picos referentes à argila, o que poderia representar uma completa esfoliação das mesmas fazendo com que a distância basal aumentasse substancialmente o que deslocaria o pico para a esquerda a ponto de não ser detectado. No entanto, a falta de picos deve representar simplesmente que, devido a grande intensidade do pico das fases cristalinas do PVDF, baixas concentrações da argila não são detectáveis pelo equipamento.

5.2.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: EFEITO DA INCORPORAÇÃO DA ZEÓLITA

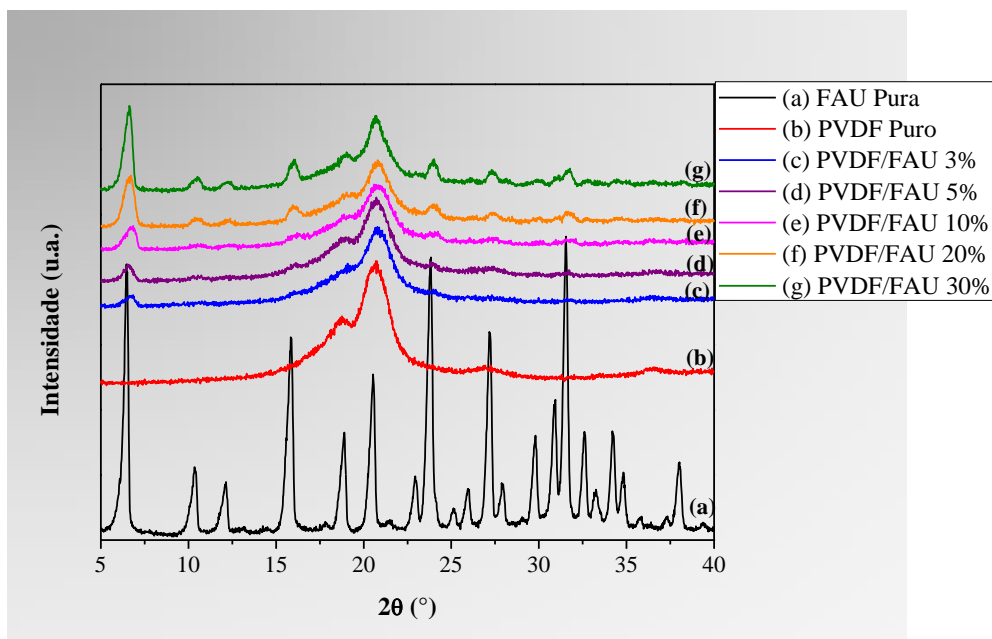
Na Figura 38 é apresentado o difratograma do DRX para a zeólita pura juntamente com uma carta para sua identificação.

Figura 38: DRX da zeólita pura e carta de identificação.

Fonte: Próprio autor.

Comparando-se todos os picos do difratograma da zeólita pura com a ficha padrão JCPDS número 38-0238, pode-se observar que o material é formado pela estrutura faujasita com alto grau de pureza, confirmando os resultados obtidos no EDX, com os principais picos de reflexão em $2\theta = 6,50^\circ; 10,36^\circ; 15,86^\circ; 18,90^\circ; 20,54^\circ; 23,84^\circ; 27,18^\circ$ e $31,54^\circ$. Comportamentos semelhantes ao apresentado foram encontrados em outros trabalhos da literatura¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Quanto aos nanocompósitos, cujo DRX é apresentado na Figura 39, observa-se a coexistência das fases cristalinas de ambos os constituintes, sendo observado a presença das fases α e β no polímero, conjuntamente aos picos característicos da estrutura faujasita na zeólita. Pode-se concluir ainda, que com o aumento da fração de zeólita, os picos se tornam mais intensos, confirmando o sucesso da incorporação destes nas nanofibras poliméricas. Todos os comportamentos obtidos são muito semelhantes aos apresentados pelos nanocompósitos com argila.

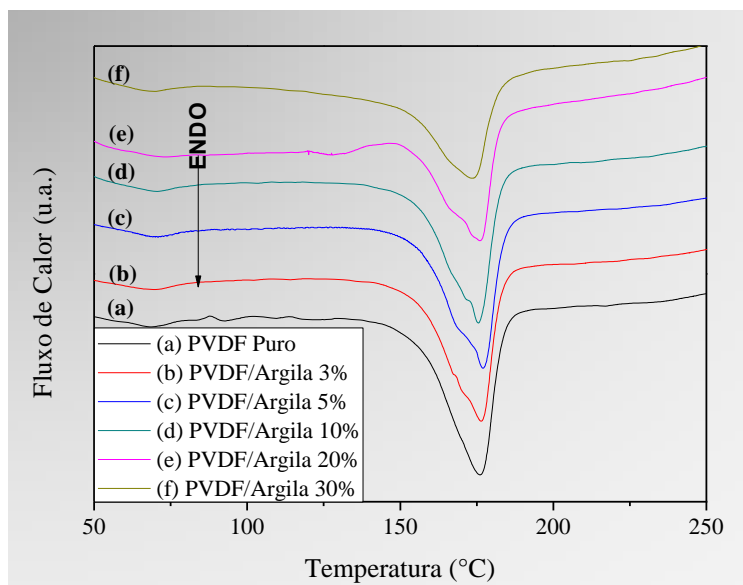
Figura 39: DRX da zeólita pura e seus nanocompósitos.

Fonte: Próprio autor.

5.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

5.3.1. DSC E TG: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA

A Figura 40 apresenta os termogramas obtidos pelo DSC para o polímero puro e os nanocompósitos com argila. Observa-se que o PVDF puro apresenta um pico endotérmico em torno de 176 °C que representa o ponto de fusão da fase cristalina deste material. A presença deste único pico de fusão corrobora com os resultados apresentados pelo DRX no qual foi detectada apenas a presença das fases α e β , visto que como reportado por outros autores^{107, 108} a fusão de tais fases ocorrem no mesmo intervalo de temperatura.

Figura 40: Curvas de DSC obtidas para os nanocompósitos de argila.

Fonte: Próprio autor.

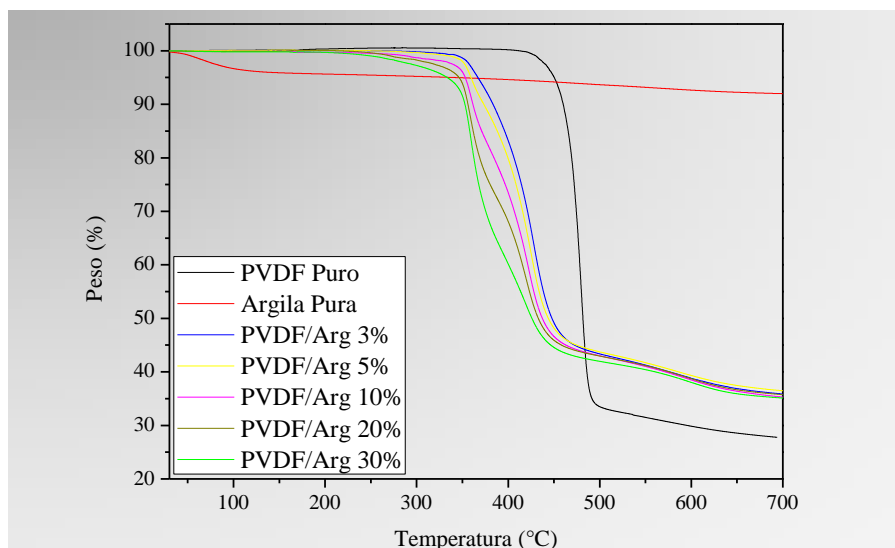
A incorporação de argila não provocou alteração significativa na fusão dos nanocompósitos, que permaneceu na mesma temperatura do polímero puro, em torno de 176 °C, tal comportamento foi relatado por Shah D. *et al.*¹⁰⁰ e Peng Q. Y. *et al.*¹⁰¹ em suas pesquisas. Da mesma forma Dillon D. R. *et al.*¹⁰² mostrou em seu trabalho que o modo como a argila está dispersa na matriz (esfoliada ou não) não altera o ponto de fusão do PVDF, assim a incorporação em qualquer quantidade de argila resulta em um comportamento térmico semelhante para todos os compósitos como é relatado no presente trabalho.

Observa-se na Figura 40, que com a argila surge um ombro nos picos endotérmicos do PVDF, este comportamento é comum em filmes de PVDF puro, fato que é descrito por Gregório R. *et. al*¹⁰⁹ como relacionado à temperatura de fusão da interface entre as regiões cristalinas e amorfas. Segundo o autor, no PVDF, em geral, é necessária energia não só para fundir a região cristalina, mas também a interfase entre a fase cristalina e amorfa. Nesta região interfacial, as cadeias são menos organizadas e não tão fortemente ligadas como a fase cristalina, assim a temperatura necessária para destruir a ordem das cadeias é ligeiramente menor, dando origem ao ombro que observamos nos nanocompósitos. O autor relata ainda que a presença deste comportamento está ligada a forma de cristalização do PVDF, assim, dependendo o modo de produção dos filmes, pode ocorrer uma reorganização dos cristais nesta região de interface de modo mais ordenada, fazendo com

que a energia para fundi-la passa a ser a mesma de todo o resto da fase cristalina do PVDF¹⁰⁹, como acontece com a fibra pura evidenciando a presença de cristais mais homogêneos e estáveis. Entretanto, a incorporação das cargas atrapalha o processo de produção dos nanocompósitos acarretando em uma região interfacial mais desorganizada caracterizada pelo ombro nas curvas da Figura 40.

A estabilidade térmica do PVDF e dos nanocompósitos PVDF/argila, foi também estudada através de medidas de termogravimetria (TG). Os termogramas obtidos são apresentados na Figura 41.

Figura 41: Curvas termogravimétricas do PVDF puro e dos nanocompósitos com argila



Fonte: Próprio autor.

O PVDF puro apresenta uma boa estabilidade térmica até aproximadamente 420°C quando ocorre uma perda de 75% da sua massa até a temperatura de 510 °C. Neste processo há a liberação de hidrogênio (H) e flúor (F) que se recombina para formar fluoreto de hidrogênio (HF), sendo este o principal produto deste processo. Desta forma, os átomos de carbono (C) tornam-se livres para ligarem entre si, dando origem ao monômero ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$). Um terceiro resíduo gerado em pequena quantidade é o $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$.¹¹⁰

A argila pura apresenta perda de aproximadamente 4 % da sua massa até a temperatura de 130 °C relacionada à evaporação de água. Com sua incorporação, observa-se pela Figura 41 que a perda de massa ocorre em dois processos. O primeiro que se inicia em 210°C indo até 350°C, está relacionada à argila, visto que esta etapa aumenta conforme sua quantidade nos nanocompósitos é acrescida, chegando à perda de 6% para o nanocompósito com 30%. Este processo provavelmente está relacionado à evaporação de água, que devido ao encapsulamento da argila pelas fibras poliméricas, ocorre há

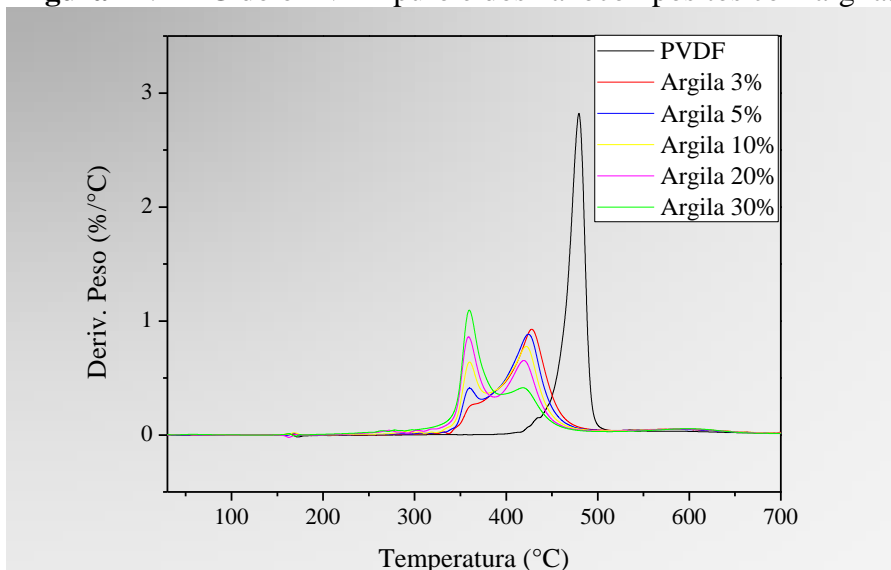
temperaturas superiores ao da argila pura. O segundo processo que ocorre na faixa de 350°C a 450°C, apresenta comportamento semelhante ao PVDF puro, com uma perda de cerca de 50% da massa neste estágio.

Ao contrário do ponto de fusão, obtido pelo DSC, o efeito da argila sobre a estabilidade térmica dos materiais dependem de alguns fatores como o método e condições de preparo da estrutura do nanocompósito, e, fortemente, do grau de dispersão da argila na matriz. Assim quando a estrutura esfoliada é atingida as lamelas da argila atuam como um efeito de barreira, dificultando então, a difusão de gases voláteis culminando em um aumento da temperatura de degradação da matriz¹¹¹⁻¹¹³.

No entanto, quando a estrutura esfoliada não é obtida, e a argila encontra-se apenas dispersa na matriz, ela atua como um catalisador, provocando uma diminuição da temperatura de degradação do polímero. No caso da montmorilonita, este efeito pode estar relacionado à presença de íons metálicos que iniciam e propagam reações de degradação^{114, 115}. Esta sim é uma das possibilidades para explicar os resultados inferiores obtidos neste trabalho para os nanocompósitos.

Para melhor análise dos resultados, foi realizada a derivada em função da temperatura (DTG) para as curvas obtidas pelo TG, os resultados são apresentados na Figura 42. Observe que com o aumento da quantidade de argila, um pico inicial de degradação se torna mais intenso, mostrando que a presença de aglomerados de argila (como mostrado pelo mapeamento do EDX) na matriz acelera o início da degradação, comprovando o seu efeito catalítico.

Figura 42: DTG do o PVDF puro e dos nanocompósitos com argila.

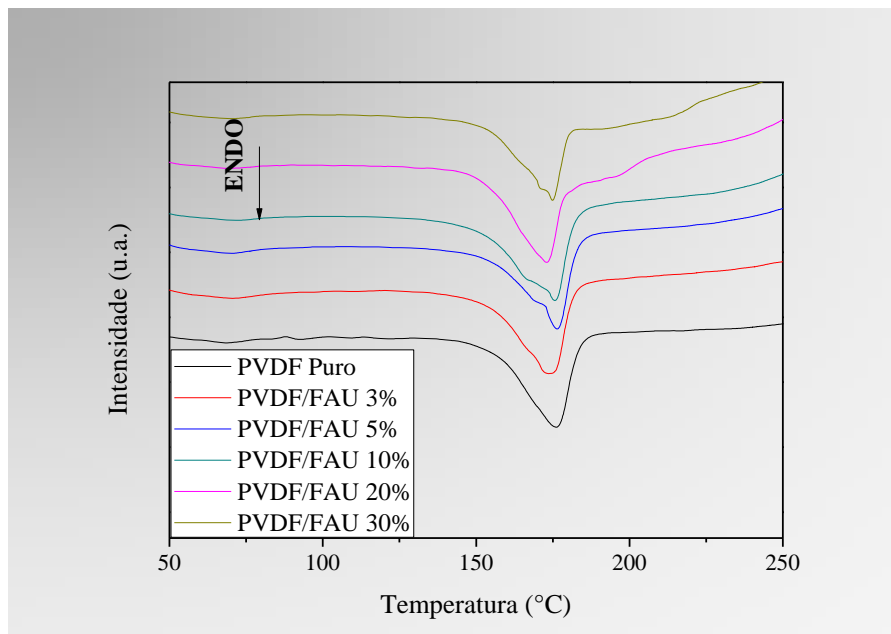


Fonte: Próprio autor.

5.3.2. DSC E TG: EFEITO DA ADIÇÃO DE FAUJASITA

Na Figura 43 são apresentados os termogramas obtidos pelo DSC para o PVDF na forma de fibra e os nanocompósitos com zeólita.

Figura 43: Curvas de DSC obtidas para os nanocompósitos de zeólita.

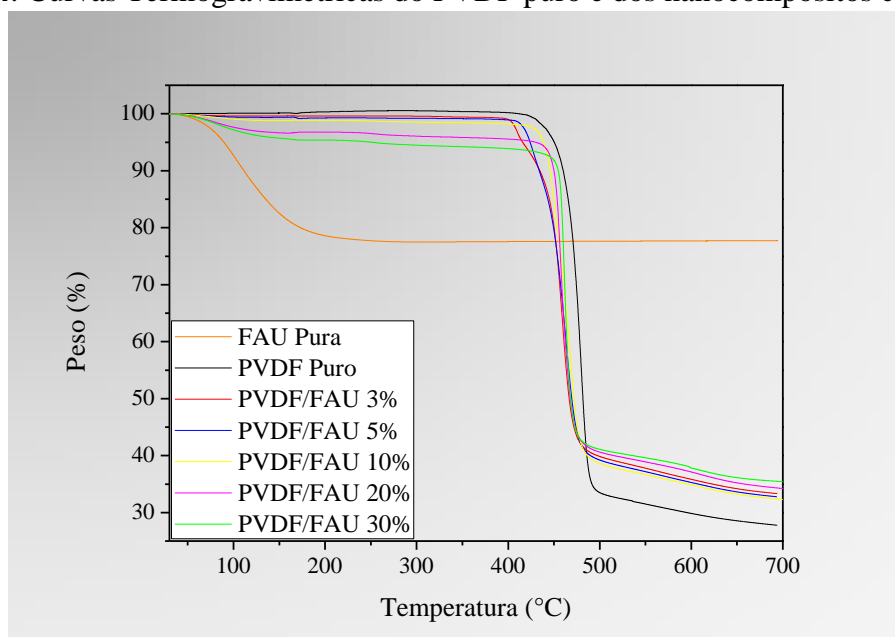


Fonte: Próprio autor.

Podemos verificar nas curvas de DSC, um pico endotérmico referente ao PVDF (≈ 176 °C), que praticamente não é alterado com a presença da FAU. Fato também observado com a argila e relatado na literatura ¹¹⁶.

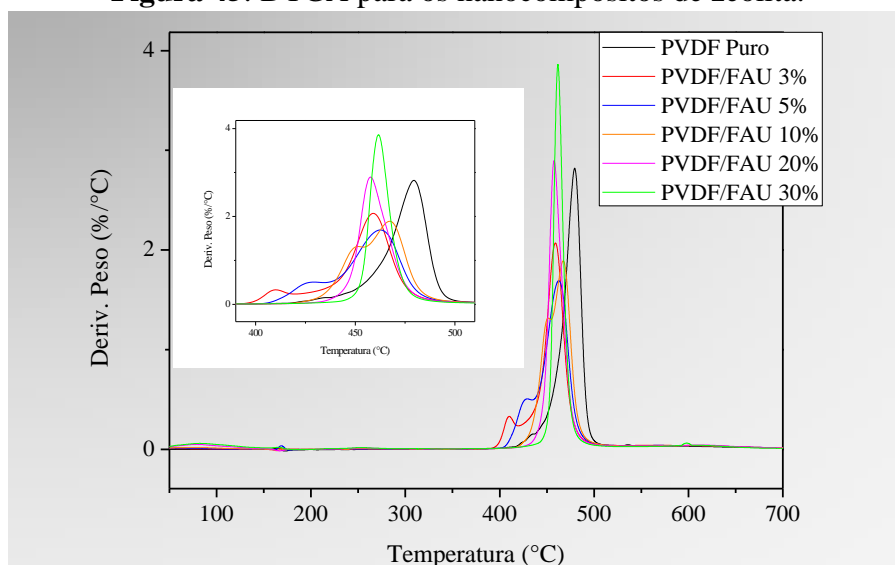
Pelas curvas de DSC pode-se ainda determinar a cristalinidade relativa dos filmes, porém estes valores são determinados pela entalpia de fusão, que é obtida através da área do pico endotérmico. Observando a Figura 43 nota-se que a presença da zeólita induz o surgimento de um ombro gerando um alargamento dos picos (maior área), impossibilitando com isso, uma análise mais real de tal parâmetro.

Embora a adição da zeólita não apresente qualquer influência sobre a fusão do polímero, sua degradação é alterada, como pode ser observado pelos termogramas de perda de peso em função da temperatura da Figura 44.

Figura 44: Curvas Termogravimétricas do PVDF puro e dos nanocompósitos com zeólita.

Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 44 observa-se que a zeólita apresenta uma única perda de massa atribuída a perda de água fisicamente adsorvida ¹¹⁷. Quando incorporada ao polímero para a formação do nanocompósito, ela atua como um catalisador, diminuindo o processo de degradação da matriz. Ocorre uma pequena perda inicial em 100°C que varia de 1% para os nanocompósitos com 3% até 5% para os filmes com 30%, referente a água presente nas zeólitas. Na segunda etapa onde ocorre a degradação da matriz, a temperatura inicial deste diminui para menores quantidades de FAU. Tal característica pode ser melhor visualizada pelas curvas de DTG da Figura 45.

Figura 45: DTGA para os nanocompósitos de zeólita.

Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 45 observa-se que a zeólita afeta a decomposição inicial do polímero, caracterizado pela presença de um ombro nas curvas de DTG, revelando a existência de duas fases diferentes na degradação. A primeira pode ser identificada como uma etapa de pré-fissuração (*pré-cracking*) do polímero, e provavelmente ocorre nos sítios ácidos superficiais da zeólita. O segundo pode consistir no fracionamento dos oligômeros formados na fase inicial e provavelmente ocorre nos sítios ácidos internos, situados no interior do sistema de poros da zeólita¹¹⁸. Com o aumento da quantidade de zeólita, estes processos ocorrem de forma simultânea e a perda de massa passa a ocorrer apenas um estágio.

Este comportamento catalítico que as zeólitas apresentam no processo de degradação é observado em diversos trabalhos da literatura¹¹⁸⁻¹²⁰. Fato este, atribuído a presença de grupos ácidos nas zeólitas, o qual se deve a seus elementos constituintes, onde os metais de compensação (Na^+ na FAU) funcionam como doador de prótons (ácido de Bronsted), além disso, quando desidratados o alumínio fica livre para receber elétrons formando sítio ácidos de Lewis^{121, 122}.

Tal característica faz com que as zeólitas sejam muito empregadas em plásticos para facilitar sua decomposição no meio ambiente^{118, 119}. Comparando-se os nanocompósitos produzidos no presente trabalho, PVDF/argila e PVDF/FAU, observa-se comportamentos térmicos semelhantes. No entanto, nota-se que na presença da argila o polímero degrada a temperaturas menores, demonstrando que ela pode substituir as zeólitas nestas aplicações.

5.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.4.1. ENSAIOS DE TRAÇÃO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA

As propriedades mecânicas do PVDF puro e dos nanocompósitos de PVDF/argila e PVDF/FAU foram estudadas através de ensaios de tensão-deformação, e os resultados são apresentados nesta seção.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados do PVDF puro e dos nanocompósitos com argila nas diferentes concentrações (3, 5, 10, 20 e 30%)

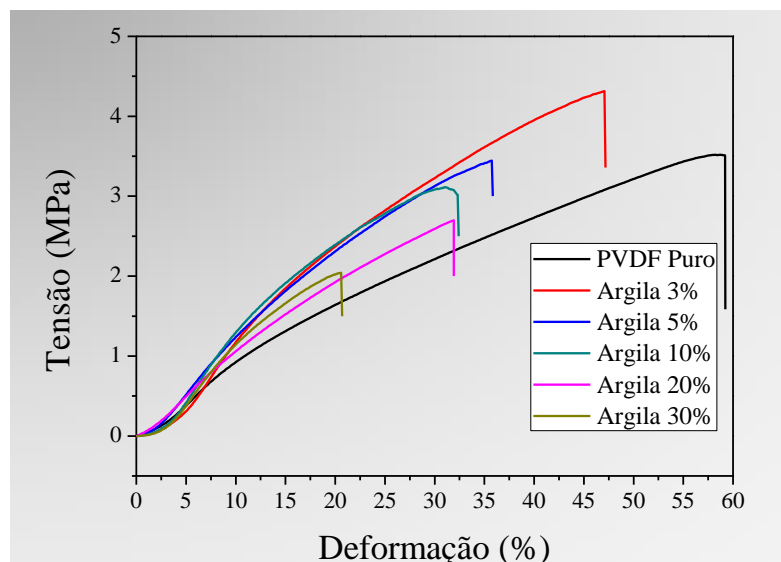
Tabela 14: Resultados dos ensaios de tensão-deformação do PVDF e dos nanocompósitos com argila.

Amostra	Deformação (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PVDF puro	58,1 ± 2	3,9 ± 1	12,8 ± 3
Argila 3%	45,8 ± 2,0	4,3 ± 1	15,0 ± 2
Argila 5%	39,1 ± 2	3,8 ± 1	14,5 ± 2
Argila 10%	35,1 ± 2	2,8 ± 0,4	14,1 ± 2
Argila 20%	33,8 ± 3	2,7 ± 0,3	13,1 ± 1,0
Argila 30%	23,4 ± 5	1,8 ± 0,3	13,9 ± 2

Fonte: Próprio autor.

As curvas que simulam os resultados apresentados na Tabela 14 podem ser observadas na Figura 46.

Figura 46: Curvas obtidas nos ensaios de tensão-deformação do PVDF e dos nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio autor.

Através dos dados apresentados na Tabela 14, tem-se que a fibra pura apresenta grande deformação, chegando a 58%, porém módulo de elasticidade não muito alto

chegando a aproximadamente 13 MPa. Isto ocorre, pois a carga empregada nos ensaios promove um alinhamento e conformação das fibras ao longo da direção axial de tração, permitindo uma maior alongação, mas um menor módulo de elasticidade e menos rígida, visto que estas não tendem a retornar a sua conformação pré – tracionamento⁹¹. Desta forma a incorporação de argila, mesmo em pequena quantidade, causa uma redução da deformação, que cai constantemente com o aumento da quantidade de cargas, chegando a 60% quando se compara os nanocompósitos com 30% de argila com os filmes de PVDF puro.

No entanto, a presença da argila acaba funcionando como um ponto de ligação física entre as fibras, facilitando seu retorno a conformação inicial, o que se traduz em uma tendência de melhora no módulo de elasticidade como apresentado na Tabela 14.

A presença da argila até 5 % fornece ainda uma maior rigidez aos filmes, melhorando a tensão na ruptura. No entanto a partir da incorporação de 10% de argila, a presença de muitas regiões com aglomerados, como observado pelo MEV e EDX, faz com que os filmes apresentem uma grande queda no comportamento mecânico chegando, por exemplo, a apresentar uma queda de 54 % da tensão na ruptura dos filmes com 30% de argila em relação ao PVDF puro. Tal comportamento, de melhora das propriedades mecânicas em nanocompósitos até a quantidade de 5% e a partir desta quantidade uma queda, é observado em outros trabalhos na literatura^{123, 124}.

Os baixos valores apresentados pelo nanocompósito com 30% de argila nos testes mecânicos, aliado a sua dificuldade para produção evidenciada pela pequena espessura dos filmes e a grande quantidade de aglomerados apresentado pelo MEV e EDX, faz com que esta concentração seja um valor limite em nossos estudos, visto que a incorporação em maiores quantidade de argila deixaria os filmes finos e frágeis, limitando em muito suas aplicações.

5.4.2. ENSAIOS DE TRAÇÃO: EFEITO DA ADIÇÃO DA FAUJASITA

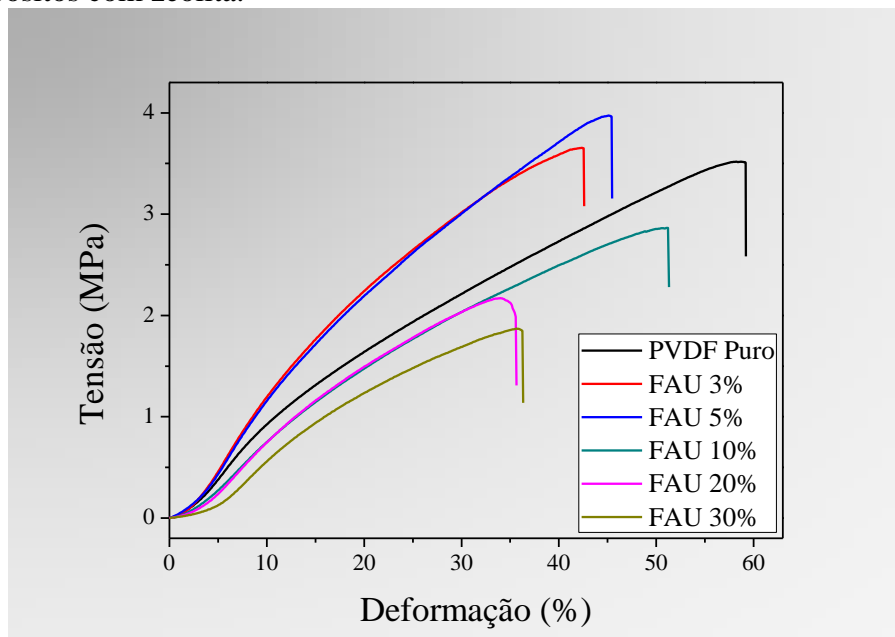
Na Tabela 15 são apresentados os dados que resumem o comportamento mecânico dos nanocompósitos fibrosos de PVDF com zeólita obtidos nos ensaios de tensão-deformação. Pode-se ainda, através da Figura 47, observar as curvas que melhor descrevem os resultados anunciados.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de tensão-deformação do PVDF e dos nanocompósitos com zeólita.

Amostra	Deformação (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PVDF puro	58,1 ± 2	3,9 ± 1	12,8 ± 3
FAU 3%	45,5 ± 2	3,2 ± 0,5	12,6 ± 3
FAU 5%	46,0 ± 4	3,7 ± 0,7	12,3 ± 0,8
FAU 10%	49,7 ± 5	2,5 ± 0,5	8,6 ± 1
FAU 20%	36,4 ± 3	2,0 ± 0,3	9,1 ± 0,8
FAU 30%	37,0 ± 4	1,8 ± 0,2	8,2 ± 0,3

Fonte: Próprio autor.

Figura 47: Curvas obtidas nos ensaios de tensão-deformação do PVDF e dos nanocompósitos com zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Através dos dados apresentados pode-se afirmar que não há variação significativa da tensão na ruptura e no módulo de elasticidade para os nanocompósitos com até 10% de zeólita, a partir deste ponto, tem-se uma queda acentuada destes parâmetros, chegando a 54% para a tensão na ruptura, e 36% para o módulo de elasticidade.

Os resultados do teste mecânico demonstram ainda, uma queda na deformação suportada para todos os nanocompósitos, comparados ao polímero puro, isto ocorre, pois, como descrito anteriormente, a estrutura fibrosa obtida na técnica FSS fornece aos filmes excelentes resultados desta propriedade.

A incorporação das cargas, mesmo em baixa quantidade, pode gerar regiões com partículas floculadas e mal dispersas durante o processamento dos filmes fragilizando esta região que sofre fratura com maior facilidade. Este fato faz com que um mesmo filme apresente comportamentos distintos, dando origem aos elevados desvios apresentados na Tabela 15. Comportamento semelhante a este foi apresentado no trabalho de Plotegher¹²⁵ onde é relatado que a até a incorporação de 6% da zeólita ZSM-5 em amido termoplástico (TPS) ocorrem melhoras do módulo de elasticidade e tensão na ruptura, mas a partir deste ponto a mal dispersão da carga durante o processamento promove queda destes, da mesma forma, a incorporação da zeólita, independente da quantidade, reduz a deformação na ruptura dos compósitos.

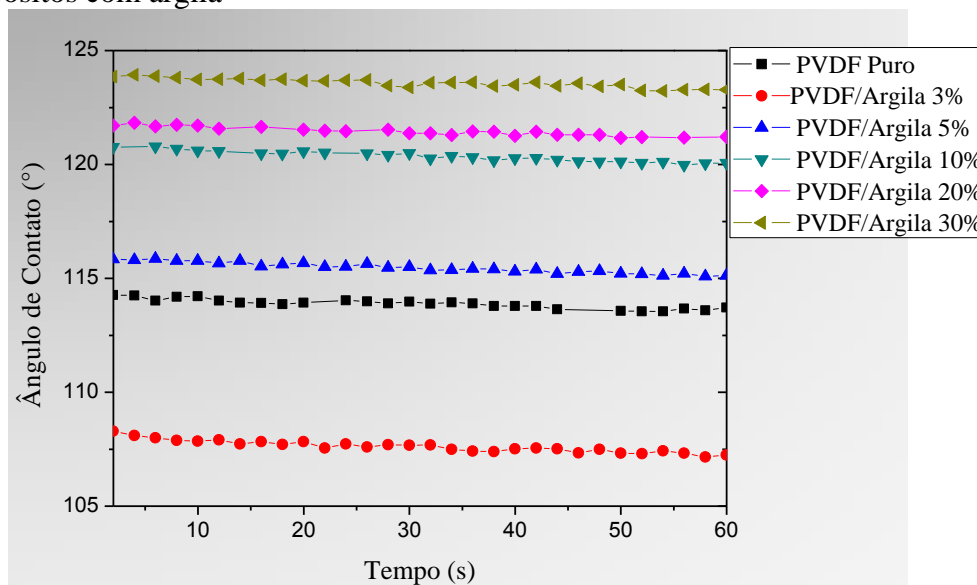
Quando se compara os comportamentos mecânicos dos nanocompósitos de PVDF/zeólita com os de argila, nota-se que para altas concentrações ocorrem quedas nesta propriedade. No entanto, para a incorporação de até 5% de carga, a argila apresenta uma tendência de melhora na tensão na ruptura e módulo de elasticidade, característica esta não apresentada quando a faujasita é incorporada. Tal fato pode estar relacionado à diferença estrutural entre as duas, visto que a característica lamelar da argila fornece aos nanocompósitos melhora na propriedade mecânica^{94, 126}.

5.5. MOLHABILIDADE

5.5.1. ÂNGULO DE CONTATO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA.

Os resultados obtidos nas análises de ângulo de contato para o PVDF puro e para os nanocompósitos com a incorporação de argila, estão apresentados na Figura 48, na qual, pode-se observar o comportamento da gota de água sobre a superfície dos filmes em função do tempo.

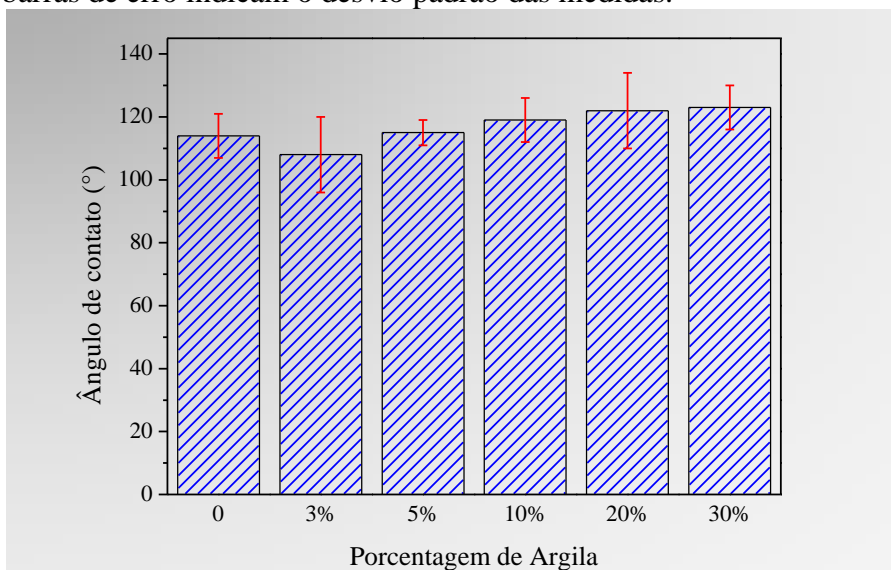
Figura 48: Variação do ângulo de contato com água em função do tempo para o PVDF e nanocompósitos com argila



Fonte: Próprio autor

Pela Figura 48 pode-se observar o comportamento da gota de água durante o primeiro minuto de contato, nota-se que neste período não houve variação no ângulo de contato, demonstrando que a penetração da água na manta fibrosa é pequena. Para uma melhor comparação entre os resultados obtidos para o PVDF e seus nanocompósitos com argila na Figura 49 foi plotado os valores médios e seus desvios para o tempo de 30s após o contato.

Figura 49: Medidas do ângulo de contato para o PVDF e nanocompósitos com argila. As barras de erro indicam o desvio padrão das medidas.



Fonte: Próprio autor.

Nas Figuras 48 e 49 observa-se ângulos de contato acima de 90° para todos os filmes, caracterizando uma natureza hidrofóbica dos mesmos. Tal comportamento é uma propriedade do polímero (PVDF), o qual é formado pelo monômero $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n$. O flúor é o elemento de menor raio atômico, e conseqüentemente de maior eletronegatividade da tabela periódica, que ligado ao carbono forma uma ligação química extremamente estável, com elevada energia de ligação e com ausência de elétrons livres. Isso faz dos grupos CF_x , ligações com baixa energia de superfície, de difícil polarização e repelente as ligações de hidrogênio, dando a seus materiais propriedades hidrofóbicas que são traduzidas em altos ângulos de contato com a água^{127, 128}.

Pela Figura 49 pode-se notar, com exceção para o filme com 3% ($108^\circ \pm 10^\circ$), que a incorporação de argila promove um aumento no ângulo de contato, que foi de ($114^\circ \pm 7^\circ$) do PVDF puro para ($115^\circ \pm 4^\circ$), ($119^\circ \pm 7^\circ$), ($122^\circ \pm 12^\circ$), ($123^\circ \pm 7^\circ$) nos nanocompósitos com 5%, 10%, 20% e 30%, respectivamente. Tal resultado foi inesperado devido a natureza hidrofílica das argilas¹²⁹, no entanto, na literatura encontrado-se comportamentos semelhantes ao apresentado no presente trabalho¹³⁰⁻¹³².

Prince, J. A *et. al.*¹³² observaram em seu trabalho que a incorporação de argila Closita 20A elevou o ângulo de contato do PVDF puro de 128° para 154°. No teste de tempo, foi observado também, que a maior queda no ângulo acontecia para menores quantidade de argila, mostrando que a membrana com maior quantidade de argila retinha sua hidrofobicidade por um período maior de tempo. Da mesma forma, Bonyadi e Chung¹³¹, observaram um aumento do ângulo de contato com a incorporação de argila, atribuindo tal comportamento a rugosidade induzida na superfície das membranas devido a presença das partículas de argila.

De fato a rugosidade é o principal parâmetro que influencia o ângulo de contato. Existem duas teorias que estudam a rugosidade da superfície e sua relação com o ângulo de contato, Wenzel¹³⁴ e Cassie-Baxter¹³⁵.

Segundo o modelo de Wenzel a gota se espalha por toda a superfície do sólido, e foi definido o parâmetro de rugosidade (r) da superfície como sendo a razão entre a área da superfície rugosa (A_r) e a área projetada (geométrica) (A_g), de forma que o ângulo de contato aparente (medido) (θ^W) é dado pela seguinte relação¹³⁵:

$$\cos \theta^W = r \cos \theta_e \quad (36)$$

onde θ_e é o ângulo de contato da superfície lisa. Como $r > 1$ temos pela equação 36 que se a superfície do sólido for hidrofílica ($\theta_e < 90^\circ$), θ^W diminui, ou seja, a rugosidade deixa a superfície mais hidrofílica, no entanto, se a superfície for hidrofóbica ($\theta_e > 90^\circ$), θ^W aumenta, assim, a presença de rugosidade em superfície hidrofóbica leva a um aumento do ângulo de contato medido.

Já o modelo de Cassie-Baxter é voltado mais para superfícies hidrofóbicas, onde a gota sobre a superfície rugosa e porosa fica parte em contato com o sólido, e parte sobre o ar aprisionado nos poros, assim, apresenta duas interfaces, sólido-líquido e líquido-ar, de forma que o ângulo aparente (θ^C) é dado por uma média ponderada dos cossenos dos ângulos sobre cada interface¹³⁵:

$$\cos \theta^C = \varphi_s (\cos \theta_e) + (1 - \varphi_s) \cos \theta_x \quad (37)$$

onde $\varphi_s < 1$ é a fração da interface sólido líquido, $(1 - \varphi_s)$ e θ_x são a fração e o ângulo de contato da interface líquido ar, respectivamente, na qual θ_x é adotada como 180° , desta forma, quanto maior a rugosidade maior será o ângulo de contato apresentado pela superfície.

Desta forma, temos então que a incorporação da argila promoveu um aumento da rugosidade na superfície do PVDF, que é hidrofóbica por natureza, tendendo a ângulos de contatos ainda maiores.

Foi estudado ainda, o comportamento da superfície dos nanocompósitos com argila quando são adicionados 5% de etanol a água, e os resultados são apresentados na Tabela 16, juntamente com a água pura para facilitar a comparação entre os resultados.

Tabela 16: Ângulo de contato para o PVDF e nanocompósitos PVDF/Argila com água e mistura água/etanol (95/05).

Amostra	Ângulo de contato água (°)	Ângulo de contato água/etanol (°)
PVDF Puro	114±7	109±8
PVDF/Argila 3%	108±10	110±3
PVDF/Argila 5%	115±4	113±5
PVDF/Argila 10%	119±7	100±4
PVDF/Argila 20%	122±12	103±3
PVDF/Argila 30%	123±7	103±7

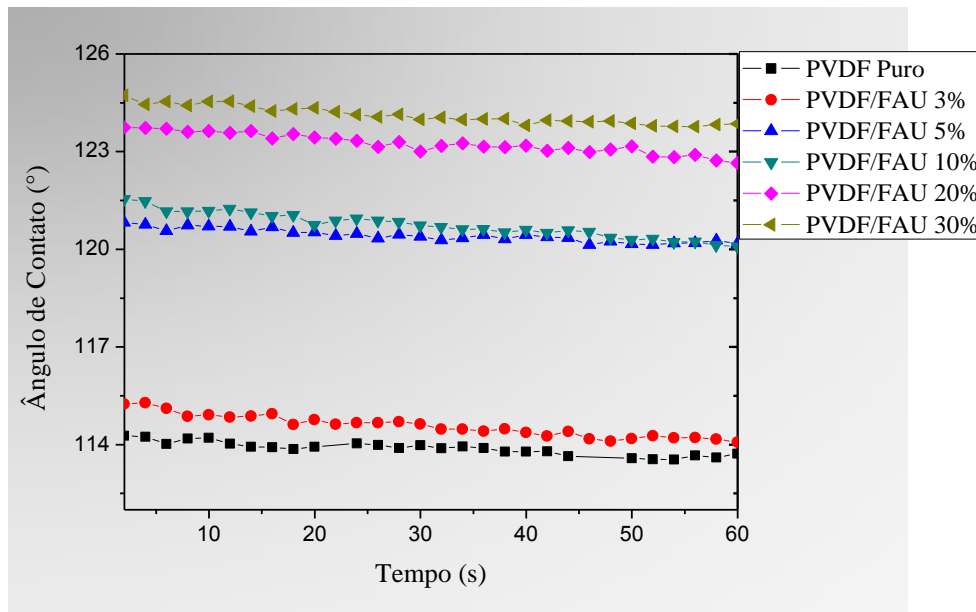
Fonte: Próprio autor.

Comparando-se os valores do ângulo de contato entre a água e a mistura água/etanol (95/05) na Tabela 16, observa-se uma tendência de redução nos valores, demonstrando que a presença do etanol facilita a penetração da água nos filmes, fato que ocorre, pois a presença do etanol diminui a energia de superfície da solução, facilitando seu espalhamento sobre o sólido.

5.5.2. ÂNGULO DE CONTATO: EFEITO DA ADIÇÃO DE ZEÓLITA.

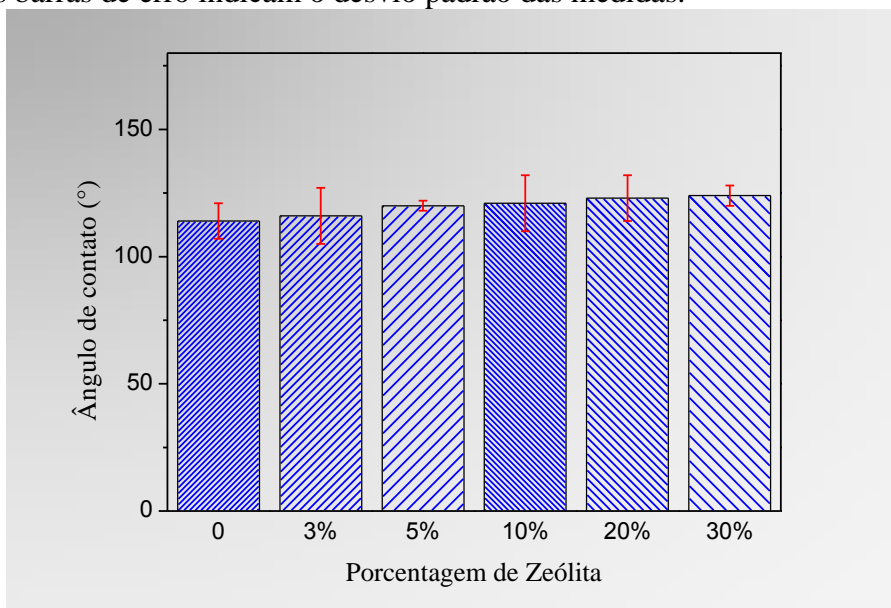
Na Figura 50 e 51 está esquematizado o comportamento da gota de água na superfície dos nanocompósitos com zeólita no período de um minuto, e os valores médios e seus desvios para o tempo de 30 s após o contato, respectivamente.

Figura 50: Variação do ângulo de contato com água em função do tempo para o PVDF e nanocompósitos com zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Figura 51: Medidas do ângulo de contato para o PVDF e nanocompósitos com zeólita. As barras de erro indicam o desvio padrão das medidas.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se para todos os nanocompósitos ângulos de contato superiores a 90° caracterizando uma natureza hidrofóbica dos filmes. Quanto à incorporação da zeólita, nota-se elevação do ângulo de contato, que foi de $(114^\circ \pm 7^\circ)$ do PVDF puro, para $(116^\circ \pm 11^\circ)$, $(120^\circ \pm 2^\circ)$, $(121^\circ \pm 11^\circ)$, $(123^\circ \pm 9^\circ)$, $(124^\circ \pm 4^\circ)$ nos nanocompósitos com 3%, 5%, 10%, 20% e 30%, respectivamente. Tais resultados corroboram com a discussão anterior, pois a zeólita, assim como a argila, promove uma maior rugosidade nas superfícies dos filmes, que devido à natureza hidrofóbica da matriz polimérica, eleva os valores dos ângulos de contato.

Assim como para a argila, foi estudado o comportamento dos nanocompósitos com zeólita quando 5% de etanol é adicionado a água, os resultados comparativos entre as duas soluções são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Ângulo de contato para o PVDF e nanocompósitos PVDF/FAU em água e mistura água/etanol (95/05).

Amostra	Ângulo de contato água (°)	Ângulo de contato água/etanol (°)
PVDF Puro	114±7	109±8
PVDF/FAU 3%	116±11	114±5
PVDF/ FAU 5%	120±2	111±9
PVDF/ FAU 10%	121±11	115±5
PVDF/ FAU 20%	123±9	112±10
PVDF/ FAU 30%	124±4	113±5

Fonte: Próprio autor.

Pela Tabela 17, observa-se que para todos os filmes estudados ocorreu uma redução do ângulo de contato após 5% de etanol ser incorporado à água, comportamento semelhante ao apresentado na seção anterior para os nanocompósitos com argila, corroborando com a discussão lá realizada.

Comparando-se os nanocompósitos estudados, nota-se que a principal diferença está no comportamento apresentado ao longo do tempo (Figuras 48 e 50). Pela Figura 50, nota-se uma maior inclinação das curvas a partir da incorporação de 10% de zeólita. Observe que inicialmente o ângulo de contato do filme de 10% é maior que o de 5%, no entanto, após de 60s, os valores são praticamente iguais. Inclinação semelhante é apresentada pelos filmes com 20 e 30%, mostrando que os nanocompósitos com elevada quantidade de zeólita absorvem mais água ao longo do tempo, observe os valores da Tabela 18. Este fato, provavelmente está ligado à presença de aglomerados de zeólita na superfície dos filmes, que devido a sua estrutura porosa são facilmente hidratados, fazendo com que o ângulo de contato diminua com o tempo.

Tabela 18: Comparação entre os ângulos de contato dos nanocompósitos de PVDF/argila e PVDF/FAU no tempo de 1s e 60s.

Quantidade de cargas	Argila		FAU	
	Ângulo de contato em 1s (°)	Ângulo de contato em 60s (°)	Ângulo de contato em 1s (°)	Ângulo de contato em 60s (°)
10%	120,70	120,07	121,54	120,01
20%	121,71	121,21	123,74	122,65
30%	123,85	123,28	124,73	123,80

Fonte: Próprio Autor.

5.6. ADSORÇÃO

Para o estudo da adsorção dos metais Pb^{2+} e Cu^{2+} pelos filmes de PVDF e dos nanocompósitos de PVDF com argila e zeólita, inicialmente foi determinado a condição adequada do pH da solução através da determinação do PCZ. Uma vez determinada esta condição, verificou-se outros fatores como concentração do adsorvente, tempo de contato dos filmes com a solução, estudo dos modelos analíticos cinéticos e isothermas de adsorção.

Outro estudo realizado foi a avaliação do potencial de retenção dos metais pelos filmes. Isto foi verificado fazendo a solução contendo metais atravessar os nanocompósitos fibrosos, avaliando a quantidade de metal por ele retido.

Todos os testes foram realizados em soluções distintas, uma de aquosa e a outra uma mistura água e etanol na concentração de 95/05. Os resultados desses estudos são apresentados nos próximos tópicos.

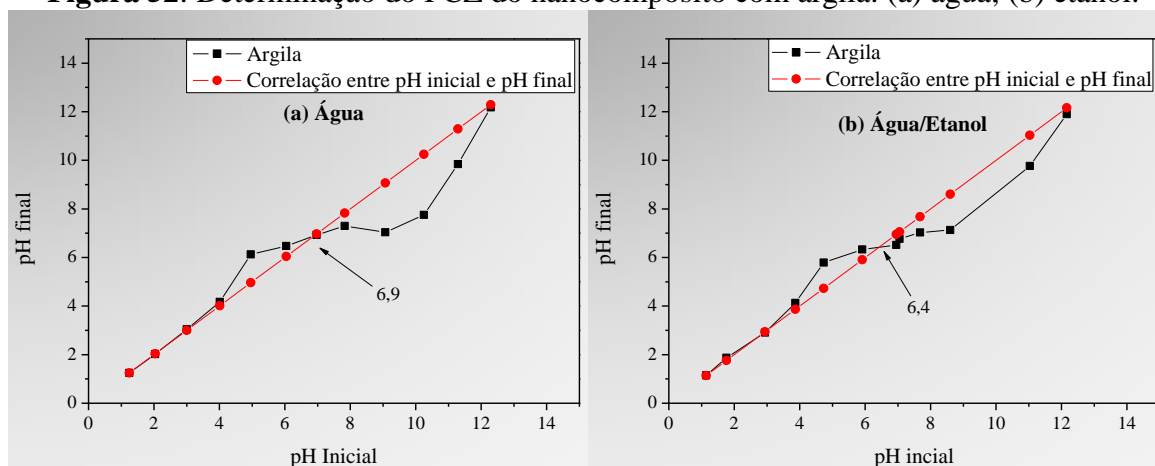
5.6.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

5.6.1.1. NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

A determinação do ponto de carga zero foi realizada pra investigar a carga na superfície dos nanocompósitos. Os resultados obtidos para os nanocompósitos de PVDF

com 30% de argila, tanto para a água quanto para a mistura água/etanol (95/5), são apresentados na Figura 52.

Figura 52: Determinação do PCZ do nanocompósito com argila: (a) água; (b) etanol.



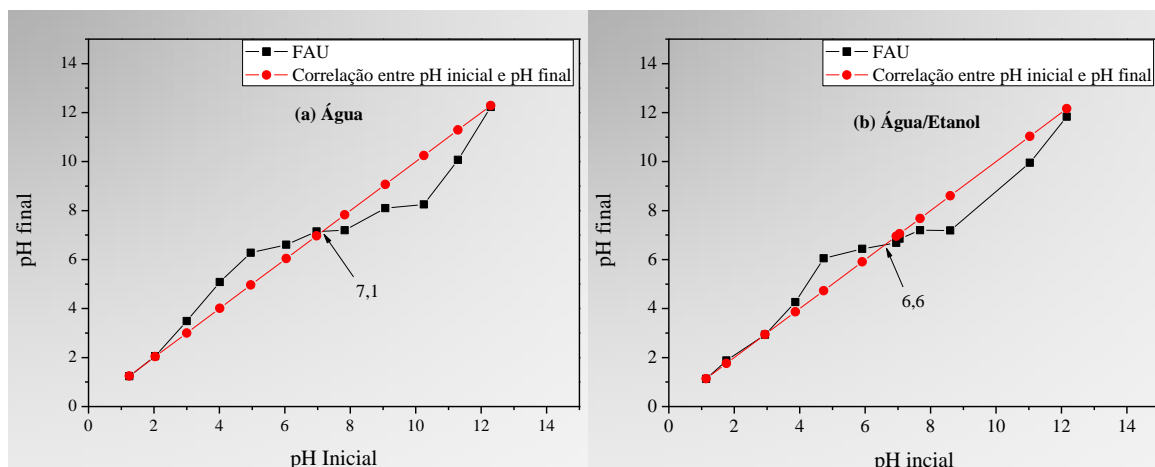
Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 52 o ponto de interseção entre as curvas está em 6,9 e 6,4 para a água e água/etanol respectivamente. Estes valores indicam o ponto no qual o pH do material é neutro (número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas), sendo que quando o sólido entrar em contato com uma solução com pH abaixo deste ficará carregado positivamente favorecendo a adsorção de ânions, e quando o pH da solução for acima do PCZ o sólido ficará carregado negativamente favorecendo a adsorção de cátions¹³⁶.

Apesar de o PCZ ser uma caracterização do sólido, ocorreu uma pequena diferença do PCZ entre os meios (água e água/etanol), isto pode significar que o etanol está penetrando com mais facilidade no nanocompósito (lembrando que a matriz é hidrofóbica), tendo maior contato com a argila dispersa em seu interior resultando em um menor PCZ.

5.6.1.2. NANOCOMPÓSITOS COM FAUJASITA

A Figura 53 ilustra os resultados obtidos na determinação do PCZ do nanocompósito de PVDF com zeólita 30%, em meio aquoso e etanólico (água etanol 95/5).

Figura 53: Determinação do PCZ do nanocompósito com faujasita: (a) água; (b) etanol.

Fonte: Próprio autor

Pela Figura 53 observa-se que o PCZ para o nanocompósito com FAU foi de 7,1 e 6,6 para o meio aquoso e etanólico, respectivamente. O valor mais baixo para o meio etanólico corrobora com a hipótese de que este meio consegue penetrar no filme atingindo as cargas que se encontram no seu interior, assim como os resultados obtidos para o ângulo de contato. Comparando-se os nanocompósitos com argila e zeólita, nota-se que o PCZ são próximos, fato que se explica por serem constituídos basicamente pelos mesmos elementos, alumínio e silício, como demonstrado pelas medidas de EDX no ítem 4.2.

Os testes de adsorção apresentados nos próximos tópicos, portanto, foram realizados em pHs próximos ao do PCZ, eliminando, o máximo possível, qualquer influencia do meio líquido no processo de adsorção.

5.6.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE

5.6.2.1. NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

A concentração de adsorventes incorporados nos filmes nanocompósitos tem grande influência no processo de adsorção. Desta forma, foram estudados o

comportamento de remoção dos metais perante as diferentes concentrações dos adsorventes argila e faujasita. A quantidade limite de adsorvente usado foi 30 %, visto que quantidades acima desta resultaram em filmes finos e frágeis, como relatado nas caracterizações. Desta forma, foram realizados testes de adsorção para os nanocompósitos com (3, 5, 10, 20 e 30% de argila) em soluções aquosa de 20 mL para os íons metálicos de chumbo – Pb^{2+} (II) e cobre – Cu^{2+} (II), mantendo-se fixo, a quantidade de adsorvivo (5 mg/L) e o tempo (24 horas). Os dados obtidos para os nanocompósitos com argila estão apresentados na Tabela 19 em termos da concentração final de metal (C_f) e quantidade de íons adsorvidos (N_f), calculada de acordo com a equação 14. A massa (mg) da Tabela 19, refere-se a massa do nanocompósito, a qual foi usada nos cálculos de N_f .

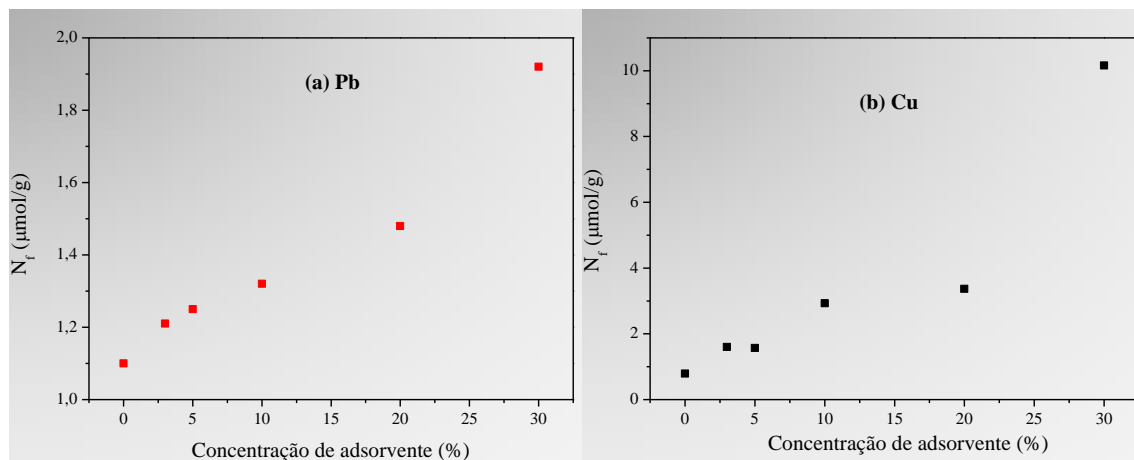
Tabela 19: Resultados obtidos de adsorção em função da concentração de Pb e Cu para os nanocompósitos com Argila em meio aquoso.

Nanocompósitos	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)
PVDF Puro	57,2	4,64	1,10	54,3	4,92	0,79
Arg. 3%	35,5	4,90	1,21	41,9	4,85	1,60
Arg. 5%	43,4	4,69	1,25	36,7	4,88	1,57
Arg. 10%	45,5	4,72	1,32	29,7	4,78	2,93
Arg. 20%	35,9	4,79	1,48	37,7	4,66	3,37
Arg. 30%	35,3	4,64	1,92	31,3	4,05	10,16

Fonte: Próprio Autor.

Com os dados da Tabela 19 foi plotado o gráfico da quantidade de íons adsorvidos (N_f) pela quantidade de adsorvente usado, os quais são apresentados na Figura 54.

Figura 54: Quantidade de íons adsorvidos (N_f) em função da concentração de adsorvente para todos nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio autor.

Observando-se a Figura 54, nota-se que tanto a adsorção de chumbo, quanto de cobre aumenta à medida que mais adsorvente é usado, sendo que os nanocompósitos com 30% apresentam os melhores resultados. Isto ocorre, pois a maior quantidade de argila fornece aos filmes um número maior de sítios que capturam os íons. O fato de a curva ser crescente mostra que se maiores quantidades de argila fosse usado, a adsorção seria mais eficiente, porém, como discutido anteriormente, quantidades acima da usada resultou em filmes extremamente finos e com baixa resistência mecânica.

5.6.2.2 NANOCOMPÓSITOS COM FAUJASITA

As concentrações do adsorvente faujasita nos nanocompósitos e as condições de análises para os testes de adsorção foram idênticas ao utilizado para argila (discutido no item 5.6.2.1). Na Tabela 20 são apresentados os resultados, obtidos dos testes de adsorção de chumbo e cobre em meio aquoso.

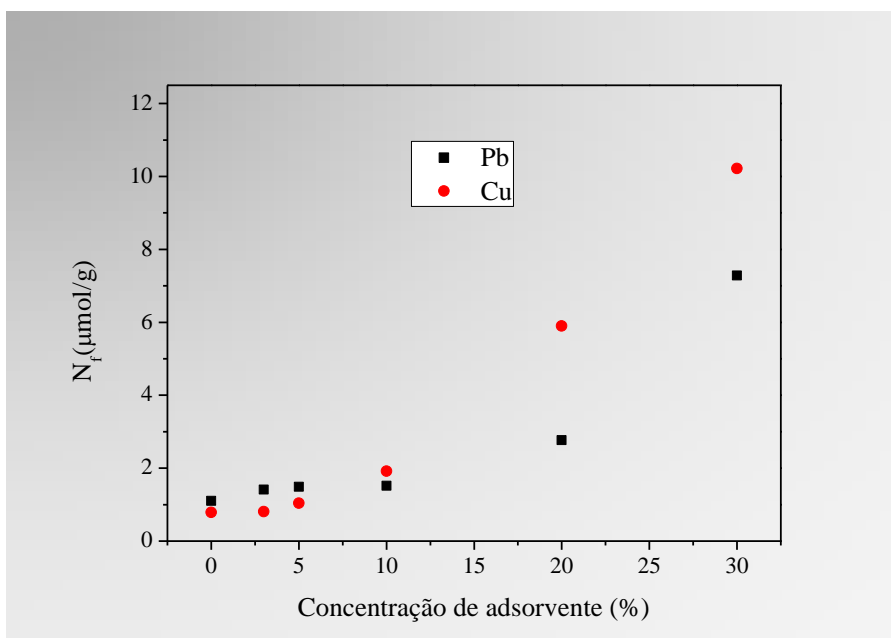
Tabela 20: Resultados obtidos de adsorção em função da concentração de Pb e Cu para os nanocompósitos com FAU em meio aquoso.

Nanocompósitos	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)
PVDF Puro	57,2	4,64	1,10	54,3	4,92	0,79
FAU 3%	47,0	4,67	1,41	50,6	4,92	0,81
FAU 5%	45,8	4,60	1,49	50,4	4,89	1,04
FAU 10%	43,3	4,64	1,52	51,6	4,75	1,92
FAU 20%	42,4	4,02	2,77	43,2	4,25	5,90
FAU 30%	36,3	2,59	7,28	37,9	3,83	10,22

Fonte: Próprio Autor.

A curva da quantidade de íons adsorvidos em função da quantidade de zeólita obtida dos dados da Tabela 20 é apresentada na Figura 55.

Figura 55: Quantidade de íons adsorvidos (N_f) em função da concentração de adsorvente para todos nanocompósitos com zeólita.



Fonte: Próprio Autor.

Observando a Tabela 20 e a Figura 55 observa-se um aumento na quantidade de íons adsorvidos (menor concentração na solução) a medida que maiores quantidades de

zeólita foi utilizada, fato observado para a argila e está relacionado a maior quantidade dos sítios que as cargas fornecem ao nanocompósito. Os resultados demonstram ainda que os nanocompósito com 30% de cargas são muito superior aos demais, sendo eles os sólidos usados nos testes de adsorção seguintes.

5.6.3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO

A verificação da influência do tempo de imersão no processo de adsorção dos metais nos filmes dos nanocompósitos com argila e zeólita, foi realizada para amostras contendo 30%. A escolha dessa composição para este estudo, se baseou no resultado referente a adsorção em função da concentração, onde este parâmetro se mostrou mais eficiente. Os tempos estudados foram 1, 2, 5, 9, 15, 24 e 48 horas e a quantidade de metal foi mantido em 5 mg/L.

Os resultados obtidos em função do tempo tanto no meio aquoso quanto no meio etanólico serão apresentados nas próximas seções.

5.6.3.1. NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

As Tabelas 21 e 22 mostram os valores obtidos em termos da concentração de metal remanescente na solução após os testes (C_f), quantidade de íons adsorvidos (N_f), e a massa de cada amostra usada para o cálculo de N_f através da equação 22. Para o nanocompósito de PVDF/Argila na concentração de 30% nos tempos de 1, 2, 5, 9, 15, 24, e 48 horas em meio aquoso e etanólico, respectivamente.

Tabela 21: Resultados obtidos dos testes de adsorção em função do tempo para os nanocompósitos com argila em meio aquoso.

Tempo de contato (hora)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)
Arg. 1 h	33,1	4,94	0,34	25,5	4,44	6,86
Arg. 2 h	29,3	4,89	0,56	26,0	4,17	10,09
Arg. 5 h	32,4	4,72	1,01	21,7	4,28	10,48
Arg. 9 h	29,1	4,67	1,30	28,1	3,89	12,45
Arg. 15 h	34,0	4,50	1,59	22,4	3,94	14,83
Arg. 24 h	33,5	4,50	1,61	23,2	3,89	15,07
Arg. 48 h	32,6	4,56	1,49	23,3	3,94	14,26

Fonte: Próprio autor

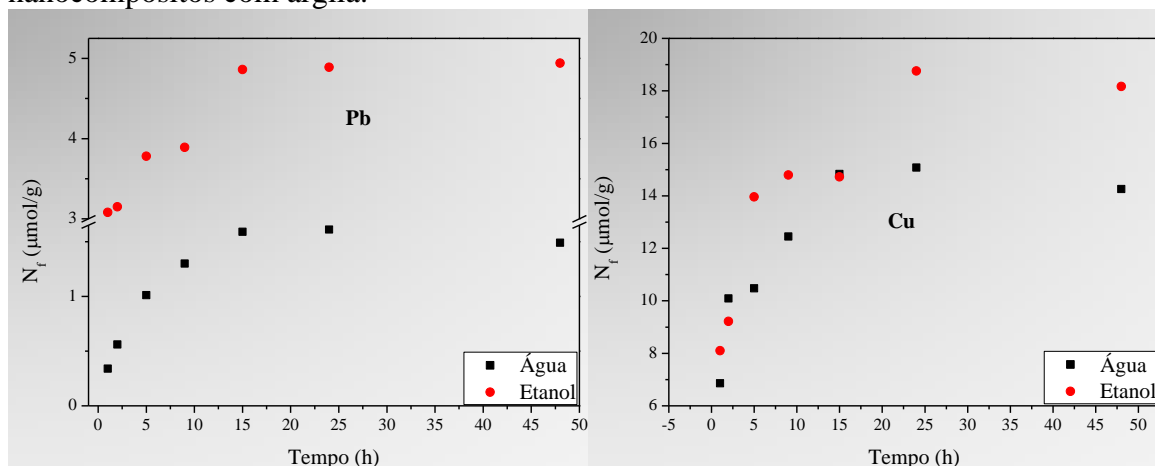
Tabela 22: Resultados obtidos dos testes de adsorção em função do tempo para os nanocompósitos com argila em meio etanólico.

Tempo de contato (hora)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)
Arg. 1 h	27,9	4,11	3,08	23,9	4,39	8,10
Arg. 2 h	27,2	4,11	3,15	21,0	4,39	9,21
Arg. 5 h	31,2	3,78	3,78	20,3	4,10	13,96
Arg. 9 h	35,8	3,56	3,89	22,2	3,96	14,79
Arg. 15 h	26,5	3,67	4,86	27,4	3,72	14,72
Arg. 24 h	30,7	3,44	4,89	23,1	3,62	18,76
Arg. 48 h	31,5	3,39	4,94	25,5	3,53	18,17

Fonte: Próprio autor

Os gráficos da Figura 56 ilustram o comportamento da quantidade de íons adsorvidos de chumbo e cobre, em função do tempo de imersão, para os meios aquoso e etanólico.

Figura 56: Quantidade de íons adsorvidos em função do tempo de imersão para nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio autor

Podemos verificar que a adsorção tanto de chumbo quanto de cobre apresentam comportamentos similares para os dois meios, de modo que a adsorção ocorre para tempos inferiores a 24 horas, tendendo a uma saturação após esse período. Isso ocorre porque inicialmente têm-se mais sítios disponíveis para a adsorção, e conseqüentemente, a adsorção é maior. Com o passar do tempo esses sítios vão diminuindo e então a adsorção se torne mais lenta, até que a saturação seja alcançada¹³⁷.

Observa-se também que a adsorção dos íons metálicos é maior na mistura água/etanol, este fato provavelmente está relacionado com a hidrofobicidade dos filmes. Como descrito nas análises de ângulo de contato, o etanol funciona como um surfactante na água, diminuindo sua tensão superficial, aumentando a molhabilidade no sólido, e conseqüentemente, permite que a solução penetre nos filmes, atingindo maior número de sítios aumentando a adsorção dos íons. Além disso, como descrito em alguns trabalhos^{138, 139} a adsorção em meio etanólico é superior ao meio aquoso, pois a água apresenta um alto momento dipolo elétrico, de modo que os íons metálicos acabam sendo atraídos pelas extremidades negativas da molécula de água, dificultando sua interação com o sólido adsorvente.

5.6.3.2 NANOCOMPÓSITOS COM FAUJASITA

Nas Tabelas 23 e 24 são apresentados os resultados para o nanocompósito de PVDF/FAU na concentração de 30% nos tempo de 1, 2, 5, 9, 15, 24, e 48 horas em meio aquoso e etanólico, respectivamente. As grandezas em destaque são a concentração de metal remanescente na solução após os testes (C_f), quantidade de íons adsorvidos (N_f), e a massa de cada amostra usada para o cálculo de N_f através da equação 22.

Tabela 23: Resultados obtidos dos testes de adsorção em função do tempo para os nanocompósitos com zeólita em meio aquoso.

Tempo de contato (hora)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)
FAU 1 h	32,5	3,56	4,47	27,5	4,17	7,02
FAU 2 h	33,9	3,28	5,07	35,2	3,72	9,46
FAU 5 h	32,4	3,28	5,31	23,0	3,89	12,20
FAU 9 h	36,9	2,94	5,53	20,4	3,94	12,89
FAU 15 h	33,9	2,44	7,45	22,8	3,72	14,60
FAU 24 h	28,7	2,19	9,66	29,8	3,00	18,80
FAU 48 h	29,8	2,28	9,01	26,7	3,22	18,36

Fonte: Próprio autor

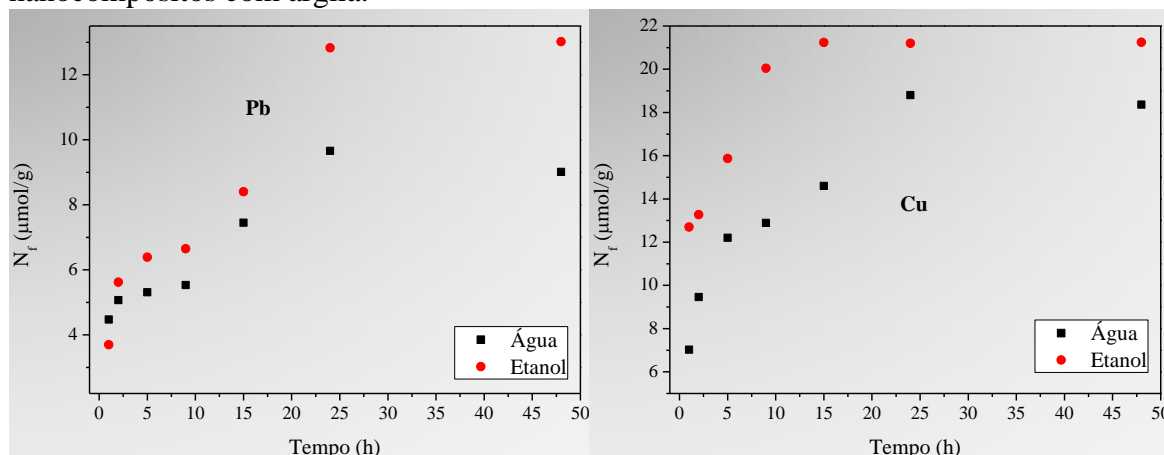
Tabela 24: Resultados obtidos dos testes de adsorção em função do tempo para os nanocompósitos com zeólita em meio etanólico.

Tempo de contato (hora)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)
FAU 1 h	52,2	3,00	3,70	26,0	3,67	12,70
FAU 2 h	51,5	2,00	5,62	29,4	3,48	13,27
FAU 5 h	47,0	1,89	6,39	22,7	3,58	15,87
FAU 9 h	34,7	2,61	6,65	26,2	3,05	20,04
FAU 15 h	26,8	2,67	8,40	22,6	3,19	21,24
FAU 24 h	32,6	0,67	12,83	28,3	2,81	21,20
FAU 48 h	30,9	0,83	13,02	24,0	3,10	21,25

Fonte: Próprio autor

Através dos dados Tabelas 23 e 24, foi plotado os gráficos da quantidade de íons de Pb e Cu adsorvidos em função do tempo, para os nanocompósitos com faujasita nos meios aquoso e mistura água/etanol (Figura 57).

Figura 57: Quantidade de íons adsorvidos em função do tempo de imersão para nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio autor

Os comportamentos observados para adsorção das Figuras 57 são semelhantes aos encontrados para a argila, entretanto, verifica-se que a quantidade de íons adsorvidos são maiores em relação ao da argila.

Comparando-se os resultados obtidos, verificamos que em relação aos meios onde foram realizados os testes, o meio etanólico foi o que apresentou melhores resultados, tanto para o chumbo como para o cobre. Quanto ao tipo de adsorvente, os nanocompósitos com faujasita apresentam maiores valores de adsorção, o que indica uma maior eficiência na remoção dos íons metálicos de Pb e Cu, fato que pode esta relacionado a sua maior molhabilidade ao longo do tempo, como demonstrado na Tabela 18. Para maior clareza, é apresentado na Tabela 25 uma comparação entre os valores adsorvidos para o tempo de 24 horas.

Tabela 25: Comparação entre os adsorventes argila e FAU na remoção dos metais.

Concentração inicial (C ₀)	Metal	Argila		FAU	
		Água	Água/ etanol	Água	Água/ etanol
5 mg/L	Pb	4,50 mg/L (10%)	3,44 mg/L (31%)	2,19 mg/L (56%)	0,67 mg/L (87%)
	Cu	3,89 mg/L (22%)	3,62 mg/L (28%)	3,00 mg/L (40%)	2,81 mg/L (44%)

Fonte: Próprio autor

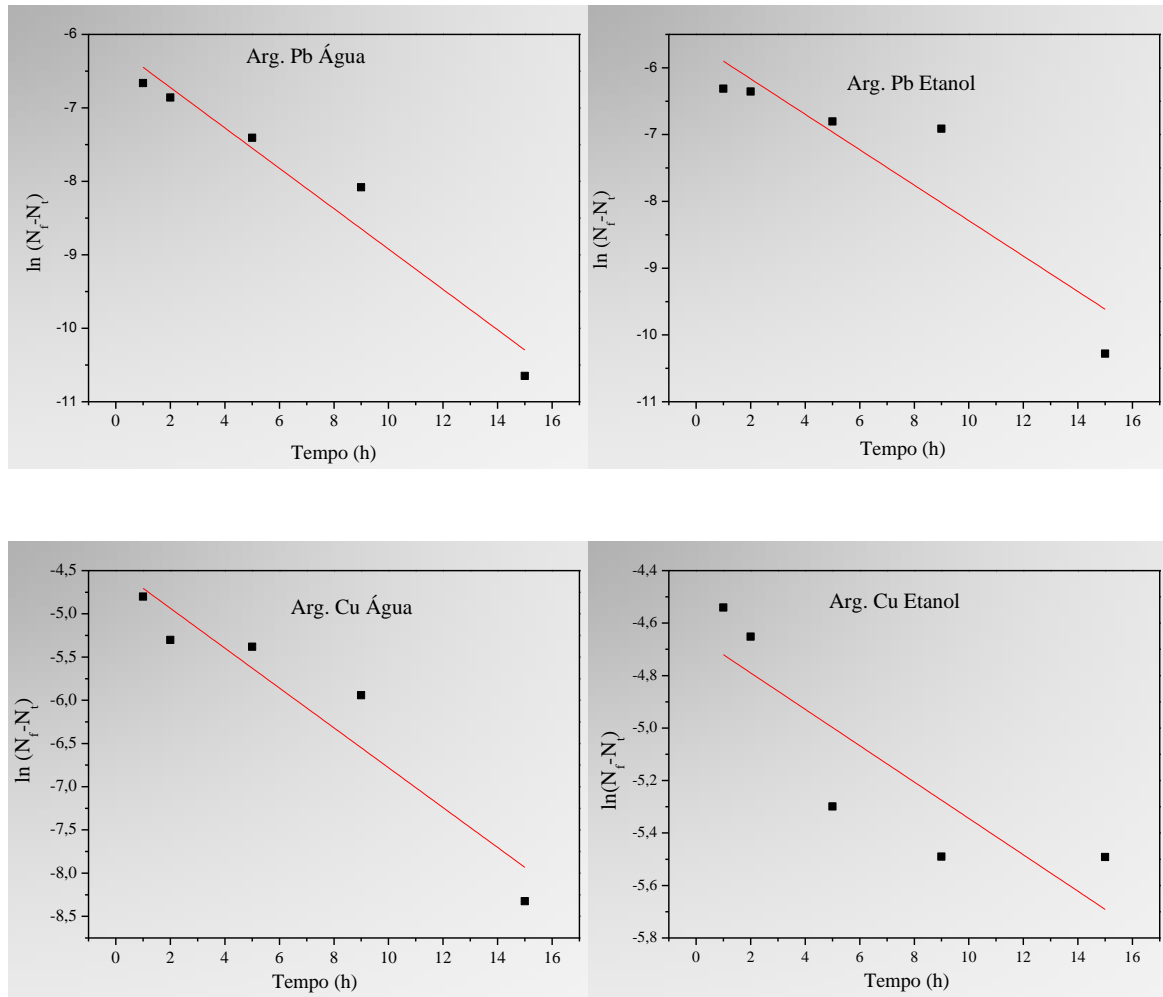
5.6.4. APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS

Para os ajustes dos modelos cinéticos foram utilizados os dados experimentais da determinação do tempo de equilíbrio para os nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/FAU, nos meios aquoso e mistura água/etanol (95/05) para a adsorção dos metais Pb e Cu, os quais foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e serão apresentados nos itens a seguir.

5.6.4.1. NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

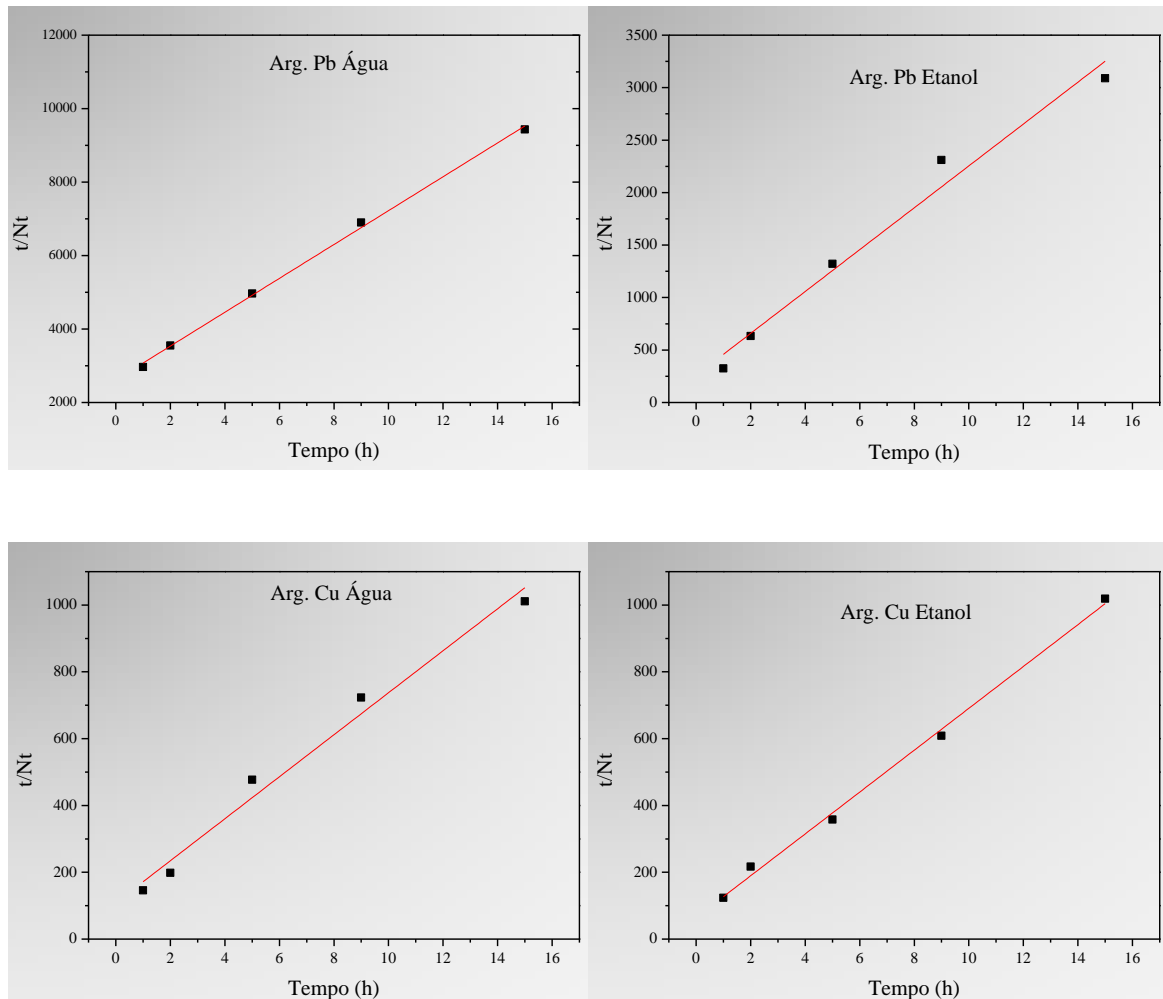
As informações referentes ao modelo de pseudo-primeira ordem foi obtido pelo gráfico $\ln(N_f - N_t) \times t$, onde N_f é a quantidade de íons adsorvidos no tempo de equilíbrio (24 horas) em mmol/g, N_t é a quantidade de íons adsorvidos em cada tempo (1, 2, 5, 9 e 15 horas) em mmol/g, e t é o tempo em horas, Figura 58. Para o modelo de pseudo-segunda ordem foi plotado o gráfico $t/N_t \times t$, o qual está apresentado na Figura 59. Os coeficientes de correlação (R^2), os valores da quantidade de íons adsorvidos teórico calculado pelos modelos (N_f^{\max}), e as constantes da velocidade de adsorção K_1 e K_2 , para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, os quais são obtidos através dos coeficientes angulares e lineares das retas, pelas equações 26 à 29, são apresentados na Tabela 26.

Figura 58: Ajuste ao modelo cinético de pseudo – primeira ordem para os nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio Autor

Figura 59: Ajuste ao modelo cinético de pseudo – segunda ordem para os nanocompósitos com argila.



Fonte: Próprio Autor

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.

Modelos	Solução	Parâmetros	Pb	Cu
	Água	N_f ($\mu\text{mol/g}$) Experimental	1,61	15,07
	Água/Etanol (95/05)	N_f ($\mu\text{mol/g}$) Experimental	4,89	18,76
Pseudo- primeira- ordem	Água	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	2,08	11,39
		K_1 (h^{-1})	-0,119	-0,100
		R^2	0,933	0,875
	Água/Etanol (95/05)	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	3,57	9,55
		K_1 (h^{-1})	-0,115	-0,030
		R^2	0,772	0,641
Pseudo- segunda- ordem	Água	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	2,12	15,90
		K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol.h}$)	$81,27 \times 10^{-3}$	$36,37 \times 10^{-3}$
		h ($\mu\text{mol/g.h}$)	0,38	9,19
		R^2	0,998	0,978
	Água/Etanol (95/05)	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	5,01	15,96
		K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol.h}$)	$153,55 \times 10^{-3}$	$61,20 \times 10^{-3}$
		h ($\mu\text{mol/g.h}$)	3,85	15,58
		R^2	0,971	0,989

Fonte: Próprio autor.

Os coeficientes de correlação (R^2) tanto para o Pb quanto para o Cu, no meio aquoso são baixos, 0,933 e 0,875, respectivamente. Para o meio etanólico os valores obtidos são mais baixos ainda, 0,772 para o Pb e 0,674 para o Cu. Esses resultados mostram que a adsorção de Pb e do Cu nos nanocompósitos com argila, não ocorrem por uma reação de primeira ordem, visto que quanto mais próximo de 1 estiver o fator de correlação, mais adequado é o modelo que descrever a cinética de reação entre um determinado material e um metal.

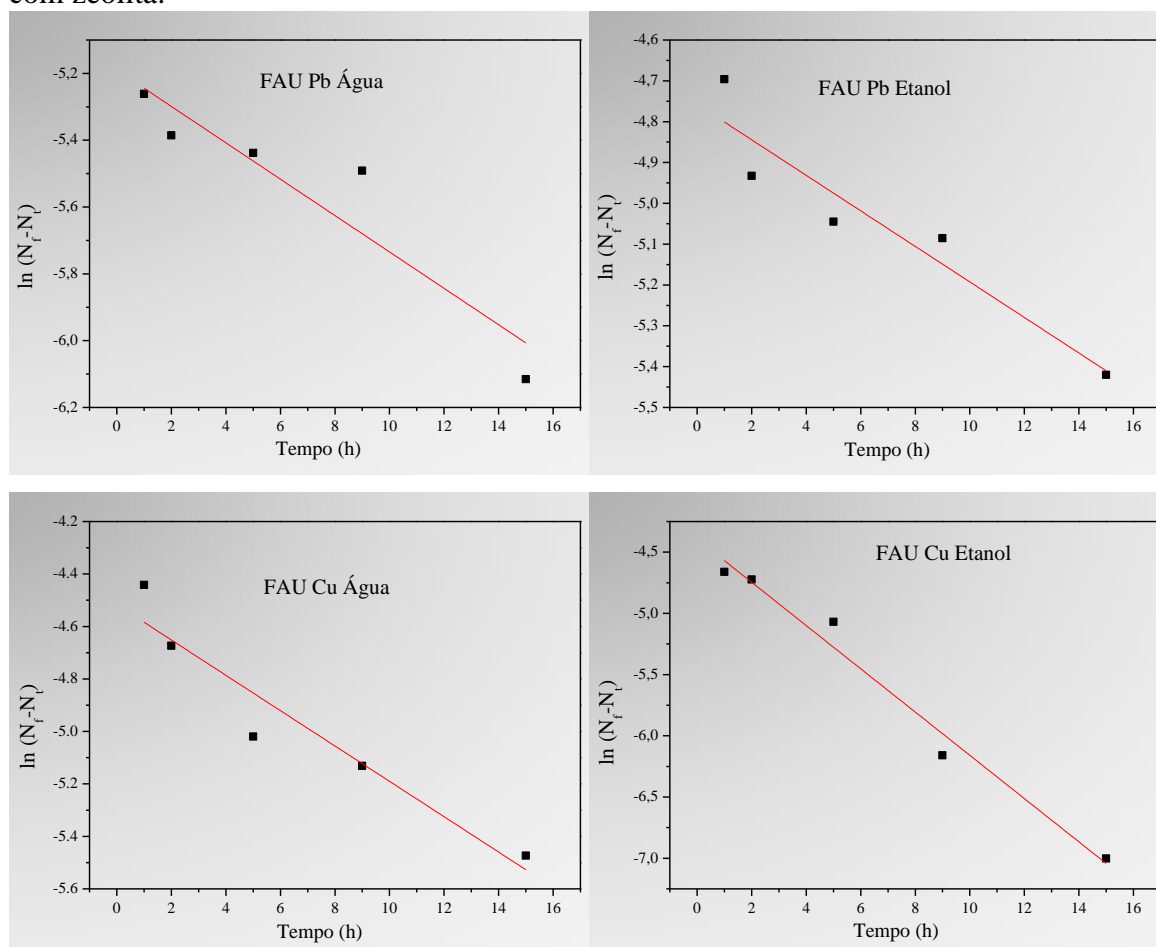
Como verifica-se na Tabela 26, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta os valores de N_f^{max} tanto para o Pb quanto para o Cu mais próximos ao N_f experimental em ambos os meios (aquoso e etanólico). Quanto ao coeficiente de correlação, verificamos que neste modelo eles também ficaram mais próximos de 1, indicando com isso, que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção. O qual sugere que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada.

A taxa inicial de adsorção (h) apresenta valores relativamente altos, demonstrando que a adsorção na superfície do sólido é rápida, no entanto, devido à natureza hidrofóbica da matriz, há maior dificuldade para que os íons metálicos atinjam os sítios ativos no interior do nanocompósito, por isso, leva-se um tempo alto para a estabilização da adsorção. Nota-se ainda, que os valores de h são maiores quando apenas 5% de etanol são adicionados a água, confirmando que sua presença facilita o processo de adsorção como relatado anteriormente.

5.6.4.2. NANOCOMPÓSITOS COM FAUJASITA

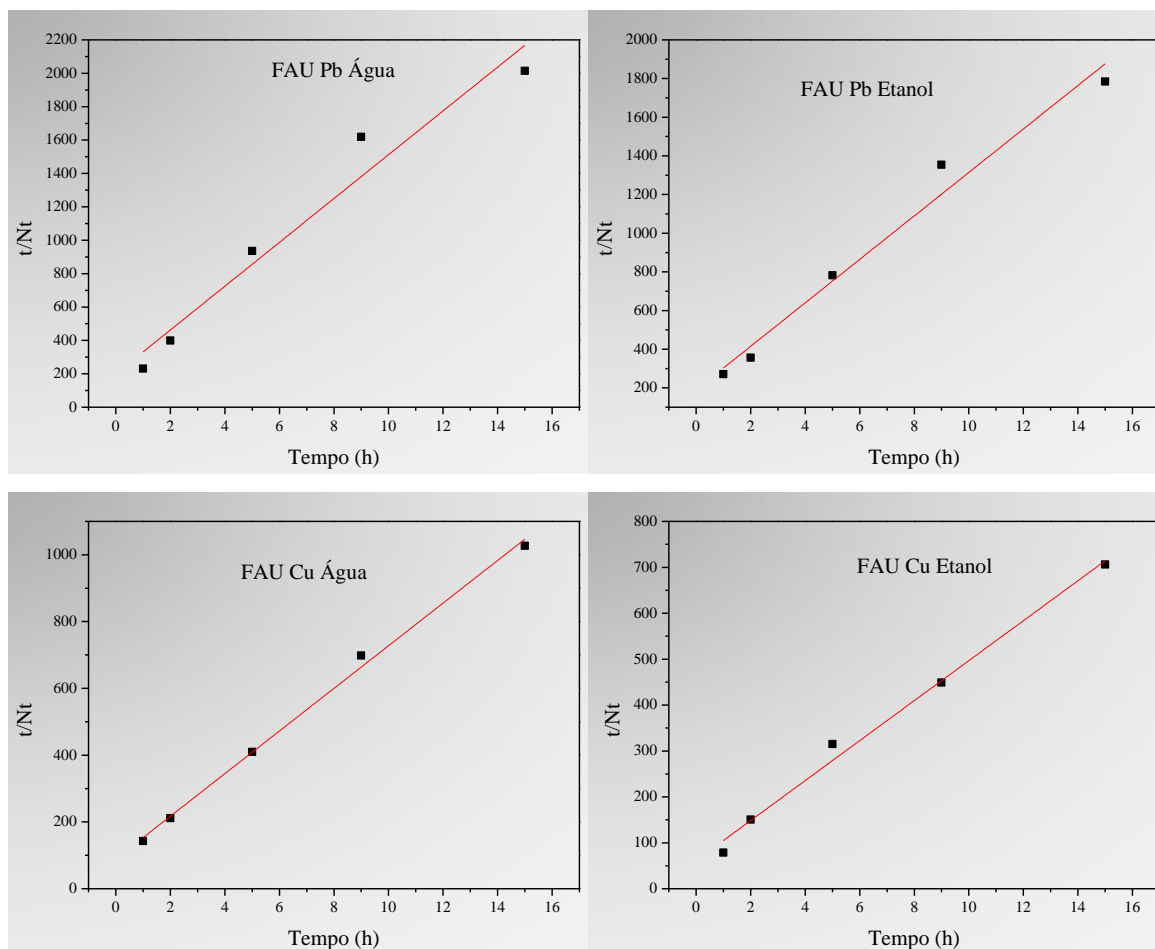
As Figuras 60 e 61, apresentam os gráficos plotados usando os modelos pseudo - primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, e foram obtidos de maneira idêntica aos nanocompósitos com argila, discutida no item 5.6.4.1.

Figura 60: Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os nanocompósitos com zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Figura 61: Ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os nanocompósitos com zeólita.



Fonte: Próprio autor.

Através dos coeficientes angulares e lineares das Figuras 60 e 61, pôde-se determinar os parâmetros de cada modelo, através das equações 26-29, e são apresentados na Tabela 27.

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.

Modelos	Solução	Parâmetros	Pb	Cu
	Água	N_f ($\mu\text{mol/g}$) Experimental	9,66	18,80
	Água/Etanol (95/05)	N_f ($\mu\text{mol/g}$) Experimental	12,83	21,25
Pseudo-primeira ordem	Água	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	5,57	10,93
		K_1 (h^{-1})	-0,024	-0,029
		R^2	0,833	0,894
	Água/Etanol (95/05)	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	8,59	12,37
		K_1 (h^{-1})	-0,019	-0,077
		R^2	0,866	0,973
Pseudo-segunda ordem	Água	N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	7,62	15,66
		K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol.h}$)	$86,19 \times 10^{-3}$	$45,67 \times 10^{-3}$
		h ($\mu\text{mol/g.h}$)	5,00	11,20
	Água/Etanol (95/05)	R^2	0,944	0,996
		N_f^{max} ($\mu\text{mol/g}$)	8,99	22,97
		K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol.h}$)	$66,58 \times 10^{-3}$	$30,88 \times 10^{-3}$
		h ($\mu\text{mol/g.h}$)	5,27	16,29
		R^2	0,971	0,989

Fonte: Próprio autor.

Através da Tabela 27, observa-se comportamento semelhante entre os nanocompósitos com argila e FAU, visto que o modelo de pseudo segunda ordem, por apresentar coeficiente de correlação mais próximo de 1, é o que melhor descreve a cinética de adsorção. Da mesma forma, ele apresenta valores da quantidade de íons adsorvidos teórico mais próximo ao experimental, confirmando que este modelo é o que melhor descreve a reação de adsorção.

A adição de etanol (5%) a água, favoreceu tanto a captação de íons (seja teórico, ou experimental), quando a taxa inicial de adsorção (h), demonstrando mais uma vez que este meio favorece o mecanismo de remoção dos metais.

A diferença entre os nanocompósitos de argila quanto de faujasita, se dá apenas nos valores, principalmente para a adsorção de chumbo, onde o N_f experimental da argila foi 1,61 e 4,89 $\mu\text{mol/g}$, para os meios aquoso e etanólico respectivamente, enquanto a para FAU foi de 9,66 (água) e 12,83 $\mu\text{mol/g}$ (etanol). Além disso, a zeólita apresenta maior taxa

de inicial de adsorção, demonstrando que os nanocompósitos PVDF/FAU apresentam perspectivas superiores na utilização como adsorvente.

5.6.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A aplicação dos modelos de isoterma foi possível através das curvas do estudo das variações das concentrações iniciais dos metais pesados (C_0), obtidas experimentalmente seguindo as condições apresentadas no item 4.3.7.4. Sendo aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.

4.6.5.1. NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA

Os resultados para os nanocompósitos com argila obtidos no estudo da variação da concentração inicial dos metais Pb e Cu, estão apresentados na Tabela 28 e 29, para o meio aquoso e etanólico, respectivamente. Os termos são: concentração inicial de metal (C_0); concentração final (C_f) após 24 horas de contato; quantidade de íons adsorvidos (N_f) calculado seguindo a equação 14; e a massa dos nanocompósitos (adsorventes) usados.

Tabela 28: Influência da concentração inicial de adsorativo: Nanocompósitos com argila em meio aquoso.

Concentração inicial C_0 (mg/L)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)
1,00	38,5	0,78	0,56	19,2	0,56	7,29
2,00	29,9	1,67	1,08	18,4	1,50	8,55
2,50	29,2	2,17	1,10	19,1	1,94	9,16
3,00	35,5	2,56	1,21	16,3	2,44	10,73
3,50	37,5	3,00	1,29	19,2	2,67	13,66
4,00	36,5	3,50	1,32	17,8	3,22	13,75
4,50	39,3	3,83	1,63	20,5	3,56	14,50
5,00	33,5	4,50	1,61	23,2	3,89	15,07

Fonte: Próprio autor

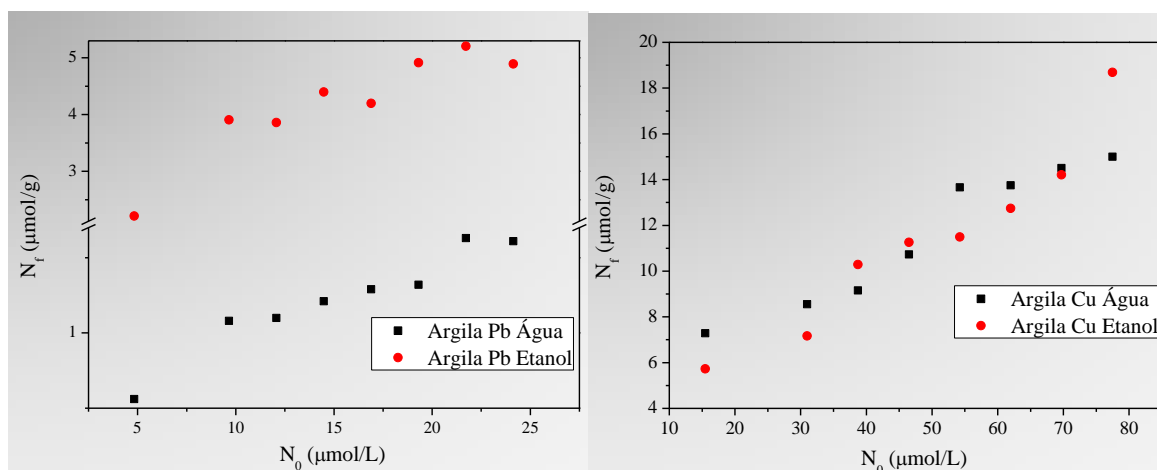
Tabela 29: Influência da concentração inicial de adsorvente: Nanocompósitos com argila em meio etanólico.

Concentração inicial (mg/L)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)	Massa (mg)	C_f (mg/L)	N_f ($\mu\text{mol/g}$)
1,00	26,7	0,39	2,21	23,3	0,58	5,73
2,00	24,7	1,00	3,91	24,9	1,43	7,17
2,50	26,4	1,44	3,86	23,9	1,72	10,29
3,00	25,6	1,83	4,40	26,5	2,05	11,26
3,50	23	2,50	4,20	21,4	2,72	11,49
4,00	23,1	2,72	4,91	24,6	3,00	12,74
4,50	29,8	2,89	5,20	24,7	3,39	14,21
5,00	30,7	3,44	4,90	23,1	3,62	18,75

Fonte: Próprio autor

Para facilitar a análise dos dados das Tabelas 28 e 29, foram plotados os gráficos da Figura 62 entre a N_f e N_0 . Observe que para unificação dos padrões adotados no presente trabalho, a unidade da concentração inicial foi convertida de mg/L para $\mu\text{mol/L}$.

Figura 62: Influência da concentração inicial de adsorvente: Nanocompósitos com argila.



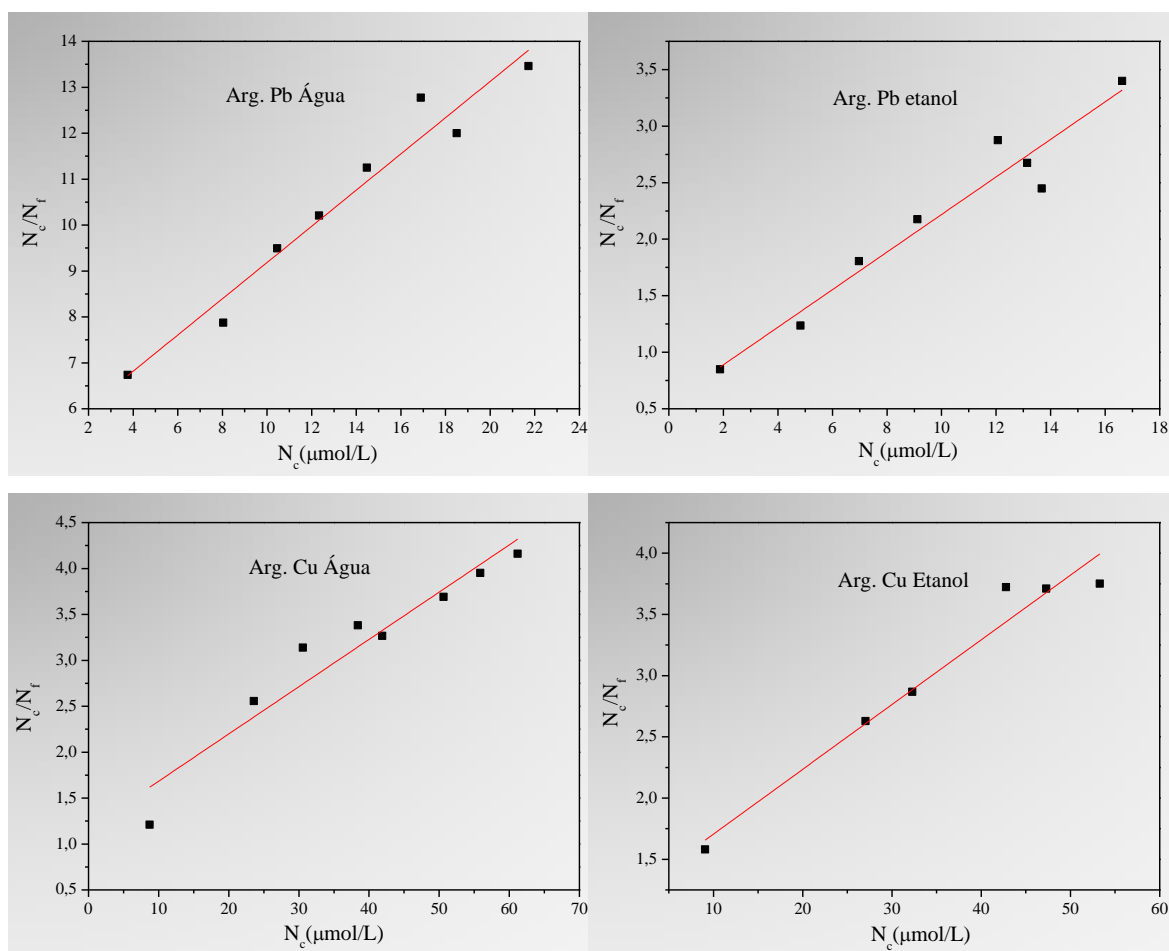
Fonte: Próprio autor.

Pelos gráficos da Figura 62 observa-se que a medida que a concentração inicial aumenta, a quantidade de íons adsorvidos também aumenta, independentemente do meio (água ou mistura água/etanol 95/05), ou do metal (Pb ou Cu), indicando que concentrações

mais altas do metal poderiam ser adotadas, pois não houve saturação dos sítios ativos do meio. Contudo, ao analisarmos a concentração final dos metais, nas Tabelas 28 e 29, observamos para todas as configurações, que mais de 50% do adsorvivo continua presente, provavelmente porque a interação do metal com a solução é maior que a metal – sólido, desta forma, o aumento da concentração de cobre poderia até resultar em maior quantidade de íons adsorvido, mas a concentração final continuaria alta.

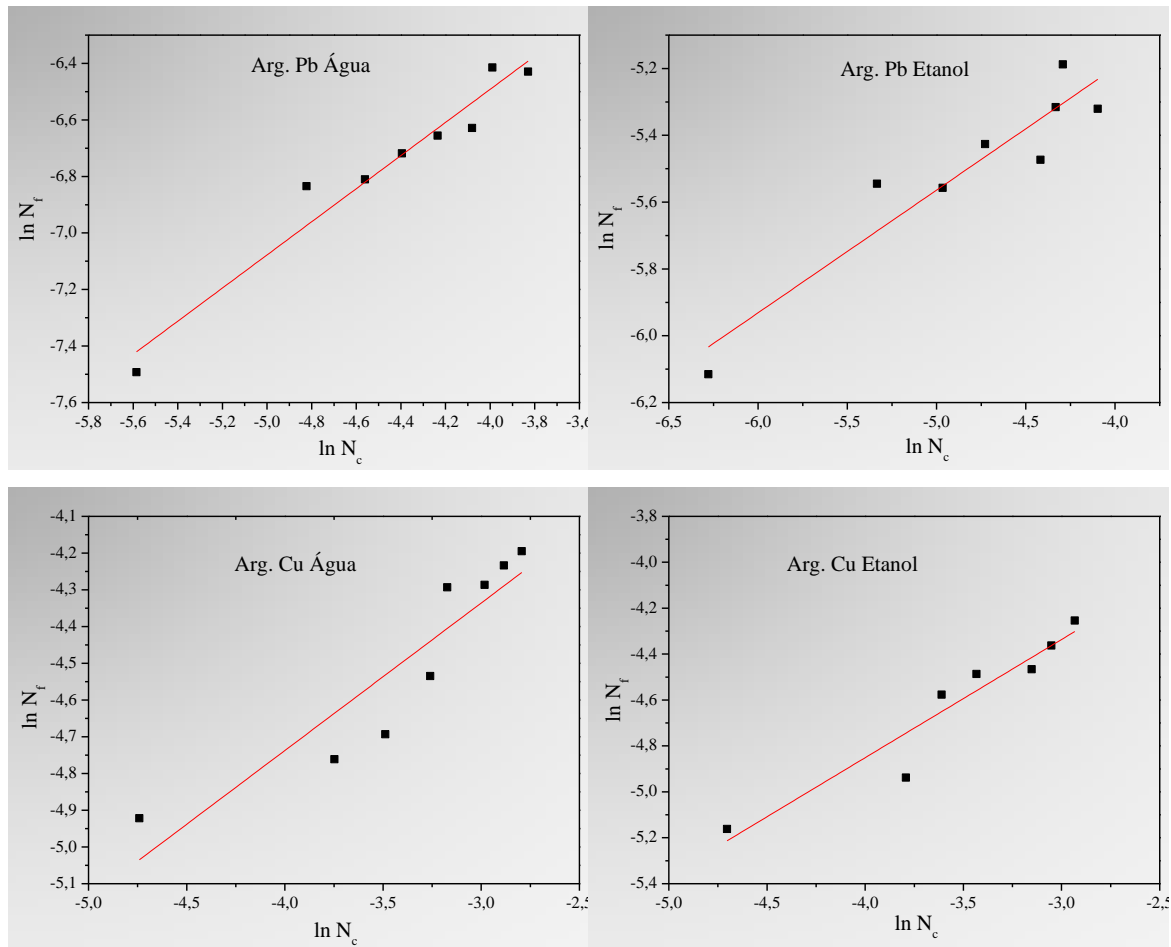
Com os dados das Tabelas 28 e 29 foi possível a aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para melhor caracterização do adsorvente. As curvas para cada modelos são apresentados na Figura 63 e 64.

Figura 63: Ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir. Nanocompósitos com argila



Fonte: Próprio autor.

Figura 64: Ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich. Nanocompósito com argila.



Fonte: Próprio autor.

Através dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos das Figuras 63 e 64, pode-se determinar a quantidade de íons adsorvidos na monocamada do adsorvente (N_f^{\max}) e a constante de equilíbrio (b) usando as equações 17 e 18, respectivamente, para o modelo de Langmuir, e o fator de heterogeneidade (n) e a quantidade de íons adsorvidos na multicamada (K_f) do modelo de Freundlich usando as equações 22 e 23, respectivamente. Todos os dados são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30: Parâmetros das isotermas de adsorção, para os nanocompósitos com argila.

Modelos	Solução	Parâmetros	Pb	Cu
Langmuir	Água	$N_f^{\text{máx}}$ ($\mu\text{mol/g}$)	2,54	18,92
		b ($\text{L}/\mu\text{mol}$)	0,075	0,044
		R_L	0,36	0,23
		R^2	0,953	0,914
	Água/Etanol (95/05)	$N_f^{\text{máx}}$ ($\mu\text{mol/g}$)	6,02	19,40
		b ($\text{L}/\mu\text{mol}$)	0,298	0,047
		R_L	0,12	0,13
		R^2	0,934	0,951
Freundlich	Água	n (mol/L)	1,706	2,490
		K_f ($\mu\text{mol/g}$)	15,84	43,67
		R^2	0,942	0,816
	Água/Etanol (95/05)	n (mol/L)	2,723	1,94
		K_f ($\mu\text{mol/g}$)	24,06	61,30
		R^2	0,863	0,894

Fonte: Próprio autor

Analisando a Tabela 30, é possível notar que o diagrama de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, independente do metal e do meio usado, uma vez que os valores de R^2 foram mais próximos de 1 comparado ao modelo de Freundlich. Desta forma, pode-se assumir que a adsorção ocorre em monocamada, corroborando com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Tal característica ocorre, pois, as forças intermoleculares diminuem com a distância, dificultando a formação de multicamadas¹⁴⁰. O $N_f^{\text{máx}}$ calculado por Langmuir foi próximo do teórico, confirmando o melhor ajuste deste modelo aos resultados experimentais.

Por meio da constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (b), foi possível calcular o fator de separação adimensional (R_L), que indica se a adsorção dos metais no diferentes meios é favorável ou não. Como os resultados, de todos os testes, foram menor que 1, pode-se afirmar que a isoterma de adsorção é do tipo favorável.

A constante de equilíbrio de Langmuir está relacionada também a energia de adsorção¹⁴¹, logo, quanto maior seu valor, mais química será a adsorção, sendo assim, os baixos valores apresentados nos resultados (entre 0,044 à 0,298), podem supor que o processo de adsorção é do tipo físico.

5.6.5.2. NANOCOMPÓSITOS COM FAUJASITA

Os resultados dos estudos da variação da concentração inicial de metal nas soluções para os nanocompósitos com zeólita, são apresentados na Tabela 31 e 32 para os meios aquoso e etanólico, respectivamente.

Tabela 31: Influência da concentração inicial de adsorvido: Nanocompósitos com zeólita em meio aquoso.

Concentração inicial (mg/L)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)
1,00	35,9	0,28	1,94	34,2	0,17	7,67
2,00	37,7	0,39	4,13	24,6	1,11	11,37
2,50	35,1	0,94	4,28	22,4	1,67	11,71
3,00	36,6	1,00	5,27	22,0	2,00	14,31
3,50	33,7	1,61	5,41	27,5	2,17	15,26
4,00	31,7	1,83	6,60	24,7	2,78	15,58
4,50	31,9	2,11	7,23	25,8	3,11	16,94
5,00	28,7	2,19	9,66	29,8	3,00	18,80

Fonte: Próprio Autor

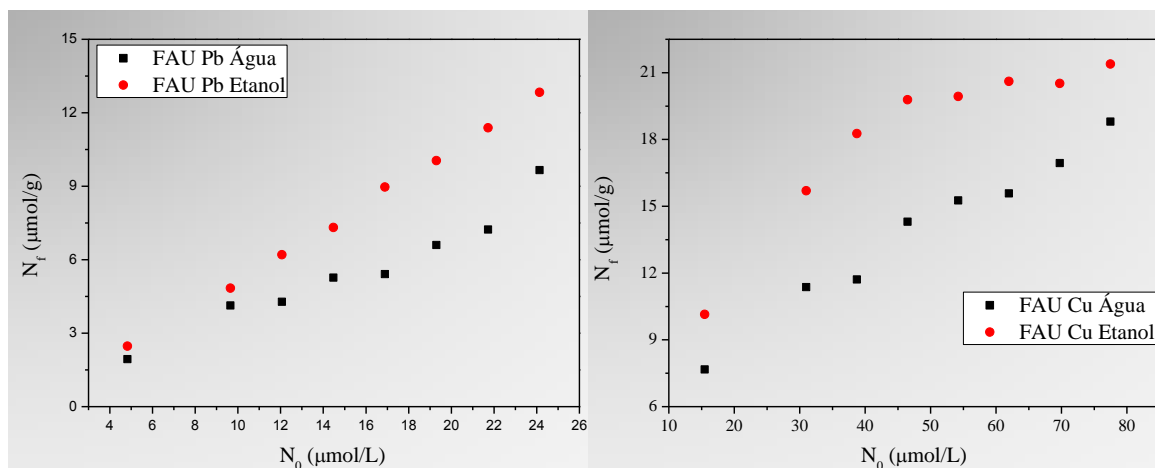
Tabela 32: Influência da concentração inicial de adsorvido: Nanocompósitos com zeólita em meio etanólico.

Concentração inicial (mg/L)	Pb			Cu		
	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)	Massa (mg)	C _f (mg/L)	N _f (μmol/g)
1,00	32,6	0,17	2,47	25,0	0,19	10,14
2,00	36,6	0,17	4,84	27,6	0,62	15,70
2,50	34,6	0,28	6,20	30,7	0,72	18,26
3,00	35,2	0,33	7,31	36,3	0,72	19,78
3,50	34,1	0,33	8,96	34,9	1,29	19,93
4,00	33,1	0,56	10,04	34,1	1,77	20,62
4,50	32,5	0,67	11,39	40,5	1,86	20,51
5,00	32,6	0,67	12,83	28,3	2,81	21,20

Fonte: Próprio Autor

Os dados das Tabelas 31 e 32 foram montados em gráficos da quantidade de íons adsorvidos em função da concentração inicial, e são apresentados na Figura 65.

Figura 65: Influencia da concentração inicial de adsorativo: Nanocompósitos com FAU.

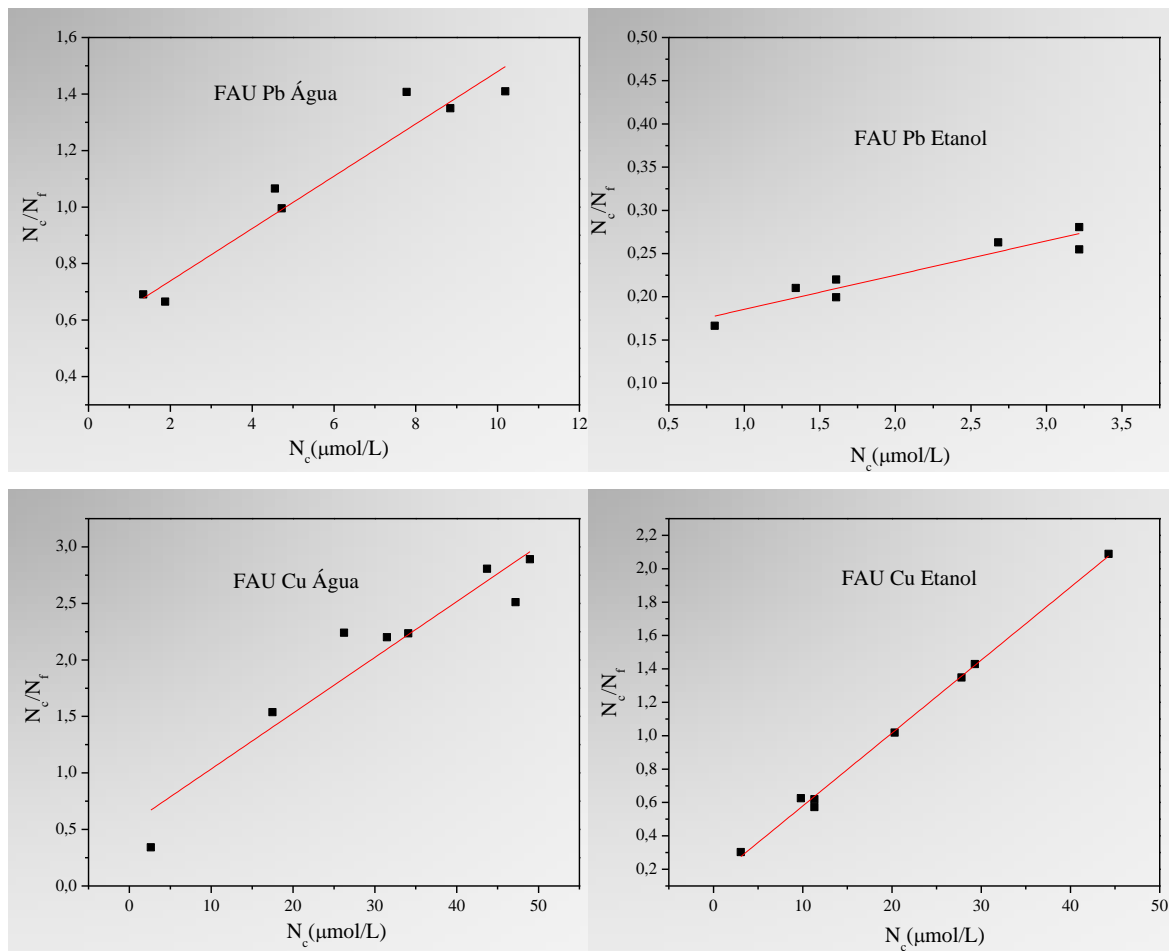


Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 65 observa-se um aumento constante da quantidade de íons adsorvidos em função da concentração inicial mostrando que ainda existem sítios ativos ligantes no sólido, e conseqüentemente, concentrações de metais superiores podem ser usadas. Somando-se a este fato, pela Tabela 32, principalmente para chumbo, observam-se concentrações baixíssimas do metal após as 24 horas de contato, confirmando a eficiência dos nanocompósitos com FAU nos processos de adsorção.

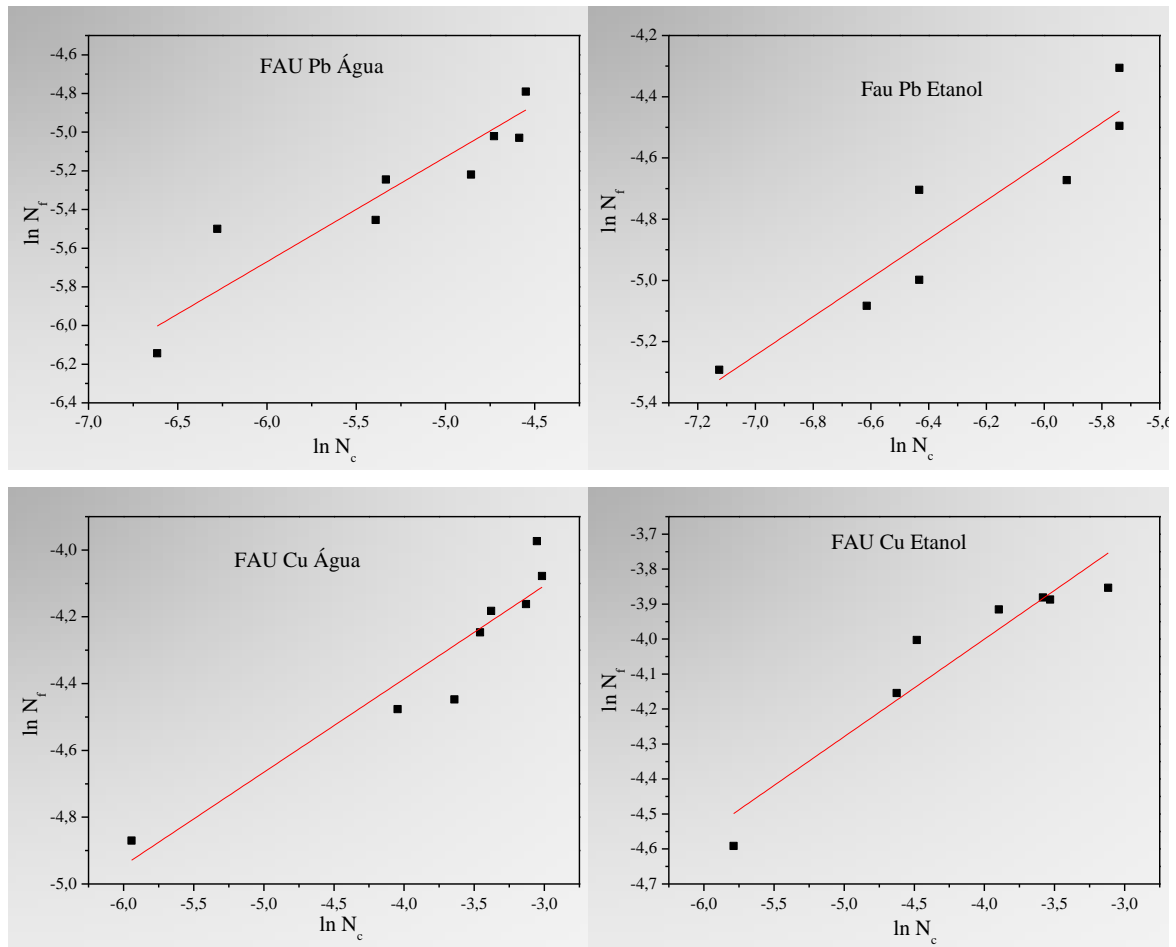
Com os dados experimentais foi possível aplicar os modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich para a caracterização do adsorvente. As curvas para os modelos são apresentados na Figura 66 e 67.

Figura 66: Ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir. Nanocompósitos com zeólita



Fonte: Próprio Autor

Figura 67: Ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich. Nanocompósito com zeólita.



Fonte: Próprio Autor

Com os coeficientes das retas dos gráficos das Figuras 66 e 67, seguindo-se a descrição do item 5.6.5.1, foram calculados os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, os quais são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33: Parâmetros das isotermas de adsorção, para os nanocompósitos com zeólita.

Modelos	Solução	Parâmetros	Pb	Cu
Langmuir	Água	$N_f^{m\acute{a}x}$ ($\mu\text{mol/g}$)	10,80	20,26
		b ($\text{L}/\mu\text{mol}$)	0,167	0,091
		R_L	0,20	0,12
		R^2	0,900	0,891
	Água/Etanol (95/05)	$N_f^{m\acute{a}x}$ ($\mu\text{mol/g}$)	25,64	22,89
		b ($\text{L}/\mu\text{mol}$)	0,269	0,307
		R_L	0,13	0,04
		R^2	0,887	0,996
Freundlich	Água	n (mol/L)	1,847	3,578
		K_f ($\mu\text{mol/g}$)	88,78	38,06
		R^2	0,869	0,877
	Água/Etanol (95/05)	n (mol/L)	1,580	3,586
		K_f ($\mu\text{mol/g}$)	443,33	55,87
		R^2	0,855	0,885

Fonte: Próprio Autor.

Pela Tabela 33 observa-se semelhança no comportamento do nanocompósito com argila e com FAU. Os resultados do coeficiente de correlação R^2 apontam que o modelo de Langmuir é mais indicado que o de Freundlich para descrever os dados experimentais, indicando que a adsorção ocorreu em monocamada. Calculando o fator de separação adimensional R_L , através da constante de equilíbrio de Langmuir (b), tem-se que as adsorções são favoráveis, pois todos valores estão entre 0 e 1, o parâmetro n , do modelo de Freundlich, por ser todos maior que 1, contribui com esta afirmação. Os valores de b indicam baixa energia de ligação, o que nos permite supor que a adsorção é do tipo física.

Um fato a ser ressaltado, é que os valores da quantidade de íons adsorvidos calculados pelo modelo de Langmuir foram superiores ao teórico, principalmente para a adsorção de chumbo em meio etanólico, que foi de 12,83 $\mu\text{mol/g}$ experimental, para 25,64 $\mu\text{mol/g}$ para o teórico. Tal diferença pode ser explicada através da Figura 65, onde nota-se que não ocorreu saturação dos sítios ativos, visto que a curva da quantidade de íons adsorvidos em função da concentração inicial do chumbo é crescente. Mostrando que concentrações do metal superiores as adotadas no presente trabalho (5 mg/L), podem ser usadas, relevando que os nanocompósitos com FAU apresentam um alto potencial para a adsorção.

5.7. TESTES DE MEMBRANA

Os nanocompósitos produzidos no presente trabalho, por serem compostos por uma matriz com micro e nanofibras poliméricas, apresentam alta porosidade, permitindo a passagem de fluidos (líquido ou gás), o que possibilita sua aplicação como membrana. Desta forma, com a ajuda de uma bomba de vácuo, foram realizados testes de membrana nas mesmas condições usadas nos testes de adsorção, com soluções de água e a mistura água/etanol (95/5), contendo 5 mg/L dos metais chumbo e cobre, em temperatura ambiente (25°C). Os filmes usados foram o PVDF puro, e os nanocompósitos, tanto com argila quanto com zeólita, nas concentrações de 10 e 30%.

5.7.1. NANOCOMPÓSITO COM ARGILA.

Os resultados em termos das concentrações finais de metais para os nanocompósitos fibrosos com argila são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34: Teste de membrana nanocompósitos com argila.

Membrana	Água		Etanol	
	Pb (mg/L)	Cu(mg/L)	Pb(mg/L)	Cu(mg/L)
PVDF Puro	0,60	1,05	0,74	1,09
Arg. 10%	0,51	0,41	0,67	0,98
Arg. 30%	1,00	1,22	1,13	1,05

Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 34 apresenta resultados promissores para a aplicação dos nanocompósitos com argila como membrana, que atingiu 92% de remoção de cobre em meio aquoso para o filme com 10% de argila.

Nota-se ainda que mesmo o PVDF puro, apresentou baixa concentração dos metais, demonstrando a eficácia da estrutura fibrosa na remoção da impureza. A adição de 10% em massa, de argila, criou sítios ativos ao longo de toda a membrana, ajudando na eliminação dos metais. No entanto, elevando a concentração da carga para 30%, ocorre uma piora no processo, que pode ter sido gerado por dois fatores. O primeiro se deve a presença de

aglomerados, como já demonstrado pelas medidas de EDX, que pode funcionar como pontos facilitadores para a passagem de água ¹⁴¹. O segundo fato está relacionado às propriedades mecânicas, que são significativamente piorada com a alta concentração das cargas (ver tópico 5.4.1.), desta forma, quando ocorre a aplicação de pressão, para que a água atravesse a membrana (hidrofóbica), ocorre o alargamento dos poros, e a solução passa sem grandes dificuldades levando consigo os metais.

Quanto ao meio, nota-se que não houve a melhora como ocorreu no processo de adsorção. A incorporação de 5% de etanol foi usado para facilitar a penetração da água nos filmes, como no teste de membrana usa-se pressão para que a solução o atravesse, o etanol acaba não contribuindo neste processo. Além disso, existe uma relação inversa entre seletividade e permeabilidade ¹⁴³, ou seja, alta seletividade está relacionada à baixa permeabilidade. Assim, como observamos nas medidas de ângulo de contato, o etanol facilita a penetração da solução na superfície, diminuindo a seletividade das membranas. Tal fato também explica os bons resultados apresentados do PVDF puro, que por ser mais espessos, e apresentar menor variação do ângulo de contato ao longo do tempo (menor permeabilidade), apresenta alta seletividade, atingindo 88% de remoção do chumbo.

5.7.2. NANOCOMPÓSITO COM ZEÓLITA

Na Tabela 35, são apresentados os resultados referentes às concentrações remanescentes dos metais após os testes de membrana para os nanocompósitos com zeólita faujasita.

Tabela 35: Teste de membrana nanocompósitos com zeólita.

Membrana	Água		Etanol	
	Pb (mg/L)	Cu(mg/L)	Pb(mg/L)	Cu(mg/L)
PVDF Puro	0,60	1,05	0,74	1,09
FAU. 10%	0,25	0,29	0,20	0,34
FAU 30%	0,86	0,88	0,96	0,76

Fonte: Próprio Autor.

Pela Tabela 35 observa-se comportamento semelhante entre os nanocompósitos com FAU e com argila. O PVDF puro atingiu boa percentagem de remoção do metal chegando próximo a 88% de chumbo em meio aquoso. A adição de 10% de zeólita ajudou no processo elevando o processo para mais de 90%. No entanto, os nanocompósitos com 30% apresentaram queda nos resultados, comparados aos nanocompósito com 10%, confirmando que boas propriedades mecânicas são fundamentais para o processo de membrana.

Da mesma forma, a solução com etanol não promoveu melhora no processo, confirmando que este é um fator menos relevante no estudo de membrana.

Comparando-se os nanocompósitos produzidos no presente trabalho, nota-se que ao contrário do que ocorre com a adsorção onde a FAU foi mais eficiente, nos testes de membrana elas se equivalem, quando comparados apenas os filmes com maior eficiência (10%), onde as concentrações finais para o chumbo e cobre em meio aquoso foram 0,51 mg/L (90%) e 0,41mg/L (92%), respectivamente para argila e 0,25mg/L (95%) e 0,29mg/L (94%) para FAU. A diferença entre os filmes com 30% foram maiores, no entanto, pode ser explicado pela diferença do comportamento mecânico onde a deformação apresentada pelos filmes com argila foi de 25,4%, enquanto os com FAU foi 37,0%.

Comparando - se as duas técnicas aplicadas no presente trabalho para a retirada de metais da solução, a adsorção e a membrana, existem algumas diferenças entre as duas. Na primeira, os melhores são resultados para os filmes com 30%, demonstrando que o número de sítios ativos neste processo é muito mais importante que o desempenho mecânico, além disso, a adição de etanol foi um fator fundamental no processo. Já no segundo, um bom desempenho mecânico é fundamental, sendo que a presença do etanol na solução não apresentou a mesma importância que na adsorção. No entanto, cabe ressaltar que ambas as técnicas apresentaram resultados promissores nas suas condições ideais (87% na adsorção e 95% como membrana), demonstrando que os nanocompósitos produzidos neste trabalho apresentam alta potencialidade para aplicação na remoção de metais pesados a baixas concentrações.

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 μm no PVDF puro para 383 μm e 456 μm para nanocompósitos com argila e FAU, respectivamente. A partir desta quantidade a queda foi mais acentuada, chegando a 251 μm e 315 μm 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 α e β 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–SnO₂ 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. Eletrofição 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 Publico, 2003. 86 p. Disponível em: <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 CO₂ em peneiras moleculares do tipo NH₄-FAU, NH₄-BEA E NH₄-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 β -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- β 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 Ni^{2+} e 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 NH₄-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 SiO₂ 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 (*Pycnopus 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/Fe₃O₄ 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.