

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Preparação e caracterização de membranas de poli (fluoreto de vinillideno) - PVDF com óxido de grafeno reduzido obtidas pela técnica de aerografia visando aplicação na remoção de corantes

GABRIEL DA CRUZ DIAS

Orientador: Dr. Luiz Francisco Malmonge
Coorientadora: Dra. Mirian Cristina dos Santos

Ilha Solteira – SP
2022

GABRIEL DA CRUZ DIAS

Preparação e caracterização de membranas de poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF com óxido de grafeno reduzido obtidas pela técnica de aerografia visando aplicação na remoção de corantes

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
Coorientadora: Dra. Mirian Cristina dos Santos

Ilha Solteira – SP
2022

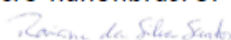
FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

D541p Dias, Gabriel da Cruz.
Preparação e caracterização de membranas de poli (fluoreto de vinillideno) - PVDF com óxido de grafeno reduzido obtidas pela técnica de aerografia visando aplicação na remoção de corantes / Gabriel da Cruz Dias. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
173 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2022

Orientador: Luiz Francisco Malmonge
Coorientador: Mirian Cristina dos Santos
Inclui bibliografia

1. PVDF. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Aerografia. 4. Micro-nanofibras. 5. Adsorção.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRUB - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

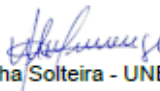
TÍTULO DA TESE: Preparação e caracterização de membranas de Poli (Fluoreto de Vinilideno) - PVDF com Óxido de Grafeno Reduzido obtidas pela técnica de aerografia visando aplicação na remoção de corantes

AUTOR: GABRIEL DA CRUZ DIAS

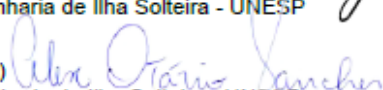
ORIENTADOR: LUIZ FRANCISCO MALMONGE

COORIENTADORA: MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS

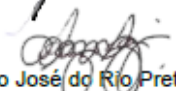
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE (Participação Virtual) 
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. RENATO GRILLO (Participação Virtual) 
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual) 
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participação Virtual) 
Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS

Prof. Dr. MARIO HENRIQUE GONZALEZ (Participação Virtual) 
Departamento de Química e Ciências Ambientais / UNESP/Câmpus de São José do Rio Preto

Ilha Solteira, 31 de agosto de 2022

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO

DIAS G. C., CELLET T. S. P, SANTOS M. C., SANCHES A. O., MALMONGE, L. F. PVDF nanofibers obtained by solution blow spinning with use of a commercial airbrush. **Journal of Polymer Research**. v. 26, p. 87-99, 2019.

DIAS, G. C.; TANAKA, F. C.; MALMONGE, L. F. Efeitos das Contaminações de Corpos Hídricos Oriundos da Atividade Industrial e Agricultura. **Revista Augustus**. Rio de Janeiro. v.24, n. 48, p. 117-133. jul./out. 2019.

DIAS, G. C.; CELLET, T. S. P.; ZADOROSNY, L. SANTOS M. C.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, L. F. Aerografia e o Desenvolvimento da Tecnologia para Obtenção de Nanofibras Poliméricas Baseada na Fiação por Sopros em Solução. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 14, n. 2, pp.36-53, 2019.

SILVA, M. A. CELLET, T. S.P., ZADOROSNY, L., TANAKA., C. F., **DIAS, G. C.**, MALMONGE, F., L. Preparação e caracterização morfológica de microfibras de PVDF contendo partículas de zeólita. **Revista Tecnológica – Universidade Estadual de Maringá** v.30, n.1, pp.132-144, 2021.

DIAS, G. C.; CELLET, T. S. P.; SANTOS M. C.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, L. A caracterização morfológica de óxido de grafeno preparados pelo método de Hummers modificado. **Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá**.v.29, n1. p.199-216. 2020

Participações em Eventos com Apresentação de Pôster ou Apresentação Oral e outros

MALMONGE, L.F.; CELLET, T. S. P.; SANTOS, M. C.; MALMONGE, J. A.; **DIAS, G. C.** Preparação e caracterização de filmes nanofibrosos de PVDF pela técnica de aerografia. In: **14º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2017, Águas de Lindoia-SP

DIAS, G.C.; CELLET, T.S.P.; SANTOS, M.C.; SANCHES, A.S.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L.F. Preparação e Caracterização de Filmes Nanofibrosos de PVDF com Hidroxiapatita obtidos a partir do Aerógrafo Comercial. In: **IV Encontro de Pesquisadores em Ciência e Engenharia de Materiais**. 2018. Ilha Solteira - SP.

DIAS, G. C.; CELLET, T. S. P.; SANCHES, A. O.; SANTOS, M. C.; MALMONGE, L.F. Caracterização Morfológica de Filmes Nanofibrosos de PVDF pela Técnica de Areografia. In: **23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2018, Foz do Iguaçu. Caracterização Morfológica de Filmes Nanofibrosos de PVDF pela Técnica de Areografia, 2018.

DIAS, G. C.; CELLET, T. S. P.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, L.F. **XVII Brazilian MRS MEETING**. Obtaining nanofibrous PVDF films by the airbrushing technique. 2018.

MALMONGE, L. F. SANCHES, A.O., SANTOS M.C., **DIAS, G. C.**, OLIVEIRA, L.G., CELLET, T. S. P. Areografia e o Desenvolvimento da Tecnologia para Obtenção de Nanofibras de PVDF. In: **15º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2019, Bento Gonçalves-RS.

DIAS, G.C. Como a liberação de mais 63 agrotóxicos impactam em nossa sociedade. **Jornal Tribuna da Região Coluna UEM Comenta**. 06 de dezembro de 2019. Disponível em <http://tribunadaregiao.com.br/colunas/como-a-liberacao-de-mais-63-agrotoxicos-impactam-em-nossa-sociedade>.

DIAS, G. C. (ministrante). **I Ciclo de Palestra: Diálogos Sobre Ensino de Ciências e Matemática**, realizado pela Universidade Estadual de Maringá – UEM, através do Centro de Ciências Exatas/Departamento de Ciências. 2019.

Para minha filha Marina Maria. Amo você.

AGRADECIMENTOS

Bem... estes agradecimentos vão muito além de apenas o período de realização deste trabalho, mas sim estendem-se ao longo de toda a minha vida, minha carreira, ou melhor, desde o início dela. Durante todo esse período, eu fui uma pessoa tão abençoada, tão ajudada que faltariam páginas para todos, que no decorrer desta fala, alguns podem passar esquecidos, sendo assim, me adianto com o pedido de desculpas.

Começo agradecendo a Deus pelo dom da vida, mais uma vez, e é claro para não lembrar dele por último ou só em horas de aflição.

Aos meus pais, Alfredo e Márcia, que apesar de todos os traumas, acredito sempre tiveram boa intenção, de acordo com as nossas posses, e me mantiveram no caminho dos estudos.

Ao meu irmão Felipe, referência nos estudos, como profissional e agora como pai é um grande exemplo para toda a minha vida e um grande amigo, talvez o primeiro cientista que conheço. Devo muito a ele. A Danielle, minha cunhada, a meu sobrinho Danilo e aos demais familiares, muito obrigado.

A minha Filha Marina Maria por me ensinar a ser melhor a cada dia.

Aos grandes professores que tive ao longo da vida escolar, que certamente mostraram a importância social de um professor na vida de um aluno, a importância dos estudos; ao se importarem comigo, me ajudaram (até nos dias de hoje) sempre que possível, com certeza eu nunca esquecerei disso. A partir desses ensinamentos, não deixarei de lutar pela universidade e escola públicas de qualidade. Em especial, agradeço aos professores Paulo, Cecília, Karina, Alice e D. Leila.

Aos amigos de longa data: Rodrigo Ambrósio e a toda sua família, pelos anos de convivência, Larissa Jacomin e seus respectivos familiares e todos os outros colegas que direta ou indiretamente, mas ao longo de toda a minha trajetória, de vida pessoal e acadêmica, foram sim, de grande importância. Seria uma grande injustiça não lhes agradecer. Sem a ajuda deles, talvez eu não estivesse vivenciando este dia. Aos colegas de trabalho da Rede Sesi e do E. E. Oracy também.

A Andressa Fernandes e ao Grupo Vitale. A Nathália, a Rouge, por toda a companhia. Aos amigos Bruno Reis, Roberto Maty, Paula, David, Alex Pecinato e demais agregados, pelas horas difíceis.

Um efusivo abraço aos amigos de minha primeira e eterna república, a Rep. Ponto G Guilherme (Chileno) e em especial a Gleyson Tadeu (Nego), que me aturou durante

minha fase rebelde e me apresentou os melhores caminhos da instituição, e se tornou o padrinho de minha filha. Aos amigos de Graduação, em especial Ralph, Alan Macedo, o Taubaté, Ranilson, que hoje são tanto parceiros de bares, carteados, videogame, quanto da pesquisa. E a tantos outros, todos importantíssimos em minha formação.

Aos amigos e professores de graduação da Unesp de Presidente Prudente, que foram exemplos pra mim e pelos quais até hoje guardo grande respeito e admiração. Em especial aos professores Angel Fidel Vilche Peña e Silvio Rainho Teixeira, meus primeiros orientadores, agradeço pela oportunidade e pelo incentivo. Também ao professor Moacir, a Deuber e Renivaldo, o Pirapó, que sempre proporcionaram momentos de muito aprendizado.

Aos professores do Departamento de Física e Química e do Grupo de Polímeros da Unesp de Ilha Solteira, pelo apoio e pelos ensinamentos, em especial aos professores Sakamoto, Darcy, Hermes, Rafael, Haroldo, Renato, José Malmonge. Ao professor Cláudio, amigo de observações astronômicas e parceiro de pesquisas, aos técnicos sr. Gilberto, o técnico que tantas coisas consertou para mim, e também a Mario e Levi.

Agradecimento mais do que especial aos professores Fauze e Márcia, não apenas por abrirem as portas do laboratório em um momento crítico, mas pela parceria formada nas caracterizações finais, e por sempre estarem receptivos e nunca negarem ajuda. Muito obrigado! E a Kelly, Renato, Gabriel e aos demais colegas do grupo GCNH.

Também agradeço aos amigos de Ilha Solteira, do grupo de pesquisa, e à pós-graduação, que me proporcionou Carlinhos, João Borges, Will Gomes, grandes amigos, juntamente com seus familiares, por toda uma vida. Foi com certeza a melhor época de minha vida, com grandes amigos mesmo. Em especial, ao amigo Fabrício C. Tanaka, pelas sugestões, pela dedicação e pelo empenho no final trabalho, além da considerável ajuda na obtenção das medidas de adsorção.

A Ricardo Santim, Michael Pirica Jones, Cícero Cena, aos meninos da república, Emerson Ravazzi, Rodrigo Juarez, Toka, Marcus Deca, Luiz Buzachero, Gustavo Luizon, Tinoco e tantos outros agregados da casa. Mesmo com algumas divergências, grandes e engraçados foram os momentos.

Thiago Nicolette, nosso secretário; Elton, técnico do MEV; Lincon Zadorosny, amigo e principal responsável pelo andar da pesquisa, e demais amigos “da bola”.

Em especial ao Dr. Alex O. Sanches, não só pelo abrigo, que muito me ajudou, mas por se tornar um grande amigo, pelos puxões de orelha; precursor desta pesquisa,

porque, com certeza, se não fosse por ele, este e muitos trabalhos deste grupo não teriam saído. Aos demais colegas do Grupo de Polímeros (GPOL).

Aos colegas de trabalho da Universidade Estadual de Maringá (UEM) do *campus* Regional de Goioerê; à professora Irene Kimura, por ter cedido o espaço de seu antigo laboratório, onde essa pesquisa foi iniciada; aos professores Washigton Felix e Neryla Vayane, ambos pela parceria em pesquisa, ensino e extensão desenvolvidos em trabalhos paralelos. A Felipe Fontana, Marli Schmitt, André Paixão, Edilson Miranda, Cristina, Guilherme Tadeu, Henrique Ortêncio e tantos outros colegas. Agradeço inclusive ao professor Maurício, pelos embates acadêmicos. Ao professor José Onésio, por horas de boa prosa e conhecimentos filosóficos maravilhosos.

Em especial aos professores José Cândido e a esposa Adriana, Cleiton Nascimento e a esposa Poliana, pela ótima amizade, parceria na pesquisa científica, no ensino e na extensão universitária, além de ótimas horas de prosa, discussões, preparação de aulas, cursos, experimentos e, principalmente, churrascos. Muito conhecimento, por mim adquirido, nesses grandes momentos com grandes amigos, que levarei para minha vida.

Mais que especial, o agradecimento a minha grande amiga, colega e professora Dra. Thelma S. P. Cellet, de fato, a grande responsável pela evolução deste trabalho. Uma das coorientadoras do trabalho, como gosto de dizer, deu algumas *carteiradas*, ajudou e abriu as portas do departamento de química para a realização deste trabalho, ajudou financeiramente na compra de alguns materiais e outros. Enfim, uma grande amiga. Com certeza iremos desfrutar dessa amizade ao longo do tempo e, claro, também no âmbito científico.

Também aos servidores da instituição, aos guardas Souza, Mariano, Ocelano e Aparecido, pela companhia nas madrugadas, enquanto eu fazia amostras, e por proporcionarem conhecimentos sobre a melhor venda de carros e pela melhor mesa de redonda de futebol da região. Grandes parceiros.

À direção do *campus*, que disponibilizou os espaços para montagem do aparato experimental, além de liberar os horários da madrugada em algumas eventualidades para realização desta pesquisa.

Aos meus alunos também. Depois de tanta aprendizagem, espero conseguir ao menos transmitir para eles o despertar científico. Em especial Luana Garcia, Antônio Braniz, Júnior de Lima, Mayara Pacheco e, sobretudo, a Larissa Gomes, Murilo da Silva (ambos no mestrado), e a tantos outros mais, envolvidos em diversos projetos de ensino, pesquisa e extensão.

Durante todo esse tempo de estudos, entre graduação, pós e depois como docente, presenciei tantos colegas com divergências e incansáveis brigas com seus orientadores, e vejo que, por mais uma vez, fui agraciado por ter um ótimo relacionamento com o meu orientador.

Ao meu grande amigo e orientador Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge, por ensinamentos, companheirismo, flexibilidade, abrigo no momento final e principalmente por me dedicar muita paciência e confiança, por permitir o desenvolvimento da pesquisa em meu local de trabalho, ou melhor, longe de seus olhos. Talvez eu tenha ficado bastante parecido com ele – pelo menos é o que eu pretendo –, muito ético, correto e sério. Sigo esses ensinamentos também. Tenho certeza de que levo um grande amigo para a vida toda, por ele tenho muita consideração, um imenso carinho e respeito. Muito obrigado, mesmo, mesmo, mesmo...

À Profa. Dra. Mirian Cristina do Santos, pela coorientação paciência e parceria, bem como pelas sugestões e pela atenção durante todo o trabalho e principalmente na elucidação de alguns problemas químicos.

Agradeço também à Profa. Dra. Nara Regina e a sua aluna Dra. Thuany Maraschin, pelas discussões, parceria e paciência; mesmo estando distantes, elas foram cruciais ao trabalho, além de terem se encarregado da confecção e do envio do Óxido de Grafeno Reduzido, utilizado no trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Grilo e a seu aluno Luiz Ferreira, pela utilização do ultrassom de ponta.

Agradeço à Unesp e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela oportunidade de formação qualificada e a possibilidade de obter o título de Doutor.

À Capes, ao CNPQ e à agência Fapesp¹, pelo apoio financeiro à pesquisa e junto aos colegas e parceiros membros do trabalho no campus da Unesp de Ilha Solteira. À Finep pelo apoio financeiro junto à Universidade Estadual de Maringá – UEM, e aos parceiros da instituição.

Agradeço a todos que colaboraram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho. Ao término desta pesquisa, emocionado e tomando a minha cerveja, ofereço meu muito obrigado a todos. Saúde!!!

¹ Respectivamente, processos número: 88887136426/2017/00; 465571/2014-0; e 2014/50945-4.

“Um homem, até mais ateu que seja, quando tem filhos passa a rezar pra que Deus exista”

(Pedro Cardoso, o Agostinho Carrara)

RESUMO

Devido à quantidade considerável de resíduos de difícil separação gerados pelo homem, nas/pelas atividades industriais e agropecuárias, a preocupação com a preservação do meio ambiente e dos recursos naturais vem ganhando grande relevância no debate científico, uma vez que o aumento da concentração desses materiais tem atingido toda a cadeia alimentar. Nessa perspectiva, a produção de membranas de micro e nanofibras poliméricas utilizadas na remediação de poluentes, tem sido intensamente estudada na tentativa de diminuir esses impactos. Suas características únicas, como alta área superficial, atribuída às estruturas nanométricas e alta porosidade, relacionada à elevada interconectividade da rede formada, são dependentes dos polímeros utilizados. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia rápida e fácil para a produção de membranas de micro e nanofibras de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) com a incorporação de Óxido de Grafeno Reduzido (RGO), usando um aerógrafo comercial para remoção de corantes. Foram realizadas caracterizações tanto morfológicas quanto estruturais, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG), molhabilidade por ângulo de contato, além de estudos cinéticos para remoção do corante Azul de Metileno (AM) e do Rodamina (RD), tanto em meio aquoso quanto em mistura água/etanol (90/10). A técnica de MEV evidenciou amostras com grande quantidade de fibras lisas, uniformes, cilíndricas e pouco aglomeradas, cujos diâmetros foram inferiores a 100 nm. A técnica DSC revelou que o ponto de fusão não foi alterado, e o TG evidenciou a boa estabilidade térmica. O ângulo de contato demonstrou que a incorporação eleva a hidrofobicidade das membranas. Quanto aos testes de adsorção, as membranas apresentaram dependentes do RGO incorporados em ambos os meios, alcançando tempo de equilíbrio em 120h. Para as amostras com maior concentração, constatou-se uma remoção de 83% para o corante AM e 74% para o corante RD em meio aquoso; e, em meio água/etanol, 35% para AM e 53% para RD. Quanto aos modelos cinéticos, eles permutam entre pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Quanto às análises do modelo cinético de isoterma, Langmuir-Freundlich (L-F) em meio aquoso é o mais apropriado. Já para o meio água/etanol, o modelo de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich descreve melhor o processo de adsorção.

Palavras-Chave: PVDF, Óxido de Grafeno Reduzido, Aerografia, Micro-Nanofibras, Adsorção.

ABSTRACT

Due to the considerable amount of waste that is difficult to separate generated by man, in/by industrial and agricultural activities, the concern with the preservation of the environment and natural resources has gained great relevance in the scientific debate, since the increase in the concentration of these materials has reached the entire food chain. From this perspective, the production of polymeric micro and nanofiber membranes used in the remediation of pollutants has been intensively studied in an attempt to reduce these impacts. Its unique characteristics, such as high surface area, attributed to nanometric structures and high porosity, related to the high interconnectivity of the network formed, are dependent on the polymers used. In this work, a quick and easy methodology was developed for the production of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) micro and nanofiber membranes with the incorporation of Reduced Graphene Oxide (RGO), using a commercial airbrush for dye removal. Both morphological and structural characterizations were carried out, such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG), wettability by contact angle, in addition to kinetic studies for the removal of methylene blue (AM) and rhodamine (RD), both in aqueous medium and water/ethanol mixture (90/10). The SEM technique showed samples with a large amount of smooth, uniform, cylindrical and little agglomerated fibers, whose diameters were less than 100 nm. The DSC technique revealed that the melting point was not changed, the TG shows good thermal stability. The contact angle showed that the incorporation increases the hydrophobicity of the membranes. As for the adsorption tests, the membranes were dependent on the RGO incorporated in both media, reaching an equilibrium time of 120h; For the samples with the highest concentration found a removal of 83% for the AM dye, 74% for the RD dye in aqueous medium and in water/ethanol medium 35% for AM and 53% for RD. As for the kinetic models, they switch between pseudo-first and second-order. How many analyzes of the Langmuir-Freundlich (L-F) isotherm kinetic model in aqueous medium is the most appropriate. As for the water/ethanol medium, the model of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich better describe the adsorption process.

Keywords: PVDF, Reduced Graphene Oxide, Airbrushing, Micro-Nanofibers, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do processo e dos agentes de adsorção.....	26
Figura 2. Tipos de isotermas de adsorção e a classificação de seu comportamento em: extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável.....	30
Figura 3. Sínteses e aplicações emergentes relacionadas às nanofibras poliméricas.....	32
Figura 4. Esquema utilizado em experimentos de eletrofiação.....	33
Figura 5. Aparato experimental da técnica de fiação em sopro de solução.....	35
Figura 6. Projeto do bocal concêntrico de saída rápida, utilizado na técnica de FSS.....	35
Figura 7. (a) Método esquemático de suspensão de nanopartículas em soluções de PVDF, utilizando um aerógrafo comercial para depositar os materiais à base de PVDF sobre substratos de vidro; e (b) Detalhe das nanofibras criadas utilizando o aerógrafo.....	40
Figura 8. (a) Esquema experimental para obtenção das amostras e (b) Micrografias das amostras aerografadas de PMMA para concentrações de 15,25 e 50mg/mL	41
Figura 9. (a) Micrografias das fibras obtidas; (b) fibras inchadas na solução precursora de formação de nanopartículas, a partir da nucleação; (c) fibras recobertas com nanopartículas de prata, após o processo; e (d) exemplo da obtenção das amostras a partir da adaptação do aerógrafo.....	42
Figura 10. Fibras obtidas através da utilização do aerógrafo em(nas) micrografias para os 4 polímeros obtidos com aumento de 1Kx e 30Kx, (b) aerógrafo utilizado para fiação a sopro e (c) fotografia de filme de PCL obtido, estando em destaque as micrografias das nanofibras.....	43
Figura 11. Fórmula estrutural do monômero VDF e da unidade repetitiva do PVDF.....	46
Figura 12. Estrutura semicristalina dos esferulitos com os cristais lamelares de forma radial, alternada com regiões amorfas.....	47
Figura 13. Projeções das cadeias mais comuns do PVDF em (a) projeção da cadeia de PVDF fase α de forma sindiotática, (b) projeção da cadeia de PVDF fase β da forma isotática.....	48
Figura 14. Representação de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno C60; (f) nanotubo de carbono de parede simples.....	50
Figura 15. Estruturas das grafitas em (a) hexagonal e (b) romboédrica.....	50
Figura 16. Grafeno como um material de construção bidimensional para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades.....	52

Figura 17. Fórmula da estrutura do corante AM.....	59
Figura 18. Fórmula da estrutura do corante RD.....	59
Figura 19. Fotografia digital de aerógrafo comercial: (a) detalhes do bico, (b) estrutura e (c) detalhes do reservatório.....	58
Figura 20. Representação esquemática de preparação das amostras e dos principais componentes do aerógrafo.....	63
Figura 21. Fluxograma do processo de obtenção das membranas de PVDF/RGO.....	65
Figura 22. Representação da metodologia experimental empregada para análise do processo de adsorção para as membranas PVDF/RGO.....	68
Figura 23. Curvas de calibração para absorbância e obtenção da medida indireta de adsorção para (a) Azul de Metileno e (b) Rodamina em meio aquoso, e para (c) AM e (d) RD em mistura água/etanol (90/10).....	70
Figura 24. Resumo dos testes iniciais para obtenção das micronanofibras de PVDF pela técnica de aerografia: em (a) 10% e (b) 15% usando 5 bar com distância de 20cm; (c) com maior distância entre o aerógrafo e o coletor (25cm), com concentração de 10, 15 e 20% (m/V) utilizando 5 bar; (d) com aumento da concentração a 25% (m/V) utilizando 5 bar, tendo sido o material obtido utilizando pressão de 7 bar; (e) 25% (m/V); e (f) 30% (m/V) com distância de 20cm.....	78
Figura 25. Micrografias em MEV de micro e nanofibras de PVDF obtidas (P=5 bar; c=20% e D=20cm), com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 736x; (b) 6.419x; (c) 15.560x. Em destaque, figuras em MET para PVDF, ambos em 50nm.....	80
Figura 26. Micrografias em MEV de micro e nanofibras de PVDF obtidas (P=5 bar; c=20% e D=20cm) com diferentes regiões e com maiores ampliações: (a) 17,448x e (b) ampliação nominal 16.000x; (c) ampliação nominal de 18.340x; (d) distribuição dos diâmetros das micro e nanofibras; (e) 7.000x; (f) 14.000x	81
Figura 27. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o PVDF puro.....	82
Figura 28. Medida da média dos ângulos de contato com a água das membranas PVDF (P=5 bar; c=20%; e d=20cm), destacada em micrografias MEV de PVDF em diferentes regiões do material micro-nanoestruturado.....	83
Figura 29. (a) Espectro de FTIR e (b) difratometria de raios X de PVDF.....	85
Figura 30. Termograma DSC em (a) e análise termogravimétrica TG em (b), de PVDF puro a 20% (m/V)	87

Figura 31. Micrografias de MEV de PVDF/RGO 1mg, obtidas com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 1.000kx e (b) 2.000kx; (c) 1.000x; microscopia eletrônica de alta resolução MEV-FEG em (d) 25.000x e (e) 100.000x; (f) distribuição dos diâmetros médios das micro e nanofibras.....	90
Figura 32. Micrografias de MEV de PVDF/RGO 3mg, obtidas com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 2.000kx e (b) 500kx; (c) 2.000kx; microscopia eletrônica de alta resolução MEV-FEG em (d) 100.000x e (e) 50.000x; (f) distribuição dos diâmetros médios das micro e nanofibras.....	91
Figura 33. Micrografias de MEV de PVDF/RGO 5mg, obtidas com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 500kx e (b) 500kx; (c) 2.000kx; microscopia eletrônica de alta resolução MEV-FEG em (d) e (e) 2000x; (f) distribuição dos diâmetros médios das micro e nanofibras.....	92
Figura 34. (a) Espectro de FTIR para o PVDF puro, (b) e (c) membranas de PVDF/RGO.....	94
Figura 35. Difractometria de raios X para (a) PVDF e RGO (puros) e (b) membranas de PVDF/RGO.....	95
Figura 36. Espectrometria Raman para o compósito PVDF/RGO.....	96
Figura 37. (a) Termograma DSC e (b) análise termogravimétrica TG de membranas de PVDF/RGO.....	98
Figura 38. (a) valor médio das medidas do ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato com água em função do tempo para o compósito em meio aquoso.....	100
Figura 39. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) da membrana PVDF/RGO com 5,0 mg de RGO em meio aquoso.....	102
Figura 40. Curva cinética de PVDF/RGO em relação à porcentagem de adsorção da massa total de AM em meio aquoso em função do tempo.....	104
Figura 41. Curva cinética de PVDF/RGO em relação à porcentagem de adsorção da massa total de RD em meio aquoso em função do tempo; em destaque, fotografia digital das amostras depois do processo de adsorção PVDF em (a) e em (b) PVDF com 5mg de RGO, em contato com solução com os corantes AM e RD.....	107
Figura 42. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as nanofibras com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de AM.....	112

Figura 43. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as membranas com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de RD.....	114
Figura 44. Ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich-Langmuir. Nanofibras de PVDF com Óxido de Grafeno Reduzido: (a) AM e (b) RD.....	118
Figura 45. (a) Valor médio das medidas do ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato com água em função do tempo para as membranas em meio água/etanol (90/10).....	120
Figura 46. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do PVDF/RGO com 5,0 mg de RGO em meio água/etanol (90/10).....	122
Figura 47. Curvas cinéticas do compósito PVDF/RGO em relação à porcentagem da massa total no meio de adsorção em função do tempo para (a) AM e em (b) RD em meio água/etanol 90/10.....	124
Figura 48. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as membranas pura e com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de AM.....	126
Figura 49. Ajuste dos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para os PVDF/RGO com 5mg de Óxido de Grafeno para adsorção de RD.....	128
Figura 50. Ajuste ao modelo de isoterma para as membranas em solução de AM (a) Langmuir, (b) Freundlich, em meio etanólico (90/10).....	130
Figura 51. Ajuste ao modelo de isoterma para as membranas em solução com RD solução (a) PVDF/RGO (3mg) e (b) PVDF/RGO 5mg modelo de Dubinin-Radushkevich em meio etanólico (90/10)	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos com a variação dos parâmetros de obtenção de fibras utilizando a técnica de Aerografia.....	76
Tabela 2. Resultados cinéticos de nanofibras de PVDF/RGO em meio aquoso, para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h.....	103
Tabela 3. Resultados cinéticos das nanofibras de PVDF/RGO em meio aquoso, para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h.....	105
Tabela 4. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AM pelos filmes de PVDF e PVDF/RGO com 3 e 5 mg.....	111
Tabela 5. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RD pelos filmes de PVDF e PVDF com 3mg e 5mg de RGO.....	113
Tabela 6. Valores das constantes dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, amostras 3mg e 5mg de RGO para o corante RD e 5mg para o corante AM.....	116
Tabela 7. Resultados cinéticos das nanofibras PVDF/RGO em meio Água/Etanol (90/10): para concentração final, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h.....	123
Tabela 8. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AM pelos filmes de PVDF Puro e PVDF/RGO 5 mg para o meio etanólico (90/10)	125
Tabela 9. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RD pelos filmes de PVDF/RGO com 3 e 5 mg para o meio etanólico.....	127
Tabela 10. Valores das constantes dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, amostras de PVDF, PVDF/RGO (5mg) para o corante AM e PVDF/RGO (3mg) e PVDF/RGO (5mg) para o corante RD.....	129
Tabela 11. Resumo dos resultados de adsorção em diferentes meios para amostras após 120h.....	133

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais diferenças entre adsorção física e química.....	27
Quadro 2. Resumo das vantagens e desvantagens apresentadas pela FFS por meio da Aerografia.....	45
Quadro 3. Diferentes métodos de preparação de grafeno.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	OBJETIVOS.....	24
2.1	Objetivo geral	24
2.2	Objetivos específicos.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	O conceito de adsorção.....	25
3.2	Equilíbrio e Isotermas de Adsorção	28
3.4	Desenvolvimento de Tecnologias para Obtenção de Nanofibras Poliméricas ..	31
3.5	A grafita e a obtenção do grafeno	48
3.6	Métodos para a obtenção do grafeno.....	52
5	MATERIAIS E MÉTODOS	60
5.2	Obtenção das micro e nanofibras de PVDF via aerografia	60
5.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
5.5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	65
5.5.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	65
5.5.4	Difratometria de raios X (DRX).....	66
5.5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	66
5.5.6	Análise termogravimétrica (TG)	66
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.1	Obtenção das micro e nanofibras de PVDF	74
6.2	Caracterização das membranas de PVDF/Óxido de Grafeno Reduzido (PVDF/RGO)	87
6.3.1	Determinação do ponto de carga zero (PCZ)	100
6.3.2	A influência da incorporação do RGO no processo de adsorção	101
6.3.3	Cinética de adsorção e aplicação dos modelos cinéticos	110
6.3.4	Isoterma – modelos de isotermas e avaliação dos testes de adsorção	115
6.4	Estudos de adsorção em meio etanólico.....	118
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
	ANEXOS	161
	APÊNDICE A – A história do aerógrafo.....	162

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de efluentes causada pelo homem por contaminantes tóxicos tornou-se uma preocupação socioambiental comum e atual, uma vez que esses materiais se encontram dissolvidos, muito provavelmente devido ao seu aumento, bem como à difícil separação deles e de seus compostos, utilizados na agropecuária, agricultura e para obtenção das mais diversas tecnologias de ponta, o que favorece uma gama de poluentes orgânicos e inorgânicos que atingem eventualmente, por conta do manuseio e descarte inadequado, o topo da cadeia alimentar e, conseqüentemente, a saúde humana^{1,2}.

A presença desses materiais, como por exemplo, corantes, herbicidas, pesticidas, metais e outros, em águas tem sido motivo de crescentes preocupações, pois a poluição decorrente deles torna-se um problema para a saúde da população em geral¹⁻⁶. Há uma preocupação especial em relação à contaminação causada pela indústria têxtil e pela utilização de corantes. A preocupação com este contaminante, que contém, por exemplo, ácidos ou compostos alcalinos, sólidos solúveis entre outros compostos tóxicos para o solo, é que quando chegam aos lençóis freáticos, eles bloqueiam a passagem da radiação solar afetando os seres vivos que habitam esses ecossistemas aquáticos, podendo inclusive chegar até o topo da cadeia alimentar¹⁻⁶.

Ao longo do tempo, surgiu uma necessidade iminente no desenvolvimento de tecnologias voltadas para a área de separação e remoção desses contaminantes. Nesse sentido, a utilização de materiais com propriedades adsorventes torna-se uma alternativa para remoção de tais poluentes. O processo de adsorção consiste na migração de um componente em uma fase líquida ou gasosa para uma outra fase, tendo como força motriz a diferença de suas concentrações com o material responsável (o adsorvente), devido a interações químicas e físicas, pela remoção do componente contaminante¹⁻¹⁰.

Neste trabalho, membranas de micro e nanofibras, de Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF com a incorporação de nanopartículas de Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foram produzidos através de um aerógrafo comercial, baseado na técnica de fiação por sopro em solução (FSS). Testes das membranas foram realizados para investigar a viabilidade desse material como adsorvente de poluentes orgânicos, como o Azul de Metileno (AM) e Rodamina (RD).

No capítulo dois, são apresentados os objetivos, geral e específico, que delineiam a pesquisa, além de uma breve revisão bibliográfica na qual são descritos alguns

fundamentos básicos e informações sobre os materiais em estudo. As motivações e justificativas são apresentadas no capítulo três. No quarto capítulo são descritos o processo experimental de obtenção das membranas, bem como os métodos de caracterização utilizados. Os resultados das caracterizações de Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura, os estudos de adsorção, entre outras caracterizações, são todos apresentados e discutidos no capítulo cinco. Por último, o capítulo seis traz as conclusões obtidas no trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi a fabricação de membranas de micro e nanofibras PVDF a partir da utilização do aerógrafo comercial com a incorporação de Óxido de Grafeno Reduzido para remoção de corantes.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir membranas de PVDF com RGO pela técnica de aerografia;
- Estudar as propriedades morfológicas, estruturais e térmicas – sendo elas, MEV, DRX, TG e DSC – das membranas;
- Avaliar a eficiência da remoção dos contaminantes orgânicos AM e RD de um meio aquoso e de uma mistura água/etanol (90/10) por meio de adsorção;
- Avaliar os mecanismos de adsorção através dos modelos cinéticos e isothermas de adsorção;

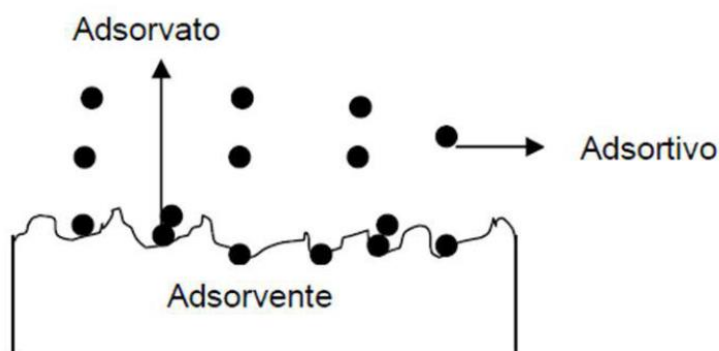
3.1 O conceito de adsorção

A adsorção tornou-se, nos últimos tempos, um dos mais populares métodos de separação e remoção de poluentes, mas há relatos muito antigos, como por exemplo, de que na cultura dos egípcios já se empregavam carvão animal e vegetal para eliminação dos odores provindos de fermentos em soldados pelas batalhas^{1,2}. A adsorção apresenta grande importância na separação e purificação de substâncias que, por exemplo, em certas quantidades oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidas efetivamente por outros processos físico-químicos¹.

A adsorção pode ser entendida como o acúmulo de uma substância em certa interface, ou melhor, um amontoamento dela em certa camada do material, um fenômeno físico-químico no qual o componente em uma fase gasosa ou líquida (*adsortivo*) é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida, que retém o adsorvato, é chamada adsorvente. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção.

Nesse contexto, podem-se identificar essas moléculas (em preto), que se acumulam na interface do material que são *adsorvato ou absorvato*, que estão contidas na substância que pode ser líquida ou gasosa e que podem concentrar-se espontaneamente sobre uma determinada superfície *adsorvente ou absorvente*^{1,2}. A Figura 1, que ilustra o fenômeno da adsorção, apresenta os agentes do processo: o sólido sobre o qual ocorre a adsorção (adsorvente); a substância a ser adsorvida (adsortivo); e as moléculas retidas pela superfície de adsorção (adsorvato).

Figura 1. Representação do processo e dos agentes de adsorção



Fonte: ZARADOSNY, L. 2017².

A adsorção pode ocorrer em dois tipos de interfaces: (1) solução/sólido e (2) gás/sólido. Dependendo das características das forças envolvidas entre o adsorvato e o adsorvente e do valor da energia envolvida, a adsorção pode ser classificada de duas maneiras: (1) adsorção química, denominada quimissorção, e (2) adsorção física, denominada fisissorção.

Na quimissorção o processo irá ocorrer devido a interações intermoleculares fortes, como iônicas e/ou covalentes, com altos valores de entalpia, que fazem com que esse processo seja irreversível³. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente, possuindo algumas características como: formação de uma única camada na superfície sólida e fazendo com que haja uma liberação de energia considerável¹⁻⁴.

Na fisissorção as interações são interações molecular secundárias, interações mais fracas ou interações de dipolos (por exemplo interações de Van der Waals), o que faz com que essas mais baixas variações de entalpia sejam insuficientes para levar à formação de novas interações químicas, o que resulta na não alteração da natureza química das substâncias envolvidas^{3,4}. No processo, que pode formar diversas camadas sobrepostas, a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta, daí porque a adsorção é utilizada nos processos de separação de compostos de misturas, e também por ser rápida e reversível. O quadro abaixo resume as principais diferenças dos dois processos^{5,6}.

Quadro 1. Principais diferenças entre adsorção física e química

ADSORÇÃO QUÍMICA	ADSORÇÃO FÍSICA
Causada por forças eletrostáticas e ligações iônicas e/ou covalentes	Causada por forças de Van der Waals
Há transferências de elétrons	Não há transferência de elétrons
Fenômeno específico e seletivo	Fenômeno geral para qualquer espécie
A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção	A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção
Formação de monocamadas	Formação de multicamadas
Instantânea	Lenta ou rápida
Adsorvente modificado na superfície	O adsorvente quase não é afetado
Calor de adsorção = 10 - 200 Kcal/mol	Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol

Fonte: Adaptado de Teixeira, V.G e colaboradores⁵.

Por se apresentarem como espontâneos, os processos de adsorção são resultados da combinação entre tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Consequentemente, a adsorção irá depender de vários fatores, como o pH da solução, temperatura, o tipo e a concentração do material que se pretende adsorver, o tempo de exposição, ou melhor, o tempo de adsorção, a força iônica do fluido, além de outras características físicas e químicas do material usado como adsorvente^{1,7-9}.

Fatores como estrutura molecular, solubilidade e presença de impurezas influenciam significativamente para que o processo ocorra. O tamanho da espécie do adsorvato, a polaridade, sempre será o fator mais importante, uma vez que uma espécie polar apresenta mais afinidade, tanto para o solvente como o adsorvente.

Já a temperatura sobre o sistema irá influenciar a velocidade em que a adsorção ocorre¹. Assim, um aumento de temperatura, por exemplo, acarreta o aumento da energia cinética e da mobilidade do material adsorvato, e, consequentemente, o aumento nas taxas de difusão, o que afeta a solubilidade e o potencial químico do material, alterando o estado de equilíbrio do processo de adsorção para determinado adsorvato¹.

O pH irá determinar o grau de distribuições das espécies químicas, e sua intensidade irá depender do material adsorvente, isto é, das cargas de superfície e das características do material que a constituem. Esse parâmetro carrega a conveniente tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função de seu pH. O valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula é zero, sendo, por isso, denominado ponto de carga zero. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e, para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida, o que discutiremos com detalhes na seção de materiais e métodos.

Quanto aos materiais utilizados, como proposto por este trabalho, as condições experimentais/operacionais e principalmente a natureza e o pH são fatores determinantes para a capacidade e a taxa de adsorção¹. Uma dessas características é a área superficial, pois os processos mostram-se proporcionais a essa grandeza. Uma vez que o fenômeno ocorre na superfície do material adsorvente, para partículas maiores a resistência à difusão será menor, o que faz com que grande parte da superfície interna não fique disponível para a adsorção. E, nessa perspectiva, fatores como porosidade, volume específico e distribuição de poros, os grupos funcionais presentes, além da natureza do material, também são determinantes.

Quanto à variação do pH, variável significativa, temos que o adsorvente e o adsorvato devem ser opostos para que exista uma maior interação eletrostática, de carácter de atração, pois, se eles forem iguais, não irá ocorrer a adsorção. Assim, o pH influencia nas cargas de superfície dos adsorventes, assim como também se faz influente quanto ao equilíbrio das espécies químicas, daí porque é importante saber que tipos de espécies do contaminantes estão presentes no meio, já que a distribuição da espécie é dependente do pH e a variação deste irá favorecer a formação de uma espécie em relação a outras.

Essas e algumas outras características irão determinar os possíveis tipos de adsorção citados anteriormente¹⁻⁹.

3.2 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um dos requisitos essenciais no processo de adsorção, a partir de isotermas, que são diagramas que apresentam a variação da concentração da fase líquida em uma determinada temperatura, sendo esta constante. Elas fornecem informações sobre processo, além de oferecerem avaliações quantitativas do material adsorvente bem como de suas interações.

Dessa forma, quando determinada espécie de adsorvente entrar em contato com o adsorvato, o processo de adsorção só irá ocorrer assim que um estágio estacionário for alcançado; isso significa que no líquido contendo o adsorvato suas moléculas, conforme afinidade, passam a fluir do meio para a superfície do material adsorvente até que a concentração de soluto da fase líquida (C_e) permaneça constante. Quando este estágio é atingido, é possível determinar a capacidade de adsorção do material adsorvente (q_e).

A obtenção de uma isoterma de adsorção se dá por um processo em que a massa de adsorvente é adicionada em um volume (V) de uma série de soluções com diferentes e conhecidas concentrações iniciais (C_0); ao atingir o equilíbrio temos a concentração final do soluto (C_e) – ambos em gramas ou mol por litro de solução.

Para obter o valor da concentração final de soluto, geralmente utiliza-se um filtro de membrana, papel filtro ou se realiza o processo por centrifugação (sobrenadante) a fim de obter uma avaliação residual de adsorvato, que pode ser obtida por qualquer técnica analítica². Dessa forma, para a obtenção dos valores de capacidade de material adsorvente utiliza-se um balanço de massas relacionados a partir da equação 1

² Cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão.

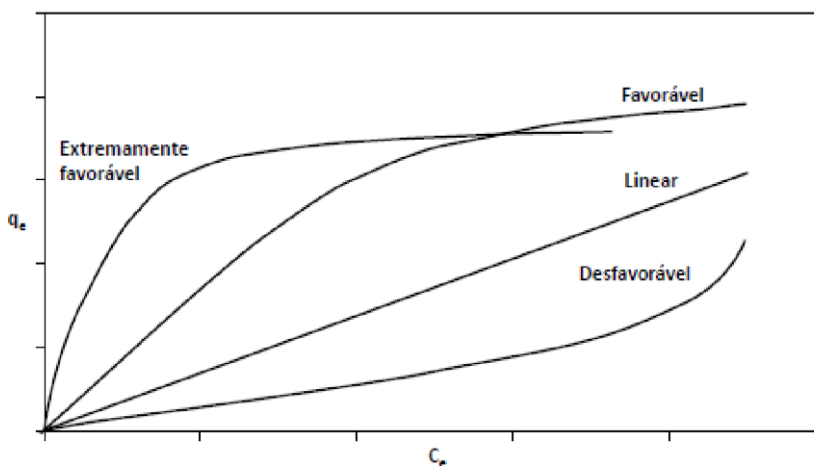
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Onde (q) é a capacidade de adsorção, (C_0) a concentração inicial do adsorvato (C_t), a concentração do adsorvato no equilíbrio, (V) o volume da solução e (m) a massa do adsorvente. Essa expressão também pode ser obtida a partir da concentração molar (mol/g) e, de certa forma, ainda quantifica a quantidade de íons adsorvidos⁸.

Melhores interpretações das interações de soluto e adsorvente e até o ponto em que o equilíbrio é alcançado podem ser obtidos por meio do estudo em função das isotermas de adsorção⁶⁻⁸. Os gráficos são produzidos envolvendo dados experimentais da capacidade de adsorção e da concentração do soluto (q *versus* C_e) ou a partir da quantidade de substância adsorvida em função da concentração inicial de soluto⁶⁻⁸.

Os gráficos podem se apresentar de várias formas, e os estudos podem se dar em diferentes temperaturas – desde que elas sejam constantes durante o experimento – e ser realizados em bateladas, o que fornece um outro conjunto de dados, dos quais resultam informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. A Figura 2 apresenta o comportamento de possíveis isotermas de adsorção^{1,2}.

Figura 2. Tipos de isotermas de adsorção e a classificação de seu comportamento em: extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável



Fonte: NASCIMENTO, R. F. e colaboradores, 2014¹.

A isoterma linear sinaliza que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando um alcance máximo para adsorção. As isotermas favoráveis removem quantidades elevadas do fluido em baixos níveis de concentração de adsorvato na solução, enquanto uma isoterma desfavorável apresenta baixa capacidade

de remoção em baixas concentrações; mas, mesmo que incomuns, elas são importantes para entender o procedimento de transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida.

Além disso, uma isoterma pode se apresentar irreversível (constante) quando ela é independente da concentração, sendo este um caso limite das isotermas favoráveis; e, quando há valores de concentração muito baixos, são obtidas excelentes capacidades de remoção.

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros – Langmuir, Freundlich, Temkim e Dubinin-Radushkevich – para ajustar os dados experimentais obtidos, sendo que, entre as mais utilizadas encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich, devido ao fato de com elas ser possível prever a capacidade máxima de adsorção do material e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais obtidos^{1,7-9}.

Em resumo, enquanto o modelo de Langmuir assume que existe um número definido de sítios, comportando apenas uma molécula para cada um deles, esse modelo apresenta também energia equivalente a que as moléculas adsorvidas não interajam umas com as outras, num processo de adsorção mais homogêneo e que ocorre em uma única camada^{1,5-9}.

O modelo de características empíricas de Freundlich, um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução, pode ser aplicado a sistemas não ideais, considerando também o sólido com superfícies heterogêneas, e, à medida que se aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios, a adsorção pode ocorrer em multicamadas da superfície, as quais possuem diferentes energias adsortivas^{1,5-9}.

As equações das isotermas e a determinação dos parâmetros serão apresentadas com mais detalhes no tópico de materiais e métodos. O fenômeno da adsorção, resumidamente, vem a ser uma operação de transferência de massa, com a qual se estuda a viabilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos, quaisquer que sejam eles.

Dentre os mais diversos processos de separação do material poluente¹⁰⁻²⁹, a separação por meio de materiais poliméricos, mais especificamente em polímeros nanoestruturados, destaca-se no tratamento de águas residuais. As tecnologias de obtenção desse tipo de material são o que será discutido no tópico a seguir.

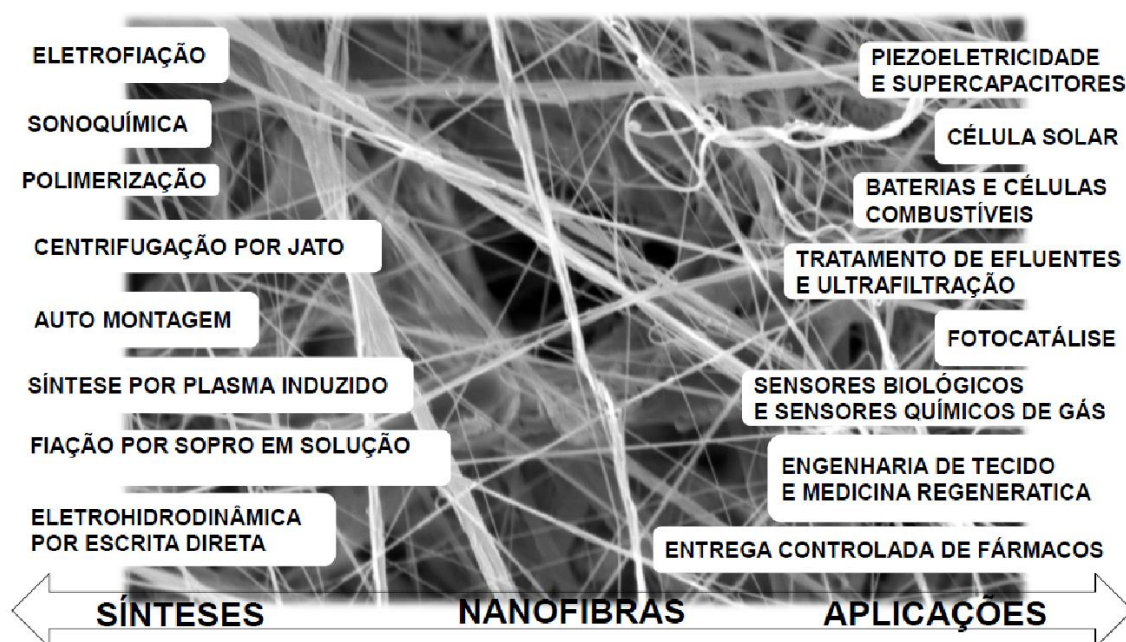
3.4 Desenvolvimento de Tecnologias para Obtenção de Micro e Nanofibras Poliméricas

A obtenção e a caracterização das propriedades de micro e nanofibras poliméricas vêm sendo intensivamente investigadas na área da pesquisa em materiais, justamente por ela apresentar características únicas, conforme a espécie do polímero estudado, tais como: elevada área superficial, devido à variação de centenas de nanômetros; isolamento acústico e térmico; elevada porosidade devido à alta interconectividade da malha formada, que pode lhe conferir capacidade de absorção de líquidos e excelentes propriedades mecânicas^{31,32}.

Essas propriedades físico-químicas únicas potencializam as micro e nanofibras para uma gama de aplicações como reforço em nanocompósitos, como filtros^{33,34}, sensores óticos³⁵, liberação controlada de fármacos, regeneração óssea e tecidual³⁶⁻³⁸. Esses trabalhos incluem polímeros naturais e polímeros sintéticos^{39,40}, nanomateriais à base de carbono³⁴ e semicondutores⁴¹⁻⁵⁰, sendo essas algumas das substâncias responsáveis pelas inúmeras possibilidades de aplicação que esses materiais abrangem, além de muitas outras propriedades que serão listadas ao longo do trabalho.

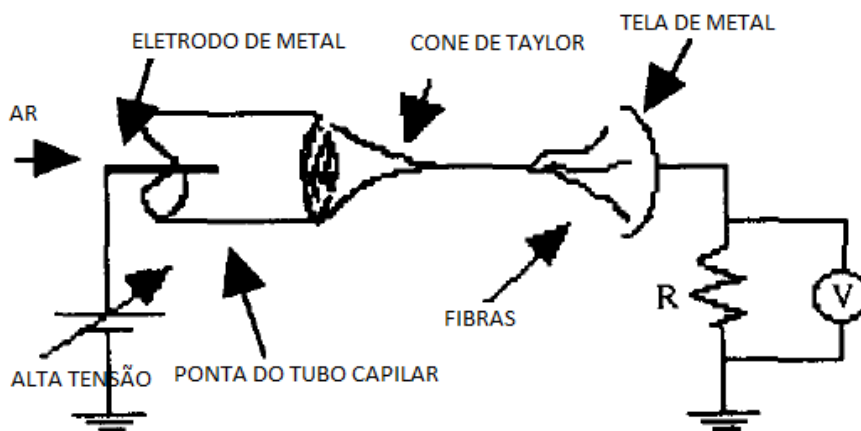
Dessa forma, a tecnologia de sínteses foi aprimorada conforme suas aplicações ocorriam, tornando a obtenção das nanofibras mais fácil ao longo do tempo e abrangendo principalmente três grandes temas de energia nos últimos anos: água, meio ambiente e saúde³². A Figura 3 apresenta as diferentes tecnologias desenvolvidas para a síntese de nanofibras e suas aplicações.

Figura 3. Sínteses e aplicações emergentes relacionadas às nanofibras poliméricas



Uma das maneiras de produzir as nanofibras é por eletrospiação (do inglês *electrospinning*), sendo uma das técnicas pioneiras, mais consagradas e amplamente adotadas na área da pesquisa^{38,51,52}. Resumidamente, o processo de eletrospiação consiste na injeção de uma solução polimérica, podendo estar armazenada em uma seringa por meio de bombeamento, sendo que, ao se formar uma gotícula na ponta da agulha, esta solução será instantaneamente atraída para o coletor, ou seja, para a região do campo elétrico. Uma fonte de alta tensão tem um eletrodo conectado ao capilar da agulha, por onde passará a solução, e o coletor – algumas vezes rotativo – encontra-se aterrado, estabelecendo-se assim a região onde está o campo elétrico. Inicialmente a solução é mantida pela tensão superficial, e, com um aumento na diferença de potencial, a superfície na gota começa a se alongar na região do espaço. A Figura 4 apresenta uma ilustração do arranjo experimental da eletrospiação.

Figura 4. Esquema utilizado em experimentos de eletrospiação



Fonte: DOSHI, J. & RENEKER, D. H. (1995)⁵³.

O sucesso da técnica está relacionado à gama de materiais poliméricos e aos possíveis solventes, assim como à constante dielétrica dele, que também é um dos principais fatores para a morfologia do material. Por isso, se o material não apresentar comportamento dielétrico, a solução não sofrerá as influências do campo elétrico^{31,32,36,55}. Dessa forma utilização da eletrospiação pode apresentar algumas desvantagens, como: (1) necessidade de altas tensões, além de um coletor ou alvo das fibras que esteja aterrado, o excesso de cargas e as altas tensões que assumem um valor entre 3kV e 50kV, o que

impossibilita a aplicação direta em aplicações como tecido vivo e outros; (2) baixas velocidade e eficiência na produção de material em larga escala, encarecendo a técnica; e (3) a limitação de solventes que não interajam com o campo elétrico, uma vez que na maioria os solventes são orgânicos.

Outras técnicas não tão usuais também têm sido utilizadas para obtenção do material nanofibroso, como Plasma-Induced Synthesis, Centrifugal Jet Spinning, Electrohydrodynamic Direct Writing⁵³⁻⁷⁰. Todavia um olhar detalhado sobre essas técnicas foge ao escopo deste trabalho, por isso não foram estudadas aqui.

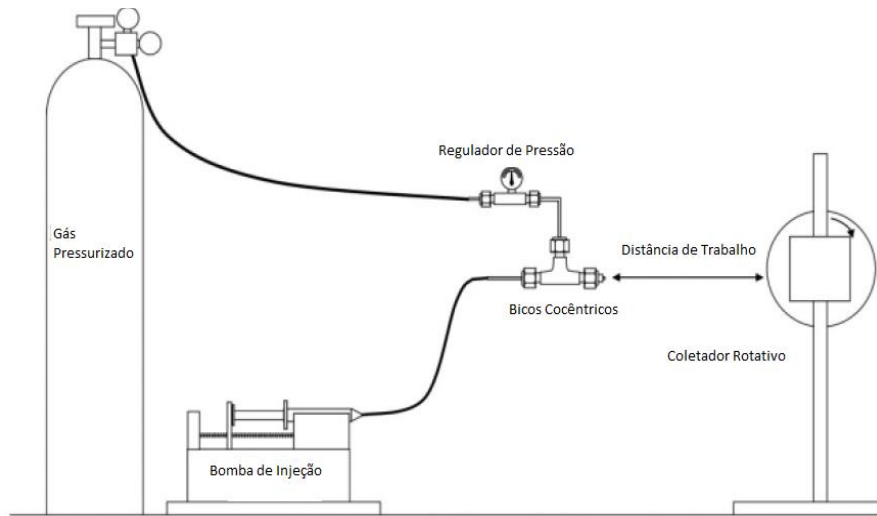
Na perspectiva da presente pesquisa, a técnica desenvolvida por MEDEIROS e colaboradores^{71,72} torna-se mais atrativa para a obtenção de fibras poliméricas. Denominada Fiação de Solução a Sopro (FSS), ou do inglês Solution Blow Spinning (SBS), ela foi desenvolvida para superar as várias restrições que a técnica de eletrofiação convencional possui, como a dificuldade na síntese *in situ* de nanofibras e os requisitos para alto potencial elétrico e condução de alvos, citados anteriormente⁷¹⁻⁷³.

A fiação por sopro em solução (FSS) é um processo que emprega duas correntes de fluidos paralelos⁷⁴. A técnica é baseada nos princípios da eletrofiação, a partir do polímero fundido ou em solução. Assim, de modo análogo à eletrofiação, a técnica utiliza uma matriz de fiação composta por canais concêntricos, cuja geometria irá permitir a produção de fibras em escala de micrômetros e nanômetros.

A técnica destaca-se por apresentar diferenças predominantes quanto a seu funcionamento e ao próprio aparato experimental, como, por exemplo, de um gás pressurizado (ar, nitrogênio e argônio) que passa a ser a força motriz para a fiação, mais economicamente viável e seguro quando comparado com a utilização do campo elétrico e as forças eletrostáticas envolvidas⁷¹⁻⁷⁴.

Para completar o aparato experimental da técnica de fiação a sopro, utiliza-se um regulador de pressão na saída, uma bomba de seringa para monitoramento da taxa em que a solução polimérica é liberada, através de um bico concêntrico, e um coletor rotativo também ajustável. A Figura 5 ilustra o aparato experimental.

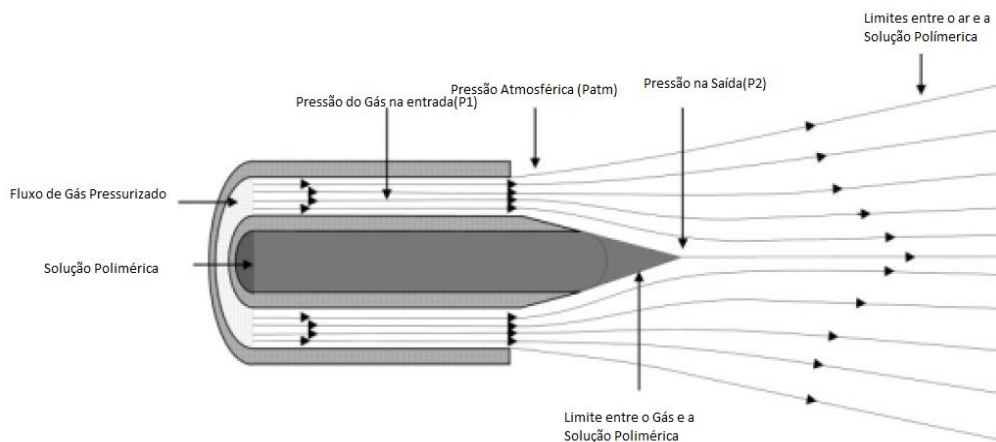
Figura 5. Aparato experimental da técnica de fiação em sopro de solução (FSS)



Fonte: MEDEIROS E. S. (2009)⁷².

Antes de sair pelo bocal externo, o gás estava em alta pressão, o que resulta no aumento da velocidade de seu escoamento e na diminuição no centro do jato, fazendo com que ela seja a própria força responsável pela aceleração do fluido polimérico. Tal fato pode ainda reduzir um possível cisalhamento da interface do gás/solução⁷², o que promove a deformação da solução na extremidade do bocal interno, facilitando assim a formação de um cone na ponta. A figura 6 ilustra o bocal de saída rápida utilizado na técnica.

Figura 6. Projeto do bocal concêntrico de saída rápida, utilizado na técnica de FSS



Fonte: MEDEIROS E. S. (2009)⁷².

Uma ideia básica de seu funcionamento pode ser apresentada por meio da equação de Bernoulli. Se a velocidade de um determinado fluido aumentar enquanto ele se move horizontalmente ao longo de uma linha de fluxo, a pressão do fluido deve diminuir e o contrário, consequentemente, também é válido. Nesse caso a tensão superficial é contraposta e superada por uma força de arraste⁷¹⁻⁷², o que faz com que o material seja ejetado.

Resumindo, obtém-se uma manta micro e nanofibrosa pela técnica de fiação em sopro de solução por meio do bombeamento da solução polimérica a uma determinada taxa de velocidade e aceleração através de um bocal, com uma grande corrente de gás, por meio de um bico interno até um bico externo, lançada em uma determinada distância até o coletor⁷⁵.

Assim como na eletrofiação, durante o percurso espera-se que o solvente se evapore e as pequenas quantidades do polímero sejam estiradas pela força imprimida pelo gás, gerando, assim, fios em escala micro e nano. E evidentemente, como para seu antecessor, as variáveis experimentais como a taxa de injeção da solução e a distância entre o bico externo e o bico coletor são alguns parâmetros que irão influenciar na morfologia das fibras obtidas⁷⁵. Além desses parâmetros ambientais, a morfologia dependerá do tipo e da concentração do polímero utilizado.

O trabalho de MEDEIROS E. e seus colaboradores⁷², pioneiro na técnica, valida a mesma para fiação de alguns polímeros, os principais e frequentemente utilizados na eletrofiação. Para cada análise, os parâmetros como concentração, distância de trabalho e rotação do coletor foram mantidos constantes ($c = 10\%(m/v)$, $d = 20cm$ e $\omega = 800rpm$).

Verificou-se que os diâmetros das fibras para ambas as técnicas – eletrofiação e FSS – foram próximos, todavia a taxa de alimentação desta obteve sucesso para valores até 200 $\mu L/min$, enquanto para a eletrofiação variou de 4 a 10 $\mu L/min$ ⁷².

Nesse mesmo trabalho, os autores investigaram o modo como a mudança dos parâmetros pode alterar a morfologia das fibras. O aumento do fluxo do gás pressurizado acarretou uma diminuição do diâmetro médio das fibras, porém a taxa com que a solução é injetada não demonstrou exercer um efeito significativo sobre a obtenção do material. Apesar disso, o trabalho enfatizou taxas maiores do que 60 $\mu L/min$, e as fibras apresentaram-se mais homogêneas e produzidas em maiores quantidades.

A distância de trabalho – correspondente ao encontro entre o bico externo da seringa e o coletor rotativo – também não afeta o diâmetro das fibras, porém, com

distâncias muito menores, não há um tempo hábil para que o solvente se evapore, o que as leva a aderirem umas às outras, ao colidirem com o coletor.

Assim como na eletrofiação, um dos parâmetros fundamentais para o sucesso da técnica está na concentração da solução polimérica, uma vez que o diâmetro das micro e nanofibras irá depender desta: quanto maior a concentração, maior será seu diâmetro e, conseqüentemente, quanto menor a concentração, menor será o diâmetro das fibras. Na técnica, essas dependências podem estar relacionadas diretamente com as forças responsáveis pelo escoamento e pela formação das fibras.

Evidentemente o fator reológico e o tipo de polímero, além da tensão superficial das soluções, são determinantes e importantes para a melhor morfologia das fibras obtidas, sendo este um grande desafio na otimização dos parâmetros e, conseqüentemente, para sua produção⁷¹⁻⁷⁶.

Um aspecto importante é que a fiação por sopro em solução apresenta grandes vantagens quanto à obtenção das fibras, justamente por ser facilmente depositada em qualquer superfície e tipo de coletor, o que é, ao contrário, uma das desvantagens da técnica apresentada anteriormente.

A facilidade da utilização de um gás pressurizado, a rapidez na produção das mantas e a portabilidade do sistema fazem dele um aparato experimental mais simples, o que facilita a produção em larga escala. Além da procura crescente e do aumento do número de trabalhos publicados nos últimos anos, como um de seus resultados, as pesquisas recentes estudaram a deposição direta no alvo de interesse, especialmente em substratos biológicos. Alguns autores investigaram, para diferentes soluções poliméricas, a obtenção das fibras, bem como a variação de seus parâmetros experimentais⁷⁵⁻⁸⁴.

Grande número de artigos que têm sido publicados aborda essa tecnologia, o que revela interesse crescente por ela. Dependendo do campo, a pesquisa em FSS tem sido denominada “sopro de solução” ou “aerografia”^{32,73}. Evidências demonstram que essa corrente pode ser facilmente integrada em um dispositivo simples, denominado aerógrafo – ou, do inglês, *aibriush* –, e que pode ser adquirido comercialmente. Ele apresenta capacidade para depositar fibras conformadas em substratos planares e não planares com uma taxa de deposição que é aproximadamente dez vezes mais rápida que a própria eletrofiação convencional⁷³.

O aerógrafo é um instrumento de pintura no qual se misturam o ar e a tinta, produzindo um jato sobre a superfície-alvo – aquela a ser pintada – e garantindo que esta não seja tocada pelo instrumento durante sua utilização, por meio da pulverização da

solução⁸⁷⁻⁹². Sabe-se que a técnica existe desde a pré-história, porque foi utilizada em pinturas em cavernas, pois presume-se que os primeiros artistas assopravam a tinta (muitas vezes sangue de animais, saliva e algumas ervas) na parede, através de um osso oco ou de outro material de sopro⁸⁷.

O advento do aerógrafo, desde então, evoluiu muito e revolucionou não apenas na área da pintura e da arte como um todo, mas também na de pesquisas e produção de novos materiais, principalmente polímeros em solução ou a partir do fundido, na incorporação de partículas e até na produção de fibras, baseando-se nos conceitos da solução a sopro, citada anteriormente.

Com o passar do tempo, ele vem sendo mais bem avaliado e otimizado para alcançar uma maior reprodutibilidade de fibra e qualidade de material em larga escala⁹³. As limitações apresentadas pela eletrofiação por exemplo tornam a aerografia, baseada nos conceitos da técnica de FSS, promissora na produção de compósitos tridimensionais com aplicações, por exemplo, em engenharia de tecido⁹⁴.

Quanto a esse novo método de obter micro e nanofibras, alguns trabalhos relatam a utilização do aerógrafo⁹⁵⁻¹⁰⁹ e de uma de suas adaptações, ou da pulverização de soluções em substratos. STEELE, A. e colaboradores⁸⁷ inicialmente descreveram essa técnica com o auxílio de um aerógrafo de dupla ação para fabricar superfícies super hidrocólicas, pulverizando, a uma distância de 30cm, nanopartículas de ZnO (50nm) suspensas em acetona e misturadas com uma emulsão de copolímero Perfluoroalquilo metacrílico-PMC, 30% em peso dissolvido em água⁵.

No trabalho de PHAM e colaboradores⁸⁸, um aerógrafo com um diâmetro de bocal de 0,2 mm foi ajustado no modo de ação simples para depositar uma proporção de dispersão de óxido de grafeno em substrato de quartzo via um gás N₂ pressurizado. A pressão de entrada foi de 2 bar e a velocidade de pulverização foi de 3 mL/min, além de a distância entre a ponta do bocal e o substrato ter sido de 12 cm. As imagens de microscópio de força atômica mostraram claramente películas contínuas resultantes da sobreposição de folhas de grafeno e uma morfologia de superfície uniforme⁶.

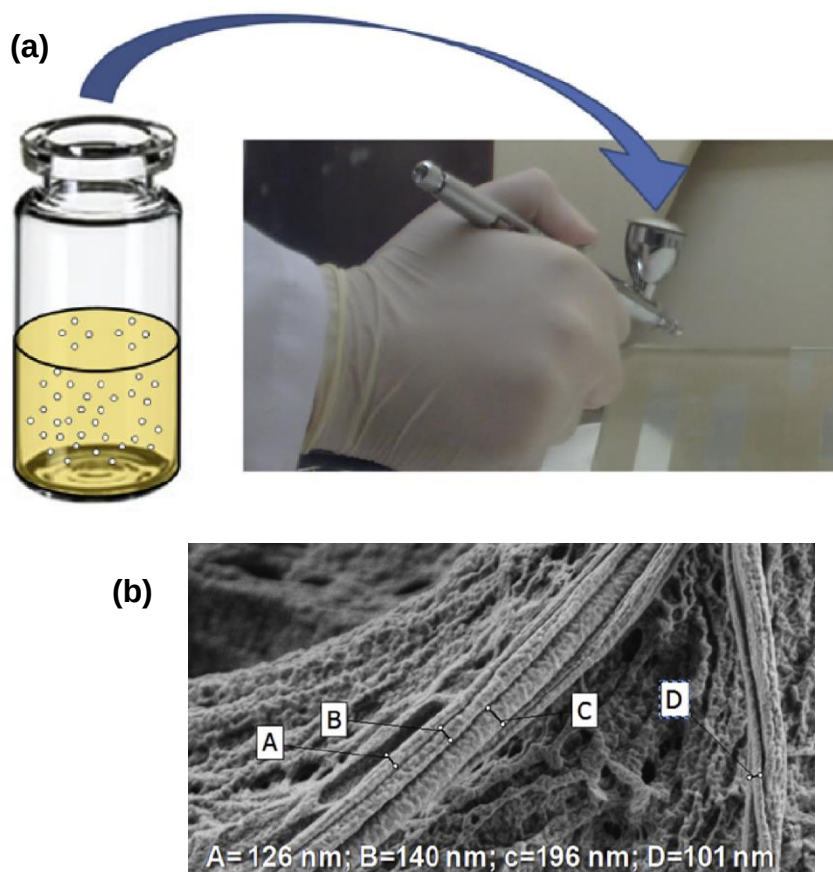
Três vedantes cirúrgicos comercialmente disponíveis – cola de fibrina, hidrogel de polietilenoglicol e cianoacrilato – foram utilizados em teste com ratos para o estudo da eficácia de vedação de perfurações intestinais, os quais foram depositados com o auxílio do aerógrafo como adjuvante para vedação de anastomoses gastrointestinais nos trabalhos de KERN *et al.* e colaboradores¹⁰¹. Além de satisfatórios resultados, a prática mostrou-se versátil para outros usos clínicos.

O trabalho de SUSANNA G. e colaboradores descrevem promissora técnica para um sistema de revestimento com a utilização do aerógrafo por pulverização de uma mistura de poli (3-hexiltiofeno): éster metílico do ácido [6,6] - fenil C61 butírico (P3HT:PCBM) em substrato desenvolvido em ambiente convencional sob cobertura química para fabricação de células solares poliméricas¹⁰². As eficiências de conversão foram potencializadas otimizando os parâmetros do sistema de pulverização, tais como espessura da película, tempo de pulverização, distância entre a amostra e o aerógrafo, temperatura do substrato, entre outros.

O aerógrafo foi utilizado para depositar diferentes materiais adsorventes sobre um substrato plano autoaquecido, no trabalho de LAHLOU e colaboradores¹⁰³, caracterizando a capacidade de adsorção e analisando a resposta de dessorção do pré-concentrador em função do tempo. Sua capacidade de adsorção em relação ao benzeno foi comparada em termos de fator de concentração. E a ativação química dos precursores conduz a adsorventes com diferentes áreas de superfície e distribuição de tamanhos de poros⁹.

De maneira análoga, nanocompósitos de PVDF, com diferentes quantidades de TiO₂ sob a forma de filmes por sopro de fiação foram obtidos com a utilização de um aerógrafo comercial e ar comprimido no trabalho de GONZÁLEZ-BENITO e colaboradores¹⁰⁴. As partículas suspensas em uma solução 10% (m/V) de PVDF dissolvido em uma mistura de dimetilformamida/acetona foram depositadas em substratos de vidro (Figura 7). Os resultados evidenciaram que as nanopartículas ficam presas e são distribuídas uniformemente por esta técnica, além de a topografia do material obtido ser fortemente influenciada pelo teor das partículas⁹².

Figura 7. (a) Método esquemático de suspensão de nanopartículas em soluções de PVDF, utilizando um aerógrafo comercial para depositar os materiais à base de PVDF sobre substratos de vidro; e (b) Detalhe das nanofibras criadas utilizando o aerógrafo

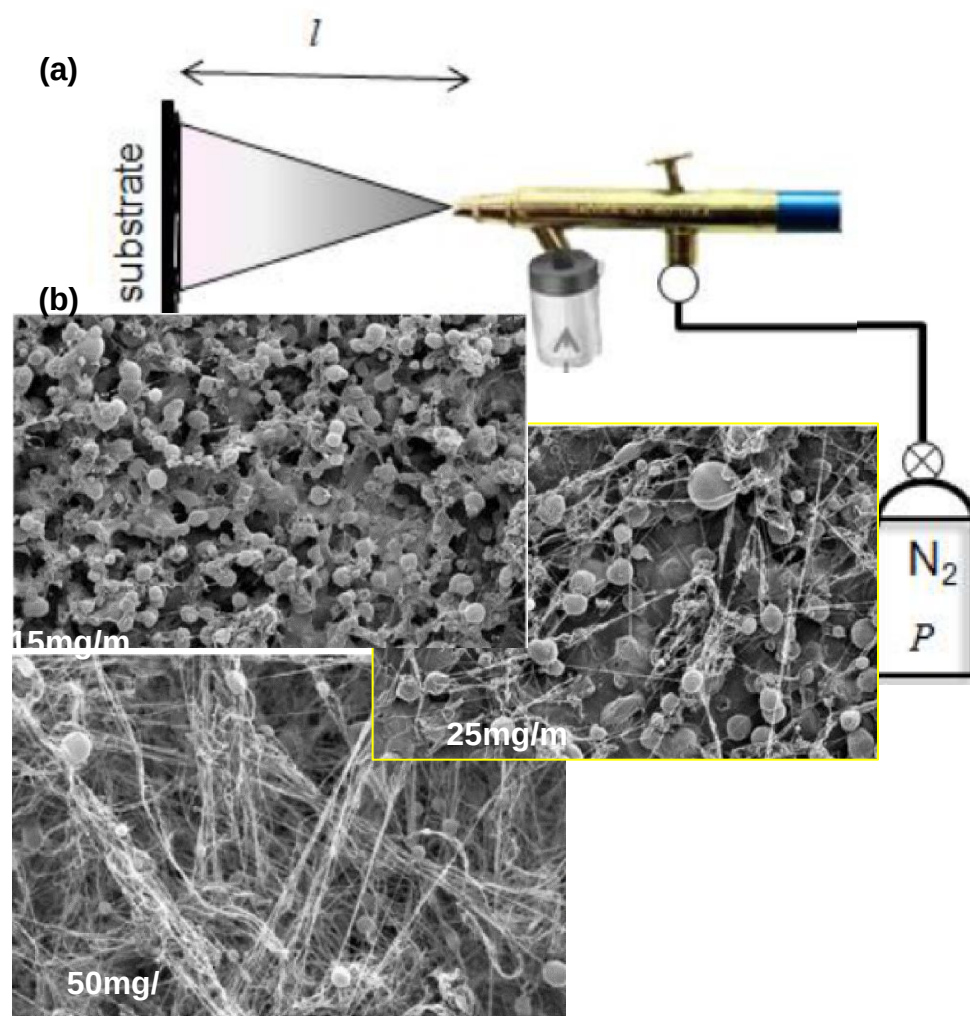


Fonte: GONZÁLEZ-BENITO, J. *et al.* (2017)¹⁰⁴.

SRINIVASAN e colaboradores¹⁰⁵ verificaram que um modelo de aerógrafo, comumente usado para pintura, poderia ser carregado com solução PMMA e usado para obtenção de nanofibras PMMA em uma etapa de seu trabalho. As fibras foram obtidas através do gás nitrogênio com uma pressão 170kPa (1,7bar) e distância de trabalho de 25cm sob uma temperatura constante 21,6°C e umidade relativa de 20-60% (Figura 8a).

Os autores verificaram que aumento da concentração, assim como em trabalhos com eletrofiação, era um dos parâmetros determinantes para a morfologia das fibras. Para baixas concentrações (15mg/mL), as amostras apresentam características corpusculares; com um aumento, as amostras apresentam contas (*beads*) em pequenas tiras (*string*) (25mg/mL) até chegarem à formação de fibras (50mg/mL) (Figura 8b) e, posteriormente, ocorre a otimização da melhor fibra.

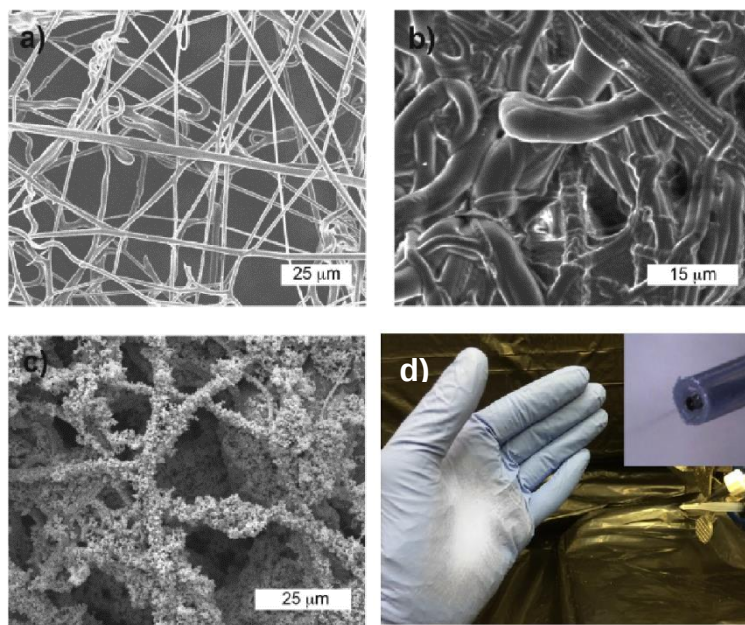
Figura 8. (a) Esquema experimental para obtenção das amostras e (b) micrografias das amostras aerografadas de PMMA para concentrações de 15, 25 e 50mg/mL



Fonte: adaptado de SRINIVASAN, S. *et al.* (2011)¹⁰⁵.

VURAL M. e colaboradores¹⁰⁶ desenvolveram um novo método para obter fibras condutoras a partir de uma adaptação do aerógrafo, via solução a sopro depositando as fibras de poli (estireno-bloco-isopreno-bloco-estireno) – SIS dissolvido tetrahidrofurano – THF em solução precursora para nucleação das nanopartículas. A Figura 9 apresenta a adaptação e as micrografias que os autores obtiveram das amostras¹⁰⁶.

Figura 9. (a) Micrografias das fibras obtidas; (b) fibras inchadas na solução precursora de formação de nanopartículas, a partir da nucleação; (c) fibras recobertas com nanopartículas de prata, após o processo; e (d) exemplo da obtenção das amostras a partir da adaptação do aerógrafo.

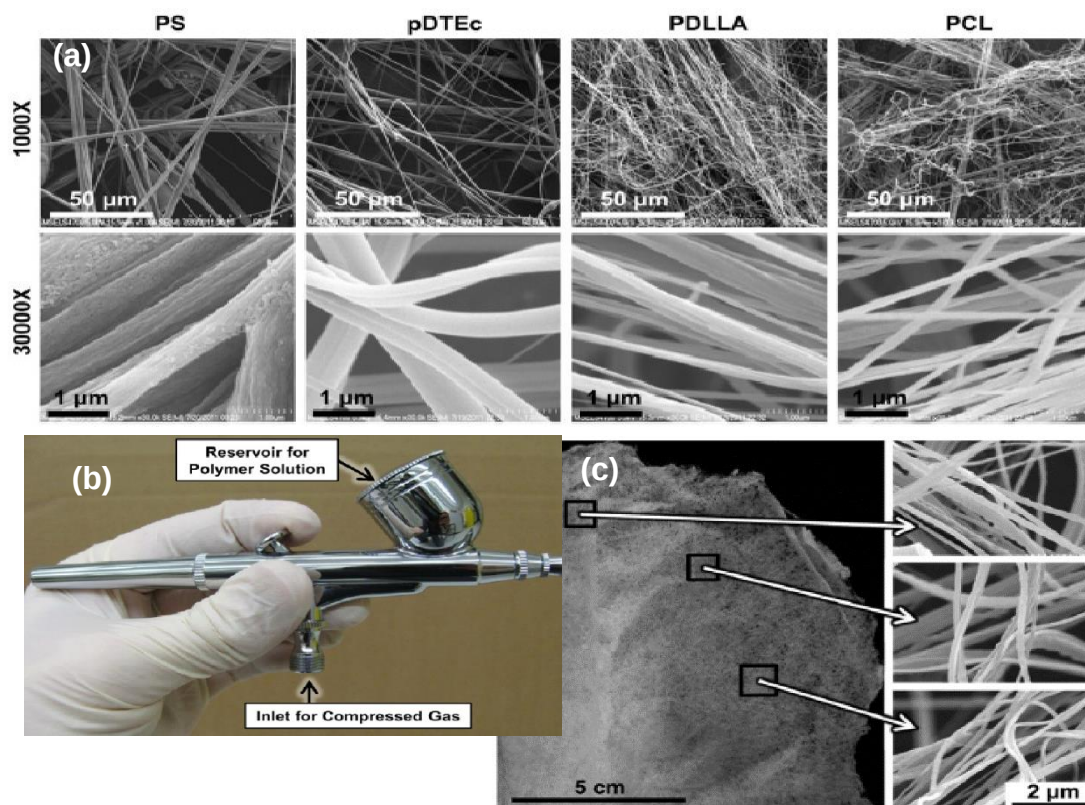


Fonte: Adaptado de VURAL, M. *et al.* (2015)¹⁰⁶.

Os resultados evidenciam a obtenção das fibras com concentração de até 20% em massa por volume (wt/vol) pelo método da aerografia. Com uma taxa de alimentação constante (10mL/H), a pressão do ar também foi mantida constante durante o processo de fiação a 50psi (3,45bar). O diâmetro médio das fibras após a fiação foi de $1,66 \pm (0,70\mu\text{m})$, constituindo uma estrutura de rede com fibras cilíndricas, além de resultados satisfatórios quanto à condutividade elétrica do compósito e às propriedades mecânicas.

As condições de solução e deposição de nanofibras PLGA foram otimizadas em um estudo piloto em animais no trabalho de BEHRENS A. M e seus colaboradores, e os resultados ilustram o amplo potencial dessa técnica em várias aplicações cirúrgicas. O estudo demonstra que, embora a exposição aguda a altas concentrações de um solvente tal como a acetona, mesmo sendo esta tóxica, não afete sua viabilidade, as fibras produzidas com a utilização do aerógrafo convencional via solução a sopro também evaporam rapidamente, antes mesmo que a fibra seja depositada.

Figura 10. Fibras obtidas através da utilização do aerógrafo em(nas) micrografias para os 4 polímeros obtidos com aumento de 1Kx e 30Kx, (b) aerógrafo utilizado para fiação a sopro e (c) fotografia de filme de PCL obtido, estando em destaque as micrografias das nanofibras



Fonte: TUTAK, W. *et al.* (2013)¹⁰⁷.

TUTAK, W. e colaboradores¹⁰⁷ avaliaram a versatilidade do aerógrafo (Figura 10a), comparando as propriedades com nanofibras obtidas também por eletrofiação a fim de testar a capacidade do material para apoiar a diferenciação de células-tronco. Quatro (4) diferentes polímeros foram usados: Poli (estireno) – PS, Policaprolactona – PCL, Poli (ácido láctico) ou ácido poliláctico – PDLLA e Poli (desamino-tirosil-tirosina etil éster carbonato) – pDETc.

O aerógrafo foi ligado a um gás nitrogênio com pressão de 241 kPa (0,00241bar) e a distância entre o bico e o alvo foi mantida constante a 20cm para todas as experiências. Quanto às comparações entre as duas técnicas, constatou-se que ambas são capazes de produzir nanofibras em larga escala, sendo que as nanofibras aerografadas frequentemente saíram mais alinhadas, contendo até 100 fios por grupo e com morfologia identica à eletrofiação.

Os diâmetros das fibras de PS, PDLLA, pDTEc e PCL foram em média de 643, 420, 88, 79 e 185nm, respectivamente, com concentrações inferiores a 15% em massa. A porosidade do material obtido variou entre 77-95%, enquanto as fibras obtidas por eletrofiação apresentaram uma porosidade de 67%, além de serem mais economicamente viáveis, mais fáceis para manuseio e de serem produzidas por meio de um processo mais seguro. O trabalho ainda averigua a quão vantajosa é a utilização da técnica de pintura, uma vez que a tinta pode ser depositada em superfícies irregulares, potencializando a utilização desse método.

JIN e colaboradores¹⁰⁸ utilizam o aerógrafo em seu trabalho para denominada na área de expressão transitória de plantas para otimização de parâmetros envolvidos no processo de bombardeamento, a partir de vetores baseados em vírus para se elevar o nível de expressão genética da planta, o que posteriormente chamaram de nova técnica para facilitar uma produção escalonada de proteínas recombinantes em plantas.

Uma adaptação do aerógrafo de dupla ação, com um dispositivo de fluxo de ar clinicamente aprovado e estéreis, foi utilizada no trabalho de WINNDT, T.S. e colaboradores¹⁰⁹ com uma pressão de 1bar a uma distância de 2 cm a fim de pulverizar cola de fibrina celular para estudo de reconstituição e recobrimento ósseo.

Conforme já dito, a técnica da aerografia é muito similar à técnica de FSS. Ela está diretamente relacionada ao aumento da pressão e de ar utilizados, além da distância de trabalho, do anteparo ou coletor rotativo presente na maioria das metodologias e que também em sua maioria é determinante na morfologia da fibra. O quadro 2 resume a técnica de FSS por meio da aerografia.

Quadro 2. Resumo das vantagens e desvantagens apresentados pela FFS por meio da aerografia

FSS VIA AEROGRAFIA	
Vantagens	Aparelhagem obtida comercialmente
	Altas taxas de produção
	Diâmetros menores
	Parâmetros experimentais reduzidos
	Fácil e versátil manuseio
	Coleta em qualquer alvo ou alvo vivo
	Baixo custo
	Uso de gás comprimido
Desvantagens	Concentrações menores
	Sucessivos entupimentos, devido à alta viscosidade
	Limitação da pressão conforme o aparelho
	Limitação de demais parâmetros experimentais

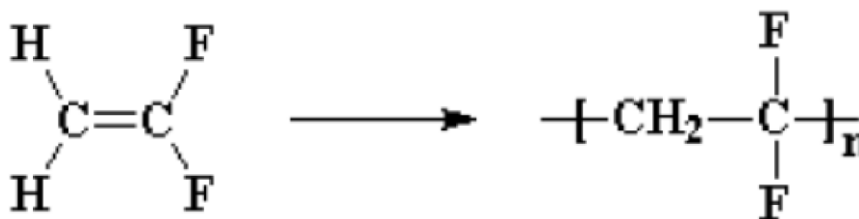
Fonte: Elaboração do autor.

Um dos polímeros mais usados nas diversas áreas de processamento – inclusive neste trabalho – e com sucesso nas principais técnicas de produção de fibras poliméricas citadas anteriormente é o poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF, por apresentar, por exemplo, propriedades peculiares, além de excelentes propriedades mecânicas, o que será abordado no próximo tópico.

3.4 Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF é um polímero termoplástico de natureza cristalina formado a partir do monômero fluoreto de vinilideno – VDF (Figura 11). Por apresentar estrutura semelhante ao polietileno – PET e ao politetrafluoretileno – PTFE, suas propriedades se assemelham às destes polímeros. Sua massa molar (M_w), para a maioria é da ordem de 10^5 g/mol, correspondendo a cadeias em média com 2.000 unidades de repetição.

Figura 11. Fórmula estrutural do monômero VDF e da unidade repetitiva do PVDF

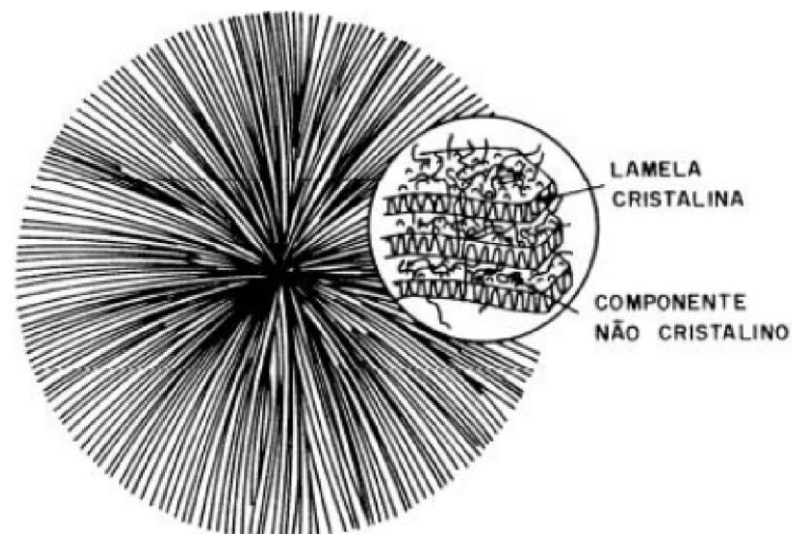


Fonte: Adaptado de Zadorosny, L. (2013)⁷⁶.

O PVDF pode apresentar quatro fases estruturais distintas^{110,111} – denominadas α , β , γ e δ –, devido ao raio atômico do Flúor (F), por ser muito pequeno, e não oferecer um impedimento nos –rearranjos conformacionais das macromoléculas, favorecendo, então, a ocorrência de diferentes fases cristalinas. Isso faz com que o polímero apresente um grau de cristalinidade¹⁰, dependendo de sua processabilidade e do tratamento térmico submetido, que pode variar de 45 a 60%¹¹².

O mesmo ainda se cristaliza em estruturas esferulíticas¹¹³⁻¹¹⁸, mais evidentes na fase γ , formadas por regiões lamelares radiais e regiões amorfas localizadas entre elas, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12. Estrutura semicristalina dos esferulitos com os cristais lamelares de forma radial, alternada com regiões amorfas

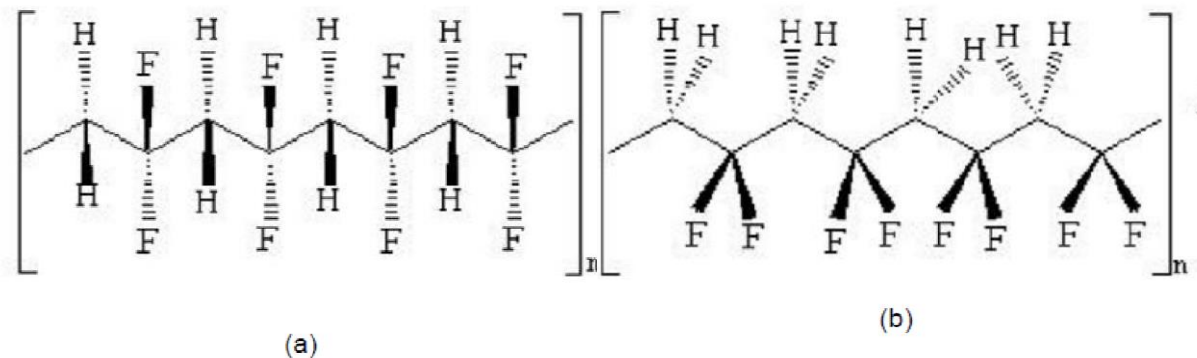


Fonte: BROADHURST e colaboradores (1978)¹¹⁵.

De suas fases cristalinas, a fase α , apolar (não polar), é a mais comum de se obter, porém a fase β polar é considerada a mais importante, pois apresenta atividades piezelétricas e piroelétricas mais elevadas, o que potencializa a aplicação tecnológica do material.

Em condições adequadas de temperaturas e estiramento mecânico uniaxial e biaxial, a fase β pode ser obtida facilmente a partir de filmes na fase α ¹⁰⁴. A Figura 13 mostra as projeções das cadeias para as principais fases do PVDF¹¹⁷. Ele apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) em -50°C e temperatura de fusão entre 160°C a 190°C ¹¹⁸, que varia devido a suas fases cristalinas.

Figura 13. Projeções das cadeias mais comuns do PVDF em (a) projeção da cadeia de PVDF fase α de forma sindiotática e (b) projeção da cadeia de PVDF fase β da forma isotática¹¹⁴



Fonte: PRAMODA e colaboradores (2005)¹¹⁷.

Material que se destaca entre os outros polímeros por apresentar alto potencial tecnológico devido a suas excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, o PVDF é também altamente inerte devido a sua restrição esteroquímica, o que lhe confere resistência ao ataque de produtos químicos, favorecendo o ser facilmente processável na forma de filmes flexíveis¹¹³. O PVDF ainda possui um parâmetro de solubilidade em torno de $\delta = 11,33 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, o que o torna insolúvel em solventes com valores menores ($\delta < 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), como hidrocarbonetos, e em valores mais elevados ($\delta > 14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), como água e alcoóis. E, quando na presença dessas características, o PVDF apresenta-se altamente higroscópico, sendo esta uma de suas desvantagens, uma vez que fatores ambientais podem dificultar sua processabilidade^{119,120}.

Entretanto o material é facilmente dissolvido em solventes com parâmetro de solubilidade dentro dessa faixa, como é o caso do N-dimetilformamida-DMF ($\delta = 12,14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) e do N-dimetilacetamida ($\delta = 11,10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) –, solventes orgânicos caracterizados por apresentar um momento dipolo^{119,120}.

Como encontrado na maioria dos trabalhos, utilizando-se o DMF como solvente para baixas taxas de evaporação do solvente com temperaturas menores que 70°C, a configuração *all trans* é favorecida, evidenciando a formação da fase β , e as altas taxas de evaporação, com temperaturas maiores do que 110°C, favorecem as configurações *trans-cis*, nas quais forma-se a fase α ¹¹¹.

A fácil processabilidade na forma de membrana favorece principalmente a aplicação dela como membrana de adsorção, membrana para ultrafiltração^{121,22} ou

membrana de destilação¹²³, como reportado anteriormente^{28,30}. E ainda a incorporação de materiais que exibiam esse comportamento aumenta significativamente essas propriedades, sendo este um dos objetivos do presente trabalho enfatizados em tópicos anteriores.

3.5 A grafita e a obtenção do grafeno

O Carbono (C) é um material que pode apresentar diferentes estruturas, formas alotrópicas. Ao todo, 6 tipos são encontrados, sendo que para cada uma dessas formas têm-se características distintas associadas. São eles: o diamante, a grafita, o carbono desordenado ou amorfo, o fulereno (C₆₀), os nanotubos de carbono e, o mais atual, o grafeno¹²⁴.

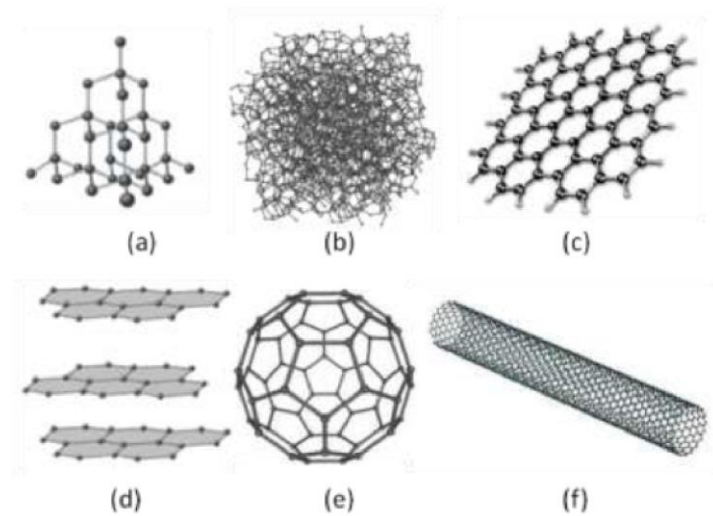
A grafita, corriqueiramente chamada de grafite, é o alótropo mais comum e a mais abundante, sendo o Brasil seu terceiro maior produtor. Esse mineral de cor cinza pode ser encontrado na forma de flocos ou pó, com partículas em diferentes tamanhos. Há tempos ele desperta certo interesse por, diferentemente do diamante, apresentar comportamento condutor anisotrópico (10^{-4} S/cm), o que lhe confere aplicações em componentes eletrônicos, baterias e muitos outros¹²⁵.

Dos tipos citados anteriormente, a grafita apresenta-se mais estável em condições normais de temperatura e pressão do que os demais, oxidando apenas em temperaturas superiores a 550°C^{124,125}.

O material apresenta estruturas do tipo lamelar, em camadas, sendo formado por átomos de carbono que, dependendo da distribuição, podem assumir uma estrutura hexagonal ou romboédrica em hibridização sp^2 , devido a ligações σ com três átomos de carbono adjacentes. Cada átomo dessa rede oferece um elétron num orbital perpendicular ao plano da camada estrutural, e os elétrons formam ligações π deslocalizadas, às quais se deve sua condutividade elétrica.

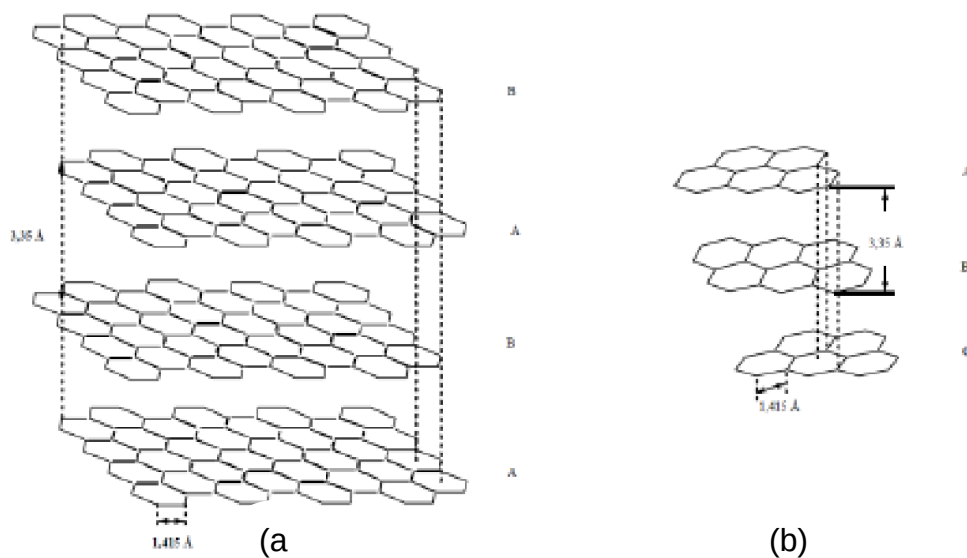
A Figura 14 apresenta diferentes formas do carbono elementar, e a Figura 15, a estrutura da grafita na forma hexagonal e na forma romboédrica¹²⁶⁻¹²⁹.

Figura 14. Representação das de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (a) diamante; (b) carbono desordenado (amorfo); (c) grafeno; (d) grafite; (e) fulereno C60; (f) nanotubo de carbono de parede simples



Fonte: MATOS, C. F. (2011)¹²⁸.

Figura 15. Estruturas das grafitas em (a) hexagonal e (b) romboédrica



Fonte: GOMES, M. L. M (2015)¹²⁹.

Essas camadas estão ligadas umas às outras por interação molecular de Van de Walls, e, devido a uma fraca interação, a grafita permite intercalação de grandes quantidades de espécies químicas, como moléculas e íons, no espaçamento entre seus

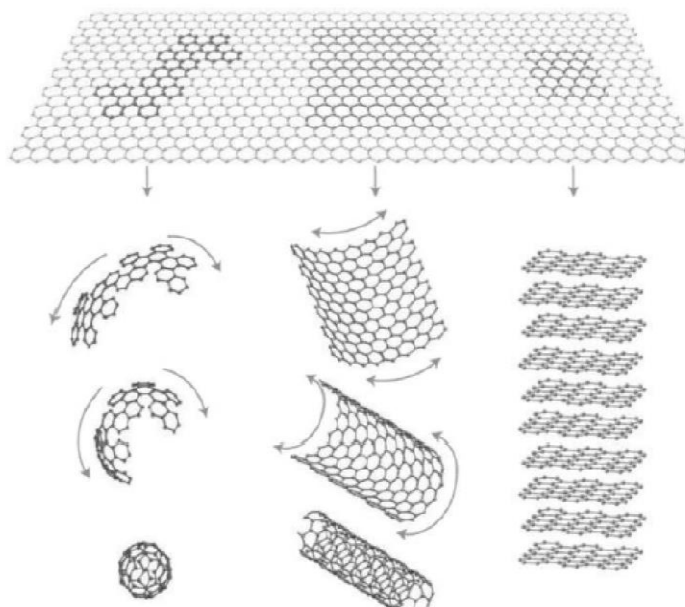
planos basais, fazendo com que a distribuição entre os planos seja facilmente rearranjada; além disso, essa distribuição ainda facilita o deslizamento dessas lâminas sobre as outras¹²⁶⁻¹²⁹.

A inserção das espécies entre esses espaçamentos e a separação das lâminas através de processos mecânicos ou químicos, como a oxidação da grafita, pode resultar no óxido de Grafite – GO, um material semelhante à grafita, mas em camadas contendo carbono, oxigênio e hidrogênio com diferentes proporções e que se torna um dos precursores para a obtenção da forma alótropa do carbono, responsável pelo aumento considerável do interesse pelo material nos últimos anos¹³⁰. Essa lâmina individual é chamada de Grafeno. As propriedades do grafeno e sua obtenção a partir da oxidação do grafite são o que discutiremos a seguir.

Desde sua descoberta (2004), que rendeu o prêmio Nobel (2010) ao grupo de pesquisadores ingleses responsáveis pelo estudo, o Grafeno, inicialmente proposto de forma teórica, tornou-se um dos materiais mais estudados nas diversas áreas da pesquisa¹³¹.

Grafeno é o nome dado a uma única camada, ou melhor, a uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si, também por hibridização em sp^2 , formando uma rede bidimensional. Por ser definido nessa estrutura, é ideal para o estudo das propriedades físico-químicas de diversos materiais e aplicações de estrutura em nanométrica, além de ser precursor de outros materiais com outras dimensionalidades. A Figura 16 ilustra essa representação.

Figura 16. Grafeno como um material de construção bidimensional para materiais de carbono de todas as outras dimensionalidades



Fonte: GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. (2007)¹³².

Devido a sua estrutura, ele se torna um condutor, similar ao cobre, com excelente condutividade elétrica (até 2×10^4 S/cm) e mobilidade eletrônica $2 \cdot 10^5$ cm²/V · s (100 vezes maior que o Silício). Como condutor de calor, em temperatura ambiente pode atingir 5.000 W/m · K, o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações. Além disso, verificou-se que ele, em um cristal bidimensional no estado livre, não apresenta instabilidade termodinâmica como, como se havia acreditado anteriormente¹³¹⁻¹³³.

O grafeno torna-se mais forte e mais dúctil que o diamante, mas ao mesmo tempo pode ser esticado em 25% do seu comprimento, apresentando um módulo de Young extremamente elevado (1TPa) e a maior resistência intrínseca, aproximadamente de 130 GPa, além de uma área superficial muito elevada, cerca de 2.600 m²/g, bem maior do que as áreas superficiais do próprio grafite (10 m²/g)¹³³⁻¹³⁷.

Valores elevados, dos itens acima citados, na monocamada de grafeno resultam de uma pequena massa efetiva, o que ainda lhe garante que seus elétrons irão se comportar como partículas sem massa, deslocando-se a uma velocidade aproximada de 10⁶m/s¹³¹⁻¹³⁵.

Quanto a suas propriedades ópticas, ele apresenta uma transparência quase total, podendo absorver uma fração de 2,3% da luz¹³⁸. Suas propriedades ópticas estão

fortemente relacionadas com suas propriedades eletrônicas, além de sua estrutura eletrônica apresentar baixa energia, o que lhe confere sintonia de propriedades óticas ultra-rápidas^{136,139}.

Por ser altamente benéfico e com qualidades atóxicas, principalmente condutora e transparente, o Grafeno favorece uma aplicação eletroanalítica justamente por sua grande superfície, enquanto em estado puro ele normalmente interage com outras moléculas via adsorção física (π - π interações)¹³⁸.

De forma geral, quanto a suas aplicações, o grafeno é comumente aplicado em substrato para sensoriamento de moléculas biológicas, gases e vários compostos orgânicos e inorgânicos de aplicações eletroquímicas relacionadas à detecção e à energia¹³⁹, como, por exemplo, os biossensores para detecção de glicose, frutose, aminoácidos e DNA¹⁴⁰⁻¹⁴⁴.

Os supercapacitores são uma classe de dispositivos eletroquímicos para armazenamento e liberação de energia rápida e reversível. Eletrodos de grafeno podem aumentar de 20 a 30% a capacitância desses componentes. O fato de o material possuir uma elevada área superficial possibilita maior capacidade de armazenamento de íons dos eletrólitos utilizados para fabricação do dispositivo^{145,146}. E, mais recentemente, descobriu-se que essa capacidade se aplica também a membranas de adsorção¹⁴⁷⁻¹⁴⁹, principal tema de estudo do presente trabalho.

Essas propriedades únicas é que fazem com que, a partir do isolamento do grafeno, ele se torne o candidato para inúmeras aplicações, assim como para a criação de novos materiais e compósitos a partir de sua incorporação. Além disso, sua obtenção é um desafio tecnológico, o que é apresentado no próximo tópico.

3.6 Métodos para a obtenção do grafeno

Devido às excelentes características mencionadas anteriormente, com o passar dos anos surgiu um grande interesse no desenvolvimento de rotas práticas, economicamente viáveis, com alto rendimento e pureza para obtenção do grafeno¹³¹.

As principais são *bottom-up* e *top-down*. O método *bottom-up* envolve sintetizar grafeno partindo de moléculas de carbono simples, como metano e etanol, por exemplo, incluindo o crescimento epitaxial sobre substratos de SiC e Deposição de Vapor Químico – CVD. Uma alternativa para a produção em larga escala, baixo custo e alta qualidade pode ser obtida através do ataque oxidativo em nanotubos de carbono e,

consequentemente, seu desenrolamento, porém esse método mostra-se muito lento e complicado¹⁵⁰⁻¹⁵³.

Nesse contexto, a grafita (grafite) pode ser intercalada no processo, preparada a partir de tratamento químico ou eletroquímico, como ácidos nítricos e sulfúricos compostos com átomo e moléculas intercaladas nas camadas de grafeno. Daí, posteriormente, quando aquecida em um processo muito rápido a dada temperatura, obtém-se a grafita expandida, devido à decomposição do agente intercalante sem danificar as camadas de carbono¹⁵³⁻¹⁵⁶.

A alta porcentagem de oxigênio é muito importante para a expansão e esfoliação das lâminas de grafeno, visto que representa o número de moléculas que se decompõe em gases pelo tratamento térmico, gases como dióxido de carbono (CO_2) e vapor d'água (H_2O), que causam a rápida expansão¹⁵⁷.

Entretanto, inclusive nessa metodologia, a rota de oxidação do grafite para a posterior obtenção de óxido de grafeno é amplamente utilizada devido aos baixos custos envolvidos, com produção em larga escala, direta e simples, além da possibilidade de utilização de diferentes grafites precursores, que, mesmo apresentando defeitos estruturais, possuem uma gama de aplicação.

A esfoliação do grafite para obtenção do grafeno a partir do óxido de grafite tem sido investigada devido à produção de monocamadas com dimensões únicas e ainda possibilidade de utilização de solventes comuns, como a água^{129,131}. Em diferentes rotas de oxidação, que, mesmo intensivamente investigadas nos últimos anos (e até produzido comercialmente), o número de variáveis envolvidas no processo permitiu a avaliação de diferentes condições desses processos, aumentando também a variedade de materiais obtidos a partir do grafeno. O quadro 3 resume os principais métodos de preparação do grafeno¹³¹.

Quadro 3. Diferentes métodos de preparação de grafeno

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	<i>Scotch-tape</i>	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	<i>4H-/6H – SiC wafer</i>	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (<i>ultrahigh</i> vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Deposição química em fase de vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, e subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, óptico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

Fonte: Retirado de VIERA SEGUNDO e colaboradores (2016)¹³¹.

As pesquisas atuais apontam um alto rendimento e baixo custo na abordagem por meio da conversão química da grafita para seu óxido e seguida por redução, e, por isso, essa abordagem tem sido considerada a mais adequada. Talvez uma das principais vantagens da utilização do grafite como precursor do óxido seja a ampla oferta dele no país, como citado anteriormente¹⁵⁸⁻¹⁶⁰.

No processo de oxidação, os átomos de oxigênio são inseridos através de diversos grupos funcionais, os quais são ligados às extremidades do plano basal da estrutura do grafite. E conforme já dito, enquanto a grafita é composta por um empilhamento de lâminas de grafeno, o óxido de grafite é composto por um empilhamento de lâminas de grafeno, ou melhor, por uma modificação das lâminas de grafeno¹⁶¹⁻¹⁶³.

As oxidações rompem a estrutura eletrônica deslocalizada da grafita e fornecem uma variedade de funcionalidades químicas, daí a ideia de grafite quimicamente modificado, justamente porque no processo de obtenção do grafeno por oxidação sua esfoliação não é observada¹⁶⁴. Dependendo dessas condições, durante a oxidação e separação para obtenção do material, o óxido de grafite pode apresentar quantidades variáveis de oxigênio e, consequentemente, também na relação carbono/oxigênio¹²⁵.

Todavia o óxido de grafeno é similar quimicamente ao óxido de grafite, embora estruturalmente diferentes. Enquanto o óxido de grafite é composto por lâminas empilhadas, o óxido de grafeno é esfoliado e se apresenta em monolâminas, ou poucas camadas de lâminas^{125,126,129}.

Várias condições e diversos reagentes para a oxidação do grafite são intensivamente estudados, os quais podem ser amplamente classificados como obtidos à base de Clorato, de métodos desenvolvidos por Brodie, Staudenmaier e Hofmann e dos métodos à base de Permanganato e Nitratos, estudados por Hummers e Offeman, possuindo variações com pequenas modificações¹⁶⁵⁻¹⁷².

Em 1958, Hummers relatou o método mais comum utilizado atualmente. Nesse procedimento, o grafite é oxidado pelo tratamento com permanganato de potássio e nitrato de sódio na presença de ácido sulfúrico concentrado. Resumidamente o procedimento de Hummers (1958)¹⁶⁹ foi o que levou à redução dos perigos associados com a síntese de Staudenmaier, relacionados à utilização do Clorato de Potássio e à produção do gás ClO_2 , além de gases tóxicos, tais como NO_2 e N_2O_4 ¹²⁵. Inicialmente, as quantidades de cada reagente eram muito altas, mas, ao longo do tempo, novas técnicas surgiram, sendo chamadas de métodos de Hummers modificados^{131,144-174}. Esses não só modificam a

estequiometria da reação, mas também a temperatura e os parâmetros de tempo de oxidação^{171,172}.

A redução térmica apresenta vantagens por manter uma pequena fração dos grupos funcionais, inseridos na etapa de oxidação, sendo que, após o processo de redução térmica, é possível restaurar a rede de ligação π e reestabelecer a condutividade elétrica do material, uma vez que tanto o óxido de grafite como o óxido de grafeno são isolantes, facilitando a interação com a matriz polimérica¹⁷⁴⁻¹⁷⁶.

Em relação à redução química, o processo, por apresentar restauração da estrutura grafítica com eliminação total ou parcial dos grupos funcionais oxigenados, além de ser mais rápido, não apresenta a necessidade de utilizar solventes, o que é vantajoso para aplicações que requerem material seco, como, por exemplo, a aplicação em baterias e eletrodos. E essas são uma das mais importantes reações do óxido de grafeno^{125,129,159,174}.

A redução química do material pode ocorrer por uma variedade de meios químicos utilizando hidrazina, hidroquinona, boridreto de sódio e outros semelhantes, baseando-se em uma dispersão coloidal mais estável. Dessa forma, a redução promove introdução de impurezas, modificando a superfície do óxido. Talvez uma de suas vantagens seja que, mesmo sendo eficiente na remoção dos óxidos, quando a redução térmica é utilizada com hidrazina, por exemplo, tende a permanecer um nitrogênio ligado à sua superfície¹⁷⁴.

Enquanto a redução térmica, em altas temperaturas e gás inerte, promove perdas de 30% de sua massa e está associada à decomposição e volatilização de água e dos grupos oxigenados, , na estrutura eletrônica, mesmo sendo eficiente na restauração, a redução térmica é responsável pelos defeitos estruturais das lâminas, o que afeta as propriedades elétricas, diminuindo o transporte de elétrons, e as propriedades mecânicas das lâminas, através do enrugamento associado à ruptura planar das camadas de carbono^{125,174,177}.

Com essas modificações, variações em sua processabilidade vão se tornar fortemente influentes nas propriedades finais do material e podem ser alteradas conforme a aplicação destinada.

Dessa forma, apresentando-se emergente, esse método desperta, devido às suas inéditas propriedades mecânica, térmica, óptica e de transporte, grande interesse na área de engenharia e ciência dos materiais. A incorporação do material às nanofibras poliméricas, citadas no início, potencializa sua aplicação. Assim, o delineamento da pesquisa é discutido em tópicos a seguir.

4 MOTIVAÇÕES E JUSTIFICATIVAS

Anualmente toneladas de materiais tóxicos nocivos aos seres vivos são emitidos por chaminés e esgotos das indústrias, da atividade agropecuária e da mineração, o que tem atingido a hidrosfera, poluindo corpos hídricos em todo o mundo. Atualmente é difícil encontrar um lugar livre dessa poluição, até em águas que já passaram por algum processo de despoluição¹⁷⁸⁻²¹¹.

Nessa perspectiva, os impactos desencadeados pela indústria têxtil, desde o plantio do algodão até a confecção do produto, contribuem em muito para esse cenário. Mesmo utilizando uma área menor para produção de algodão do que a destina às demais agriculturas (aproximadamente 2%), ela ainda é responsável por cerca de 24% de todos os insumos agrícolas e pelo uso de inseticidas, e por 11% dos pesticidas da agricultura¹⁸⁵.

O consumo excessivo de água nos demais processos ao longo da cadeia produtiva têxtil, principalmente no tingimento, envolve contaminação do solo por uma série de contaminantes, como, por exemplo, ácidos ou compostos alcalinos, sólidos solúveis e demais compostos tóxicos¹⁸⁷. Estima-se que são usadas até 200 toneladas de água por tonelada de tecido na indústria têxtil. E a maior parte dessa água, que contém corantes residuais, além de outros produtos químicos perigosos, é devolvida à natureza como lixo tóxico²⁰²⁻²⁰⁸.

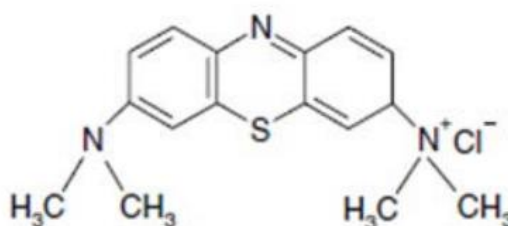
Sendo compostos de difícil decomposição e altamente tóxicos, os corantes podem causar contaminação e degradação do ambiente. Devido à sua alta solubilidade em água, os corantes têxteis podem ser absorvidos por vários organismos. E, uma vez que os organismos contêm fibras naturais, eles podem reagir com proteínas e a celulose nos vegetais, promovendo alterações na atividade fotossintética deles nos sistemas aquáticos. Um exemplo de alteração prejudicial estaria na passagem da radiação solar, que é impedida pelos corantes, afetando os seres vivos que habitam esses ecossistemas aquáticos¹⁸⁵⁻¹⁹⁰. Aproximadamente 100 microgramas de corante por litro de água já são suficientes para provocar, por exemplo, a morte de diferentes ecossistemas e inibir o crescimento de algas de água doce, ambos de elevada importância dentro da cadeia trófica²⁰²⁻²⁰⁸.

Mesmo timidamente difundidos, os riscos causados pela contaminação de corantes bem como os impactos causados pelos seus rejeitos, já se sabe que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ecossistemas terrestres e aquáticos, afetando

sua estabilidade, uma vez que tal procedimento pode gerar outros tipos de compostos, ainda mais tóxicos do que os presentes originalmente nos efluentes²⁰²⁻²⁰⁸.

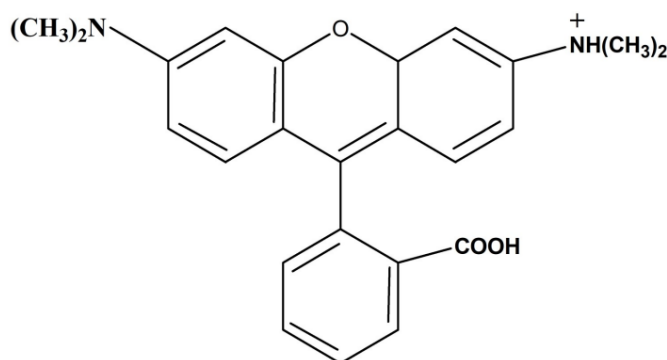
Dentre esses corantes contaminantes, destacam-se o AM ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) e a RD, ou Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$). Quanto às classificações dos corantes, ambos apresentam características ácidas. Nesta classe, existe um grande grupo de corantes aniônicos, portadores de um a três grupos sulfônicos caracterizados por substâncias com estrutura química baseada em compostos como: antraquinona, triarilmetano, ketonimina, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem alto grau de fixação e uma ampla faixa de coloração²⁰⁹. As Figuras 17 e 18 apresentam a fórmula estrutural dos principais corantes utilizados na indústria têxtil, todos contaminantes emergentes^{209, 210}.

Figura 17. Fórmula da estrutura do corante AM



Fonte: Retirado de ZHAI e colaboradores (2019)²⁰⁹.

Figura 18. Fórmula da estrutura do corante RD



Fonte: Retirado de OYEKANMI e colaboradores²¹⁰.

Diante desses problemas da produção têxtil, a purificação da água contaminada com corantes antes de ser devolvida ao meio ambiente faz-se necessária, e a tecnologia de adsorção, anteriormente apresentada, é o método mais promissor e robusto de

purificação da água a baixo custo, além de apresentar alta eficiência. Nesse contexto, materiais à base de carbono, semelhantes ao Óxido de Grafeno Reduzido, têm sido amplamente explorados para aplicações de adsorção devido à sua boa estabilidade química, diversidade estrutural, baixa densidade e adequação para produção em larga escala²¹¹.

E, ainda, a técnica utilizada para obtenção de membranas micro e nanofibras deste trabalho é ainda muito recente, com poucos artigos publicados e apresentando um grande potencial tecnológico, principalmente devido à sua rápida, fácil e alta taxa de produção de fibras, bem maior do que a de sua técnica antecessora. Ao analisar a temática proposta pelo trabalho, nota-se uma gama de possibilidades de temas que envolvem esses materiais, que, aliados à metodologia de adsorção, tornam-na muito promissora²¹⁰⁻²¹¹.

Uma ideia da utilização de corantes é sua similaridade química com demais compostos orgânicos²¹². Dessa forma, a obtenção do material e suas caracterizações serão apresentadas nos tópicos a seguir.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

O polímero utilizado foi o poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF, adquirido da Atofina do Brasil – Solef 1.008, na forma de pó, e, como solvente, foi utilizado o N, N-Dimetilformamida – DMF, fabricado pela Synth produtos para laboratório Ltda., ambos utilizados conforme recebidos.

O Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) foi adquirido do Laboratório de Organometálicos e Resinas LOR/Escola Politécnica/PUCRS, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA). O grafite precursor, Grafine 99200, menor tamanho de grão 75 µm, foi obtido na empresa Nacional de Grafite Ltda. Os reagentes utilizados foram Ácido Sulfúrico (97%), Ácido Nítrico (65%), ambos adquiridos da Química Moderna, Ácido Clorídrico (99%) via Merck e Clorato de Potássio (PA), adquirido na empresa Vetec, também utilizados conforme recebidos^{174,175}.

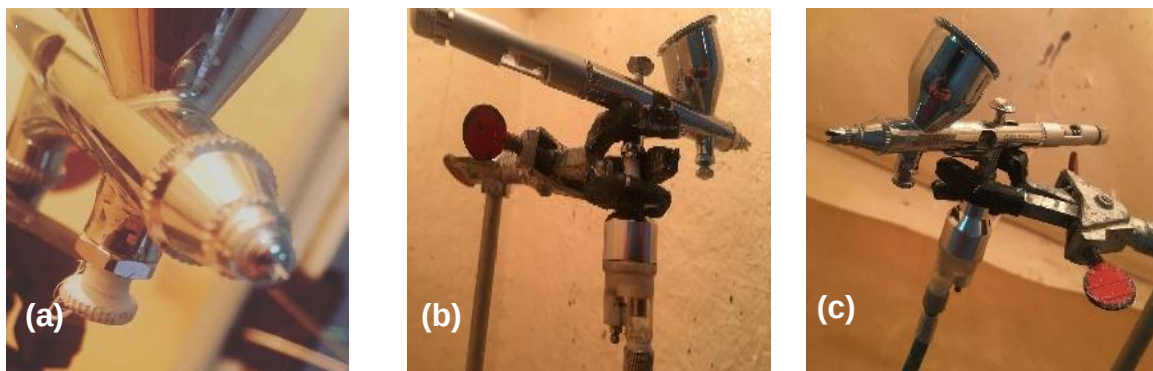
O óxido de grafeno foi obtido a partir do método de Staudenmaier¹⁶⁹⁻¹⁷⁷. E o Óxido de Grafeno Reduzido foi obtido por meio da redução térmica em forno de aquecimento, sendo que o pó de Óxido de Grafeno Reduzido (RGO)³ foi utilizado conforme recebido¹⁷⁴.

5.2 Obtenção das membranas de micro e nanofibras de PVDF via aerografia

Inicialmente preparou-se a solução de PVDF dissolvendo o polímero em DMF numa concentração de 40% (m/V) a uma temperatura de 70°C sob agitação magnética por aproximadamente 20 minutos e posterior resfriamento até a temperatura ambiente. Após resfriada, a solução foi adicionada ao recipiente do aerógrafo – da marca Saygma® modelo SW-770 – para posterior confecção das membranas. A Figura 19 apresenta fotos digitais do aerógrafo utilizado no processo de fabricação do material.

³ A metodologia descrita a seguir para a obtenção do RGO foi realizada pela Dra. Thuany Maraschin e pela Profa. Dra. Nara Regina na Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS), junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Detalhes da Síntese são apresentados no Anexo I.

Figura 19. Fotografia digital de aerógrafo comercial; (a) detalhes do bico, (b) estrutura e (c) detalhes do reservatório

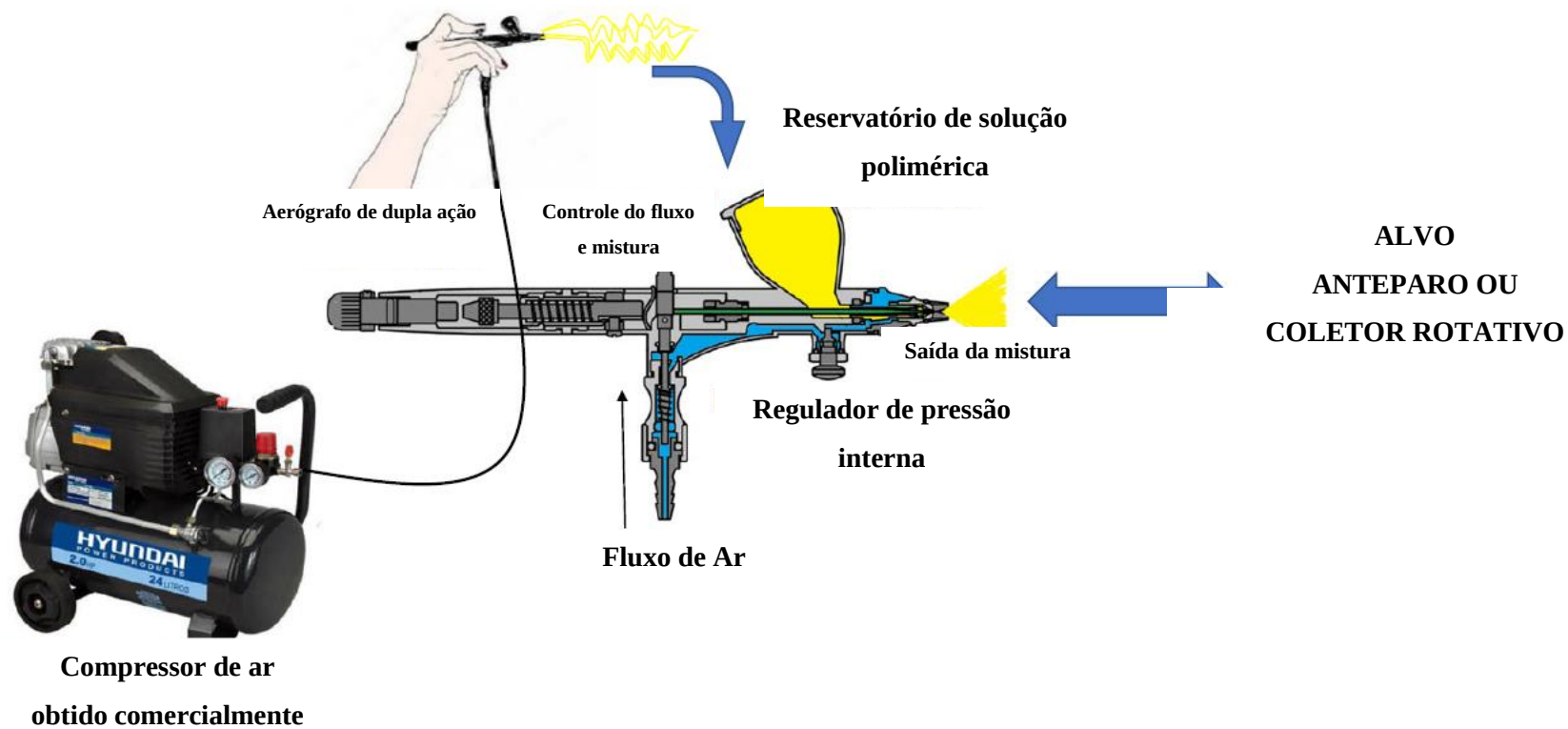


Fonte: Retirado de DIAS e colaboradores (2019).

A configuração do aparato experimental (Figura 20) foi constituída por um aerógrafo, um compressor de ar da marca Hyundai-HYAC24D, equipado com um regulador de pressão (P) e um anteparo posicionado a uma distância de trabalho (D) e fixo a partir do bocal. Foram otimizadas as condições de fabricação das micro e nanofibras, tendo sido, para isso, obtidas amostras para diferentes valores de pressão (3, 5 e 7 bar) e distância de trabalho (10, 15, 20 e 25 cm).

Devido ao comportamento hidrofóbico do PVDF e ao alto índice de umidade relativa do ar apresentado quando dos experimentos e que afetava a produção das membranas com micro e nanofibras, algumas soluções salinas foram utilizadas no interior da capela para controlar essa umidade. Foram então utilizadas soluções saturadas de Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Carbonato de Potássio(K_2CO_3)²¹³ e Cloreto de Sódio (NaCl) (Sal Grosso), utilizados conforme adquiridos e a temperatura ambiente, além de Sílica Gel Azul, utilizada após secagem em estufa entre 70-100°C.

Figura 20. Representação esquemática de preparação das amostras e dos principais componentes do aerógrafo



Fonte: Adaptado de DIAS e colaboradores (2019).

5.4 Obtenção das membranas micro e nanofibras de PVDF/RGO

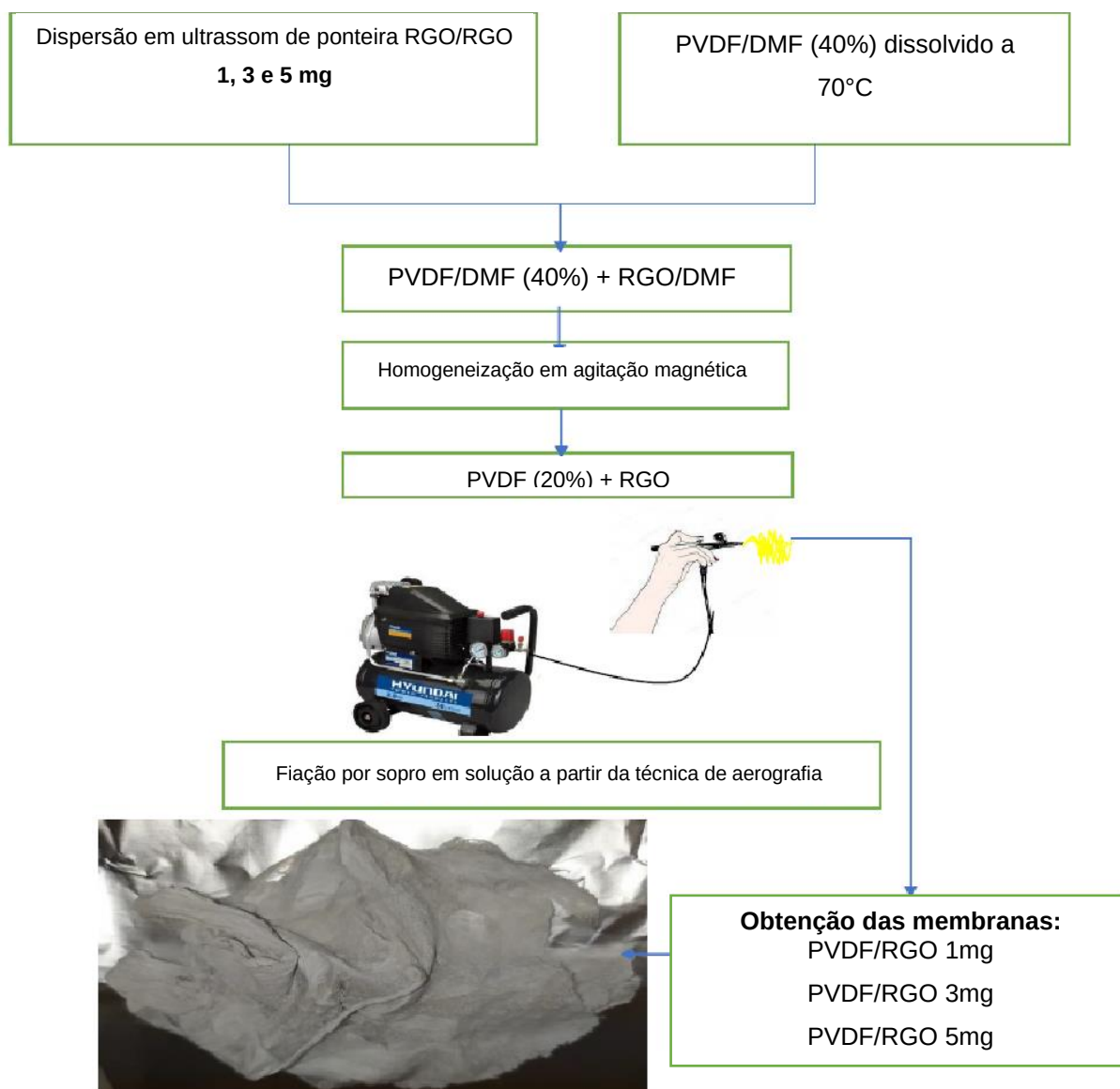
Uma alternativa encontrada para a obtenção das micro e nanofibras foi dispersar o RGO em DMF^{215,216} antes de incorporá-lo à solução de PVDF/DMF. Para isso, optou-se por utilizar um ultrassom de ponteira ultrassônico da marca Eco-Sonics, de frequência ultrassônica de 20 kHz com micropona de Titânio de 4 mm de diâmetro, operando uma potência 50W.

Primeiramente, em um béquer, uma solução de 5 mL foi preparada para a dispersão do pó de RGO, nas concentrações de 1, 3 e 5mg em 10mL de DMF, antes de adicionar na solução de PVDF, já preparada nas condições descritas no item 5.2.

A dispersão resultante foi sonicada durante 20 min em intervalos intercalados de 5 min. Após esse processo, verteu-se a solução com a dispersão no béquer contendo o PVDF dissolvido. A concentração da solução final de PVDF-RGO/DMF foi mantida em 20% (m/V), como otimizado na primeira parte do trabalho. Essa solução foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente até sua homogeneização e, em seguida, adicionada ao aerógrafo para obtenção das membranas.

Para concentrações acima de 5mg, o método de obtenção das membranas, devido às baixas taxas de alimentação, apresentou sucessivos entupimentos, os quais, principalmente para a dispersão do RGO, não permitiram a incorporação de RGO. A Figura 21 apresenta um fluxograma do processo de obtenção das membranas.

Figura 21. Fluxograma do processo de obtenção das membranas de PVDF/RGO



Fonte: Elaboração do autor.

5.5 Métodos de caracterização

5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das amostras na forma de filme foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI Company, modelo Quanta 250, operando com voltagem de 20,00 kV. Para tanto, sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro, utilizando um *sputtering* (modelo HF-50 ION COATER, Shimadzu), procedimento realizado em parceria com a Universidade Estadual de Maringá.

Na segunda parte do trabalho, o PVDF/RGO foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura computadorizado da marca Zeiss, modelo EVO LS15, com feixe de elétron de 10 e 20 kV. As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Unesp, Campus de Ilha Solteira.

As análises de MEV-FEG (Microscopia Eletrônica de Alta Resolução) foram realizadas em um aparelho da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com *software* de operação PC-SEM v 2, 1, 0, 3, equipado com detectores de elétrons secundários, retroespalhados e de análise química (Energy Dispersive Spectroscopy – EDS) da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, com *software* de operação NSS 2.3. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara.

O diâmetro médio das micro-nanofibras nas micrografias foi calculado utilizando-se um programa de análise de imagens, denominado *ImageJ 1.45*, de origem gratuita²¹⁴.

5.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na Universidade Estadual de Maringá, em um JEM 1400, modelo JEOL, através da aplicação de uma tensão de aceleração de 120 kV. As amostras foram depositadas em redes TEM, à temperatura ambiente.

5.5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Vertex-70 V. As amostras foram analisadas utilizando a técnica de reflectância total atenuada, com um total de 128 acumulações, com uma resolução de 4 cm^{-1} , operando na região de 4.000 a 500 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara.

5.5.4 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6.000, com comprimento de onda característico do cobre $K\alpha$ -Cu igual a 1,54056 Å. As análises foram realizadas no Departamento de Física e Química na Unesp, Campus de Ilha Solteira

5.5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram feitas em um sistema da TA Instruments *Discovery Serie*, modelo DSC25, na faixa de temperatura de 0° C a 300° C, com uma razão de aquecimento de 10° C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio, e foram utilizadas panelinhas de alumina para análise. As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Unesp, Campus de Ilha Solteira

5.5.6 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT Q600, no intervalo da temperatura ambiente até 700°C, com uma razão de aquecimento de 10° C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio, e foram utilizadas panelinhas de alumina para análise. As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Unesp, Campus de Ilha Solteira.

5.5.7 Espectroscopia Raman

O espectro Raman e o Sers foram obtidos em um espectrógrafo Raman Renishaw, modelo inVia, equipado com um dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês *charge-coupled device*) esfriada eletricamente e de linhas laser em 532 nm, 633 nm e 785 nm, além de redes de difração com 1.800 l /mm e 1.200 l/mm. A análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá.

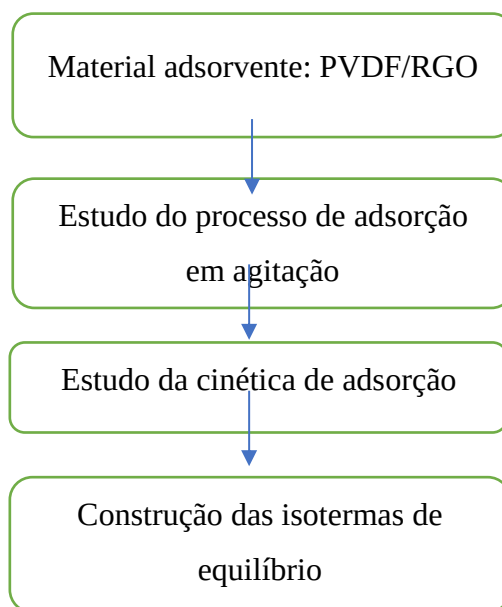
5.5.8 Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram realizadas em triplicata e aplicadas na face do filme em contato com o ar, com reagente água e gotas de tamanho entre 6 e 6,5 µL em Theta Lite Optical Tensiometer, modelo TL 101, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira.

5.5.9 Estudo de adsorção

Os experimentos de adsorção de AM e RD nas membranas de PVDF/RGO foram realizados em batelada, conforme esquema apresentado na Figura 22.

Figura 22. Representação da metodologia experimental empregada para análise do processo de adsorção para as membranas PVDF/RGO



Fonte: Elaboração do autor.

Para a realização dos ensaios, primeiramente determinou-se o pH ideal para a condução dos testes de adsorção através do potencial de carga zero (PCZ). E, após a realização dos testes de adsorção, a quantidade dos contaminantes adsorvidos no material foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (espectrometria UV-Vis).

Para determinar a absorbância das soluções, foi utilizado um Espectrômetro UV-VIS Shymadzu, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira

5.5.9.1 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A determinação do PCZ foi realizada a partir do método potenciométrico. Foram preparadas soluções aquosas de 5mL com pH inicial de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12. Utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) para os pH's básicos e ácido clorídrico (HCl) para

os pHs ácidos. Aproximadamente 22 mg de amostra de PVDF/RGO (5mg) (m/m) foram adicionados a cada uma das soluções (que ficaram sobre uma mesa de agitação), com velocidade de rotação de 60 rpm por 24 horas. Foram realizados testes em meio aquoso e em uma mistura de água e etanol na proporção 90/10.

Após esse processo, os valores de pH finais das soluções foram medidos com o pHmetro da Gehaka, modelo PG 1.800, do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) da Unesp, Campus de Ilha Solteira. 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 pH final = pH inicial^{1,2}.

5.5.9.2 Determinação da concentração dos contaminantes por Espectroscopia UV-VIS

A concentração dos contaminantes AM e RD não adsorvidos pela membrana foi determinada por UV-visível a 25°C.

Para quantificar a concentração do agente químico no meio, foi construída uma curva de calibração com soluções dos corantes. A concentração de corante no meio foi determinada utilizando a equação 2:

$$C_t = \frac{Abs \pm y}{a} \quad (2)$$

Sendo (C_t) a concentração obtida em um determinado tempo t, ou no equilíbrio. O termo *Abs* é a absorbância obtida no espectro, e y e a são os coeficientes linear e angular, respectivamente.

A quantidade de material adsorvido por grama de compósito, bem como a porcentagem da concentração de material adsorvido foram calculadas por meio das equações 1 e 3, respectivamente. Para quantificar os valores de material removido e %, foram utilizadas as mesmas equações.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

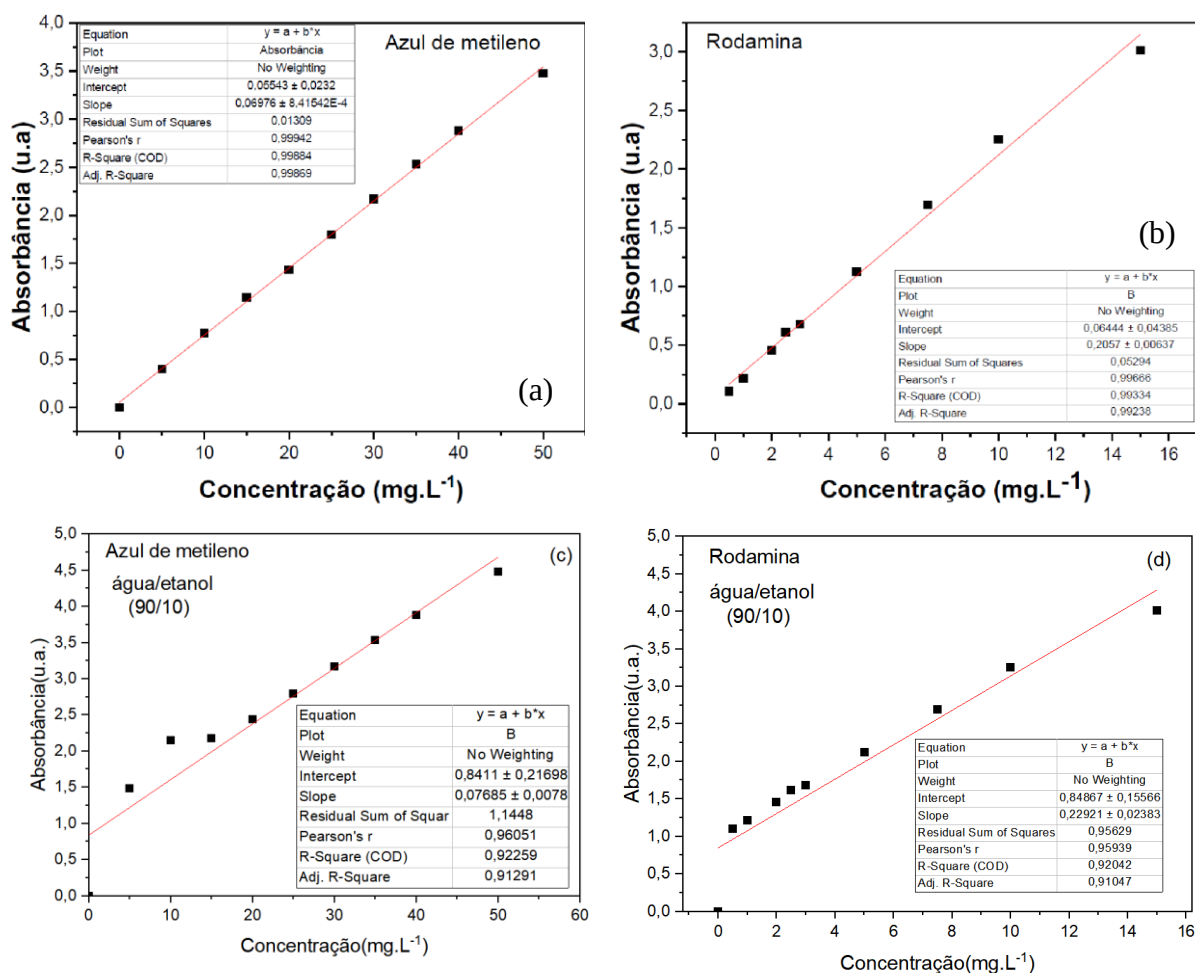
$$ads(\%) = \frac{q_t}{q_{max}} \times 100 \quad (3)$$

Sendo q_t a massa de corante adsorvida (mg/g); m, a massa da amostra imersa na solução; V, o volume da solução adsorvente; q_{max} , a quantidade máxima de corante adsorvido; e

C_0 e C_t , as concentrações iniciais e de corantes nas soluções, após um determinado tempo de adsorção, respectivamente²¹⁷.

A partir de curvas de absorvância de AM ($\lambda = 259$ nm) e RD ($\lambda = 554$ nm), foi possível quantificar de maneira indireta os valores de adsorção, bem como a capacidade do compósito e sua interação com as soluções. As curvas e suas calibrações são apresentadas na Figura 23.

Figura 23. Curvas de calibração para absorvância e obtenção da medida indireta de adsorção para (a) AM e (b) RD em meio aquoso, e para (c) AM e (d) RD em mistura água/etanol (90/10)



Fonte: Elaboração do autor.

5.5.9.3 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos de adsorção de corantes com PVDF puro e com membranas de PDVF/RGO 1, 3 e 5 mg (m/m) foram realizados em batelada.

Cerca de 80 mg das amostras de PVDF puro e das membranas foram imersas em 25 mL de soluções contendo AM e RD na concentração de 5 mg/L com pH 7. O tempo de imersão variou de 1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 24h, 48h até 180h. Os testes foram realizados sob agitação de 150 rpm em mesa de agitação, e cada amostra foi retirada de acordo com o tempo previsto.

5.5.9.4 Isotermas de adsorção e avaliação dos testes de adsorção

A obtenção de uma isoterma de adsorção se dá por um processo em que a massa de adsorvente é adicionada em um volume (V) de uma série de soluções com diferentes e conhecidas concentrações iniciais(C_0), e, ao ser atingido o equilíbrio, obtém-se a concentração final do soluto (C_e) (ambos em gramas ou mol por litro de solução).

Esses testes foram realizados em água deionizada e, por meio deles, estudou-se a influência da concentração de RGO no processo de adsorção dos corantes.

Foram utilizados aproximadamente 22 mg de amostra de PVDF puro e de PVDF/RGO nas concentrações 1, 3 e 5 mg (m/m) em relação à massa de PVDF.

Para obter o valor da concentração final de soluto, geralmente utilizou-se um filtro de membrana, papel filtro ou centrifugação (sobrenadante) para avaliação residual de adsorvato, que pode ser obtido por qualquer técnica analítica⁴. Dessa forma, para a obtenção dos valores de capacidade de material adsorvente, utiliza-se um balanço de massas relacionado novamente a partir da equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Onde q é a capacidade de adsorção; C_0 , a concentração inicial do adsorvato; C_t , a concentração do adsorvato no equilíbrio; V, o volume da solução; e m, a massa do adsorvente.

Uma forma de avaliar todo o processo de adsorção bem como sua cinética é a utilização de modelos matemáticos¹⁻¹⁰. Esses modelos se baseiam na correlação entre a quantidade de determinado soluto adsorvido e a quantidade residual, como citado anteriormente. Um exemplo deles é o modelo de Langmuir.

⁴ Cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão.

Nesse modelo, o processo de adsorção é descrito por meio da interação individual em monocamadas, ou seja, para cada sítio ativo do material adsorvido, irá compor apenas uma molécula de adsorvato; e, ao ocorrer a adsorção, não haverá interações entre as moléculas do composto adsorvido. A equação do modelo e a sua forma linearizada são apresentadas a seguir:

$$q_{eq} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + \alpha_L C_{eq}} \quad (4)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_{eq} \quad (5)$$

Onde os termos C_{eq} e q_{eq} são a concentração remanescente de adsorbato no estado de equilíbrio, conforme apresentado anteriormente, e a quantidade do composto adsorvido por grama de adsorvente no mesmo estado, respectivamente. O termo K_L é a constante de interação entre o material e o componente adsorvido, e α_L é a energia de adsorção.

Um outro modelo muito recorrente na literatura – e utilizado neste trabalho – é o modelo de Freundlich. Nele, o processo de adsorção é proposto a partir de mecanismo de multicamadas, sendo um sistema não ideal, por um material em maioria heterogêneo e no qual os sítios ativos possuem diferentes energias de atração. As equações do modelo são apresentadas a seguir:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

$$\ln q_{eq} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (7)$$

Onde os termos K_F e $1/n$ são as constantes de adsorção de Freundlich e a constante de heterogeneidade do material, respectivamente.

A equação 8 representa a equação linearizada do modelo da isoterma de Freundlich-Langmuir – que é uma união de ambos os modelos anteriores –, usado para a obtenção dos valores do grau de heterogeneidade do adsorvente (n), da quantidade máxima adsorvida (q_{max}) e da constante de equilíbrio (K').

$$\frac{C_{eq}^{1/n}}{q_{eq}} = \frac{1}{K' q_{max}} + \frac{C_{eq}^{1/n}}{q_{max}} \quad (8)$$

E ainda, para descrever com que 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 variando o tempo².

Nesses processos, ocorre a transferência de massa dos componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar por entre os poros até as regiões mais interiores dessa partícula, ou seja, a cinética de adsorção será dependente, como citado anteriormente, do contato entre moléculas do adsorvato e a própria superfície externa do adsorvente, bem como de suas interações eletrostáticas, do número dos sítios disponíveis nesta superfície e ainda da difusão dessas moléculas de adsorvato nesses poros^{4-10,217}.

Dessa forma, a cinética de adsorção irá expressar com que taxa o adsorvato será removido, ou ao menos dará uma ideia da remoção, bem como de sua eficácia. Os modelos matemáticos são utilizados para descrever a influência do material e de sua adsorção. Os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são apresentados, respectivamente, nas equações 9 e 10.

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - K_1 t \quad (9)$$

Onde K_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); o termo q_e , quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); e q_t é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (mg/g). Dessa forma o valor de K_1 pode ser determinado a partir do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (10)$$

O modelo de por Dubinin-Radushkevich^{1,217} é usado para representar mecanismos de adsorção heterogêneos. Essa é uma isoterma semelhante ao modelo de Langmuir, mas ela passa a associar superfícies homogêneas ou energia potencial constante. A equação, na sua forma não linear, é dada pelas equações 11 e 12:

$$q_{eq} = q_m (e^{-k\epsilon^2}) \quad (11)$$

$$\ln q_{eq} = \ln q_{max}(-K \varepsilon^2) \quad (12)$$

Sendo o potencial representado por ε ; q_{max} é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama; e K é a constante de adsorção associada à energia de adsorção do modelo de Dubinin-Radushkevich. O potencial pode ser obtido através da equação 13.

$$\varepsilon = RT(1 + \frac{1}{C_{eq}}) \quad (13)$$

Em que R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura da medida em Kelvin (25 °C = 298,13 K). Usando o modelo de Dubinin-Radushkevich, pode-se calcular ainda a energia de adsorção E (KJ/mol), por meio da equação 14.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K}} \quad (14)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados inicia-se a partir da investigação morfológica das micro e nanofibras de PVDF puro e com a incorporação do Óxido de Grafeno Reduzido na matriz. Foram investigados os efeitos da incorporação dessa carga no processo de produção, nas propriedades térmicas e nos processos de adsorção de corantes.

Por último serão apresentados testes para uma das possíveis aplicações do material estudado, que é a remoção dos corantes AM e RD.

6.1 Obtenção da membrana de micro e nanofibras de PVDF

Fatores como concentração da solução, pressão do gás e distância entre o aerógrafo e o coletor são determinantes no processo de produção de membranas de PVDF via aerografia. Dessa forma, foi realizado um estudo da influência desses fatores, visando a otimização das melhores condições para obtenção das micro e nanofibras.

A pressão do gás tem papel fundamental na produção, pois atua como força motriz do sistema ejetando a solução para o coletor e, portanto, juntamente com a concentração da solução, é uma das responsáveis pela taxa de alimentação da solução no sistema. A Tabela 1 apresenta em resumo as observações experimentais, e o apêndice B traz detalhes da estrutura e especificações do aerógrafo comercial.

Tabela 1. Resumo dos resultados obtidos com a variação dos parâmetros de obtenção de micro e nanofibras utilizando a técnica de aerografia

Parâmetros experimentais			
Concentração PVDF/DMF (%)	Distância (cm)	Pressão (Bar)	Resultado observado
10	10-15	3	Não evaporação do solvente, baixa viscosidade, imperfeições e não estiramento do polímero.
		5	
	20-25	7	
20	10	3	Baixas taxas de evaporação do solvente devido à curta distância
		5	
		7	
		3	
	15	5	
		7	
		3	
30	20 ^a	3	Entupimentos
		5	Evidência de formação de micro e nanofibras
	20-25	7	aglomerados, imperfeições acima da pressão de trabalho do aerógrafo
		3	Baixa pressão para impulsionar o material
	25	5	
	10-15-20-25	3-5	Entupimentos e baixas taxas de alimentação
	20-25	7	Micro e nanofibras mal definidas e aglomeradas

^arecomendado pelo fabricante

Fonte: Elaboração do autor.

Na Figura 24, encontram-se micrografias de MEV de amostras de PVDF obtidas com diferentes pressões e concentrações. O aerógrafo utilizado possui um reservatório para solução de 10 mL, e sua utilização por completo para baixas concentrações de polímero (10 a 15%) mostrou menores taxas de evaporação do solvente, devido à pouca massa de polímero utilizado (Figura 24b).

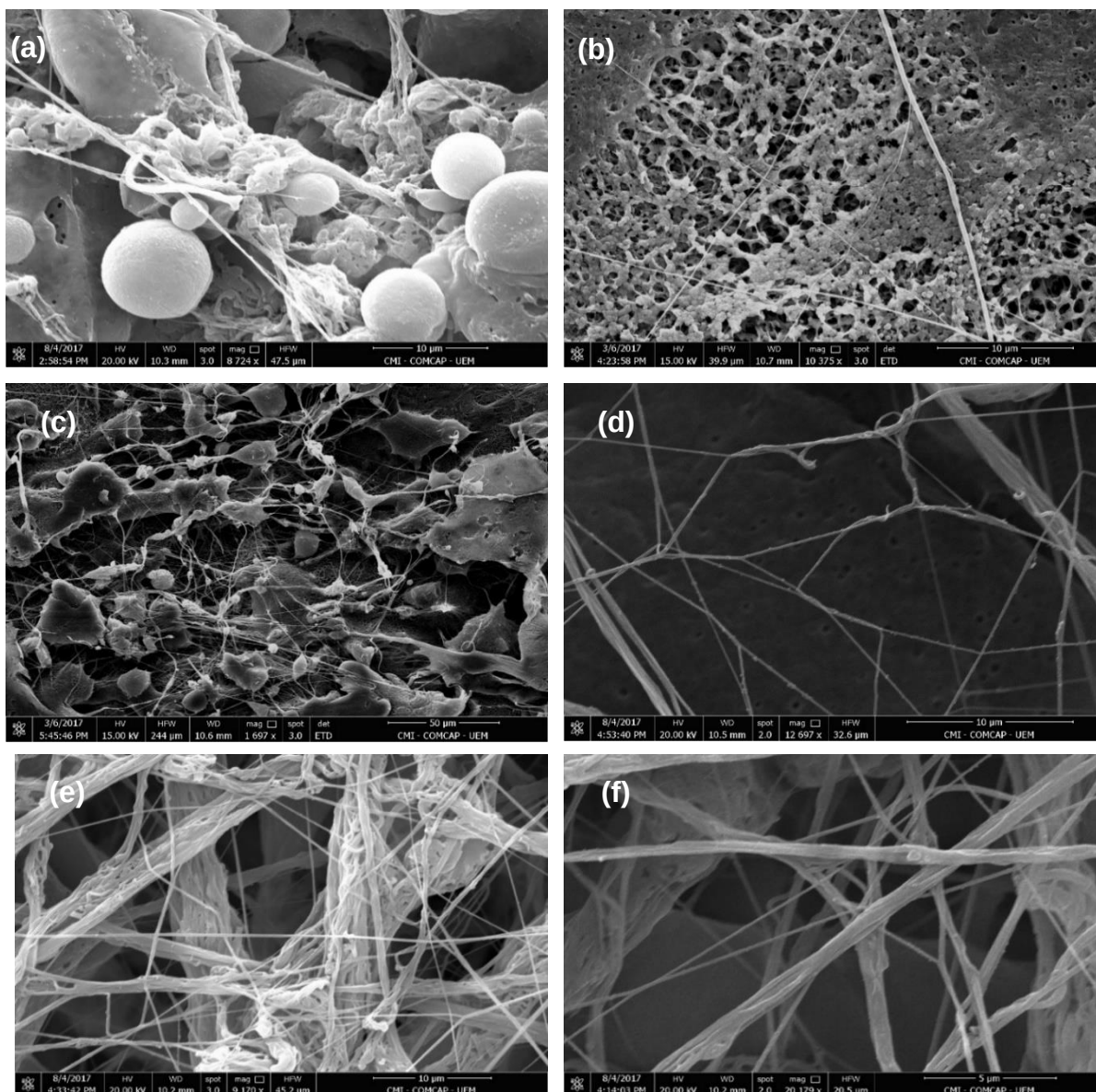
Mesmo com a possibilidade de formação de algumas micro-nanofibras a uma distância consideravelmente grande (acima de 25 cm) e a pressões de 3 bar (43,5psi) e 5 bar (72,5psi), verificou-se a presença de muitas imperfeições no material, provavelmente devido à baixa viscosidade da solução. Isso está relacionado ao não estiramento, ou cisalhamento de PVDF, pois o excesso de solvente, ao chegar em grandes quantidades no anteparo, danifica o material já existente no coletor (Figura 24c).

Para as concentrações de 20% e 30% utilizando pressão de 3 bar e de 25% e 30% utilizando 5 bar, ocorreram entupimentos e obstruções do bocal de saída do aerógrafo, devido à formação e ao acúmulo de gotículas na ponta do aerógrafo (Figura 24d). Essas gotículas se solidificam muito rápido, selando a abertura, o que dificulta a produtividade das fibras.

Embora trabalhos reportem que o aumento da pressão de ejeção tende a promover uma redução no diâmetro das fibras, acarretando-lhes, além disso, maiores instabilidades na formação e defeitos no traço³⁻⁵, utilizou-se o aumento da pressão para 7 bar (101,5psi) como alternativa para melhorar a taxa de alimentação e impulsionar o material até o anteparo, fazendo com que aumentasse a taxa de evaporação do solvente. No entanto, mesmo utilizando pressão de 7 bar, as micro-nanofibras formaram-se em aglomerados e ainda com muitas imperfeições (Figura 24e e Figura 24f). Dessa forma optou-se por trabalhar com a pressão de 5 bar por apresentar melhores resultados.

O mecanismo de funcionamento do aerógrafo, cuja alimentação da solução no bico é feita por gravidade, para concentrações maiores (25 e 30%) acarreta baixas taxas de alimentação. Isso novamente fez com que ocorressem a solidificação e obstrução do bocal.

Figura 24. Resumo dos testes iniciais para obtenção das micro-nanofibras de PVDF pela técnica de aerografia: em (a) 10% e (b) 15% usando 5 bar com distância de 20 cm; (c) com maior distância entre o aerógrafo e o coletor (25cm), com concentração de 10, 15 e 20% (m/V) utilizando 5 bar; (d) com aumento da concentração 25% (m/V) utilizando 5 bar, tendo sido o material obtido utilizando pressão de 7 bar; (e) 25% (m/V); e (f) 30% (m/V), com distância de 20cm



Fonte: Elaboração do autor.

Para uma concentração de 20% (m/V) e pressão de 5 bar, a produção do material mostrou-se mais eficiente, sendo depositado o material no anteparo (coletor) praticamente sem a presença do solvente. Para mesma pressão, as amostras com 30% (m/V) PVDF-DMF apresentam-se potencialmente melhores. Isso porque a quantidade de solvente

utilizado é menor, porém ocorre a formação de fibras para pequenos volumes de solução (5-10mL) no reservatório, uma vez que, como citado anteriormente, surgem novas obstruções, acarretando pouco conteúdo de amostras e novas perdas.

Trabalhos pioneiros enfatizam que a distância de trabalho não acarreta grandes efeitos em relação à morfologia das micro e nanofibras obtidas^{71,72}, uma vez fixado o parâmetro de pressão. No entanto, para o polímero utilizado neste trabalho, o PVDF, a distância entre o bico do aerógrafo e o anteparo mostrou ser um parâmetro importante, uma vez que, para uma distância de 20 cm, as amostras com baixas concentrações apresentaram os mesmos defeitos e imperfeições que as amostras com concentrações menores, ou seja, a não formação de micro e nanofibras, devido à grande quantidade de solvente.

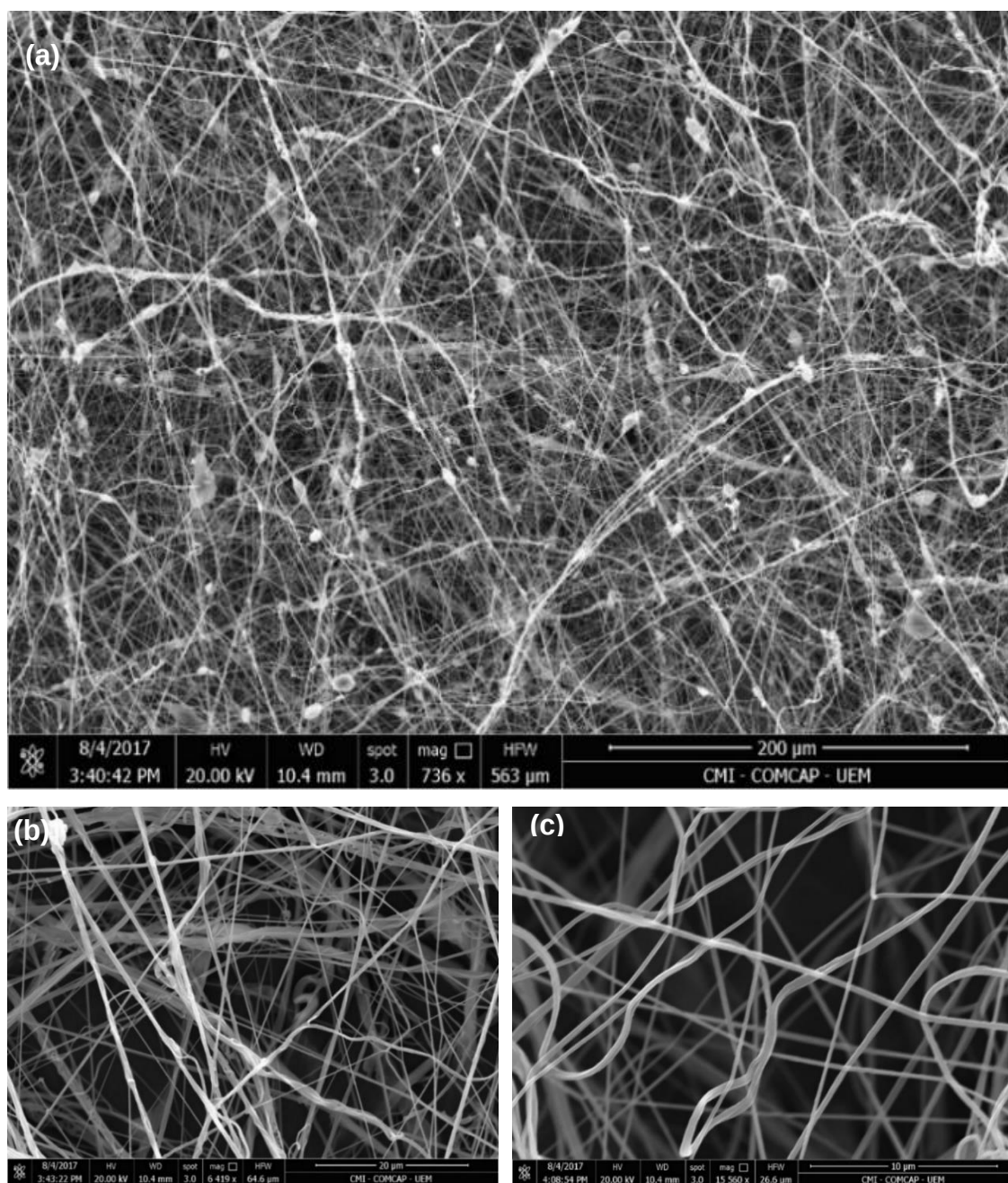
Consequentemente, para distâncias de trabalho maiores, como por exemplo, 25 cm e 30 cm, e maiores concentrações (30%*m/V*), mesmo com a formação de algumas fibras, menores quantidades de material alcançaram o anteparo. E, como visto anteriormente, uma vez que a pressão é responsável pelo transporte da solução entre o bico e o anteparo, ela perde intensidade ao longo de trajetos maiores.

Como recomendado pelo próprio fabricante do aerógrafo, deve-se usar uma distância aproximada de 20 cm para melhores traços, por isso optou-se por fixar essa marca como a distância de trabalho.

Após todos os estudos de parâmetros para a produção de uma membrana micro e nanofibrosa, a melhor condição de trabalho foi para os seguintes parâmetros: pressão de 5 bar, distância de trabalho de 20 cm e concentração polimérica de 20% (*m/V*).

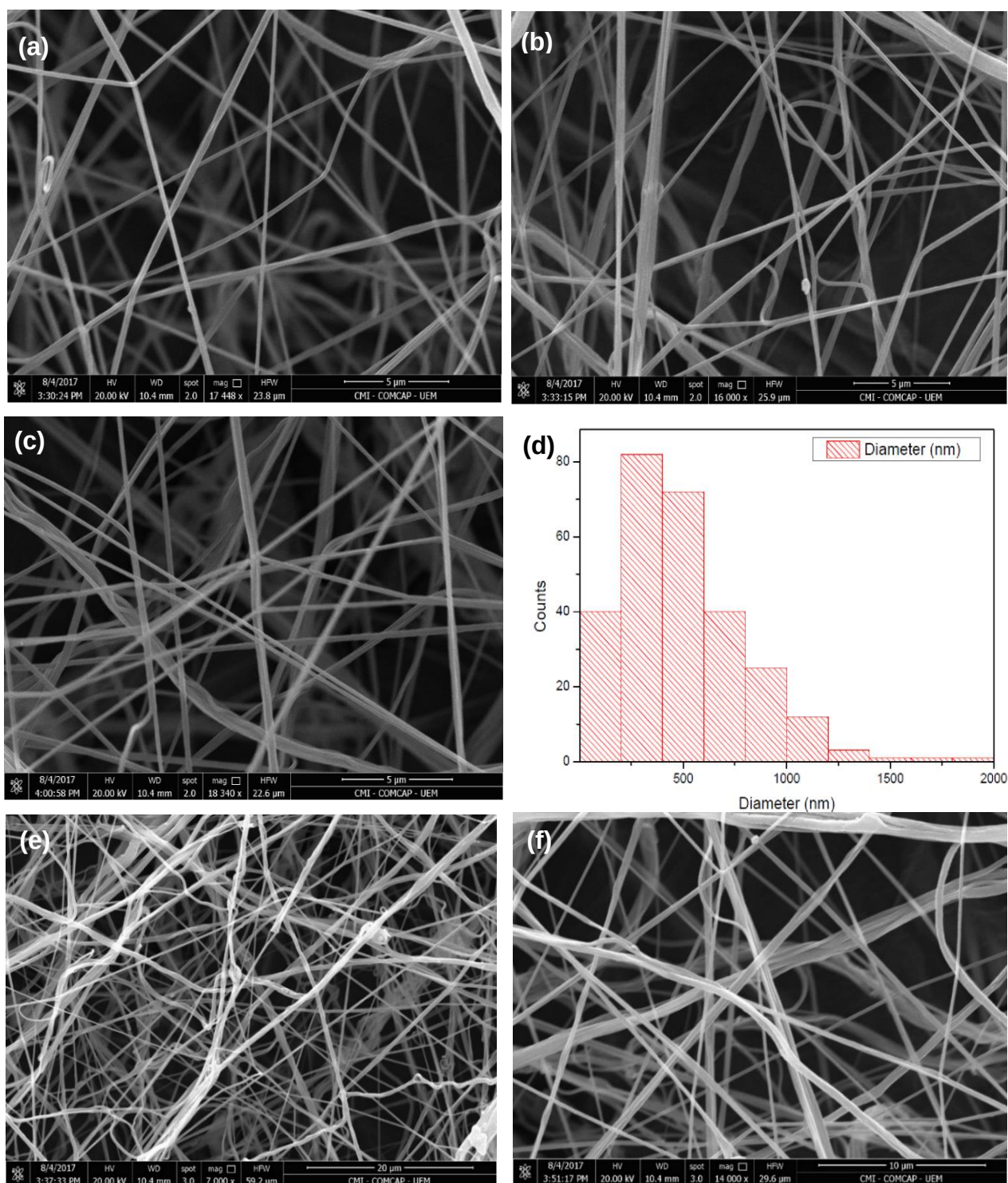
As Figuras 25 e 26 apresentam as micrografias de MEV da amostra obtida nas condições ótimas mencionadas acima. As membranas compostas de micro e nanofibras de melhor qualidade são ligeiramente mais lisas e mais homogêneas e em maior quantidade, resultados estes diretamente ligados aos parâmetros experimentais.

Figura 25. Micrografias em MEV de micro e nanofibras de PVDF obtidas ($P=5$ bar; $c=20\%$ e $D=20$ cm), com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 736x; (b) 6.419x; (c) 15.560x. Em destaque, figuras em MET para PVDF, ambos em 50 nm



Fonte: Elaboração do autor.

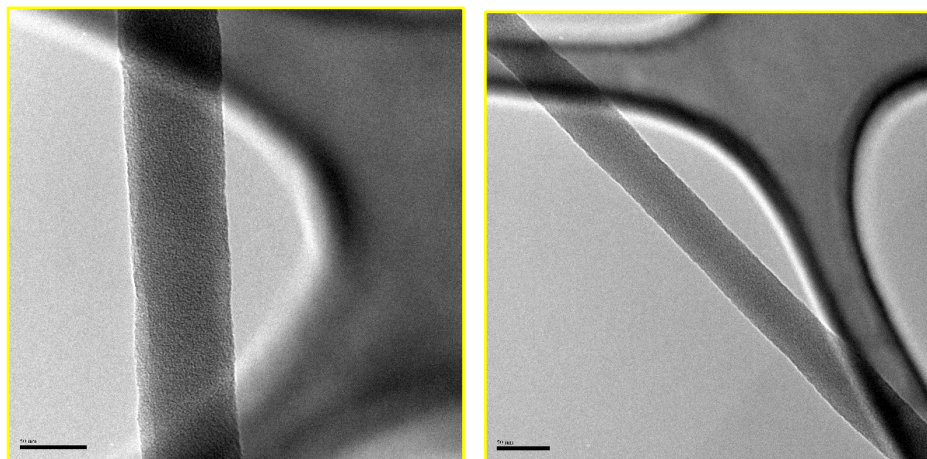
Figura 26. Micrografias em MEV de micro e nanofibras de PVDF obtidas ($P=5$ bar; $c=20\%$ e $D=20$ cm) com diferentes regiões e com maiores ampliações: (a) 17,448x e (b) ampliação nominal 16.000x; (c) ampliação nominal de 18.340x; e (d) distribuição dos diâmetros das micro e nanofibras; (e) 7.000x; (f) 14.000x



Fonte: Elaboração do autor.

A presença de algumas contas (*beads*) pode estar relacionada a pequenas oscilações de pressão interna e porções de PVDF não totalmente dissolvidas²¹⁸. A morfologia é apresentada com mais detalhes a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET), em destaque na Figura 27. A evaporação do solvente durante a execução via aerógrafo levou à formação de micro e nanofibras.

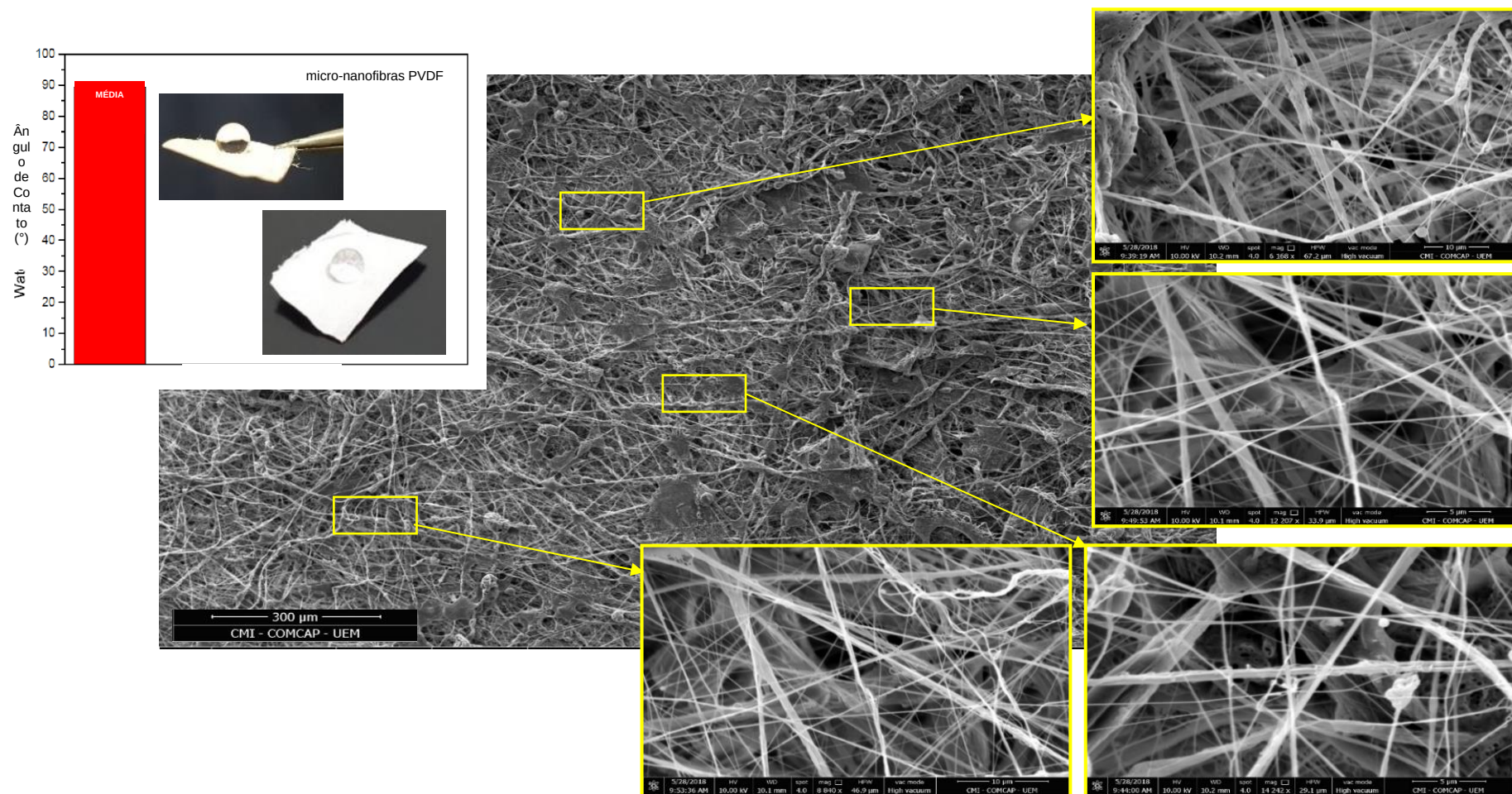
Figura 27. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o PVDF puro.



Fonte: Elaboração do autor

Um teste importante é a verificação do ângulo de contato e a molhabilidade. O PVDF na conformação de membranas possui baixíssima energia superficial, consequentemente pode apresentar altos valores de ângulo de contato², principalmente para solventes como a água, o que demonstra toda a sua hidrofobicidade^{217,218}. A Figura 28 mostra o resultado obtido para 5 experimentos realizados em temperatura ambiente (25°C). As amostras apresentaram valores médios de $89,50^\circ \pm 10,56^\circ$, mostrando tratar-se de uma superfície hidrofóbica.

Figura 28. Medida da média dos ângulos de contato com a água das membranas PVDF (P=5 bar; c=20%; e d=20 cm), destacada em micrografias MEV de PVDF em diferentes regiões do material micro-nanoestruturado



Fonte: Elaboração do autor.

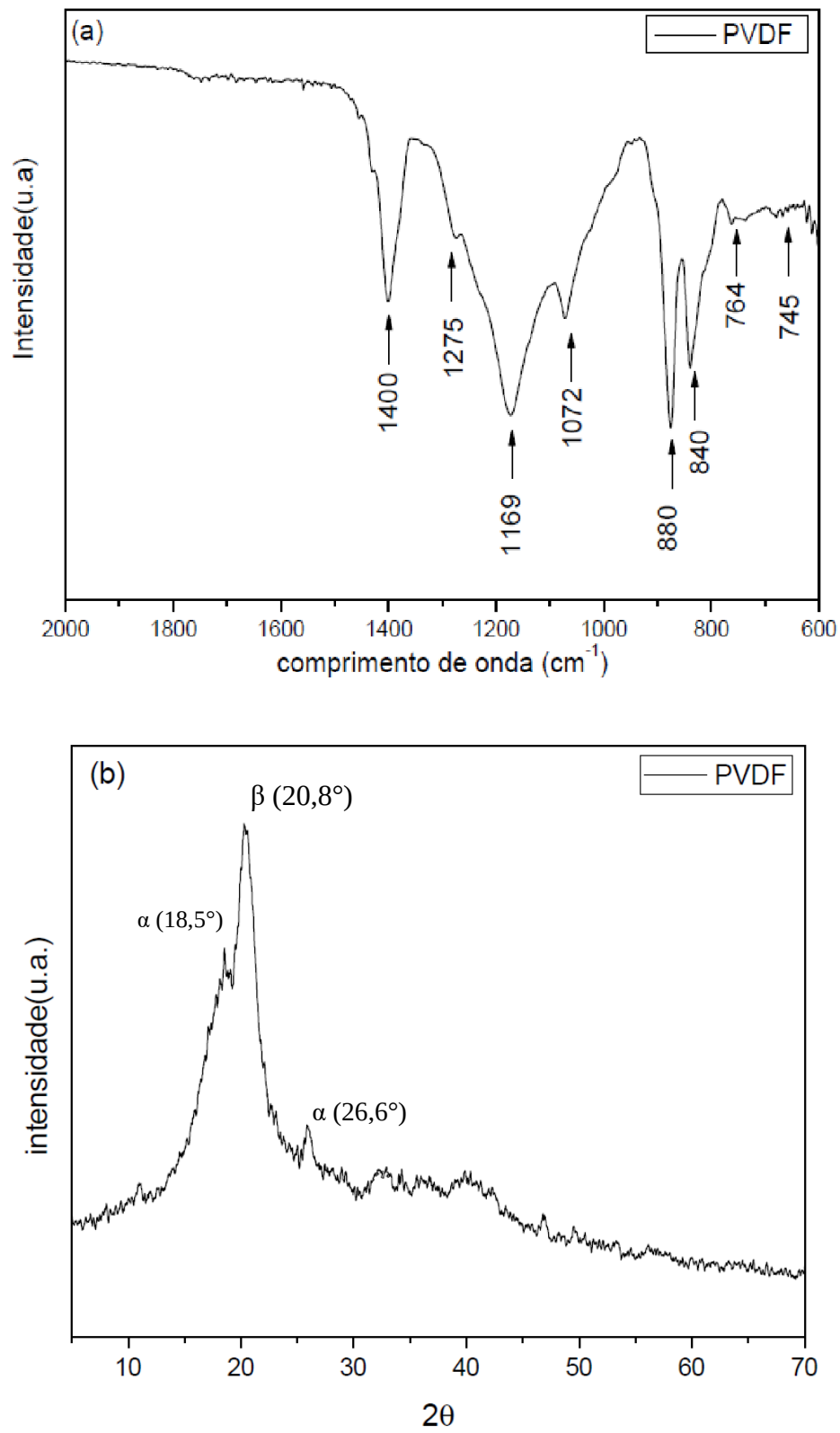
As análises estruturais das micro e nanofibras de PVDF foram feitas no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por difratometria de raios X – (DRX). Os resultados são apresentados a seguir.

No espectro de FTIR do PVDF, ilustrado na Figura 29a, pode ser notada a presença das bandas principais características da fase β do PVDF. Foi verificada uma banda a 1.275 cm^{-1} , referente a um dos estiramentos simétricos das ligações do CF_2 , e a deformação angular das ligações C-C ($\text{CF}_2 + \delta\text{ C-C}$).

A banda a 1.400 cm^{-1} refere-se ao modo de vibração e equilíbrio de ligações, CH_2 e estiramento assimétrico de ligações C-C ($w\text{ CH}_2 + \text{C-C}$). As bandas em 1.169 cm^{-1} e 1.072 cm^{-1} referem-se aos alongamentos assimétricos de ligações CF_2 e ao alongamento assimétrico das ligações C-C, respectivamente. Esses picos têm características semelhantes nas amostras das fases α , β e γ do PVDF²²¹.

Uma banda em 840 cm^{-1} é a banda principal que representa a existência da fase β e o alongamento assimétrico da ligação CF_2 ($r\text{ CH}_2 + \text{CF}_2$). Nessa região, ainda há a existência de uma banda em 880 cm^{-1} , referente à fase amorfa do PVDF. Esses picos têm características semelhantes às das fases α , β e γ do PVDF, referentes à $\delta\text{ CF}_2 + \delta\text{ C-C}$. Assim como as bandas a 764 cm^{-1} e 745 cm^{-1} , que são, ao mesmo tempo, atribuídas ao CF_2 e ao $r\text{ CF}_2$, respectivamente²²².

Figura 29. (a) Espectro de FTIR e (b) difratometria de raios X de PVDF



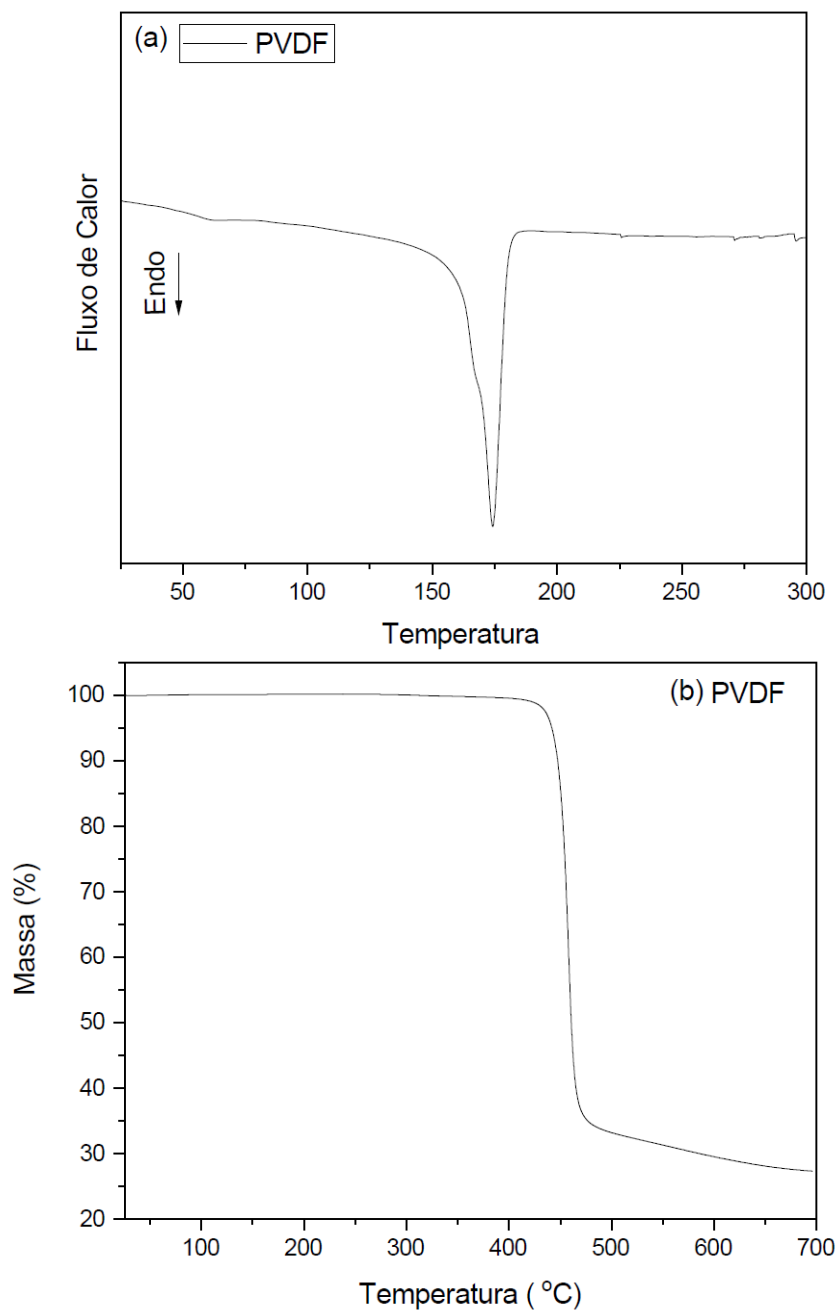
Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 29b ilustra o difratograma de raios X do PVDF puro. Duas fases cristalinas distintas são observadas. O pico localizado em $2\theta = 20,8^\circ$ refere-se à fase β do PVDF. Já os picos localizados em $2\theta = 18,5^\circ$ e $2\theta = 26,6^\circ$ são característicos da fase α do polímero.

A alta taxa de evaporação do solvente é uma das formas de se obter o PVDF na sua fase cristalina α ; já a fase β pode ser obtida pelo seu estiramento. Dessa forma, acredita-se que a coexistência dessas duas fases cristalinas na amostra está relacionada com o processamento. Durante a produção do material, ao longo do percurso entre o bico e o coletor, ocorre a alta taxa de evaporação do solvente e ao mesmo tempo o estiramento do polímero, gerando assim as duas fases cristalinas²²³.

Os resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG) do PVDF puro são apresentados nas Figuras 30a e 30b, respectivamente. No termograma de DSC (Figura 30a), pode-se verificar que o PVDF puro apresenta um pico endotérmico em torno de 176°C , atribuído à fusão da sua fase cristalina²²².

Figura 30. Termograma DSC em (a) e análise termogravimétrica TG em (b), de PVDF puro a 20% (m/V)



Fonte: Elaboração do autor.

Na curva termogravimétrica (Figura 30b), verifica-se a boa estabilidade térmica do PVDF até 410°C, apresentando uma perda de massa de aproximadamente 70% entre 410°C e 500°C. Esse efeito está diretamente relacionado ao processo de degradação do PVDF, no qual ocorre a liberação de Hidrogênio (H) e Flúor (F) que se recombina para formar o Fluoreto de Hidrogênio (HF), principal produto gerado durante esse processo.

Dessa forma, os átomos de Carbono (C) ficam livres para se ligarem, dando origem ao monômero ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$)²²³.

Nessa primeira parte do trabalho, explorou-se a técnica de aerografia, utilizando um aerógrafo comercial, para a produção de amostras micro-nanofibrosas de PVDF. Nesse contexto, foram estudados os parâmetros experimentais, tanto do sistema quanto da solução, procurando otimizar as melhores condições de obtenção de amostras com boa homogeneidade e fibras com diâmetro médio em micro nanoescala.

A alta eficiência de produção dessa técnica, em comparação aos resultados de trabalhos publicados que utilizaram técnica similar^{226, 227}, torna essa metodologia uma boa candidata para inúmeras aplicações. Após essa primeira etapa, passou-se a trabalhar na produção e caracterização das membranas de PVDF com partículas de RGO (PVDF/RGO), cujos resultados são apresentados a seguir.

6.2 Caracterização das membranas de PVDF/Óxido de Grafeno Reduzido (PVDF/RGO)

As amostras de PVDF/RGO foram obtidas nas mesmas condições utilizadas na obtenção das amostras de PVDF puro ($P = 5$ bar, $D = 20$ cm e $c = 20$ m/V). Os resultados de MEV para diferentes composições de RGO são apresentados nas Figuras 31 a 33. Observa-se que a incorporação do RGO acarreta defeitos e imperfeições no material. Em geral verifica-se que contas ou *beads* são observados em grandes quantidades para toda a extensão das amostras.

Para a incorporação de 1mg (Figura 31) de partículas RGO, verificou-se a formação de micro e nanofibras dispersas por toda a região da amostra, bem como aglomerados de material. Para micrografias das nanofibras com 3mg de RGO (Figura 32), observou-se uma morfologia semelhante à da amostra com 1mg de RGO, porém, houve melhora na homogeneidade da amostra, apresentado menos defeitos, além de um aumento na quantidade de micro e nanofibras, que inclusive se mostraram mais bem definidas. Para 5mg de RGO incorporados (Figura 33), verificou-se morfologia semelhante à das amostras anteriores, porém as micro e nanofibras formadas revelaram-se mais espessas.

Os defeitos nas amostras provavelmente foram decorrentes do não estabelecimento de um jato constante da solução no bico do aerógrafo, inconstância esta que pode ter ocorrido devido a alguns fatores, tais como: não homogeneidade da solução em razão da dispersão do RGO, o que pode ocasionar constantes entupimentos do bico;

e viscosidade da solução, interferindo no escoamento do reservatório para o bico, uma vez que o processo é feito por gravidade.

Além disso, a incorporação sugere que as partículas de RGO são ejetadas mais rapidamente em direção ao coletor, deixando ao longo do percurso quantidades de material que acabam se perdendo durante o processo de formação².

Apesar de haver regiões que apresentaram as nanofibras bem delineadas e definidas em suas formas, em geral o material não se mostrou homogêneo como um todo, e sim, irregular. Esses resultados eram esperados em razão, como observado^{2,76,77}, do aumento da concentração, o que resulta no aumento da viscosidade, além de outros fatores ambientais que, como citado anteriormente, ocasionam maiores dificuldades na obtenção do compósito, quando comparado com a amostra de PVDF puro.

Nos resultados de MEV-FEG, que fornecem mais detalhes da morfologia das micro e nanofibras, observou-se de forma geral um material liso, com fibras bem definidas e a maioria em conjunto. Com o aumento do conteúdo da quantidade de RGO, pôde-se verificar um pequeno aumento na espessura.

Mais uma vez, esse fato está relacionado com o aumento da viscosidade da solução, das imperfeições e dos aglomerados, como também foi observado em trabalhos anteriores^{2,76,77,83, 84}, assim como pela não formação das mesmas e, ainda, pela presença de aglomerados de partículas em regiões onde não há formação de nanofibras. Os diâmetros variaram de 80,55 nm para amostra com 1mg de RGO e 82,68 nm para amostra com 5mg.

Figura 31. Micrografias de MEV de PVDF/RGO 1mg, obtidas com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 1.000x e (b) 2.000x; (c) 1.000x; microscopia eletrônica de alta resolução MEV-FEG em (d) 25.000x e (e) 100.000x; (f) distribuição dos diâmetros médios das micro e nanofibras

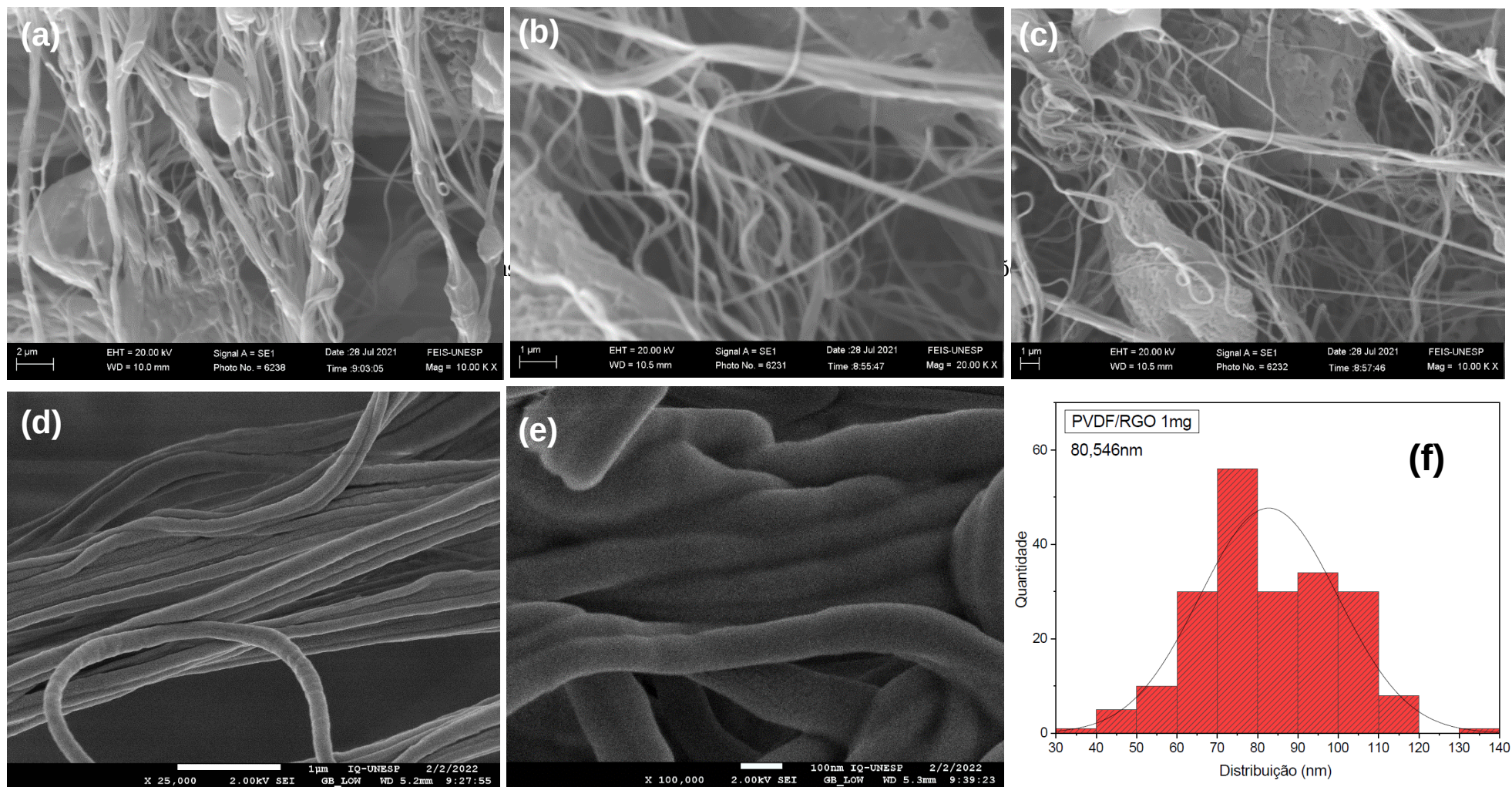
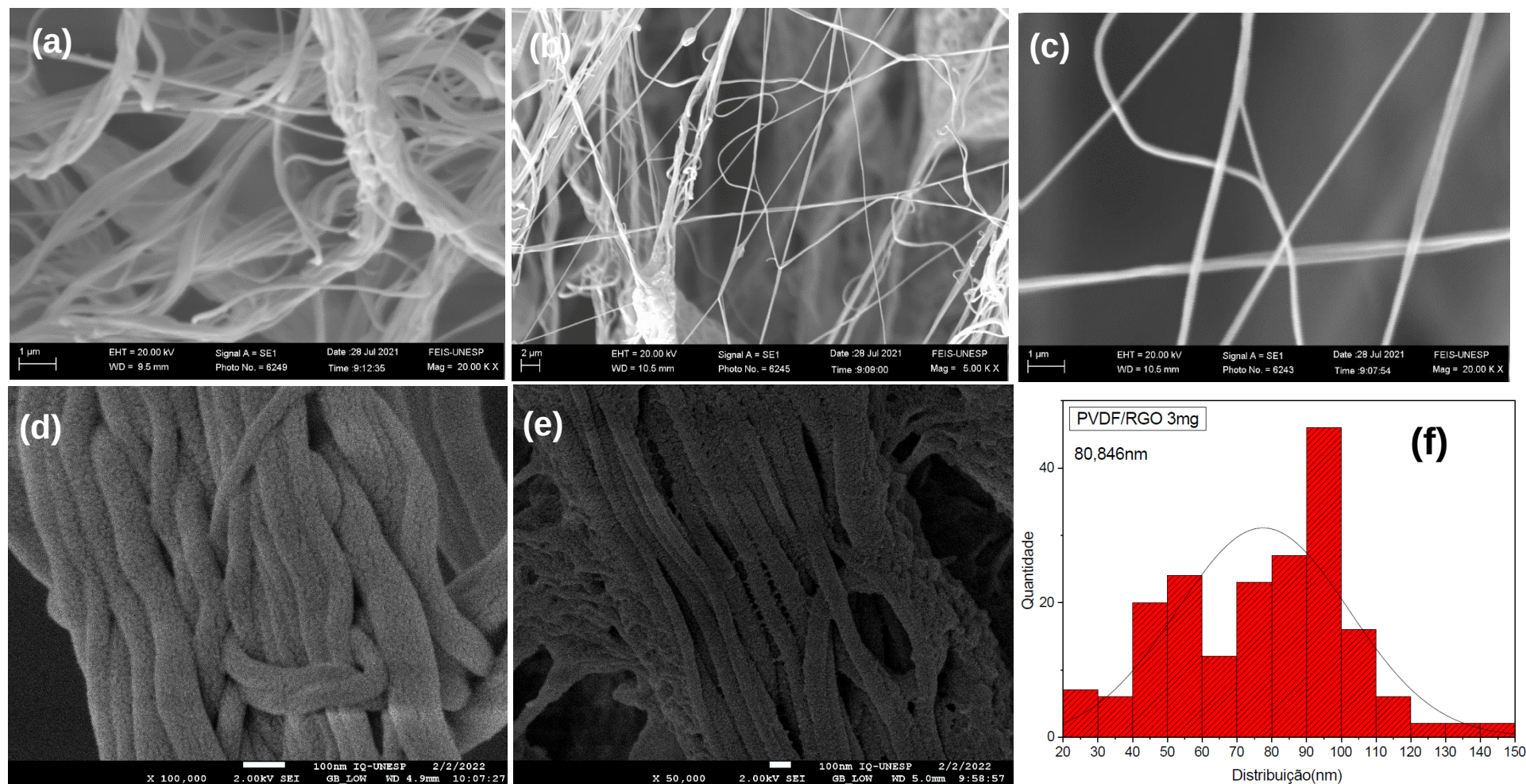
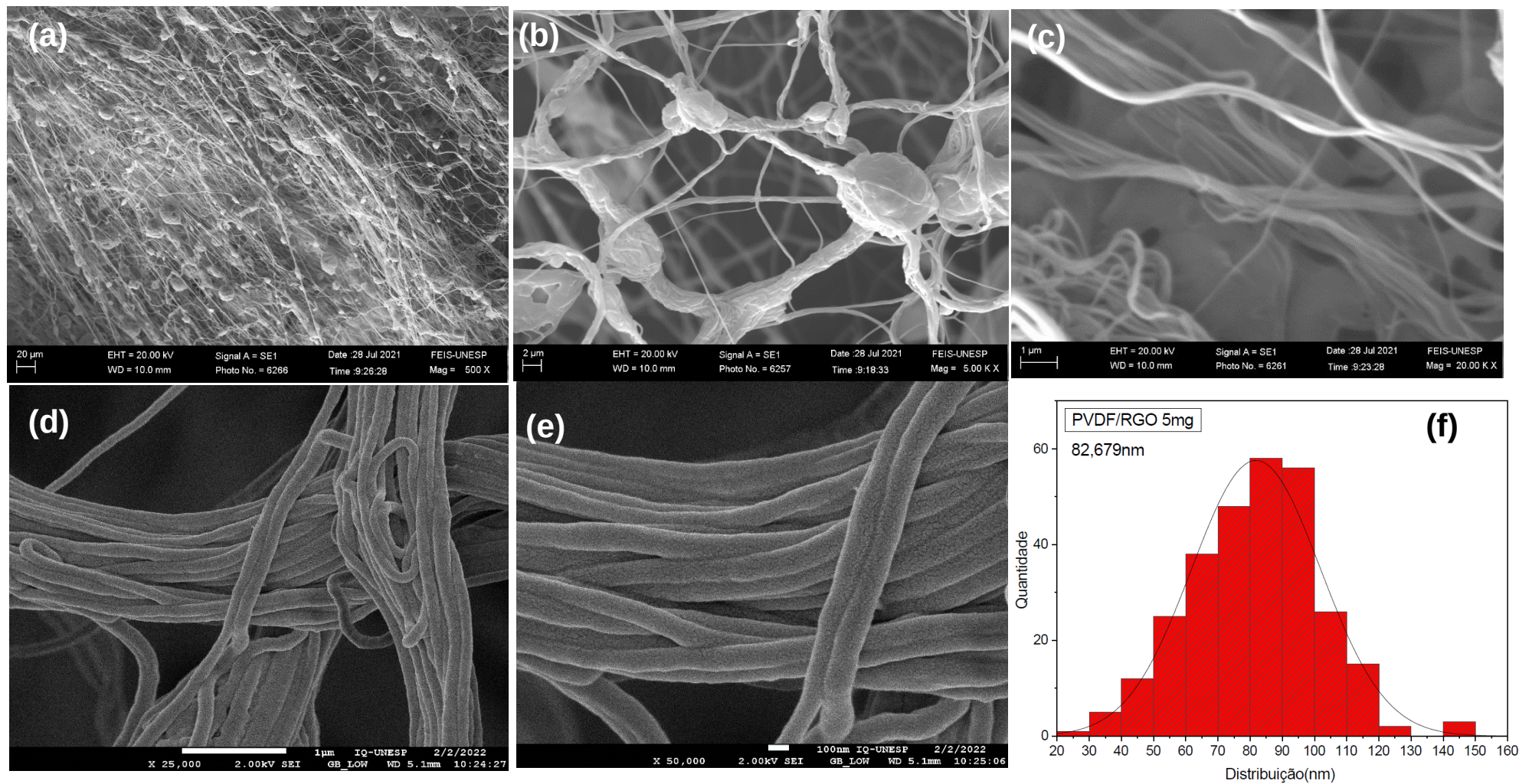


Figura 32. Micrografias de MEV de PVDF/RGO 3mg, obtidas com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 2.000kx e (b) 500kx; (c) 2.000kx; microscopia eletrônica de alta resolução MEV-FEG em (d) 100.000x e (e) 50.000x; (f) distribuição dos diâmetros médios das micro e nanofibras



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 33. Micrografias de MEV de PVDF/RGO 5mg, obtidas com diferentes regiões e ampliações nominais: (a) 500kx e (b) 500kx; (c) 2.000kx; Microscopia Eletrônica de Alta Resolução MEV-FEG (d) e (e) 2.000x; (f) distribuição dos diâmetros médios das micro e nanofibras



Fonte: Elaboração do autor.

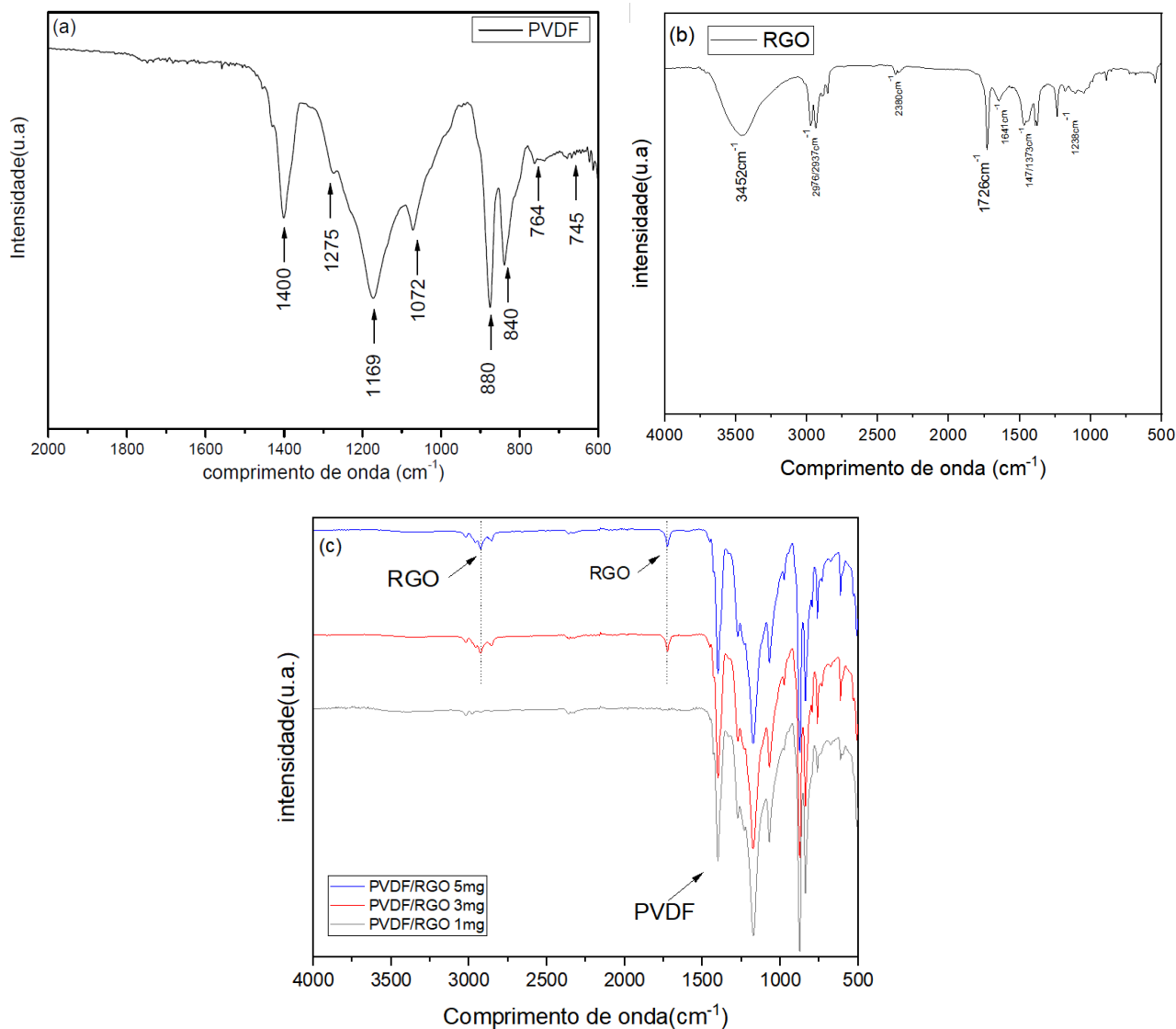
Os resultados de FTIR, difratometria por raios X das membranas de PVDF/RGO, são apresentados nas Figuras 34a, 34b e 34c. Nos espectros de FTIR (Figura 35a), constatou-se a presença das bandas em 1.275 cm^{-1} , 1.400 cm^{-1} , 1.169 cm^{-1} , 1.072 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 764 cm^{-1} e 745 cm^{-1} , conforme características do PVDF (conferir Figura 29a).

No espectro do RGO, constatou-se uma banda 3.452 cm^{-1} banda, correspondendo a vibrações de alongamento da ligação (-OH) em grupos (C-OH), com possíveis contribuições de ácidos carboxílicos e água. Para a banda em 2.380 cm^{-1}

As bandas em 1641 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento no plano de vibração sp^2 da ligação C=C, em $1.475/1.373\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibrações de flexão de grupos hidroxila C-OH e o pico em 1238 cm^{-1} a vibrações de flexão de grupos epóxi (C-O-C). Todos os picos acima são característicos de GO; no entanto, no caso de RGO, do diminuem de intensidade devido à decomposição desses grupos devido no processo de redução térmica^{157, 162,176,177}.

Em 2.935 cm^{-1} , localizou-se uma banda atribuída ao estiramento (CH_2) assimétrico e simétrico de OG. A banda presente em 1.726 cm^{-1} foi devida ao aparecimento de ligações (C=O) e é atribuída à presença do RGO. Observou-se um aumento da intensidade dessa banda para maiores quantidades de RGO (Fig.35c) presentes nas membranas^{154,155, 157, 162,176,177}.

Figura 34. (a) Espectro de FTIR para o PVDF puro; (b) RGO puro e (c), membranas de PVDF/RGO



Fonte: Elaboração do autor.

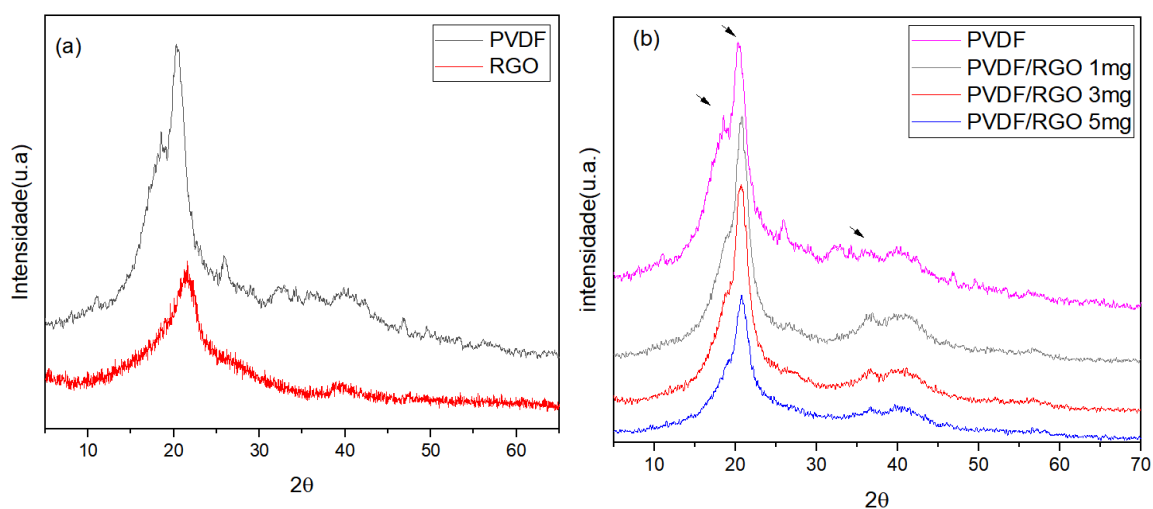
Nos resultados de difratometria de raios X (Figura 35c), pôde-se verificar a presença dos picos característicos da fase cristalina α em $2\theta = 18,6^\circ$ e $2\theta = 26,5^\circ$, porém, a intensidade diminuiu com o aumento da quantidade de RGO na matriz, fato que pode estar relacionado com a menor quantidade de PVDF. O mesmo comportamento foi observado para o pico característico da fase β em $2\theta = 20,8^\circ$.

No entanto, devido à alta intensidade do pico das fases cristalinas do PVDF, constatou-se uma sobreposição dos picos característicos do RGO, como, por exemplo, o pico em $2\theta = 21,3^\circ$ ^{174,175} (Figura 35b), (indicados pela seta), além de baixas concentrações

da incorporação, tornando-os não detectáveis pelo equipamento. Observou-se também que o aumento de conteúdo de RGO tornou o pico característico do PVDF menos intenso.

Outro pico menos intenso pôde ser visto em $2\theta = 42,60^\circ$ com a orientação (001), o qual pode ser atribuído a materiais de carbono desordenados^{230,231}, uma vez que o processo de redução ocasiona a restauração da rede π , processo este para restabelecer, por exemplo, a condutividade do material. Isso torna o Óxido de Grafeno Reduzido semelhante ao grafeno puro^{174,175,230,231}, característica da carga incorporada.

Figura 35. Difratometria de raios X para (a) PVDF e RGO (puros) e (b) membranas de PVDF/RGO



Fonte: Elaboração do autor.

Para obter mais detalhes quanto à configuração e conformação do material compósito, foram realizadas algumas análises utilizando técnica de Espectroscopia em Raman.

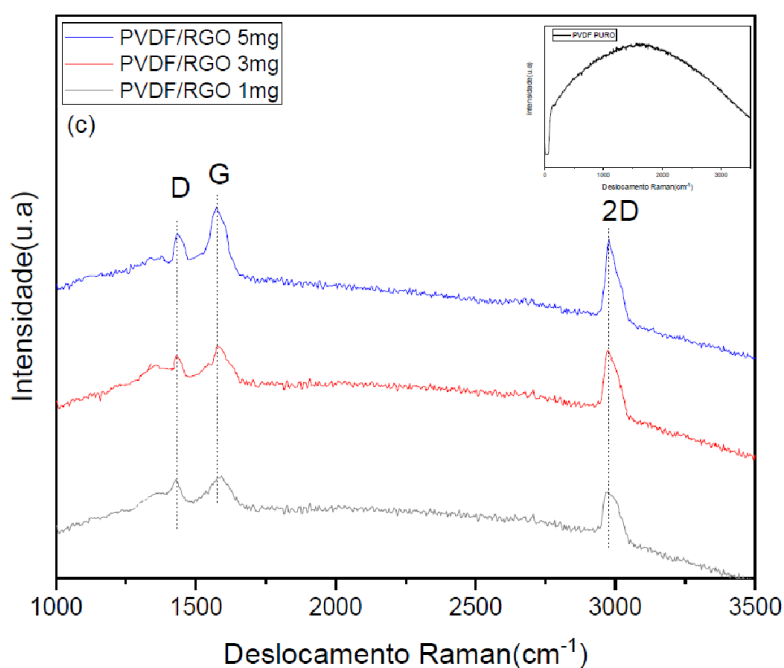
Na Figura 36, encontram-se os espectros Raman do PVDF/RGO e, em destaque, do PVDF puro. Verifica-se nos espectros a formação das bandas D em 1.351 cm^{-1} e da banda G em 1.584 cm^{-1} . A banda D é associada aos defeitos estruturais, consequentes do método de produção, e a banda G é referente ao carbono sp^2 , identificando-se assim a estrutura do grafeno. Ambas simbolizam, respectivamente, as bandas de desordem e as bandas tangenciais do Óxido de Grafeno Reduzido^{157,174,230,231}.

A banda 2D está relacionada às camadas presentes no grafeno e pode ser usada para determinar as camadas de grafeno em monocamada, camada dupla ou multicamada, pois é altamente sensível ao empilhamento de camadas de grafeno^{157,174,175,230,231}. Esse resultado indica que o material apresenta, desde o óxido de grafeno (GO) produzido,

considerando todo o processo, um alto grau de oxidação, fornecendo razões Carbono/Oxigênio próximas a 1, reduzindo o tamanho do cristal e aumentando as distâncias entre as camadas.

A localização levemente deslocada da banda 2D (2.973 cm^{-1}) é devida ao processo de redução de GO para RGO. Menores quantidades de resíduos de grupos funcionais contendo oxigênio permaneceram, mas não o suficiente para fazer com que o RGO se empilhasse, o que pode ter influência direta nos resultados de adsorção, resultando em poucas camadas e/ou em camadas de Óxido de Grafeno Reduzido com poucas camadas e muitos defeitos¹⁷⁵.

Figura 36. Espectrometria Raman para o compósito PVDF/RGO



Fonte: Elaboração do autor.

Os resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) do PVDF puro e das membranas de PVDF/RGO são apresentados nas Figuras 37a e 37b, respectivamente.

Nos termogramas de DSC (Figura 37a), pode-se verificar que a presença das partículas de RGO aparentemente não interferiu na região de fusão da fase cristalina do PVDF²²², para todas as amostras; e manteve-se a presença do pico endotérmico em torno de 176°C , atribuído com diminuição na intensidade do pico endotérmico, devido à diminuição da quantidade de PVDF no material após a incorporação. O que se observa é um alargamento deste pico, com o surgimento de um ombro nos picos endotérmicos, e

tal fato está relacionado com a temperatura de fusão da interface entre as regiões cristalinas e amorfas.

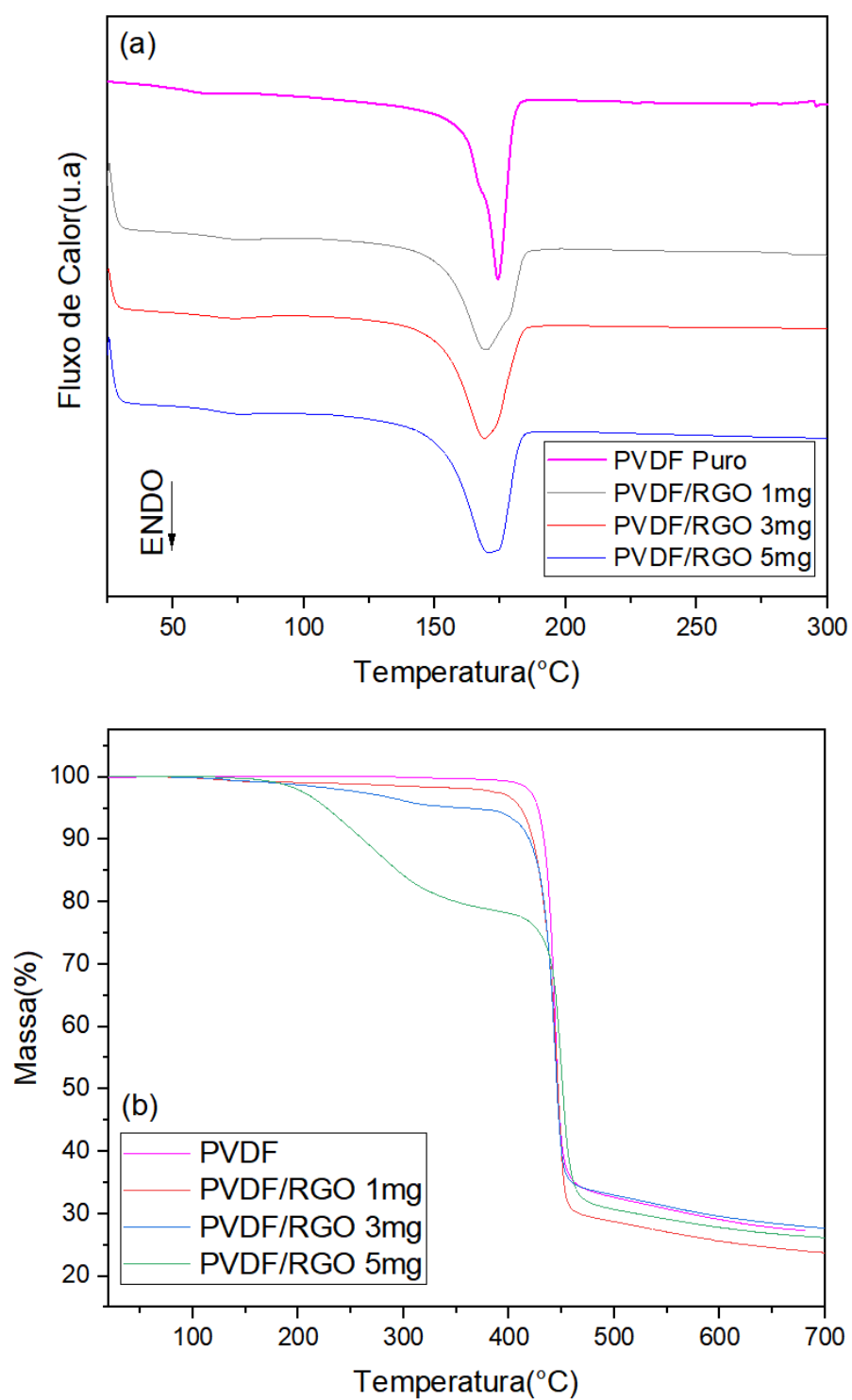
Nessa região de interfaces, as cadeias são menos organizadas e não tão fortemente ligadas como na fase cristalina, e é ocasionado, pela distribuição dessas partículas, um espaçamento das regiões, uma vez que a temperatura necessária para destruir a ordem das cadeias é ligeiramente menor, dando origem ao ombro que observamos nas membranas. Entretanto não havia energia suficiente para fundi-las, o que foi evidenciado pela presença de cristais mais homogêneos e estáveis^{2,118,222}.

Quanto à estabilidade térmica do PVDF e das membranas de PVDF/RGO, elas foram avaliadas por análise termogravimétrica (TG), e os resultados são apresentados na Figura 37b.

Diferentemente do PVDF, as membranas apresentaram basicamente dois estágios de perda de massa. O primeiro, iniciando em torno de 100°C e terminando por volta de 410°C, com perda de massa de 2% para PVDF/RGO 1mg, 9% para PVDF/RGO 3mg e para PVDF/RGO 5mg de 26%. Essa perda de massa, mais evidente para a amostra com 5mg incorporados, está relacionada ao rompimento das ligações das lâminas do grafite, com a consequente formação dos grupos hidróxidos do processo de redução térmica para obtenção do pó de RGO¹⁷⁴. Tais resultados podem estar relacionados com o rápido aquecimento do material oxidado, originando moléculas de CO, CO₂ e água¹⁷⁴.

O segundo estágio que ocorre a partir dos 410°C até 500°C está relacionado com a degradação do PVDF. Observaram-se variações no resíduo final, as quais estão relacionadas com a não uniformidade do material e a distribuição das partículas.

Figura 37. (a) Termograma DSC e (b) análise termogravimétrica TG de membranas de PVDF/RGO



Fonte: Elaboração do autor.

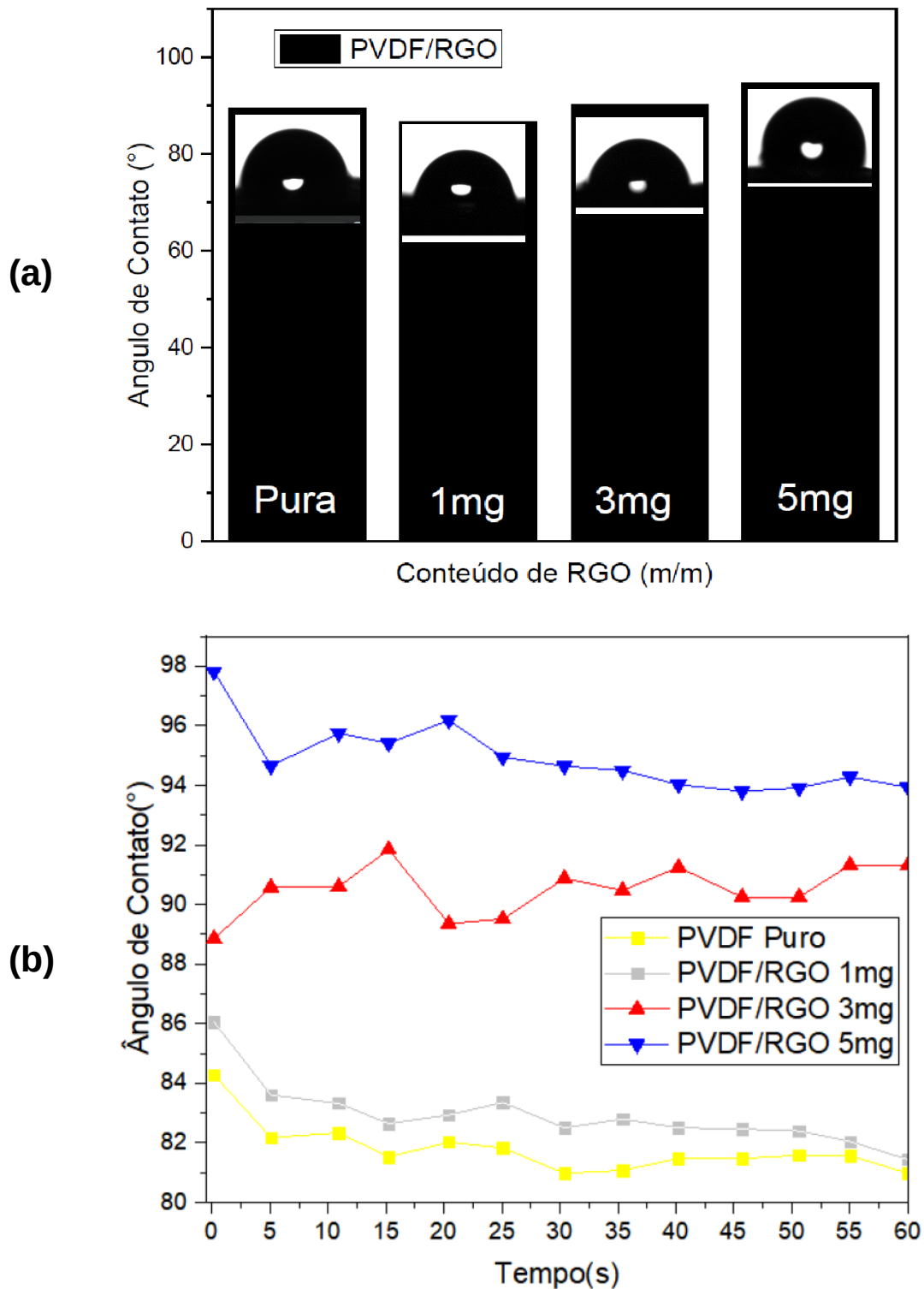
O teste de molhabilidade, feito através de medida de ângulo de contato, para as membranas de PVDF/RGO, são apresentados na Figura 38a.

Para a amostra com 1mg de RGO, obteve-se um valor para o ângulo de contato de $86,66^\circ$, aproximadamente três graus menor do que o obtido para o PVDF. Esse resultado mostra que o material apresenta superfície mais hidrofílica. E este fato pode estar relacionado à não uniformidade do material nas regiões mensuradas, podendo ter causado as oscilações nos valores de medida individual do ângulo de contato (Figura 38a). O comportamento indica, ainda, facilidade de penetração da gota de água, provavelmente entre as nanofibras, ou em regiões expostas de RGO, como observado nas imagens anteriormente.

Com exceção da amostra com 1mg de RGO ($86,66^\circ \pm 4^\circ$), os valores do ângulo de contato para as micro-nanofibras com 3 mg ($90,21^\circ \pm 6,89^\circ$) e 5 mg ($94,87^\circ \pm 7,97^\circ$) foram maiores em relação ao do PVDF ($89,50^\circ \pm 10,56^\circ$), conferindo maior comportamento hidrofóbico em relação ao PVDF. Tais resultados podem estar relacionados à incorporação do Óxido de Grafeno Reduzido e ao aumento da viscosidade da solução.

Além disso, por mais que o percentual de oxigênio, dependente da concentração inicial dessa substância e resultante do processo de formação do óxido, possa permanecer no RGO, ele ainda vem apresentando um comportamento hidrofílico^{174,215,229}. O próprio processo de redução térmica e obtenção do RGO elimina grupos funcionais óxidos, diminuindo então a capacidade de interação com água, o que causa o aumento nos valores do ângulo de contato²¹⁵(Fig.38b). Para amostras com maior conteúdo de partículas (3mg e 5mg), ocorreu um aumento na capacidade hidrofóbica delas, com ângulos médios de $90,21^\circ$ e $94,87^\circ$, respectivamente²³²⁻²³⁴.

Figura 38. (a) Valor médio das medidas do ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato com água em função do tempo para o compósito em meio aquoso



Fonte: Elaboração do autor.

Quanto à molhabilidade, para amostras com maior conteúdo de partículas (3mg e 5mg), verificou-se um aumento em sua capacidade hidrofóbica, entretanto os valores e a ligeira variação do ângulo de contato, após 60s, devido à incorporação, evidenciaram que as membranas absorvem mais água ao longo do tempo^{2,174, 229, 232-234}.

6.3 Estudos de adsorção em meio aquoso

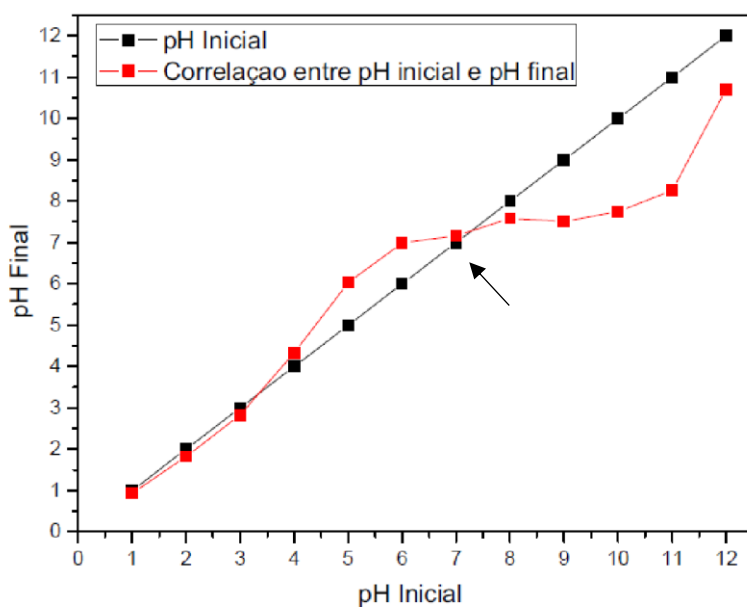
Inicialmente foi determinada a condição mais favorável de pH das soluções para realização dos ensaios de adsorção. Uma vez determinada essa condição, otimizaram-se os demais fatores, também importantes para o processo de adsorção, tais como: concentração do adsorvente, tempo de contato das amostras com a solução, estudo dos modelos analíticos cinéticos e isotermas de adsorção.

6.3.1 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada para investigar a carga na superfície das membranas. Em processo de adsorção com uma solução, o sólido, adsorvente, pode apresentar pH abaixo do PCZ e, neste caso, ficará carregado negativamente, favorecendo a adsorção de ânions; e, conseqüentemente, quando o pH da solução for acima do PCZ, o sólido ficará carregado negativamente, favorecendo a adsorção de cátions²³⁵.

O PCZ foi determinado em água deionizada, e a amostra utilizada foi de PVDF/RGO com 5,0mg de RGO. O resultado pode ser visualizado na Figuras 39. O ponto onde ocorre a interseção entre as curvas está em 7,16. Esse valor indica o ponto no qual o pH do meio é neutro, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas²³⁵⁻²³⁷.

Figura 39. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) da membrana PVDF/RGO com



5,0 mg de RGO em meio aquoso

Fonte: Elaboração do autor.

6.3.2 A influência da incorporação do RGO no processo de adsorção

A concentração de adsorvente Óxido de Grafeno Reduzido incorporado em membranas de PVDF tem grande influência no processo de adsorção. Por isso, as propriedades de adsorção das micro e nanofibras de PVDF/RGO com diferentes concentrações foram estudadas e avaliadas para soluções contendo os corantes AM e RD.

Visando à determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção, foram realizadas medidas das quantidades dos corantes AM e RD adsorvidas pelas membranas em função do tempo de imersão. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com amostras de PVDF/RGO contendo 1,0mg, 3,0mg e 5,0mg de RGO de diferentes concentrações. A concentração e o pH das soluções aquosas contendo os contaminantes foram mantidos constantes em 5,0mg/L.

Notou-se, com exceção do PVDF puro, que o comportamento do processo de adsorção foi proporcional ao aumento de conteúdo de Óxido de Grafeno Reduzido, que a adsorção do corante AM aumentou à medida que mais adsorvente foi usado, sendo que as membranas com 5mg apresentaram os melhores resultados. Observou-se uma diminuição considerável da concentração (ppm).

Os resultados aparentemente sugerem que, se maiores quantidades de material, no caso RGO, fossem utilizadas, a adsorção seria mais eficiente, porém, como discutido anteriormente, quantidades acima da usada resultaram na não formação de nanofibras.

Isso ocorre, porque maior quantidade de material fornece às membranas um número maior de sítios que podem alocar as moléculas do corante, além das próprias micro-nanofibras em suas paredes.

Os resultados de carregamentos obtidos para as membranas em função do tempo de contato com a solução de adsorvato AM são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados cinéticos da membranas de PVDF/RGO em meio aquoso, para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h

Amostra*	Tempo de contato	Azul de metileno		
		Concentração (ppm)	q_{eq} (mg/g)	Adsorção (%)
PVDF	120h	2,790	0,500	44,87
PVDF/RGO 1mg	120h	3,075	0,518	39,65
PVDF/RGO 3mg	120h	3,190	0,483	40,42
PVDF/RGO 5mg	120h	0,968	1,161	83,04

*(V=25ml)- (puro) $C_0 = 5,069ppm$; $m = 0,091mg$; (1mg) $C_0 = 5,097ppm$; $m = 0,0897mg$; (3mg) $C_0 = 5,176ppm$; $m = 0,0886mg$; (5mg) $C_0 = 5,713ppm$; $m = 0,0817mg$.

Fonte: Elaboração do autor.

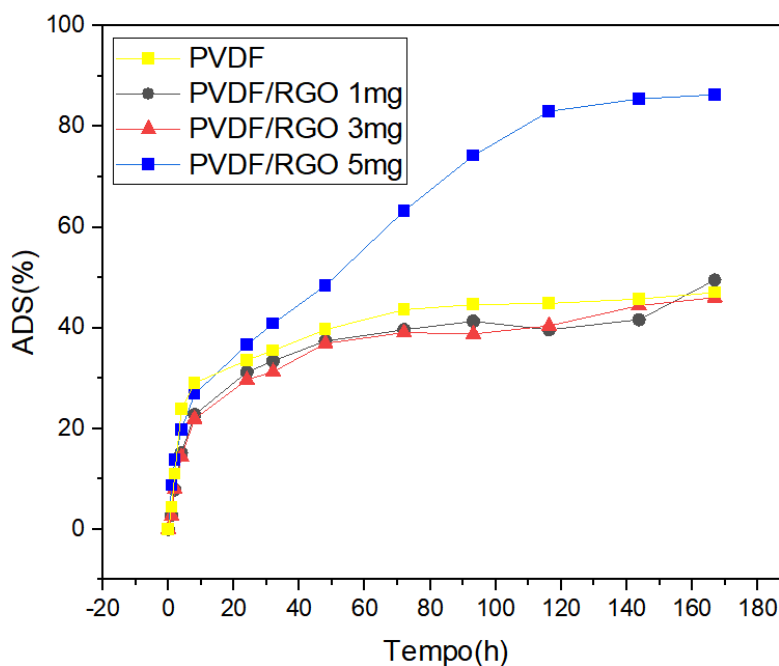
Evidentemente, o meio pode apresentar muita influência em todo processo de adsorção, entretanto não foi o que se verificou nesta pesquisa, pois, nos estudos de PCZ realizados, constatou-se que a água pode encontrar mais dificuldade em penetrar nos poros e nos espaços entre as nanofibras, devido à característica da matriz PVDF, o que de certa forma dificultaria e limitaria, mesmo com a capacidade hidrofílica do RGO, a aproximação das moléculas aos sítios de adsorção. Isso pode ter feito com que tenha havido uma saturação dos sítios de adsorção mais rápida, o que justificaria os longos períodos para estabilização da curva e o alcance da capacidade máxima de adsorção.

Quanto à capacidade de adsorção por grama em função do tempo, o comportamento para a amostra de PVDF com capacidades, de 0,500 mg/g. Para amostra com 1mg, a massa de incorporação foi de 0,518 mg/g, que pode ser considerada baixa quando comparada a outros trabalhos utilizando AM para a adsorção²¹¹. Para amostra com 3mg, foi observada uma capacidade de 0,483 mg/g. Nota-se que a capacidade máxima de adsorção (q_i) encontrada foi de 1,161 mg/g, para a amostra com maior quantidade de partículas de RGO (5mg), sendo os valores alcançados após 120h.

Os valores podem estar diretamente associados às características morfológicas e hidrofóbicas da matriz; além disso, tal comportamento pode ser explicado pela quantidade de partículas dentro do material, encapsuladas, e por conta do próprio processo de formação e obtenção das membranas, suas dimensões e sua forma irregular, bem como pela dificuldade de vencer a barreira da tensão superficial da matriz polimérica em meio aquoso.

Dessa forma, é possível estudar o comportamento do material em relação à porcentagem de adsorção das membranas, ou melhor, a relação da porcentagem da massa total também em função do tempo (Fig.40).

Figura 40. Curva cinética de PVDF/RGO em relação à porcentagem de adsorção da massa total de AM em meio aquoso em função do tempo



Fonte: Elaboração do autor.

Observou-se para amostra de PVDF, com mesmo intervalo, remoção de 44,87%, que é superior aos compósitos de PVDF/RGO 1mg e 3mg, que apresentaram remoção de AM de 39,65% e 40,42%, respectivamente E, como esperado, devido ao maior conteúdo de partículas para amostra com 5mg, observou-se, num período de 120h, remoção considerável do corante, com 83,04%, enfatizando a capacidade de adsorção do compósito potencializada a partir da incorporação.

Observa-se que, com aproximadamente 90mg do material, nessa concentração, as membranas das amostras foram capazes de remover totalmente (100%) as moléculas de corante em 20mL de uma solução aquosa com 5mg/L. Nota-se, também, que isso pode estar relacionado com a concentração inicial, mostrando que ainda existem sítios ativos ligantes no sólido, e que, conseqüentemente, concentrações de corantes superiores podem ser usadas para essa amostra².

Para o corante RD, verifica-se que o compósito apresentou um comportamento similar, dependente da incorporação de RGO. Entre as concentrações de RGO testadas, constatou-se que a amostra com 3mg foi a que apresentou os melhores resultados. Isso pode estar relacionado à característica do adsorvato, bem como ao tamanho de sua molécula^{209,210}. Na Tabela 3 são apresentados os resultados de carregamentos obtidos em função do tempo de contato com a solução de adsorvato RD.

Tabela 3. Resultados cinéticos das nanofibras de PVDF/RGO em meio aquoso, para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, todos para o tempo de 120h

Amostra*	Tempo de contato	Rodamina		
		Concentração (ppm)	q _{eq} (mg/g)	Adsorção (%)
PVDF	120h	4,71	0,089	7,96
PVDF/RGO 1mg	120h	4,71	0,112	9,25
PVDF/RGO 3mg	120h	0,00	1,275	100
PVDF/RGO 5mg	120h	1,32	0,945	74,70

*(V=25ml)- (puro) C₀ = 5,126ppm; m = 0,0912mg; (1mg) C₀=5,199ppm; m=0,0855mg/ (3mg) C₀ = 5,209ppm; m=0,0817mg/ (5mg) C₀ = 5,238ppm; m = 0,0828mg.

Fonte: Elaboração do autor.

Verificou-se, ainda, com exceção da amostra de 5mg, que a adsorção da RD diminuiu à medida que mais adsorvente foi usado, observando-se uma diminuição considerável da concentração (ppm) em comparação com a incorporação de 3mg.

A maior quantidade de material fornece ao compósito um número maior de sítios disponíveis para as moléculas do corante, enfatizando sua dependência em relação a ela; já com 5mg de RGO incorporados, o comportamento acarretou um aumento do ponto de

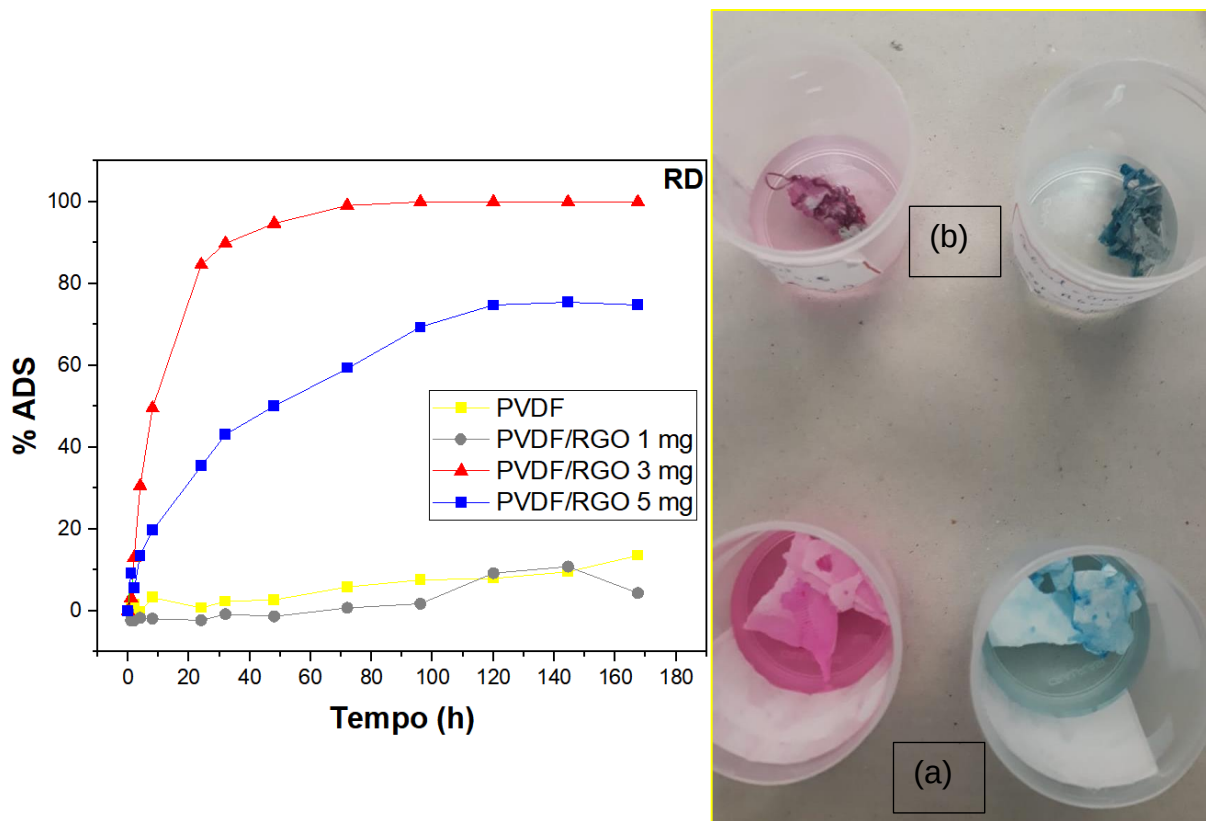
interação, ou dos agrupamentos, entre as moléculas de corante, dificultando assim o processo de adsorção²¹⁷.

Em relação à massa de RD adsorvida por grama de amostra em função do tempo, para as membranas, notou-se a capacidade máxima de adsorção (q_t) da amostra de PVDF, e, com PVDF/RGO com 1mg, a adsorção foi de 0,089 e 0,112mg/g respectivamente. Para de 1,275mg/g, tanto para amostra com 3 mg (m/m) quanto para amostra com 5mg, obteve-se uma capacidade de 0,945mg/g.

Mais uma vez, os valores alcançados podem estar diretamente associados às características morfológicas e hidrofóbicas da matriz, já mencionadas, tais como: quantidade de partículas dentro do material, encapsuladas, forma irregular, além da dificuldade de vencer a barreira da tensão superficial do compósito.

Quanto à porcentagem de adsorção, nota-se que a amostra de 3mg de partículas incorporadas, que apresenta melhores resultados, promoveu uma remoção de 100% com 120h de contato com a solução. Enquanto as amostras, pura e a com 1mg de RGO adsorveram valores inferiores a 10% em período igual. A Figura 41 apresenta a fotografia digital das amostras depois do processo de adsorção: (a) puro e (b) PVDF com 5mg de RGO.

Figura 41. Curva cinética de PVDF/RGO em relação à porcentagem de adsorção da massa total de RD em meio aquoso em função do tempo; em destaque, fotografia digital das amostras depois do processo de adsorção, PVDF em (a) e em (b) PVDF com 5mg de RGO, em contato com solução com os corantes AM e RD



Fonte: Elaboração do autor.

Para a amostra com a maior quantidade de partículas incorporadas, para o mesmo tempo de contato, tem-se a leitura de 74,70%. Esses resultados podem estar relacionados entre si, assim como se constatou, no caso da amostra com 5mg, a dimensão da molécula e a dificuldade de penetração da amostra nas regiões entre as micro-nanofibras de PVDF.

Em resumo, os resultados obtidos, apesar dos longos períodos, estão em conformidade com os da literatura. E a utilização de grafeno nas mais diferentes formas e condições foi estudada por alguns autores²³⁸⁻²⁴⁵, conforme apresentamos em seguida.

Liu e colaboradores²³⁸ estudaram o grafeno, relataram-no como um adsorvente para remoção do AM em solução aquosa. Na absorção de corante, a capacidade aumentou de 153,85mg/g para 204,08mg/g com o aumento da temperatura de 293 K para 333 K, enquanto a remoção máxima de corante (~ 99,68%) foi observada em pH 10,0. A cinética de adsorção seguiu o mecanismo de pseudo-segunda ordem, e a difusão intrapartícula não foi a única etapa de controle da taxa.

De acordo com os autores, dados de equilíbrio de adsorção ajustaram-se melhor ao modelo de isoterma de Langmuir do que o modelo de Freundlich. A estimativa dos parâmetros termodinâmicos indicou que a adsorção de AM em grafeno foi espontânea, endotérmica e por processo de fisissorção²³⁸.

Wu e colaboradores²³⁹ também investigaram o uso de grafeno para remoção de AM. A quantidade de corante adsorvida foi fortemente dependente da concentração inicial de AM, e o processo de adsorção atingiu o equilíbrio após 1h. A análise termodinâmica mostrou natureza espontânea e endotérmica do processo de adsorção. O grafeno apresentou uma capacidade de adsorção de corante muito alta, de 1,52 g/g²³⁹.

Em seu estudo, Zhao e colaboradores²⁴⁰ desenvolveram um novo grafeno, denominado “esponja de grafeno”, através do processo hidrotermal. O material viabiliza remover catiônicos, AM e Rodamina B, além de corantes aniônicos (laranja de metila) de soluções aquosas. A capacidade máxima de adsorção da esponja de grafeno para AM, Rodamina B e laranja de metila foi de 184, 72,5 e 11,5mg/g, respectivamente. Já para o corante básico, a capacidade de adsorção foi muito maior do que para o corante ácido, devido às cargas iônicas nos corantes e às características da superfície da esponja de grafeno²⁴⁰.

A utilização de óxido de grafeno (GO) para a remoção de AM de solução aquosa foi investigada por Yang e colaboradores²⁴¹. A eficiência de remoção do corante aumentou com o aumento do pH e da força iônica, sendo que as temperaturas mais baixas e a presença de matéria orgânica dissolvida favoreceram o processo de adsorção. A remoção quase completa do AM pôde ser alcançada em concentrações iniciais de corante de menos de 250 mg/L. Os dados de equilíbrio de adsorção melhor se ajustaram à isoterma de Freundlich modelo. Uma alta capacidade de adsorção de 714 mg/mg para um pH 6,0²⁴¹.

Zhang e colaboradores²⁴², em seu trabalho, relataram uma capacidade máxima de adsorção de AM de 1,939mg/mg em pH 7 por GO. O trabalho de Li *et al.* [49] descobriram que a adsorção de AM por GO era uma reação de pseudo-segunda ordem e seguia a isoterma de adsorção de Langmuir. E GO apresentou uma capacidade de adsorção notavelmente alta, de 240,65mg/g, para AM²⁴².

A possibilidade de utilizar GO como adsorvente para remoção de corantes de meio aquoso também foi avaliada por Sharma e Das²⁴³. Uma capacidade de adsorção na faixa de 4,82-7,61 mmol/g foi registrada para o verde de metila em diferentes pHs (4,0-9,0).

Ramesha e colaboradores²⁴⁴, em seu estudo investigaram o potencial do GO para remover diferentes corantes têxteis, como AM, violeta de metila, Rodamina B e laranja G de soluções aquosas. GO mostrou uma boa afinidade de ligação para corantes catiônicos (AM, violeta de metila e Rodamina B) e a absorção de adsorção foi da seguinte ordem: AM N violeta de metila N Rodamina B. Esse comportamento de adsorção foi atribuído ao fato de que o AM e o violeta de metila tinham carga positiva, enquanto a Rodamina B tinha cargas positivas e negativas associadas à sua estrutura, e, portanto, as interações eletrostáticas entre a Rodamina B e o GO eram consideravelmente mais fracas. Para o laranja G, ao contrário, GO mostrou uma capacidade de adsorção pobre²⁴⁴.

Os dois grupos sulfônicos de laranja G fizeram com que fosse carregada negativamente, resultando em repulsão eletrostática entre o corante e o adsorvente, e, portanto, nenhuma remoção significativa foi observada. O mesmo trabalho ainda abordou Óxido de Grafeno Reduzido. Na remoção de três corantes básicos, AM, violeta de metila e Rodamina B, e um corante ácido, laranja G, de soluções aquosas usando RGO como adsorvente. Uma boa eficiência de remoção de cerca de 95% foi alcançada para corantes aniônicos, enquanto apenas 50% de remoção foi observada para corantes catiônicos²⁴⁴.

Em outro estudo de Tiwari e colaboradores²⁴⁵, um hidrogel tridimensional à base de RGO foi sintetizado, por redução química do GO com ascorbato de sódio ($C_6H_7NaO_6$), e testado como um adsorvente para a remoção de AM e Rodamina B de soluções aquosas em sistema descontínuo. Os resultados mostraram que, com uma dose de adsorvente de 0,6 g/ L, eficiências de remoção extremamente altas de até ~ 100% para AM e ~97% para Rodamina B puderam ser alcançadas em 2 h em temperatura ambiente²⁴⁵.

Dessa forma, ao comparar os resultados obtidos neste trabalho para as membranas de PVDF/RGO, especificamente para maior conteúdo incorporado (5mg), verificou-se que, mesmo sendo mais evidente a partir das 120h em contato com os corantes, alcançando o equilíbrio após esse período, e considerando que, em sua maioria, os trabalhos utilizam óxido de grafeno, e não o Óxido de Grafeno Reduzido, que contém quantidades de grupos funcionais menores que a dos estudos aqui apresentados, em relação à adsorção dos corantes, ela ocorreu com maior eficiência para períodos mais longos.

Entretanto, com grande capacidade de adsorção e porcentagem de contaminantes removidos das membranas, apesar de suas características e resultados satisfatórios. Assim, comparado com os do anterior, os resultados deste estudo ainda estão se somando à literatura.

Pode-se entender que isso ocorreu porque, inicialmente, têm-se menos sítios disponíveis para a adsorção²³³, além do tamanho das moléculas, que, apesar de não serem grandes, por serem distintos, interferem no deslocamento delas e, conseqüentemente, a adsorção é maior^{2,211,238-245}. Entretanto, ao longo do processo, esses sítios vão diminuindo²³³, e, então, a adsorção vai ocorrendo de maneira mais lenta, até que a saturação seja alcançada. Esse fato, novamente, está relacionado com a hidrofobicidade das membranas e a dificuldade de penetração da água entre os pequenos espaços das nanofibras, como evidenciado nas micrografias já apresentadas.

Além de confirmar a formação de micro e nanofibras, a alta eficiência de produção dessa técnica, comparada à de outros trabalhos²³², a torna uma boa candidata como material adsorvente, apresentando-se como uma alternativa viável para materiais que são produzidos através da técnica de eletrofiação, ou até pela FSS de bancada.

Evidentemente, para um melhor entendimento de como ocorre o processo de adsorção das membranas, é necessária uma melhor interpretação por meio dos modelos cinéticos, o que será discutido a seguir.

6.3.3 Cinética de adsorção e aplicação dos modelos cinéticos

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, os ajustes dos modelos cinéticos foram feitos nos dados experimentais da determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção dos corantes, os quais foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para as membranas em contato com o corante AM. Observa-se que a taxa inicial de adsorção (K) apresentou valores relativamente baixos, demonstrando que a adsorção na superfície do sólido foi lenta, o que era previsto por esse modelo. Esse fato pode estar relacionado à natureza hidrofóbica da matriz, que faz com que haja maior dificuldade para as moléculas atingirem os sítios ativos no interior do material, além do tamanho da molécula de AM, ocasionando longos períodos para atingir o equilíbrio no processo de adsorção.

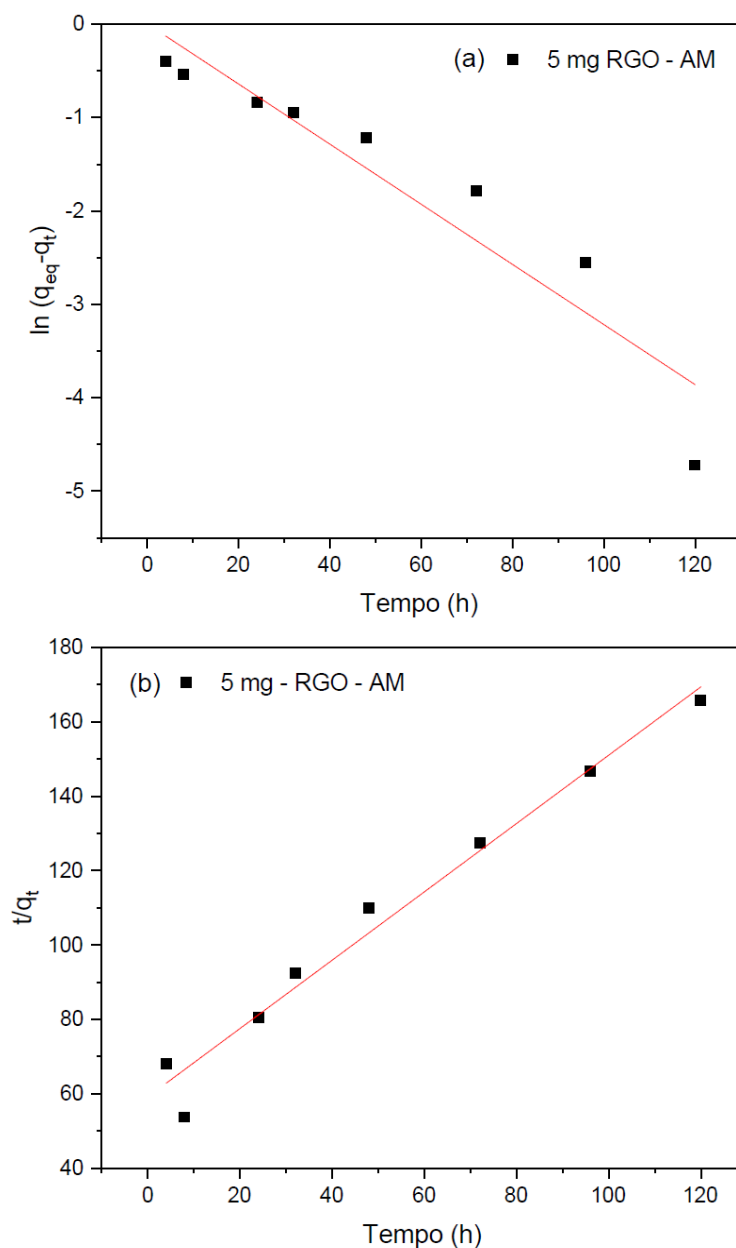
Tabela 4. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AM pelos filmes de PVDF e PVDF/RGO com 3 e 5mg

Pseudo-primeira ordem			
Amostra	K_1 (1/min)	q_{eq} (mg/g)	R^2
PVDF	0,016	0,512	0,938
PVDF/RGO 3mg	0,014	0,441	0,983
PVDF/RGO 5mg	0,032	1,002	0,871
Pseudo-segunda ordem			
Amostra	K_2 (g/mg h)	q_{eq} (mg/g)	R^2
PVDF	0,090	0,705	0,991
PVDF/RGO 3mg	0,028	0,573	0,924
PVDF/RGO 5mg	0,014	1,088	0,971

Fonte: Elaboração do autor.

A partir dos resultados, optou-se por apresentar os modelos para a amostra com maior concentração de Óxido de Grafeno Reduzido, no caso PVDF/RGO (5mg), sendo este o maior interesse de estudo deste trabalho. A Figura 42 apresenta os resultados obtidos a partir da linearização do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para amostra com 5mg em solução com AM.

Figura 42. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as nanofibras com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de AM



Fonte: Elaboração do autor.

Para este ensaio, os resultados evidenciam que o processo de adsorção do material foi governado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Nesse modelo, observa-se a predominância do comportamento de adsorção química ou quimissorção, pois o mecanismo se aproxima de uma adsorção exclusivamente química, onde há transferências de elétrons por meio de forças eletrostáticas de ligações químicas mais fortes (iônicas ou

covalentes), ocorrendo o processo de adsorção preferencialmente em monocamadas^{1-10,211, 217}.

A Tabela 5 apresenta os valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RD pelos filmes de PVDF e PVDF, com 3mg e 5mg de RGO em meio aquoso.

Tabela 5. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RD pelos filmes de PVDF e PVDF com 3mg e 5mg de RGO

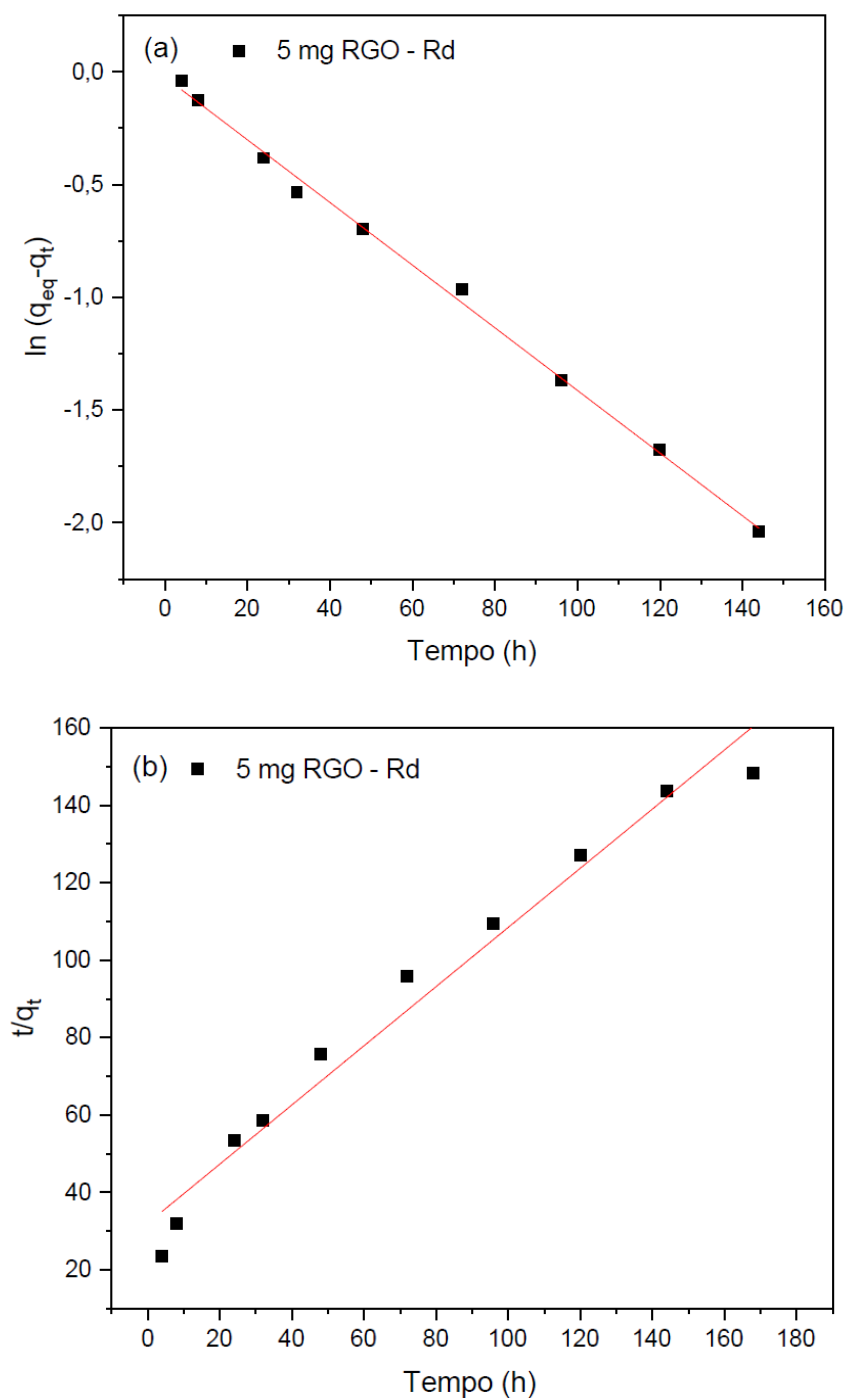
Pseudo-primeira ordem			
Amostra	K₁ (1/min)	q_{eq} (mg/g)	R²
PVDF	0,007	0,151	0,928
PVDF/RGO 3mg	0,062	1,036	0,989
PVDF/RGO 5mg	0,014	0,976	0,997
Pseudo-segunda ordem			
Filme	K₂ (g/mg h)	q_{eq} (mg/g)	R²
PVDF	0,144	0,132	0,072
PVDF/RGO 3mg	0,109	1,343	0,998
PVDF/RGO 5mg	0,018	1,308	0,970

Fonte: Elaboração do autor.

Observou-se comportamento semelhante entre as amostras para o contato com o corante RD (a Figura 43 apresenta o modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em sua forma linearizada).

Figura 43. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as membranas com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de RD

Fonte: Elaboração do autor.



Nota-se que, por apresentar coeficiente de correlação mais próximo de 1, é o que melhor descreve a cinética de adsorção, ou seja, ele apresenta valores da quantidade de moléculas adsorvidas, teoricamente mais próximo ao experimental, confirmando que esse modelo é o que melhor descreve a reação de adsorção.

A diferença entre os comportamentos observados entre os contaminantes está diretamente ligada às suas características e a sua capacidade de interação com o adsorvato, como, por exemplo, o tamanho da molécula e a capacidade de se difundir.

Os resultados para membranas em solução contendo o contaminante RD sugerem que o processo que governou toda a adsorção do material foi o de pseudo-primeira ordem^{211,217}. Nesse modelo, o mecanismo de adsorção se aproxima de uma adsorção exclusivamente física, ocorrendo o processo de adsorção preferencialmente em multicamadas, além de interações moleculares mais fracas.

As interações moleculares são mais fracas, do tipo de Van der Waals, a formação de multicamadas ocorre de forma muito lenta, como esperado, mais uma vez, devido aos baixos valores da taxa de adsorção (K). E, como visto no início, no caso anterior, do primeiro corante, muito provavelmente devido à não uniformidade do material e a seu caráter hidrofóbico, é da natureza do adsorbato RD sua capacidade de se difundir, entre sítios ativos, como o próprio tamanho da molécula, que evidenciavam uma interação de fisissorção¹⁻¹⁰.

6.3.4 Isoterma – modelos de isothermas e avaliação dos testes de adsorção

Depois de determinados os coeficientes de correlação dos modelos cinéticos, estudaram-se os modelos de isothermas que melhor se ajustam ao material. Para isso, utilizaram-se as variações das concentrações (iniciais/finais) dos contaminantes obtidos experimentalmente, seguindo as condições apresentadas anteriormente. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, e Langmuir-Freundlich, entre outros. Os resultados mais enfáticos obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores das constantes dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, com amostras de 3mg e 5mg de RGO para o corante RD e 5mg para o corante AM

Constantes de Langmuir				
Amostras	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	-
PVDF/RGO 3mg - RD	0,576	0,542	0,080	-
PVDF/RGO 5mg - RD	1,768	0,917	0,216	-
PVDF/RGO 5mg- AM	2,023	1,632	0,562	
Constantes de Freundlich				
Amostras	K_f	$1/n$	n	R^2
PVDF/RGO 3mg - RD	0,181	1,360	0,736	0,2487
PVDF/RGO 5mg - RD	0,996	0,348	2,870	-0,1224
PVDF/RGO 5mg- AM	1,232	0,414	2,412	0,518
Constantes de Langmuir- Freundlich				
Amostras	K' (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	-
PVDF/RGO 3mg - RD	1,16	0,416	0,505	-
PVDF/RGO 5mg - RD	2,46	1,287	0,985	-
PVDF/RGO 5mg- AM	1,82	0,510	0,920	

Fonte: Elaboração do autor.

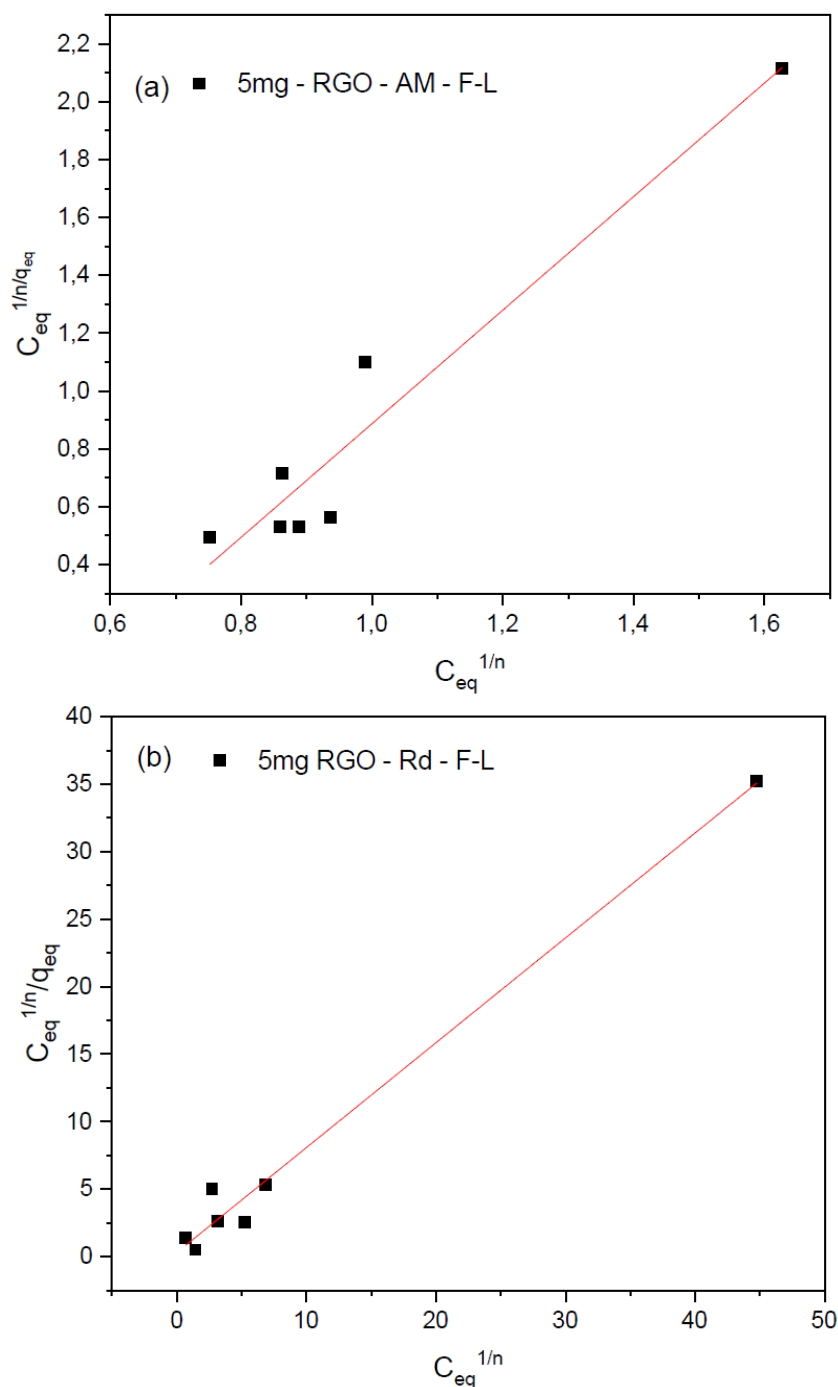
O modelo de isoterma que melhor explica o processo de adsorção para o meio aquoso é o de Langmuir-Freundlich.

No processo de adsorção, ocorre a transferência de massa dos componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar entre os poros e espaços entre as nanofibras, até as regiões mais interiores dela.

Assim, como citado anteriormente, a cinética de adsorção será dependente do contato entre as moléculas do adsorvato e a própria superfície externa do adsorvente, de suas interações químicas e físicas, do número dos sítios disponíveis nessa superfície e, ainda, dependerá da difusão dessas moléculas de adsorvato nesses poros^{4-10,211, 217}.

O gráfico da equação linearizado do modelo de isoterma, apresentado na Figura 44, indica que o coeficiente de regressão linear, para o compósito e os dois corantes estudados, se deu por um comportamento de permuta entre os modelos de Langmuir e Freundlich, denominado Langmuir-Freundlich (L-F)^{246,247}.

Figura 44. Ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir- Freundlich para nanofibras de PVDF com Óxido de Grafeno Reduzido: (a) AM e (b) RD



Fonte: Elaboração do autor.

A isoterma de Langmuir- Freundlich é um modelo matemático que considera os aspectos básicos da adsorção, assim como a isoterma de Langmuir, que equivale a um tipo de adsorção por pontos discretos, em monocamadas, ou melhor, em sítios de adsorção, onde ela ocorre por colisões das moléculas com esses sítios vazios⁴⁻¹⁰.

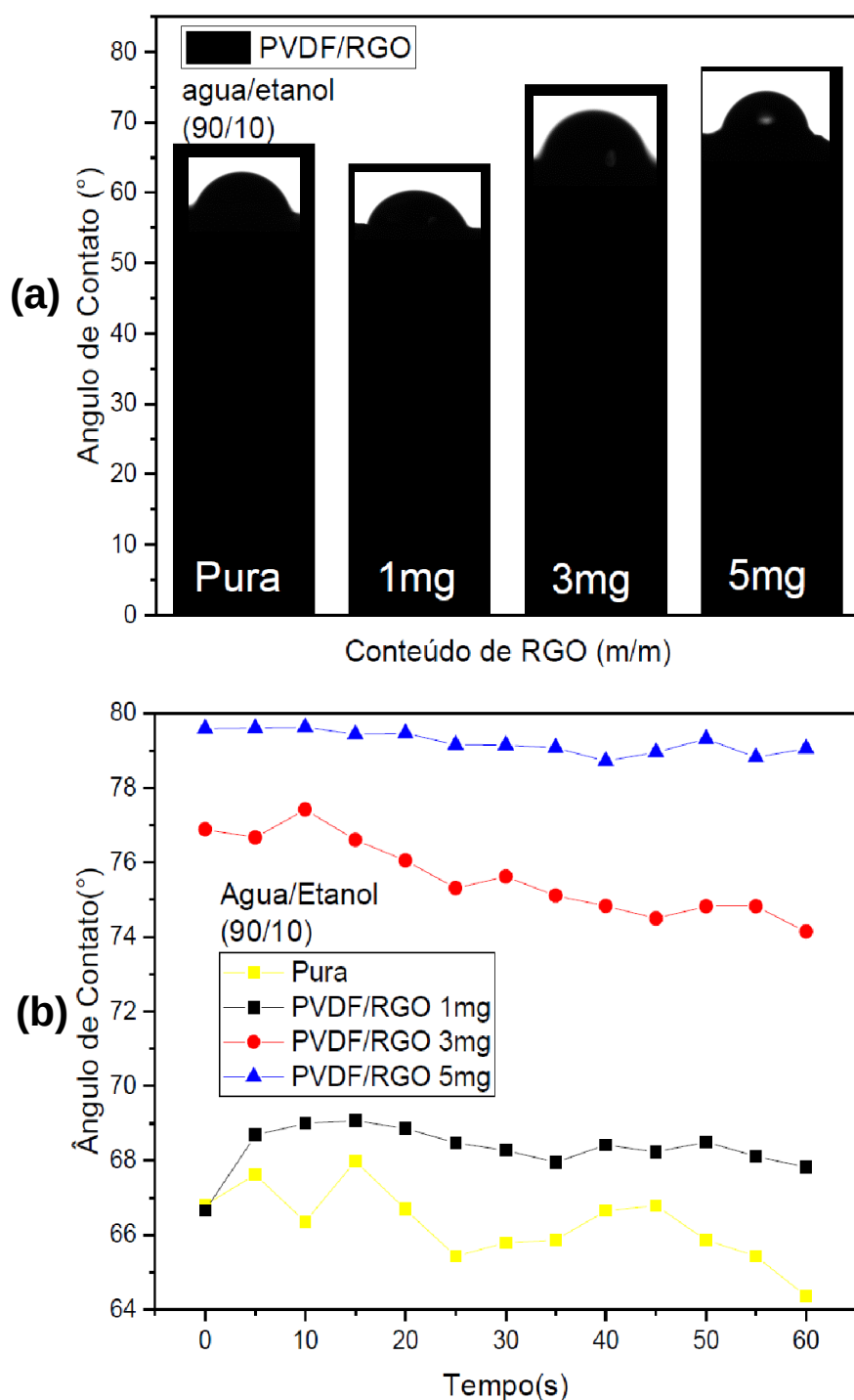
Ao contrário do modelo de Langmuir, a equação do modelo de Freundlich propõe um mecanismo de adsorção em multicamadas, em um sistema não ideal, por um material heterogêneo, sendo que os sítios ativos possuem diferentes energias de atração. Dessa forma, à medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui. Portanto, a equação de Freundlich pode ser aplicada a superfícies não uniformes, o que se assemelha, em termos da estrutura, ao que foi observado nas micrografias⁴⁻¹⁰.

6.4 Estudos de adsorção em meio etanólico

Como maneira de ampliar as aplicações dos compósitos, o processo de adsorção foi estudado também em meio etanólico. Foi demonstrado² que a presença do etanol nos estudos de adsorção facilita a penetração da água em membranas, uma vez que a presença do etanol diminui a energia de superfície do PVDF, fazendo com que esta interaja menos com o PVDF, facilitando, assim, uma melhor dispersão e penetração do adsorbato.

Foram efetuadas novas medidas de ângulo de contato e potencial de carga zero para o meio etanólico. Os testes de adsorção foram conduzidos em soluções de água/etanol na proporção de 90/10 (a Figura 45 apresenta os resultados obtidos). Observou-se um pequeno aumento na hidrofobicidade do material, evidentemente favorecido pela incorporação do Óxido de Grafeno Reduzido, mesmo ele apresentando comportamento hidrofílico.

Figura 45. (a) Valor médio das medidas do ângulo de contato e (b) variação do ângulo de contato com água em função do tempo para as membranas em meio água/etanol (90/10)



Tanto para a amostra de PVDF como para a amostra como 1mg de partículas incorporadas, observou-se um pequeno decréscimo na medida média obtida, com valor de $66,90^\circ \pm 4,73^\circ$ e $64,15^\circ \pm 6,98^\circ$, respectivamente, e essa pequena diferença dos valores pode estar relacionada com a não uniformidade das nanofibras nas regiões mensuradas.

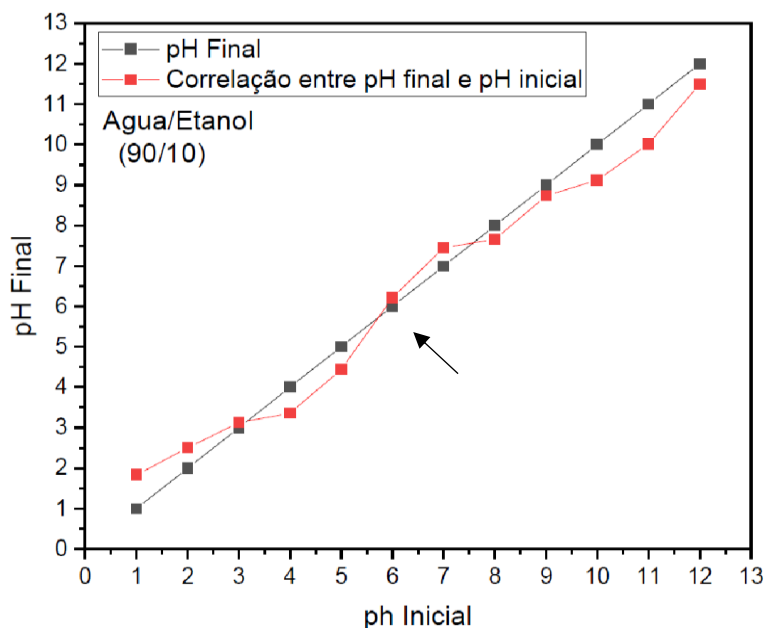
Isso ocasionou oscilações nos valores de medida individual do ângulo de contato (Figura 45b).

Tal comportamento indica facilidade de penetração, tendo-se observado ainda uma tendência de redução nos valores: para amostras com maiores conteúdos de RGO – 3mg e 5mg – verificou-se ângulos com valores de $75,34^{\circ} \pm 6,74^{\circ}$ e $77,80^{\circ} \pm 4,85^{\circ}$, respectivamente, facilitando seu espalhamento sobre o material e tornando a superfície hidrofílica ($\theta_e < 90^{\circ}$)^{248,249}.

Para amostras com maior conteúdo de partículas (3mg e 5mg), mesmo com um aumento na capacidade hidrofílica das amostras (Figura 45b), após de 60s, os valores foram praticamente iguais. Inclinação semelhante já tinha sido apresentada anteriormente, evidenciando que as membranas absorvem mais água ao longo do tempo^{2,174,229,232-234}. Mais uma vez, constatou-se que o próprio processo de redução térmica e obtenção do RGO elimina grupos funcionais óxidos, diminuindo então as capacidades de interação com a água, o que causa o aumento nos valores do ângulo de contato²¹⁵.

De maneira análoga ao meio aquoso a determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi realizada, no meio etanólico, para investigar a carga na superfície das membranas. Os resultados obtidos para as membranas de PVDF com 5mg de Óxido de Grafeno Reduzido são apresentados na Figura 46. O ponto onde existe a interseção entre as curvas está 6,00. Neste pH, ocorre a eliminação de qualquer influência do meio líquido no processo de adsorção. Tais valores indicam o ponto no qual o pH do material é neutro, ou seja, mais uma vez, mostram que o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas.

Figura 46. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do PVDF/RGO com 5,0mg de RGO em meio água/etanol (90/10)



Fonte: Elaboração do autor.

Verificou-se uma pequena diferença nos valores do PCZ entre os dois meios., o que pode significar que a água/etanol penetra mais no interior do sólido, ocorrendo, com isso, uma maior interação dos H^+ com o sólido e consequentemente uma diminuição no valor de PCZ²³⁵⁻²³⁷.

Uma vez que a ideia era observar, a partir das medidas de ângulo de contato, a ação do etanol no material, realizaram-se os estudos com os materiais que apresentaram os melhores resultados nos primeiros testes de adsorção, sendo eles o contaminante AM e as amostras puras, com 5mg de RGO, e o contaminante RD, com amostras de 3 e 5mg de incorporação.

A Tabela 7 apresenta os resultados cinéticos do compósito PVDF/RGO em meio água/etanol (90/10), para concentração, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de equilíbrio em processo de adsorção com AM e para amostras em processo com RD.

Tabela 7. Resultados cinéticos das nanofibras PVDF/RGO em meio água/etanol (90/10): para concentração final, massa adsorvida por grama e porcentagem de adsorção, ambos para o tempo de 120h

Amostra*	Tempo de Contato	Azul de Metileno		
		Concentração (ppm)	q _{eq} (mg/g)	Adsorção (%)
PVDF	120h	2,93	0,547	43,73
PVDF/RGO 5mg	120h	3,31	0,406	35,59
Amostra	Tempo de Contato	Rodamina		
		Concentração (ppm)	q _{eq} (mg/g)	Adsorção (%)
PVDF/RGO 3mg	120h	5,67	0,012	0,98
PVDF/RGO 5mg	120h	2,70	0,720	53,29

*(V=25ml) (Azul de Metileno-(pura) $C_0 = 5,211\text{ppm}$; $m = 0,0832\text{mg}/(5\text{mg})$ $C_0 = 5,154$; $m = 0,0902\text{mg}$; (Rodamina-(3mg) $C_0=5,710\text{ppm}$; $m=0,0823\text{mg}/(5\text{mg})$ $C_0 = 5,792\text{ppm}$; $m=0,0857\text{mg}$).

Fonte: Elaboração do autor.

A presença de etanol, com relação ao tempo de equilíbrio, aparentemente não favoreceu o processo de adsorção, pois os testes em meio etanólico apresentaram um comportamento análogo aos testes em meio aquoso, no qual o processo de adsorção mostrou-se dependente da incorporação.

Para as amostras de PVDF e PVDF/RGO (5mg) em processo de adsorção com AM, notou-se que adsorção aumentava à medida que mais adsorvente era usado, e observou-se uma diminuição considerável da concentração (ppm), alcançando valores de 2,93ppm para amostra de PVDF e 3,31ppm para PVDF/RGO (5mg). Isso ocorreu, porque maior quantidade de material fornece às membranas um número maior de sítios que capturam as moléculas do corante favorecido, além da facilidade de penetração e da diminuição da tensão superficial da matriz de PVDF.

O mesmo comportamento pode estar relacionado com as características do AM e a sua capacidade de penetração em regiões entre as micro e nanofibras e camadas de aglomerados de nanofibras, além de se ter observado, para esse adsorvato, a dependência do conteúdo de partículas de RGO.

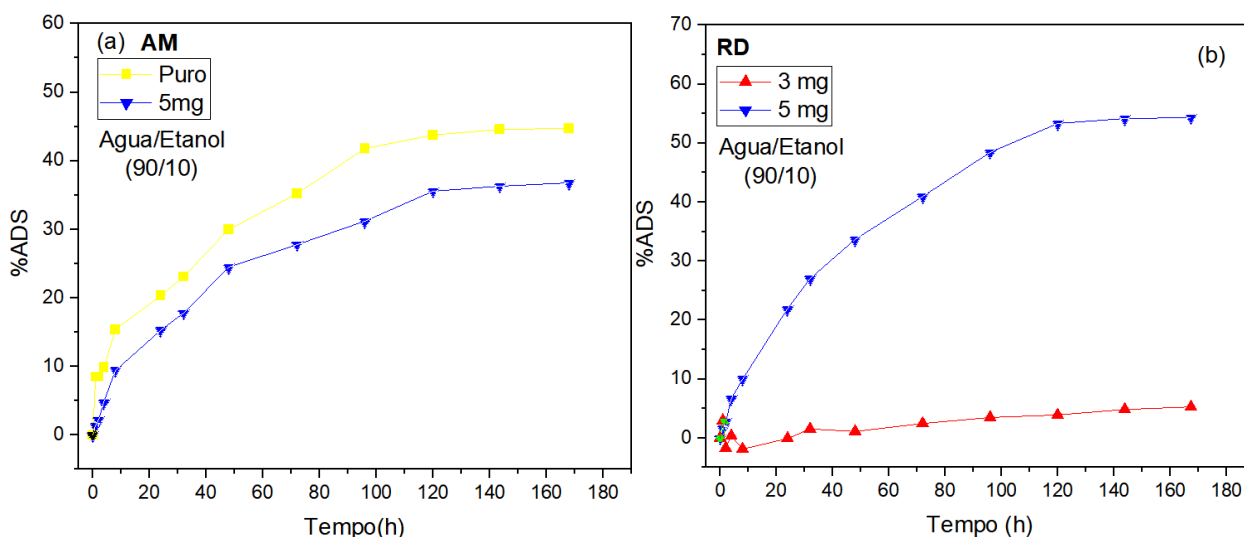
Nos estudos de adsorção para RD, observou-se 5,67ppm (3mg) e 2,70ppm com a maior quantidade de partículas (5mg). Um comportamento diferente daquele apresentado em meio aquoso para adsorção de RD (Tabela 7), porque neste observou-se que o aumento de conteúdo foi predominante para o sucesso da adsorção, mesmo que de modo tímido. Diferentemente da amostra em meio aquoso, o resultado da adsorção para RD

pode estar relacionado com a não homogeneidade e uniformidade das amostras, como observado nas micrografias, para boa parte do encapsulamento das partículas responsáveis por tal interação, assim como para ambos os casos (aquoso e etanólico) constatarem-se longos tempos para o equilíbrio. Todavia os resultados enfatizaram as características adsorvedoras do RGO, uma vez que o efeito das barreiras de tensão superficial da membrana foi minorizado.

Quanto à capacidade de adsorção por grama em função do tempo (Tab.7), verificou-se a capacidade máxima de adsorção (q_t) para a solução com AM de 0,547mg/g para amostra pura, e 0,406 mg/g para maior quantidade de partículas (5mg), comportamento este semelhante para a amostra em processo de adsorção com RD, com capacidades de 0,054mg/g para amostra com 3mg, e 0,720mg/g para 5mg, na qual a amostra, mais uma vez, mostrou-se dependente da quantidade de RGO incorporada.

A porcentagem de adsorção para PVDF/RGO (5mg)(Fig.47) promoveu uma remoção de aproximadamente 43,73% para AM e 53,29% para RD, e, mais uma vez, esses resultados podem estar relacionados com a dimensão da molécula e a estrutura irregular das membranas, o que causa dificuldade de penetração da amostra⁵.

Figura 47. Curvas cinéticas do compósito PVDF/RGO em relação à porcentagem da massa total no meio de adsorção em função do tempo para (a) AM e (b) RD em meio água/etanol 90/10



Fonte: Elaboração do autor.

⁵ O tamanho da molécula de azul de metileno é de 0,8nm, enquanto para a RD é de 1,2 nm^{209,210}.

Quanto à investigação, buscou-se saber de que maneira ocorre o processo de adsorção para esse meio. Dessa forma, para os ajustes dos modelos cinéticos foram utilizados, baseado nos resultados anteriores, os dados experimentais da determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção dos corantes, os quais foram aplicados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Os estudos para obtenção dos ajustes dos modelos cinéticos foram realizados utilizando os dados experimentais da determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção dos corantes, os quais foram, novamente, aplicados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 8. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante AM pelos filmes de PVDF puro e PVDF/RGO 5 mg para o meio etanólico (90/10)

Pseudo-primeira ordem			
Amostra	K₁ (1/min)	q_{eq} (mg/g)	R²
PVDF	0,012	0,518	0,938
PVDF/RGO 5mg	0,032	1,00	0,991
Pseudo-segunda ordem			
Amostra	K₂ (g/mg h)	q_{eq} (mg/g)	R²
PVDF	0,089	0,705	0,991
PVDF/RGO 5mg	0,014	1,088	0,970

Fonte: Elaboração do autor.

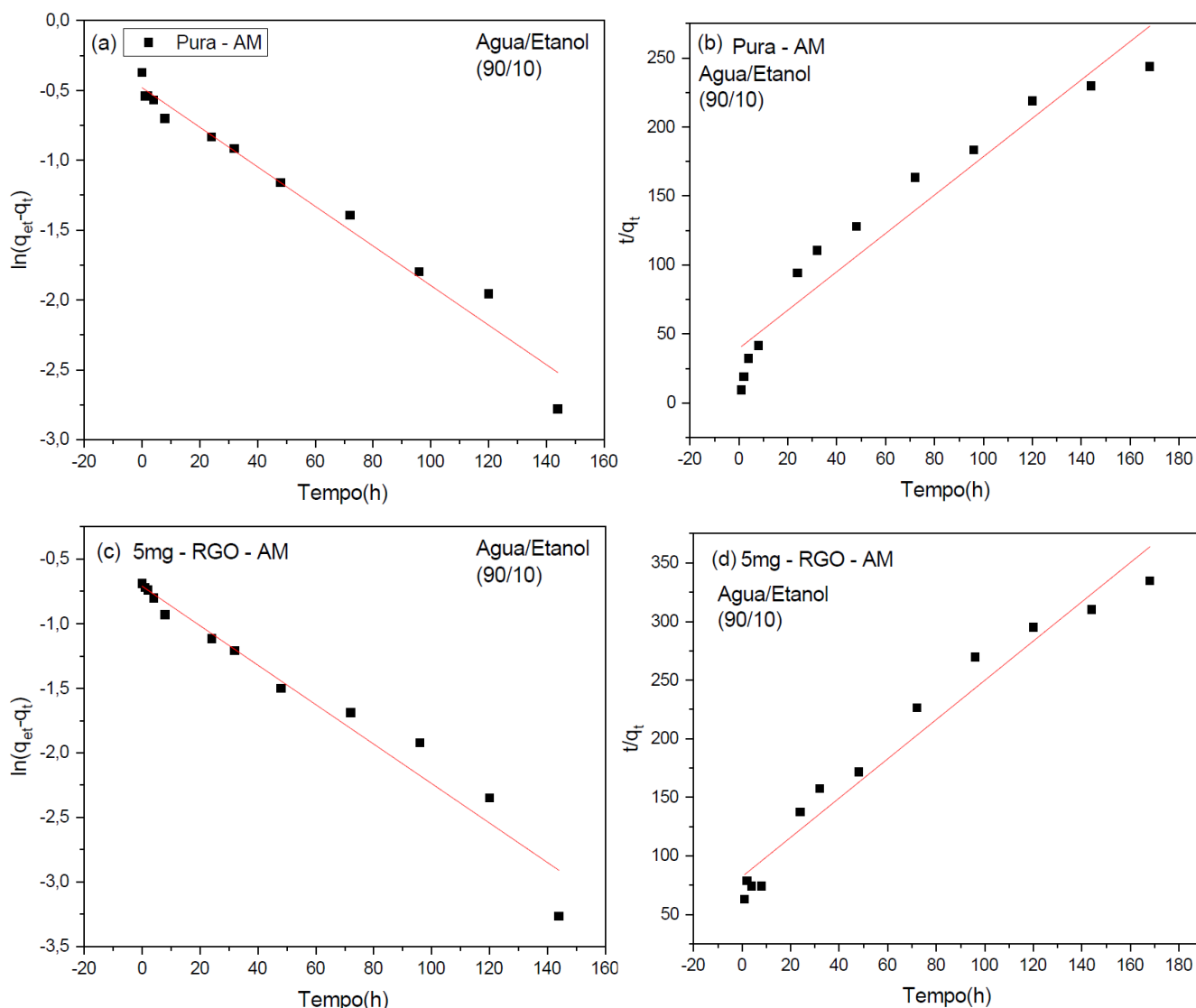
Sendo o coeficiente de correlação mais próximo de 1 o que melhor descreve a cinética de adsorção, observa-se que, estando em solução de AM, a amostra de PVDF apresenta comportamento de pseudo-primeira e, para a amostra com 5mg, comportamento de pseudo-segunda ordem.

Para o PVDF puro, a natureza da adsorção é de características de fisissorção e, para PVDF/RGO (5mg), o processo é governado por quimissorção.

Como observado a partir da Tabela 8, e através da linearização do modelo, apresentada nas Figuras 48 e 49 (a-d), os baixos valores de taxa de adsorção (K) evidenciam que ela ocorre na superfície do adsorvato, justificando a forma muito lenta, justamente pela já mencionada dificuldade de penetração das moléculas em possíveis poros das micro-nanofibras, e nas regiões entre elas. O que se constata é que não ocorreu uma melhora nos resultados, quando comparados ao meio aquoso, com formação de

multicamadas para o PVDF e para PVDF/RGO (5mg) monocamadas, dificultando mais ainda os deslocamentos das moléculas de contaminantes.

Figura 48. Ajuste do modelo cinético de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para as membranas pura e com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de AM



Para o processo de adsorção de RD (Tabela 9), observou-se a predominância do comportamento de pseudo-segunda ordem para PVDF/RGO (3mg), ou seja, apenas por interações moleculares mais fortes, como interações de iônicas e covalente, favorecendo a formação de monocamadas de forma muito lenta, uma vez que, durante o processo de adsorção, houve interação direta entre as moléculas de adsorbato.

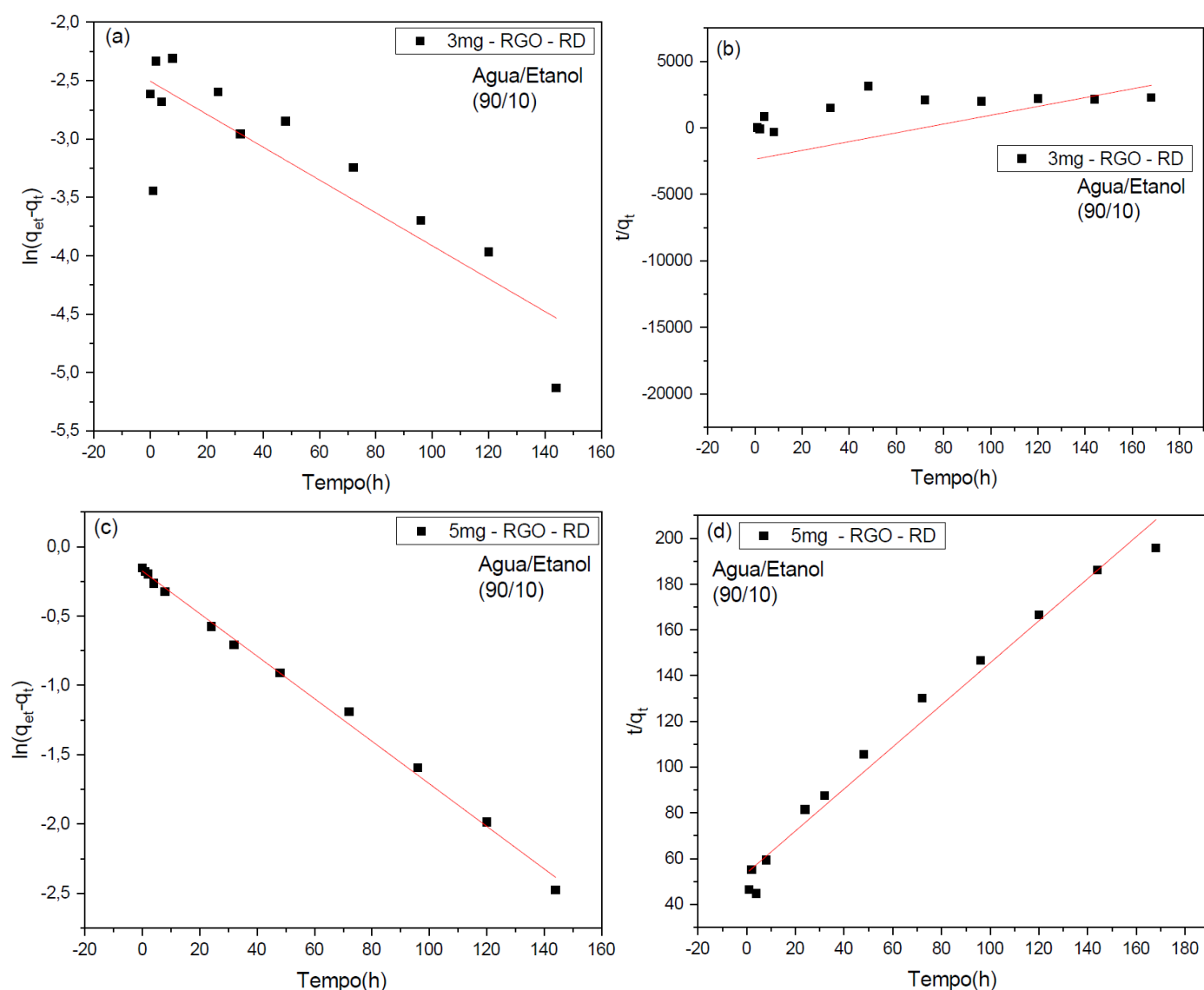
Tabela 9. Valores das constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção do corante RD pelos filmes de PVDF/RGO com 3 e 5 mg para o meio etanólico

Pseudo-primeira ordem			
Amostra	K₁ (1/min)	q_{eq} (mg/g)	R²
PVDF/RGO 3mg	0,06	1,03	0,989
PVDF/RGO 5mg	0,01	1,34	0,997
Pseudo-segunda ordem			
Amostra	K₂ (g/mg h)	q_{eq} (mg/g)	R²
PVDF/RGO 3mg	0,01	0,98	0,998
PVDF/RGO 5mg	0,02	1,31	0,970

Fonte: Elaboração do autor.

Diferentemente do que foi observado anteriormente em meio aquoso, para a amostra PVDF/RGO (5mg), o processo foi governado pelo modelo de pseudo-primeira, com interações mais fracas e formação de multicamadas, o que evidencia o efeito do etanol na melhor abertura ou no espaçamento de regiões entre as nanofibras. Os ajustes para os modelos são apresentados na Figura 49.

Figura 49. Ajuste dos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para os PVDF/RGO com 5mg de óxido de grafeno para adsorção de RD



Fonte: Elaboração do autor.

Após a determinação dos coeficientes das equações, investigaram-se os modelos de isotermas utilizando das variações das concentrações (iniciais/finais) das soluções dos contaminantes, obtidas experimentalmente seguindo as condições apresentadas anteriormente. Em seguida, foram aplicadas aos modelos clássicos de Langmuir e

Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A Tabela 10 apresenta os melhores valores obtidos para os modelos estudados.

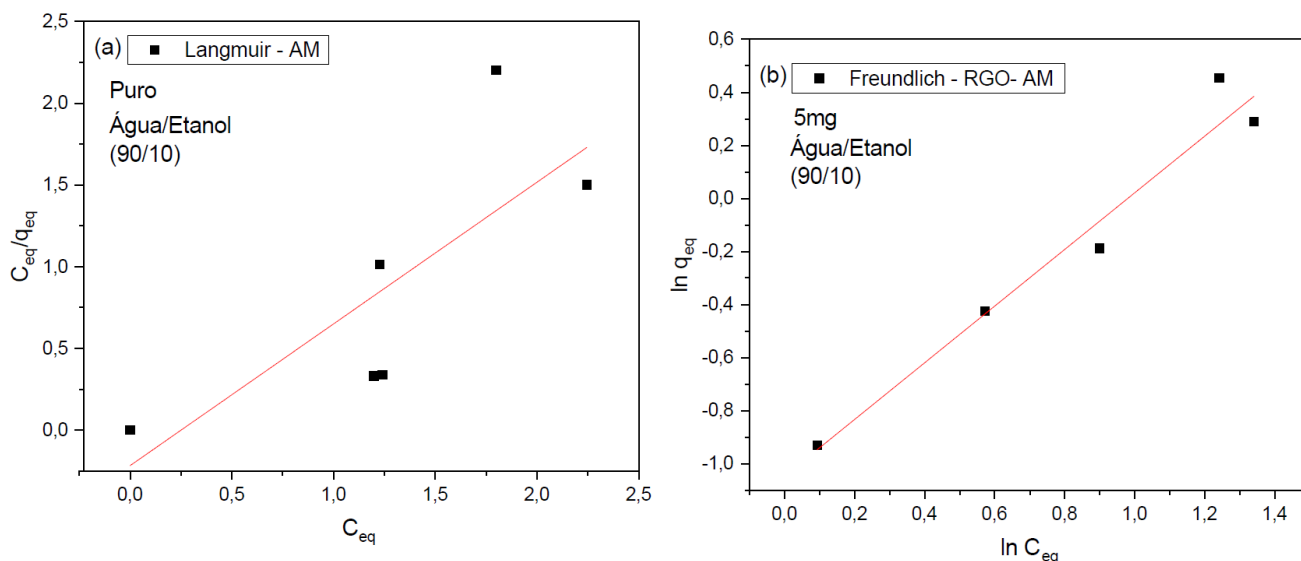
Tabela 10. Valores das constantes dos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, em amostras de PVDF, PVDF/RGO (5mg) para o corante AM e PVDF/RGO (3mg) e PVDF/RGO (5mg) para o corante RD

Constantes de Langmuir				
Amostras	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	-
PVDF/RGO 3mg – RD	11,70	0,112	-0,069	-
PVDF/RGO 5mg – RD	0,738	6,274	-0,277	-
PVDF – AM	1,513	-4,00	0,510	
PVDF/RGO 5mg- AM	-12,90	0,027	-0,217	
Constantes de Freundlich				
Amostras	K_f	$1/n$	n	R^2
PVDF/RGO 3mg – RD	1,189	0,832	1,200	0,894
PVDF/RGO 5mg RD	0,7679	0,273	3,663	0,333
PVDF – AM	3,097	-1,337	-0,747	0,090
PVDF/RGO 5mg- AM	0,351	1,067	0,937	0,945
Constantes de Dubinin-Radushkevich				
Amostras	K' (L/mg)	q_{max} (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
PVDF/RGO 3mg – RD	4,45E-07	3,666	1060	0,990
PVDF/RGO 5mg – RD	2,22E-07	1,129	1500	0,519
PVDF – AM	6,16E-07	0,638	900,14	0,152
PVDF/RGO 5mg- AM	5,67E-07	1,544	939,06	0,845

Fonte: Elaboração do autor.

Os ajustes para os modelos de isoterma para o PVDF e PVDF/RGO de 5mg em solução de AM de Langmuir e Freundlich para amostras de PVDF/RGO de 3 e 5mg para o Dubinin-Radushkevich em solução com RD são apresentados na Figura 50.

Figura 50. Ajuste ao modelo de isoterma para as membranas em solução de AM (a) Langmuir, (b) Freundlich, em meio etanólico (90/10)



Fonte: Elaboração do autor.

A diferença de resultados pode estar relacionada com a não uniformidade do material. Mais uma vez, para as amostras em processo de adsorção com o contaminante AM, do modelo de Langmuir (PVDF/0,510- R^2), o modelo prevê um número definido de sítios e, em cada uma delas, uma molécula adsorvida. Uma vez que eles ocorrem, não podem ser modificados, ou difundidos para outras regiões, e isso está relacionado ao fato de que os sítios de adsorção que apresentam energia equivalente à das moléculas adsorvidas, fazem com que não haja interações das moléculas umas com as outras, inclusive por estarem em monocamadas^{1,2}.

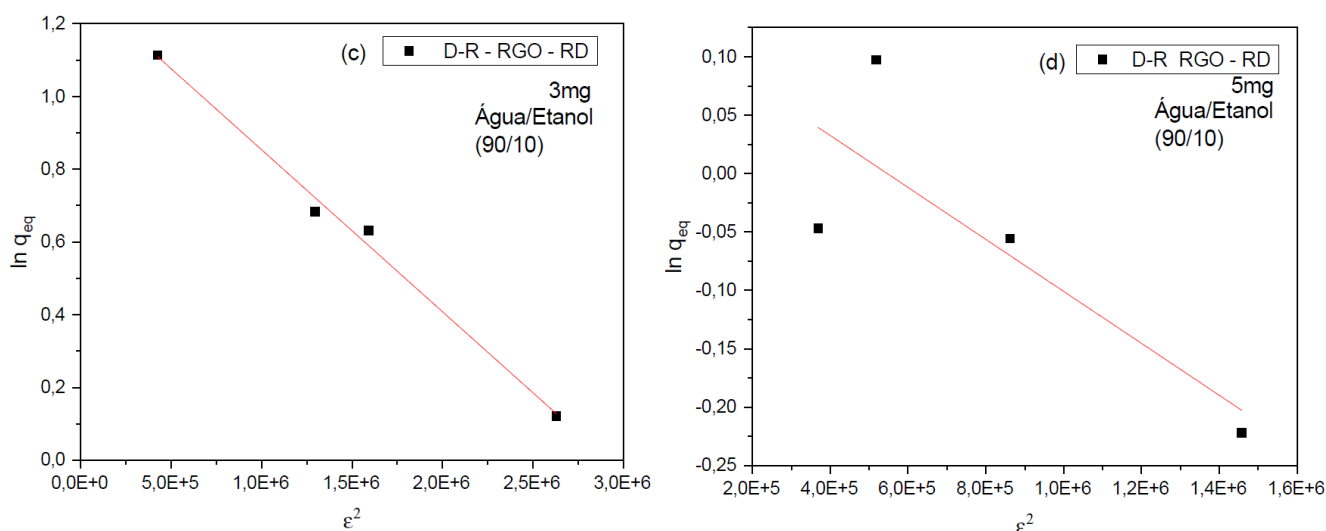
Já para modelo de isoterma de Freundlich (PVDF/RGO 5mg/0,945- R^2), o mecanismo de adsorção ocorreu em multicamadas em um sistema não ideal, por um material heterogêneo, no qual os sítios ativos possuíam diferentes energias de atração. Dessa forma, a ação do meio etanólico diminuiu a energia de adsorção necessária, sendo que, à medida que a adsorção acontecia, a energia de adsorção diminuía⁴⁻¹⁰, o que explica a não melhora dos resultados nesse meio.

Mesmo não apresentando os valores ideais para amostra de PVDF, os modelos de Langmuir e Freundlich, para este caso, foram os que melhor explicaram o comportamento do material, embora, evidentemente, outros modelos ainda possam ser estudados. Diferentemente do que ocorreu com a amostra PVDF/RGO (5mg), que apresentou

maiores valores de linearização, nos quais o modelo se aplicou mais facilmente, enfatizando a relação da matriz e das partículas de RGO com a capacidade de facilitar o processo de adsorção para o AM.

Já para as amostras em adsorção do contaminante RD, ambas se encaixaram melhor no modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich^{1,217}, apresentando valores de 0,99 para amostra com PVDF/RGO 3mg e de 0,518 para amostra com PVDF/RGO 5mg (ajuste R²), conforme Figura 51.

Figura 51. Ajuste ao modelo de isoterma para as membranas em solução com RD solução (a) PVDF/RGO (3mg) e (b) PVDF/RGO 5mg modelo de Dubinin-Radushkevich em meio etanólico (90/10)



Fonte: Elaboração do autor.

O modelo é comumente aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Nessa perspectiva, no modelo de Dubinin-Radushkevich, a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais, como citado anteriormente^{1,7,9,217,251-253}, ou seja, o modelo prevê, originalmente, um processo de adsorção baseado no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores ou por deslocamento de moléculas²⁵¹⁻²⁵³.

Uma vez que a utilização do meio etanólico previa a “quebra” da tensão superficial das micro-nanofibras, ocasionadas pela não afinidade do PVDF com a água, aumentando os espaços entre elas, os resultados vão ao encontro daqueles encontrados pelos estudos

dos modelos cinéticos, nos quais houve a predominância do comportamento de pseudo-primeira, ou seja, da característica de uma interação química, causada por forças eletrostáticas, instantâneas e por formação de monocamadas. E, ainda, os resultados vão também ao encontro dos encontrados na literatura²⁵⁴.

Evidentemente resultados distintos dos observados em meio aquoso eram esperados, uma vez que a dependência dele está relacionada à natureza do contaminante e a sua interação com as membranas, além de outros fatores como, por exemplo, a afinidade do contaminante com o compósito e sua capacidade de solubilidade, bem como o próprio tamanho da molécula^{209,210} e sua capacidade de se deslocar.

Em resumo, esses resultados estão diretamente relacionados com a não homogeneidade e uniformidade das amostras, ou melhor, com a forma irregular das membranas, conforme constatado nas micrografias. Além disso, ainda se pode considerar que grandes quantidades de RGO tenham sido encapsuladas ou ficado pelo trajeto, durante o processo de formação das micro-nanofibras, uma vez que elas eram responsáveis por tal interação. Para ambos os casos, o comportamento mostrou-se dependente do conteúdo incorporado, além de enfatizar maiores tempos para o alcance do equilíbrio. Por fim, a Tabela 11 resume os resultados obtidos para os carregamentos das membranas e em seus diferentes meios.

Tabela 11. Resumo dos resultados de adsorção em diferentes meios para amostras após 120h

Amostra	Meio	Contaminante	Concentração (ppm)	q_{eq} (mg/g)	ADS (%)	Modelo cinético	Modelo de isoterma
PVDF	Meio Aquoso	Azul de Metileno	2,790	0,500	44,87	Pseudo-segunda ordem	Langmuir-Freundlich
PVDF/RGO 5mg			0,968	0,161	83,04	Pseudo-segunda ordem	Langmuir-Freundlich
PVDF/RGO 3mg		Rodamina	0	1,275	100	Pseudo-primeira ordem	Langmuir-Freundlich
PVDF/RGO 5mg			1,32	0,945	74,70	Pseudo-primeira ordem	Langmuir-Freundlich
PVDF	Meio água/etanol (90/10)	Azul de metileno	2,93	0,547	43,73	Pseudo-segunda ordem	Langmuir
PVDF/RGO 5mg			3,31	0,406	35,59	Pseudo-primeira ordem	Freundlich
PVDF/RGO 3mg		Rodamina	5,67	0,012	0,98	Pseudo-primeira ordem	Dubinin-Radushkevich
PVDF/RGO 5mg			2,70	0,720	53,29	Pseudo-segunda ordem	Dubinin-Radushkevich

Fonte: Elaboração do autor.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, membranas formadas por uma matriz polimérica com carga de Óxido de Grafeno Reduzido foram produzidas utilizando-se a técnica de aerografia, numa adaptação para fiação por sopro em solução – FSS.

Os resultados obtidos por MEV mostrou nanofibras lisas com um diâmetro médio de 138,4nm para o PVDF puro. Para as membranas de PVDF/RGO com diferentes concentrações de RGO, os resultados de MEV e MEV-FEG constataram que o aumento do conteúdo de RGO acarretou o aumento da viscosidade da solução, dificultando sua homogeneização e causando, com isso, entupimentos durante o processo de confecção das amostras, além de ter levado ao aparecimento de defeitos, com as micro-nanofibras apresentando diâmetros que variaram de 80,546nm para amostra com 1mg de RGO e a 82,679nm para amostra com 5mg.

Em relação ao PVDF, foi constatada a diminuição dos diâmetros médios, devido à diminuição da relação massa/solvente da matriz de PVDF e seu solvente DMF. Já para as membranas a partir da incorporação, o que se constatou foi um aumento dos diâmetros com o aumento de quantidade de RGO, além da dependência dessa incorporação, como observado nos testes de ângulo de contato e molhabilidade.

As análises térmicas de TG e DSC, juntamente com as análises de DRX, confirmaram que a incorporação não altera a configuração e conformação da matriz polimérica, apresentando boa estabilidade térmica e mantendo seus picos característicos. Todavia a incorporação atrapalhou o processo de produção das micro-nanofibras, acarretando uma região interfacial mais desorganizada e caracterizada pela diminuição e pelo alargamento do pico de fusão das regiões cristalinas.

A não alteração das propriedades da matriz polimérica também foi evidenciada através das análises de FTIR, que enfatizaram a formação do PVDF em sua fase β , que apresenta maiores interesses tecnológicos, e ainda na espectroscopia de Raman, que melhor confirma a presença do RGO e de suas bandas características.

Quanto aos testes de adsorção em meio aquoso, mesmo com tempo considerável, a membrana conseguiu remover quase que totalmente a contaminação por corantes, remoção que está fortemente relacionado com a não uniformidade do material. Para os testes em meio etanólico, observou-se um comportamento em menores quantidades alcançadas, porém dependente ainda da quantidade de partículas incorporadas.

Em resumo, as amostras apresentaram comportamento de isoterma para os principais modelos encontrados na literatura, sendo eles Langmuir-Freundlich para amostras em meio aquoso, para os dois contaminantes. Já para mistura água/etanol (90/10) da amostra de PVDF, o modelo de Langmuir o que melhor se aplica, enquanto para a amostra com PVDF/RGO 5mg o modelo de Freundlich se saiu melhor, enfatizando a dependência da incorporação e de sua interação contaminante, ambos para AM. Para a solução com RD, o modelo de Dubinin-Radushkevich explicou melhor o processo de adsorção.

Para trabalhos futuros, pode-se afirmar que a mudança do meio, a partir da construção das isotermas e dos demais estudos, para testar na remoção de íons metálicos, agrotóxicos e outros contaminantes. Na quantificação por meio desse método de caracterização, aumenta as possibilidades de aplicação da amostra. Além disso, a incorporação de óxido de grafeno reduzido, como observado na literatura, pode apresentar, conforme o meio, resultados mais significativos para remoção de contaminantes. Consequentemente, testes em diferentes meios, tanto quanto para a exploração do processo de dispersão do grafeno em ultrassom de ponta, uma vez que a mesma aborda diferenças morfológicas em seus resultados, podendo constituir-se em alternativas para trabalhos futuros.

A metodologia empregada neste trabalho permitiu, além da deposição de partículas e outras cargas durante a confecção das micro-nanofibras, a exploração de outros tipos de aerógrafo devido às vastas possibilidades encontradas comercialmente. Para trabalhos futuros, pretende-se otimizar adaptações no bico do aerógrafo, a utilização de um segundo aerógrafo, por exemplo, tanto para produção de misturas, como na produção individual, uma vez que a gama de espécies químicas de material polimérico é uma alternativa.

A fácil e rápida processabilidade do material, constatada por esse método, permitiu investigações tanto na otimização das micro e nanofibras poliméricas, como nos testes realizados. Será importante: promover um estudo detalhado para minimizar perdas durante o processo de fabricação das nanofibras; explorar a mistura de solventes, com o uso da acetona, como observado na literatura. Outro ponto importante a destacar é o baixo custo, alto rendimento e a facilidade de aplicação dessa técnica, até então pouco utilizada.

Tendo em vista o conceito empregado neste trabalho, considerando sobretudo os impactos da atividade têxtil, entre outros, abre um leque de possibilidades de sua aplicação para a adsorção de contaminantes orgânicos de forma geral, como por exemplo,

diferentes tipos de pesticidas e fármacos, bem como para a remoção de bactérias, entre outros, dessa forma abrangendo novas perspectivas para remediação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** Fortaleza: Imprensa Universitária. Estudos da Pós-graduação, p. 256, 2014.
2. ZADOROSNY, L. **Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/Zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais**. Tese de Doutorado. 2017. Programa de Pós-graduação em Ciências do Materiais: Física da Matéria Condensada. Universidade Estadual Paulista Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira-SP. 150f. 2017.
3. ATKINS, P.; PAULA, J. de. Atkins: **Physical Chemistry**. 8. ed. New York: Oxford University Press, 2006. p. 1.085.
4. 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.
5. TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
6. BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. **Química Nova**, vol. 41, p. 380-385, 2018.
7. DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.
8. VIEIRA, E. G. *et al.* Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl] - functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis. **New Journal Chemical**, Cambridge, v. 37, n. 7, p. 1.933-1.943, 2013.
9. TITO, G. A.; CHAVES, L. H. G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R. S. Isotermas de adsorção de cobre bentonita. **Revista Caatinga**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 2008.
10. WU, N.; WEI, H. H.; ZHANG, L. Z. Efficient removal of heavy metal ions with biopolymer template synthesized mesoporous titania beads of hundreds of micrometers size. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 419-425, 2012.

11. LAN, S. H.; JU, F.; WU, X. W. Treatment of wastewater containing EDTA Cu (II) using the combined process of interior microelectrolysis and fentonoxidation-coagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 117-124, 2012.
12. RASHIDI, F.; SARABI, R. S.; GHASEMI, Z.; SERIF, A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO₂. **Superlattices and Microstructures**, v. 48, p. 577–591, 2010.
13. MACHADO, R. L. **Despirogenação de soluções de imunoglobulina G humana: adsorção de endotoxinas em membrana de quitosana**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2003.
14. ARMOA, M. H.; JUNIOR, M. J. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, Jaboticabal, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011. ISSN 2178-9436.
15. MORANDI, C. G. **Síntese, Caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais**. (2011) 54f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.
16. MOHAMMAD, A. W.; TEOWA, Y. H.; ANG, W. L.; CHUNG, Y. T.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, n. 356, p. 226-254, 2015.
17. WANG, Z.; GE, Q.; SHAO, J.; YAN, Y. High Performance Zeolite LTA Pervaporation Membranes on Ceramic Hollow Fibers by Dipcoating-Wiping Seed Deposition. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 6910-6911, 2009.
18. ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico**. 2007. 153 f. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
19. BARHATE, R. S., RAMAKRISHNA, S. Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials. **J. Membr. Sci**, v. 296, p. 1-8, 2007.
20. LIU, C., HSU, P. C., LEE, H. W., YE, M., ZHENG, G., LIU, N., LI, W., CUI, Y. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture. **Nat. Commun**, v. 6, p. 6.205, 2015.

21. J. GAO, Z.; THONG, K. Y.; WANG, T. S. Chung, Fabrication of loose inner-selective polyethersulfone (PES) hollow fibers by one-step spinning process for nanofiltration (NF) of textile dyes, **J. Membr. Sci.** v. 541, p. 413-424, 2017.
22. XIN HU, M.; LI, JI, N., ZHANG, S. L., LI, L., XU, Z. K. Hydrophilic modification of PVDF microfiltration membranes by adsorption of facial amphiphile cholic acid. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 123, p. 809-813, 2014.
23. WANG, L. YI; YU, L. E.; LAIC, J. Y.; CHUNG, T.-S. Developing ultra-high gas permeance PVDF hollow fibers for air filtration applications. **Separation and Purification Technology**, v. 205, p. 184-195, 2018.
24. JINLING, L. V.; ZHANG, G.; ZHANG, H.; ZHAO, C.; YANG, F. Improvement of antifouling performances for modified PVDF ultrafiltration membrane with hydrophilic cellulose nanocrystal. **Applied Surface Science**, n. 440, p. 1.091-1.100, 2018.
25. ZHENG, R.; CHENA, Y.; WANGA, J.; SONGA, J.; LI, X-M.; HE, T. Preparation of omniphobic PVDF membrane with hierarchical structure for treating saline oily wastewater using direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 555, n. 1, p. 197-205, 2018.
26. CHANG, H. H.; TSAI, C. H.; WEI, H. C.; CHENG L. P. Effect of structure of PVDF membranes on the performance of membrane distillation. **Membrane Water Treatment**, v. 1, n. 5, p. 41-56, 2014.
27. YU, W. Z.; BROWN, M. T. C.; GRAHAM J. D. N. Prevention of PVDF ultrafiltration membrane fouling by coating MnO₂ nanoparticles with ozonation. **Nature Scientific Reports**, n. 6, p. 1-12, 2016.
28. 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.
29. 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.
30. WANG, X.; XU, J.; LI, L.; LI, H.; YANG, C. 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.

31. HUANGA, Z-M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKIC, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2.223-2.253, 2003.
32. KENRY, LIM T., C. Nanofiber technology: current status and emerging developments. **Progress in Polymer Science**, n. 70, p. 1-17, 2017.
33. 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.
34. TRINDADE, R. S. **Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração**. 2010. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2010. Fd
35. 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. 1.064-1.069, mar. 2015.
36. COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.
37. MARTINS, A.; ARAUJO, J. V.; REIS, R. L.; NEVES, N. M. Electrospun nanostructured scaffolds for tissue engineering applications. **Nanomedicine**, London, v. 2, n. 6, p. 929-942, 2007.
38. LIAO, S.; LI, B.; MA, W.; WEI, H.; CHAN, C.; RAMAKRISHNA, S. Biomimetic electrospun nanofibers for tissue regeneration. **Biomedic Materials**, Bristol, v. 1, n. 3, p. R45-R53, 2006.
39. HASSANZADEH, P., KHARAZIHA, M., NIKKHAH, M., SHIN, S. R., JIN, J., HE, S. *et al.* Chitinnanofiber micropatterned flexible substrates for tissue engineering. **J. Mater Chem B**, v. 1, n. 42, p. 17-24, 2013.
40. SHAH, S., YIN, P. T., UEHARA, T. M., CHUENG, S. T. D., YANG, L., LEE, K. B. Guiding stem celldifferentiation into oligodendrocytes using graphene-nanofiber hybridscaffolds. **Advanced Materials**, v. 26, n. 22, p. 673-80, 2014.
41. YANG, X., ZOU, W., SU, Y., ZHU, Y., JIANG, H., SHEN, J., ET, A. L. Activated nitrogen-doped carbon nanofibers with hierarchical pore as efficient oxygen reductionreaction catalyst for microbial fuel cells. **J. Power Sources**, v. 266, p. 36-42, 2014.

42. SHANG, M., WANG, W., SUN, S., GAO, E., ZHANG, Z., ZHANG, L., ET, A.L. The design and realization of a large-area flexible nanofiber-based mat for pollutant degradation: an application in photocatalysis. **Nanoscale**, v. 5, n. 50, p. 36-42, 2013.
43. CHENG, L., MA, S. Y., WANG, T. T., LI, X. B., LUO, J., LI, W. Q., ET, A. L. Synthesis and characterization of SnO₂ hollow nanofibers by electrospinning for ethanol sensing properties. **Mater Lett**, v. 131, p. 23-6, 2014.
44. WU, Q., TRAN, T., LU, W., WU, J. Electrospun silicon/carbon/titanium oxide composite nanofibers for lithium-ion batteries. **J Power Sources**, v. 258, p. 39-45, 2014.
45. LIU, Y., ZHAO, L., LI, M., GUO, L. TiO₂/CdSe core-shell nanofiber film for photoelectrochemical hydrogen generation. **Nanoscale**, 6, p. 7397-404, 2014.
46. SHI, H.; ZHOU, M.; SONG, D.; PAN, X.; FU, J.; ZHOU, J.; ET, A. L. Highly porous SnO₂/TiO₂ electrospun nanofibers with high photocatalytic activities. **Ceram Intern**, v. 40, p. 10.383-10.393, 2014.
47. LIAO, Y.; LI, X. G.; HOEK, E. M. V.; KANER, R. B. Carbon nanotube/polyaniline nanofiber ultrafiltration membranes. **J Mater Chem A.**, v. 1, p. 15.390-15.396, 2013.
48. WANG Y, ZHANG X, HE X, ZHANG W, ZHANG X, LU C. In situ synthesis of MnO₂ coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue. *Carbohydr Polym* 2014; 110:302–8.
49. AYAD MM, SALAHUDDIN NA, MINISY IM, AMER WA. Chitosan/polyaniline nanofibers coating on the quartz crystal microbalance electrode for gas sensing. *Sens Actuators B* 2014; 202:144–53.
50. ZHAO R, LI X, SUN B, ZHANG Y, ZHANG D, TANG Z, ET AL. Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as potential wound dressings. *Int J Biol Macromol* 2014;68: 92–7.
51. LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? **Advanced Materials**, Weinheim, v. 16, n. 14, p. 1.151-1.170, 2004.
52. BHARDWAJ, N.; KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, 28, p. 325–347, 2010.
53. DOSHI, J.; RENEKER, D.H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. **Journal of Electrostatics**, 35, p. 151-160, 1995.

54. BIAN, S; JAYARAM, S.; CHERNEY, E.A. Electrospinning as a new method of preparing nanofilled silicone rubber composites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, vol. 19, n° 3; 2012.
55. COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA, J.E.; PAULA, G.F.; PICCIANI, P.H.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. Eletrofiação de Polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 22, n° 2, p. 170-177, 2012.
56. YARIN, A.L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D.H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n° 9, p. 4.836-4.846, 2001.
57. OKTAY, B.; APOHAN, N.K.; KURUCA, S.E. Fabrication of nanofiber mats from electrospinning of functionalized polymers. **Materials Science and Engineering**, v.64, 2014.
58. GREINER, A.; WENDORFF, J.H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie – International Edition**, vol. 46, p. 5670 – 5703, 2007.
59. SITE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Bioplásticos de fibras vegetais se equiparam à fibra de carbono**. 13/04/2011. *On-line*. Disponível em www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=bioplasticos-fibras-vegetais. Capturado em 15/08/2013.
60. TEO, W.E.; RAMAKRISHNA, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v.17, p. 89–106, 2006.
61. ALMEIDA, R. S.; BOERY, M. N. O.; BARRA, G. M. O.; D'ÁVILA, M. A. Processo de eletrofiação por aplicação de CA do polímero poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF. **7º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**, 2012.
62. FRENOT, A.; CHRONAKIS, I. S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, 8, p. 64–75, 2003.
63. GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Eletrofiação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 286-293, 2006.

64. 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.
65. PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue Engineering**, New Rochelle, v. 12, p. 1.197-1.211, 2006.
66. NASIR, M.; MATSUMOTO, H.; DANNO, T.; MINAGAWA, M.; IRISAWA, T.; SHIOYA, M.; TANIOKA, A.; Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Hoboken, v. 44, n. 5, p. 779-786, 2006.
67. HU X, ZHANG X, SHEN X, LI H, TAKAI O, SAITO N. Plasma-induced synthesis of CuO nanofibers and ZnO nanoflowers in water. **Plasma Chem Plasma Process**, v.34, n.11, p. 29–39, 2014.
68. REN L, OZISIK R, KOTHA SP, UNDERHILL PT. Highly efficient fabrication of polymernanofiber assembly by centrifugal jet spinning: process and characterization. **Macromolecules**. v.48, p.2593–602. 2015
69. HUANG Y, DUAN Y, DING Y, BU N, PAN Y, LU N, ET AL. Versatile, kinetically controlled, high precision electrohydrodynamic writing of micro/nanofibers. **Sci Rep**, v.4, p.1–9, 2014.
70. PARK JU, HARDY M, KANG SJ, BARTON K, ADAIR K, MUKHOPADHYAY DK LEE CY, ET AL. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. **Nature Mater**. v.6, p.782–9. 2007.
71. MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. **Solution Blow Spinning**. 2010. US Patent, 0062.08.
72. 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. 2.322-2.330, 2009.
73. BEHRENS, A.M, CASEY B.J., SIKORSKI, M.J., WU K. L., TUTAK, WO., SANDLER, A. D., KOFINAS, P. In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. **American Chemical Society Macro Letters**.v.3 p.249–54. 2014.

74. DARISTOTLE, J. L., BEHRENS A. M., SANDLER, A.D., KOFINAS P., A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. v.8, p.34951–34963. 2016.
75. OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of Poly (D, L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v.112, n. 5, p. 3396-3405. 2011.
76. 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) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista – Unesp. Ilha Solteira, 2013.
77. DIAS G.C., ZADOROSNY, L., SANCHES, A.O., MALMONGE, L.F. Produção microfibras magnéticas de Poli (fluoreto de vinilideno) e Hexaferrita de Bário-(PVDF/BaFe₁₂O₁₉), obtidos pela técnica de fiação por sopro de solução (FSS). **Revista Iberoamericana de Polímeros y Materiales**. v.19. n.1.p.10-19. 2018.
78. LI, L.; KANG, W.; ZHAO, Y.; LI, Y.; SHI, J.; Cheng, B. Preparation of Flexible Ultra-Fine Al₂O₃ Fiber Mats via the Solution Blowing Method. **Ceram. Int**. V.41, n.1, p.409–415. 2015.
79. CHENG, B.; TAO, X.; SHI, L.; YAN, G.; ZHUANG, X. Fabrication of ZrO₂ Ceramic Fiber Mats by Solution Blowing Process. **Ceram. Int**. v.40, n.9, p. 15013–15018, 2014.
80. SHI, S.; ZHUANG, X.; CHENG, B.; WANG, X. Solution Blowing of ZnO Nanoflake-Encapsulated Carbon Nanofibers as Electrodes for Supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**. v.1 n.44, p.13779.2013.
81. JIA, K.; ZHUANG, X.; CHENG, B.; SHI, S.; SHI, Z.; ZHANG, B. Solution Blown Aligned Carbon Nanofiber Yarn as Supercapacitor Electrode. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron**. v.24, n.12, p.4769–4773.2013.
82. FARIAS, R. M. DA C.; MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, J. E.; DE MEDEIROS E. S. Production of Submicrometric Fibers of Mullite by Solution Blow Spinning (SBS). **Mater. Letter**, v.149, p.47–49. 2015.
83. ROTTA, M.; ZADOROSNY, L.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F.; ZADOROSNY, R. YBCO Ceramic Nanofibers Obtained by the

New Technique of Solution Blow Spinning. **Ceram. Int.** 2016, v.42, n.14, p.16230–16234.2016.

84. DIAS, Y. J., GIMENES C. T., TORRES, S. A. P. V., MALMONGE, J. A. · GUALDI, A. J., de PAULA, F. R. PVDF/Ni fibers synthesis by solution blow spinning technique. **J Mater Sci: Mater Electron** v.29, p.514–518, 2018.

85. COSTA, D. L.; LEITE, R. S.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. D. L.; MEDEIROS, E. S.; MENEZES, R. R. Synthesis of TiO₂ and ZnO Nano and Submicrometric Fibers by Solution Blow Spinning. **Mater. Lett.** 2016, 183, 109–113.

86. GONZALEZ-ABREGO, M.; HERNANDEZ-GRANADOS, A.; GUERRERO-BERMEA, C.; MARTINEZ DE LA CRUZ, A.; GARCIA-GUTIERREZ, D.; SEPULVEDA-GUZMAN, S.; CRUZ-SILVA, R. Mesoporous Titania Nanofibers by Solution Blow Spinning. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 2016, 2016, 1–7.

87. SOLTAN, M. A. A. **An investigation into the history of the airbrush and the impact of the conservation treatment of airbrushed canvas paintings.** Doctoral thesis, Northumbria University. 2015.

88. PUBLICADOS BRASIL. **Arte primitiva mesmo–Arqueologia.** (2014). Disponível em <http://publicadosbrasil.blogspot.com.br/2014/05/arte-primitiva-mesmo-arqueologia.html>. Acesso em 14 de março de 2017.

89. COUTINHO R., **Pinturas de Lascaux.** (2011) Disponível em <<http://cultura.culturamix.com/arte/pinturas-de-lascaux>> Acesso em 15 de março de 2017.

90. PENALUNA, A. **A critical investigation into the origins and development of the airbrush - 1878-1906.** Unpublished Doctoral Thesis. Swansea Institute, University of Wales. 2003.

91. PENALUNA, A. **The World's First Airbrush.** (2001). Disponível em <<http://airbrushventuri.com.au/wordpress/wp-content/uploads/2011/09/History-of-the-first-Airbrush.pdf>> Acesso em 15 de março de 2017.

92. SCHWEIZER, M., GOSDAL, A.; PEREIRA C. **Tipos de Aerógrafos.** (2002). Disponível em <http://www.spmodelismo.com.br/material/aerRGOafo/tipos.php>. Acesso em 14 de março de 2017.

93. TUTAK, W., GELVEN, G., MARKLE, C. AND PALMER, X.-L, Rapid polymer fiber airbrushing: Impact of a device design on the fiber fabrication and matrix quality. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.132, p.42813, 2015.

94. HOFFMAN, K.; SKRTIC, D.; SUN, J.; TUTAK, W. Airbrushed Composite Polymer Zr-ACP Nanofiber Scaffolds with Improved Cell Penetration for Bone Tissue Regeneration. **Tissue Eng., Part C** v.21, n.3, p.284–291. 2015.
95. VAK, D., KIM, S.S., JO, J., OH, S.H., NA, S. I., KIM, J., KIM, D.Y., Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low- cost power generation. **Applied. Physics. Letters.** v.91 p.81102–81104. 2007.
96. GIROTTO, C., RAND, B.P., GENOE, J., HEREMANS, P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells** v.93 p.454–458. 2009.
97. GREEN, R., MORFA, A., FERGUSON, A.J., KOPIDAKIS, N., RUMBLES, G., SHAHEEN, S.E. Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by air- brush spray deposition. **Applied Physics. Letters.** v. 92 p033301–033303. 2008.
98. NA, S.I., YU, B-K., KIM, S-S., VAK, D., K. S., YEO J.S., KIM, D-Y. Fully spray-coated ITO-free organic solar cells for low-cost power generation, **Solar Energy Materials & Solar Cells** v.94 p.1333–1337. 2010.
99. STEELE A, BAYER I, LOTH E. Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization **Nano Letters.** v. 9(1) p.501-505. 2008.
100. PHAM, V.H., CUONG, T. V, HUR, S.H., SHIN, E.W., KIM, J.S., CHUNG, J.S., KIM, E.J. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically converted graphene film by spray-coating. **Carbon.** v.48(7) p.1945-1951. 2010.
101. KERN, N.G. BEHRENS A. M, SRINIVASAN P, ROSSI, C.T., DARISTOTLE, J.L, KOFINAS, P. SANDLER A. D. Solution blow spun polymer: A novel preclinical surgical sealant for bowel anastomoses. **Journal of Pediatric Surgery.** 2016 *in press*.
102. SUSANNA G., SALAMANDRA, L., BROWN, T. M., DI CARLO, A., BRUNETTI, F., REALE, A. Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells** v.95 p. 1775–1778. 2011.
103. LAHLOU, H., VILANOVA, X., FIERRO V., CELZARDB, A., LLOBET E., CORREIG X. Preparation and characterisation of a planar pre-concentrator for benzene based on different activated carbon materials deposited by airbrushing. **Sensors and Actuators B** v.154 p.213–219. 2011.
104. GONZÁLEZ-BENITO, J. TENO J., GONZÁLEZ-GAITANO G., XU, S., CHIANG, M.Y. PVDF/TiO₂ nanocomposites prepared by solution blow spinning: Surface properties and their relationship with S. Mutans adhesion. **Polymer Testing** v.58. p.21-30. 2017.

105. SRINIVASAN S, CHHATRE SS, MABRY JM, COHEN RE, MCKINLEY GH. Solution spraying of poly (methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. **Polymer**. v. 52(14). p.3.209-3.218. 2011.
106. VURAL, M.; BEHRENS, A. M.; AYYUB, O. B.; AYOUB, J. J.; KOFINAS, P. Sprayable Elastic Conductors Based on Block Copolymer Silver Nanoparticle Composites. **American Chemical Society Nano**. v.9 (1) p.336–344. 2015.
107. TUTAK, W.; SARKAR, S.; LIN-GIBSON, S.; FAROOQUE, T. M.; JYOTSNENDU, G.; WANG, D.; KOHN, J.; BOLIKAL, D.; SIMON, C. G. The Support of Bone Marrow Stromal Cell Differentiation by Airbrushed Nanofiber Scaffolds. **Biomaterials**. v.34 (10) p. 2389–2398. 2013.
108. JIN, T., WANG, J., ZHU, X, XU, Y, ZHOU, X, YANG, L. A new transient expression system for large-scale production of recombinant proteins in plants based on air-brushing an Agrobacterium suspension. **Biotechnology Reports**. v. 6 p.36–40. 2015.
109. de WINDT T.S., VONK L.A., BUSKERMOLEN J.K., VISSER J., KARPERIEN M. BLEYS, R.L.A.W, DHERT, W.J.A., SARIS D.B.F. Arthroscopic airbrush assisted cell implantation for cartilage repair in the knee: a controlled laboratory and human cadaveric study. **Osteoarthritis and Cartilage** v. 23 p.143-150. 2015.
110. DROBNY, J.G.; **Technology of fluoropolymers**. New York: CRC Press, 2001.
111. GREGÓRIO JÚNIOR, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly (vinylidene fluoride). **Journal Polymer Science Part A: Polymer. Physics**., Hoboken, v. 32, p. 859-870, 1994.
112. GREGÓRIO JÚNIOR, R.; NOTOCI, N. C. P. S. Effect of PMMA addiction on the solution crystallization of the alpha-phase and beta-phase of poly (vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal Physics. D: Applied. Phys**, Bristol, v. 28, p. 432-436, 1995.
113. MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C. Electroactive blends of poly (vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives. **Polymer**, London, v. 36, p. 245-249, 1995.
114. CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
115. BROADHURST, M.G.; DAVIS, G.T.; McKINNEY, J.E.; COLLINS, R.E., Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – A model. **Journal Applied Physics**, v. 49, p. 4992-4997, 1978.

116. MALMONGE, L. F. **Caracterização estrutural e elétrica do poli (fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores**. 1989. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
117. PRAMODA, K. P.; MOHAMED, A.; PHANG, I. Y.; LIU, T. **Recent Advances in Polymer Nanocomposites: synthesis and characterization**. [S. l.]: CRC Press, 2005
118. GREGORIO JÚNIOR, R.; CAPITÃO, R. C. Morphology and phase transition of high elt temperature crystallized poly (vinylidene fluoride). **Journal of Materials Science**, New York, v. 35, p. 299-306, 2000.
119. 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.
120. 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.
121. 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.
122. 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.
123. 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.
124. MACEDO, N. G. **Estudo e desenvolvimento de grafite como agente antichama para PVC**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras USP, Ribeirão Preto, 2011.
125. FIM. F. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre,105f, 2012.

126. SENGUPTA, R. *et al.* A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Process in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.
127. DRESSELHAUS, G., ET AL., UNUSUAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CARBON ANOTUBES. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p.247, 2004.
128. MATOS, C.F. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbon e látices poliméricos**. Dissertação de Mestrado, 2011, 127f. Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2011.
129. GOMES, M.L.M (2015) **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química do grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos**. Relatório final de iniciação científica (pibic/cnpq/inpe).
130. BANNOV, A.G., MANAKHOV, A., SHIBAEV A.A., UKHINA A.V, POLČÁK, J., MAKSIMOVSKII, E.A. Synthesis dynamics of graphite oxide **Thermochimica Acta** n.663 p.65–175. 2018.
131. VIEIRA SEGUNDO, J. E. D, VILAR E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2 (2016) 54–57.
132. GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v.6, p.183-191, 2007.
133. XU, C., XU, B., GU, Y., XIONG, Z., SUN, J., ZHAO, X. S. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v.6, p.1.388-1.414, 2013.
134. CHEN, D., TANG, L., LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. **Chemical Society Reviews**, v.39, p.3.157-3.180, 2010.
135. CHEN; J-H., JANG, C., XIAO, S., ISHIGAMI, M., FUHRER, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. **Nature Nanotechnology**. v. 3, p. 206 – 209, 2008.
136. HOU, J., SHAO, Y., ELLIS, M. W., MOORE, R. B., YI, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors, and lithium-ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.13, p.15.384-15.402, 2011.

137. CARVALHO, M. G. R. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos híbridos modificados com estruturas de grafeno.** (Tese de Doutorado) 2011. 151f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.
138. KRISHNA, R. et al. Improved Reduction of Graphene Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 423–430, 2015.
139. SUN, Y., WU, Q., SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, v.4, p.1113-1132, 2011.
140. WANG, Z., ZHOU, X., ZHANG, J., BOEY, F., ZHANG, H. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113 n.32, p.14071–14075, 2009.
141. ZHOU, S., WEI, D., SHI, H., FENG, X., XUE, K., ZHANG, F., SONG, W. Sodium dodecyl benzene sulfonate functionalized graphene for confined electrochemical growth of metal/oxide nanocomposites for sensing application. **Talanta**, v.107, p.349-355, 2013.
142. MALLESIA, M., MANJUNATHA, R., NETHRAVATHI, C., SURESH, G. S., RAJAMATHI, M., MELO, J. S., VENKATESHA, T. V. Functionalized graphene modified graphite electrode for the selective determination of dopamine in presence of uric acid and ascorbic acid. **Bioelectrochemistry**. v.81, n.2, p.104-108, 2011.
143. GE, S., YAN, M., LU, J., ZHANG, M., YU, F., YU, J., SONG, X., YU, S. Electrochemical biosensor based on graphene oxide-Au nanoclusters composites for L-cysteine analysis. **Biosensors and Bioelectronics**, v.31, p.49-54, 2012.
144. ZHOU, M., ZHAI, Y., DONG, S. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide. **Analytical Chemistry**, 81 (14), p.5603–5613, 2009.
145. ZHANG, L. L., ZHOU, R., ZHAO, X. S. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.5983–5992, 2010.
146. SUN, Y., WU, Q., SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, v.4, p.1.113-1.132, 2011.
147. LIU, F. et al; Magnetic porous silica-graphene oxide hybrid composite as a potential adsorbent for aqueous removal off p-nitrophenol; **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.490, p.207-214, 2016.

148. MINITHA, C.R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y.L.; SENTHILKUMAR, L., RAJENDRAKUMAR, R.T., Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: coaction of electrostatic and $\pi - \pi$ interactions, **Materials Chemistry and Physics**. v.194, p.243-252, 2017.
149. ZHANG, D., DAI, F., ZHANG, P., An, Z., ZHAO, Y., CHEN, L. The photodegradation of methylene blue in water with PVDF/GO/ZnO composite membrane. **Materials Sciene & Engineering C**. v.96, p.684-692. 2019.
150. PARVEZ, K. et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 16, p. 6083–6091, 2014.
151. EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.
152. CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.
153. STRUDWICK, A. J. et al. Chemical Vapor Deposition of High-Quality Graphene Films from Carbon Dioxide Atmospheres. **ACS nano**, v. 9, n. 1, p. 31–42, 2015.
154. POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.
155. MOKHTAR, M.M., ABO EL ENEIN S.A., HASSAAN, M.Y., MORSY, M.S., KHALIL, M.H. Thermally Reduced Graphene Oxide: Synthesis, Structuraland Electrical Properties. **International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology**. v.3, n.1. p.1-9. 2017.
156. CHEN, L., YANG, J., ZENG, X., ZHANG, L., YUAN, W. Adsorption of methylene blue in water by reduced graphene oxide: Effect of functional groups. **Materials Express**. V.3, n.4, p.281-290. 2013.
157. MARTÍNEZ, R., M., ÁLVAREZ, M., A., LÓPEZ-RAMÓN, M., L., CRUZ-QUESADA, G., UTRILLA, J., R., POLO, M., S. Hydrothermal Synthesis of rGO-TiO₂ Composites as High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation. **Catalysts**. v.10, n.5, p. 520-550. 2020.
158. BOTAS, C. et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 275–282, 2012.
159. BOTAS, C. et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013.

160. JIN, M. et al. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 27, p. 275402, 2010.
161. KIM, H. ABDALA, A. A., MACOSKO, C. W. **Macromolecules**, v.43, p.6.515. 2010.
162. MOOSA, A. A., NOORI., J., J. Green Reduction of Graphene Oxide Using TeaLeaves Extract with Applicationsto Lead Ions Removal from Water. **Nanoscienceand Nanotechnology**, v.7, n.2 p.8-47. 2017.
163. SILVA, D.D. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Revista Matéria**. Santa Catarina. v.18, n.2, p. 1.260-1.272, 2013
164. EDITORIAL. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. **Carbon**. n.65,p.01-06. 2013.
165. L.H. POHL *et al.* Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit quite different electrochemical properties, **Nanoscale**. v. 4, p.3.515. 2012.
166. HE, H., LERF, A., FORSTERS, M., RIEDL, T., KLINOWSKI, J. Solid-state NMR studies of the structure of graphite Oxide. **J. Phys. Chem.** v10, p19954-19958. 1996.
167. BRODIE, B.C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transitions. Royal Society**. London, v.149, P.249-259, 1859.
168. STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**. v.31, p.1481-7. 1898.
169. HUMMERS, W.S., OFFEMAN, R. Preparation of graphitic oxide. **Journal of American Chemical Society**. v.80, n. 6, p.1339, 1958.
170. SHAO, G., LU, Y., WU, F., YANG, C., ZENG, F., WU, Q. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. **J. Mater. Science**. v.47, p.4400-9, 2012.
171. JEONG, H.K., JIN, M.H., SO, K.P., LIM, S.C., LEE, Y.H. Tailoring the characteristics of graphite oxide by different oxidation times. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v.42, p.1-6, 2009.
172. MARCANO, D.C., KOSYNKIN, D., BERLIN, V., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L.B., LU, W., TOUR, J.M. Improved synthesis of grapheme oxide. **ACS Nano**. v. 4, p.4.806,2010.

173. MCALLISTER, M. J. *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4.396–4.404, 2007.
174. MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação de Mestrado 2016. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais PUC-RS, Porto Alegre, 99f.2016.
175. PAVOSKI, G., MARASCHIN, T., FIM, F. C., BALZARETTI, N. M., GALLAND, G. B., MOURA, C. S., BASSO N, R. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**. v.20, n.1, p.53-61. 2017.
176. EMIRU, T., F., AYELE, D., W. Controlled synthesis, characterization, and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**. v. 4, n.1, p.74-79. 2017.
177. KELLICI, S., ACORD, J., BALL, J., REEHAL, H. S., MORGAN, D., & SAHA, B. (2014). A single rapid route for the synthesis of reduced graphene oxide with antibacterial activities. **RSC Advances**, 4(29), 14858. doi:10.1039/c3ra47573e
178. LOURENÇO L. (2015). **Agência Brasil. EBC**. Disponível em <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2015-03/pesquisa-com-111-rios-brasileiros-mostra-que-23-estao-improprios-para-o-consumo>>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
179. LENHARO, M. (2016). **G1 Natureza** Disponível em: <<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2016/03/agua-de-rio-e-ruim-ou-pessima-em-363-de-pontos-avaliados-por-estudo.html>>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
180. TUFANO, T. (2017). **As águas poluídas do Brasil**. Disponível em: <https://www.terra.com.br/noticias/brasil/as-aguas-poluidas-do-brasil/>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
181. MOTA, C.V. (2017). **Após dois anos, impacto ambiental do desastre em Mariana ainda não é totalmente conhecido**. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-41873660>. Acesso em: 02 de agosto de 2018.
182. LOPES, M. (2014). **Mineração no Brasil Atual e sua Influência na Economia Nacional** Disponível em: <<https://tecnicoeminerao.com.br/mineracao-brasil-atual-e-sua-influencia-na-economia-nacional/>>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

183. **DIRETORIA DE QUALIDADE AMBIENTAL DO IBAMA (2017). Mercúrio Metálico** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/mercurio-metalico/sobre-o-mercurio-metalico>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
184. **ASSESSORIA DE COMUNICAÇÃO DO IBAMA (2016). Ibama embarga garimpo em Altamira (PA) e aplica multa de R\$ 50 milhões.** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/noticias/58-2016/193-ibama-embarga-garimpo-em-altamira-pa-e-aplica-multa-de-r-50-milhoes> Acesso em 21 de Agosto de 2018.
185. **JORNAL NACIONAL (2018). Algodão brasileiro ganha qualidade e é disputado no mercado internacional.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2018/08/10/algodao-brasileiro-ganha-qualidade-e-e-disputado-no-mercado-internacional.ghtml>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
186. **LEGNAIOLI, S. (2017). Impactos ambientais das fibras têxteis e alternativas.** Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/5810-impacto-ambiental-das-roupas> Acesso em 21 de agosto de 2018.
187. **MITTER, E. K. Corantes da Indústria Têxtil: Impactos e Soluções.** Jornal Biosfera. Disponível em: <http://www1.rc.unesp.br/biosferas/Art0020.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.
188. **SANTOS, S. (2014). Os impactos ambientais decorrentes da cadeia produtiva têxtil.** Disponível em: <<https://portogente.com.br/noticias/meio-ambiente/82179-os-impactos-ambientais-decorrentes-da-cadeia-produtiva-textil>>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
189. **ALMEIDA, E. J. R., DILARRI, G., CORSO, C.R. (2017). A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** Disponível em: <http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em 21 de agosto de 2018.
190. **MONTAGNER, C. C., JARDIM, W. F. SPATIALAND Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). Journal Brazilian Chemical. Soc., Vol. 22, No. 8, 1452-1462, 2011**
191. **OLIVEIRA, C. (2018). Metais pesados, hormônios e agrotóxicos estão na água que chega às torneiras.** Disponível em: <https://www.redebrasilatual.com.br/saude/2018/03/esgoto-hormonios-metais-pesados-e->

agrotóxicos-estao-em-amostras-de-agua-que-chega-as-torneiras. Acesso em: 21 de agosto de 2018.

192. **PORTARIA 2.914/2011.** Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt291412122011.html> Acesso em 21 de agosto de 2018

193. CIÊNCIAS AMBIENTAIS JORNAL FAPESP (2018) **Poluição por metais pesados atinge vida marinha remota, mostra estudo.** Disponível em: <https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/poluicao-por-metais-pesados-atinge-vida-marinha-remota-mostra-estudo/>. Acesso em 21 de agosto de 2018.

194. ALVES, SR., OLIVEIRA-SILVA, J. J. (2003) Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F., and MOREIRA, JC., orgs. *É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, Saúde e Ambiente* [on-line]. Rio de Janeiro: Editora FIO CRUZ. Disponível em: <http://books.scielo.org/id/sg3mt/pdf/peres-9788575413173-09.pdf>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.

195. GOMES, P.V.S., FELÍCIO C. S., PEREIRA, K, F., MELO, V. L. (2010) **Poluição do solo causada pelo uso excessivo de agrotóxicos e fertilizantes – zona rural, viçosa – MG.** Disponível em: <http://www.cbcn.org.br/simposio/2010/palestras/agrotoxicos.pdf>. Acesso em: 18 de agosto de 2018

196. CAETANO, F. **Laudo aponta que água do Rio Tietê em Pereira barreto está adequada para banho após diminuição no número de algas.** G1 TV TEM. [S.l.], 15 dez. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/sao-jose-do-rio-preto-aracatuba/noticia/2018/12/15/laudo-aponta-que-agua-do-rio-tiete-em-pereira-barreto-esta-adequada-para-banho-apos-diminuicao-no-numero-de-algas.ghtml>. Acesso em: 24 set. 2019.

197. IBAMA/Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do decreto nº4072/2002.

198. ANÍBAL F. (2013). **Uso de agrotóxico sobe 20% no Paraná.** Disponível em: <https://www.gazetadopovo.com.br/vida-e-cidadania/uso-de-agrotoxico-sobe-20-no-parana-53wcz680hbb0riz9wavymur7y/>. Acesso em: 18 de agosto de 2018.

199. VELASCO, C. (2018). **Saneamento avança, mas Brasil ainda joga 55% do esgoto que coleta na natureza, diz estudo.** Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/saneamento-avanca-mas-brasil-ainda-joga-55-do-esgoto-que-coleta-na-natureza-diz-estudo.html> Acesso em 21 de agosto de 2018.

200. PODESTÀ, I. (2017). **Ano excepcional na produção agrícola brasileira (2017)**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/ano-excepcional-na-producao-agricola-brasileira>> Acesso em: 21 de agosto de 2018.
201. REVISTA CASA E JARDIM G1 (2018). **12 doenças que podem ser causadas por agrotóxicos**. Disponível em: <https://revistacasaejardim.globo.com/Casa-e-Comida/noticia/2018/08/12-doencas-que-podem-ser-causadas-por-agrotoxicos.html>>. Acesso em: 21 de agosto de 2018.
202. LEITE, R. P. (2020). O verdadeiro custo da cor: O impacto dos corantes têxteis nos sistemas de água. **Textile Industry**. <https://textileindustry.ning.com/forum/topics/o-verdadeiro-custo-da-cor-o-impacto-dos-corantes-t-xteis-nos>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.
203. REVISTA DIGITAL ADNORMAS (2020). Os corantes alergênicos e cancerígenos em materiais têxteis. **Redação/Revista Digital Adnormas**. Disponível em: <https://revistaadnormas.com.br/2019/10/29/os-corantes-alergenicos-e-cancerigenos-em-materiais-texteis>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.
204. GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. (2000). Corantes Têxtil. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 71-78. 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Hn6J5zNqDxVJwX495d4fnLL/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 11 de agosto de 2022.
205. GUIHERME, G. K. S., SANTOS, M. C. M., SANTOS, G. L., SANTOS, C. P.F. (2021) Estudo de adsorção dos corantes têxtil Azul de Metileno e violeta brilhante remazol por casca de arroz. **VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**. Disponível em: https://editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2021/TRABALHO_EV161_MD1_SA101_ID1539_29092021184938.pdf Acesso em: 11 de agosto de 2022.
206. ECODEBATE (2012). Pesquisadores avaliam impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo. **Redação/EcoDebate**. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos-provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao-paulo/> Acesso em: 11 de agosto de 2022.
207. OLIVEIRA, R. L.; ANDERSON, M. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZOCCOLO, G. J.; ZANONI, M. V. B. Assessment of By-Products Of Chlorination And Photoelectrocatalytic Chlorination Of An Azo Dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205, p. 1-9, 2012.

208. CARNEIRO, P. A.; UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 694-699, 2010.
209. ZHAI, Q-Z, DONG, Y, LIU, H., QANG, Q-S. Adsorption of Methylene Blue onto nano SBA-15 mesoporous material from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies **Desalination and Water Treatment** v. 158 p. 330–342. 2019.
210. OYEKANMI, A. A., AHMAD, A., HOSSAIN, K., RAFATULLAH, M. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid treated banana peel: Response surface methodology, kinetics and isotherm studies. **PLoS ONE** v. 14n. 5. P.1-20. 2019.
211. CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science** n.204 (2014) p.35–56.
212. BORTHAKUR, P., BORUAH, P. K. DARABDHARA, G., SENGUPTA, P. DAS, M., BORNONIN, A. I., KIBIS, L. S., KOZOLOVA, M. N. FEDOROV, V. E. Microwave assisted synthesis of CuS-reduced graphene oxide nanocomposite with efficient photocatalytic activity towards azo dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V.4, n.4 part A, p. 4600-4611. 2016
213. MEDEIROS A. C. S. Preparo e Uso de Soluções Salinas Saturadas para a Caracterização Fisiológica de Sementes Florestais. **Circular Técnica da Embrapa**.p.1-6. Colombo, PR Dezembro, 2006.
214. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. National Institutes of Health. Image Processing and Analysis in Java - ImageJ. Bethesda, 2013. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij/>>.
215. KONIOS, D., STYLIANAKIS, M. M., STRATAKIS, E., KYMAKIS E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.430 pp. 108–112. 2014.
216. PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCO'N, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v.24, p. 10.560-10.564. 2008.
217. COULSON, S. R. et al. Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, n. 7, p.2.031-2.038. 2000.

218. 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.
219. SHUAI W, YAPENG L, XIAOLIANG F, MINGDA S, CHAOQUN Z, YAHXIAN L, QINGBIAO Y, XIA H. 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. **J Colloid Interface Science**. v.359, p.380–388. 2011.
220. ROACH P., SHIRTCLIFFE N. J., NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**. v.4, n.4, p.224–240. 2008.
221. CAI X., LEI T., SUND D., LIND L. (2017) A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR. **RSC Adv** 7: 15.382–15.389.
222. LANCEROS-MENDEZ S., MANO J.F., COSTA A. M., SCHMIDT V. H. FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -pvdf films. **Macromol Sci Physics** v.40, p.517–527, 2001.
223. 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.
224. LIU Z., MARÉCHAL P., JÉRÔME R. DMA, and DSC investigations of the β transition of poly (vinylidene fluoride). **Polymer**. v.38, p.4925–4929. 1997.
225. ZULFIQAR S, ZULFIQAR M, MUNIR A. Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly (vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotic fluoroethylene and vinylidene fluoride. **Polymer Degrad Stab** v.43, p. 423–430, 1994.
226. BENITO JG, TENO J, TORRES D, DÍAZ, M. Solution blow spinning and obtaining submicrometric fibers of different polymers. **Int J Nanoparticles Nanotech** v.3, p.5–10, 2016.
227. CENA C. R, SILVA M. J, MALMONGE L. F, MALMONGE J. A. (2018) Poly (vinyl pyrrolidone) sub-microfibers produced by solution blow spinning. **J Polym Res** v.25, p.238–246. 2018.
228. JAURIS, I. M., MATOS, C. F., ZARBIN, A. J. UMPIERRES, C.S. SAUCIER, C., LIMA, E. C. FAGAN, S.B., ZANELLA, I., MACHADO, F. M. Adsorption of anti-

inflammatory nimesulide by graphene materials: a combined theoretical and experimental study. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v.19, n.33, p.22.099–22.110. 2017.

229. BAGRI, A. et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 581–587, 2010.

230. HIDAYAH, N. M. S., WEI-WEN L., CHIN-WEI L., NORIMAN, N. Z., CHENG-SEONG K., HASHIM, U. AND CHEUN, L.H. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. **AIP Conf. Proc.** v.1892, p.150002, 2017.

231. TAN, M., YANG, G., WANG, T., VITIDSANT, T., LI, J., WEI, Q, AI, P., WU, M., ZHENG, J. AND TSUBAKI, N. Active and regioselective rhodium catalyst supported on reduced graphene oxide for 1-hexene hydroformylation. **Catal. Sci. Technol.** v.6, p. 1.162–1.172, 2016.

232. BENITO J. G, TENO J, TORRES D, DÍAZ M. Solution blow spinning and obtaining submicrometric fibers of different polymers. **Int J Nanoparticles Nanotech.** v.3, p.5-15, 2017.

233. TANAKA, F. C. **Síntese, caracterização e avaliação de novos nanocompósitos híbridos como carreadores para liberação controlada de pesticidas** / Fabrício Cerizza Tanaka. Ilha Solteira: [s.n.], 2019. 154 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2019.

234. 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.

235. 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.

236. 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, p. 4. 2013.

237. IJAGBEMI, C. O. BAEK, M.; KIM, D. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous materials**, v. 166, n. 1, p. 538-546, 2009.

238. LIU T, LI Y, DU Q, SUN J, JIO Y, YANG G. **Colloids Surf B Biointerfaces**. v.90, p.197. 2012.
239. WU T, CAI X, TAN S, LI H, LIU J, YANG W. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v173, p.144. 2011.
240. ZHAO J, REN W, CHENG H-M. **J Mater Chemical**. v.22, 20p. 197, 2012.
241. YANG S-T, CHEN S, CHANG Y, CAO A, LIU Y, WANG H. **J Colloid Interface Science**. v.359, p.24. 2011.
242. ZHANG W, ZHOU C, ZHOU W, LEI A, ZHANG Q, WAN Q, ET AL. **Bull Environ Contam Toxicol**. v.87, p.86. 2011.
243. SHARMA P, DAS M., R. **Journal of Chemical & Engineering Data**. V.58, p.151.2013.
244. RAMESHA GK, KUMARA A.V. MURALIDHARA HB, SAMPATH S. **J Colloid Interface Sci**.v.361,p.270. 2011
245. AZIZIAN, S.; HAERIFA, M.; BASIRI-PARSA, J. Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics. **Chemosphere**. Oxford, v. 68, p. 2.040-2.046, 2007.
246. M. LAI ET AL, Equilibrium Isotherms of the Adsorption of Pyrolysis Gases from Polymer Products, **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.55 n.2 p.723-727. 2010.
247. GARCIA, J. A. F. Síntese e caracterização de novos bionanocompósitos híbridos constituídos por polissacarídeo carboximetilcelulose e nanoargila com possível aplicação para remoção ou liberação controlada de defensivo agrícola paraquat. **Unesp-Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Programa de pós-graduação Ciência dos Materiais**. p.136, 2018.
248. RODRIGUES, T., M., KAVASHIMA, L. H., ADAS, E. G.M., ANTONIASSI, B., CHAVES, M. R. M. Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Effluents on Graphite from Spent Lithium-Ion Battery Anode. **International Journal of Research in Engineering and Science (IJRES)**. v.4, n.91, p.27-36. 2016.
249. WENZEL, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 28, n. 8, p.988-994. 1936.
250. CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of The Faraday Society**, Cambridge, v. 40, p.546-551, 1944.

251. FÁVERE, V. T., RIELLA, H. G., ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**. v. 33, n. 7, p.1.476-1.481, 2010.
252. MCKAY, G., (Ed.) **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters**. CRC Press Inc., Florida. 1996.
253. OZCAN, A., SAFA-OZCAN, A., TUNALI, S., AKAR, T., KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of Capsicum annuum. **Journal Hazardous Materials**. v.30n.124, v. (1-3), p.200-208. 2005.
254. GHAFAR, A., ZHANG, L., ZHU, X., CHEN, B. Porous PVDF/GO Nanofibrous Membranes for Selective Separation and Recycling of Charged Organic Dyes from Water. **Environmental Science & Technology**.v.52. n.7, p.2-34. 2018.
255. BAI, X. LÜ, S. CAO, Z. GAO, C. DUAN, H. XU, X. SUN, L. GAO, N. FENG, C. LIU, M. Self-reinforcing injectable hydrogel with both high-water content and mechanical strength for bone repair. **Chemical Engineering Journal**. V.288, p. 546-556, 2016.
256. LIMA, A.F.; FAGNANI, H.M.C.; SANTOS, W.L.F., BARROS, M., A., S., D. Adsorção de Azul de Metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. **Revista Matéria**. Rio de Janeiro v.25 n.4, p.1-16, 2020.
257. SCHWIND, L. T. F., ARRIEIRA, R. L., SIMÕES, N. R., BONECKER, C. C., LANSAC-TÔHA, F. A. Productivity gradient affects the temporal dynamics of testate amoebae in a neotropical floodplain. **Ecological Indicators**. v.78, p.264-269. 2017.
258. SILVA, M. A. CELLET, T. S. P., ZADOROSNY, L., TANAKA., C. F., DIAS, G. C, MALMONGE, F., L. Preparação e caracterização morfológica de microfibras de PVDF contendo partículas de zeólita. **Revista Tecnológica - Universidade Estadual de Maringá** v.30. n1 pp132-144. 2021.
259. FUKADA E, YASUDA I. On the piezoelectric effect of bone. **J Phys Soc Japan**. v.12.10, p.1.158-1.162. 1957.
260. SUPRONOWICZ, P. R., AJAYAN, P. M., ULLMANN, K. R., ARULANANDAM, B. P., METZGER, D. W., BIZIOS R. Novel current-conducting composite substrates for exposing osteoblasts to alternating current stimulation. **Journal of Biomedical Materials Research** v.59 p.499–506, 2002.

ANEXOS

ANEXO I – Obtenção do Óxido de Grafeno Reduzido (RGO)^{1,2}

A oxidação do grafite pelo método de Staudenmaier iniciou-se a partir de uma mistura ácida de 160 mL de H₂SO₄ e 90 mL de HNO₃, em um reator com haste mecânica de vidro. O reator foi colocado em banho de gelo por 1 hora para arrefecer o sistema. Após este período, foram adicionados 10g de grafite na mistura ácida sob agitação constante. Posteriormente foram adicionados 110g de KClO₃, lentamente, ao longo de 4 horas, controlando a temperatura para que não ultrapassasse 10°C. A adição de pequenas quantias de KClO₃ minimiza o risco de explosão, que o gás ClO₂ resultante pode causar. Essa reação prosseguiu por um tempo de 12 horas.

Para finalizar a reação, foi adicionada uma solução aquosa de HCl (10% em volume) para remover o excesso de sais por meio de centrifugação (5.000 RPM, 15 minutos), descartando-se o sobrenadante.

Para obter o óxido de grafeno (GO), o precipitado foi suspenso em água destilada e levado para banho ultrassônico por 4 horas; após esse tempo, a suspensão foi transferida para uma membrana osmótica, e esta foi mergulhada em um béquer com água. Essa água foi trocada, e o pH, verificado, a cada 1 hora, até que o pH 6 fosse alcançado.

Para obtenção do Óxido de Grafeno Reduzido (RGO), a suspensão de óxido de grafeno foi seca em estufa a 150°C por 3 horas. O filme de GO resultante foi colocado em ampola de quartzo e levado a forno de aquecimento. A redução térmica foi realizada nas temperaturas de 600°C e 1.000°C durante 10 segundos.

1. MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação de Mestrado 2016. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais PUC-RS, Porto Alegre, 99f.2016.
2. PAVOSKI, G., MARASCHIN, T., FIM, F. C., BALZARETTI, N. M., GALLAND, G. B., MOURA, C. S., BASSO N, R. Few Layer Reduced Graphene Oxide: Evaluation of the Best Experimental Conditions for Easy Production. **Materials Research**. v.20, n.1, p.53-61. 2017.

APÊNDICES

APÊNDICE A – A história do aerógrafo

Resumidamente o aerógrafo – ou, do inglês, *airbrush* – é um processo de pintura que mistura o ar e a tinta, produzindo um jato sobre a superfície-alvo, ou a superfície a ser pintada, e a qual não é tocada pelo instrumento durante sua utilização, por meio da pulverização da solução¹.

A técnica existe desde a pré-história, o que é atestado por pinturas em cavernas (Figura 1) na França, onde existem mãos pintadas em paredes. Presume-se que os primeiros artistas assopravam a tinta na parede, muitas vezes sangue de animais, saliva e algumas ervas, através de um osso oco ou outro material de sopro¹.

Figura 1. Aerografia encontrada na gruta de Lascaux em Montignac, na Dordonha, na França, e a gruta de Cosquer, na costa do Mediterrâneo francês. Algumas pinturas encontradas são datadas por volta de 30.000 a.C.

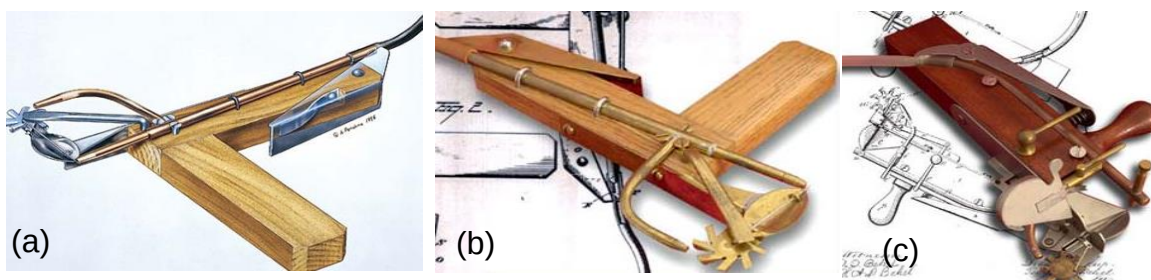


Fonte: Publicados em BRASIL (2014)² e COUTINHO R. (2011)³.

A origem do aerógrafo está em um dispositivo, inventado por Francis Edgar Stanley, um joalheiro, em 1879, na cidade de Massachusetts, nos Estados Unidos. Tal dispositivo continha uma colher e uma agulha de máquina de costura, todos parafusados a metais em um bloco de madeira. O dispositivo não tinha fins artísticos (Figura 2a) e

funcionava com a pessoa segurando-o com as próprias mãos e bombeando nele, um compressor⁴, com o auxílio do próprio pé.

Figura 2. (a) ilustração Paint Distributor (Distribuidor de tinta) utilizado para pinturas em aquarelas, (b) Réplica do distribuidor de tinta, (c) Réplica do primeiro projeto da Walkup



Fonte: PENALUNA, A. (2001)⁵.

Nesse modelo, o ar era levado a um reservatório projetado através de um orifício, no qual o ar entrava sob pressão no instrumento; e logo, também sob pressão, o ar saía da tubulação que movimentava uma roda ou engrenagem que, conseqüentemente, movia a agulha para trás da colher, coletando a tinta. Então repetidos e sucessivos movimentos como este faziam com que a agulha coletasse tinta em sua ponta⁴⁻⁵. O ar de uma segunda tubulação da saída buscava o alvo, a cada vez que a agulha passava em sua frente (Figura 2b).

Desde a época de seu protótipo, o projeto necessitava de um desenvolvimento considerável para sua comercialização, e o Projeto de Abner Peeller, a princípio, fundamentava-se nesta ideia. Em 1882, após alguns testes com seus colegas da Liberty Walkup, os inventores fundaram a Airbrush Manufacturing Company, que, nos três anos seguintes, com a invenção assinada por Peeller, para fins artísticos, escolares e muitas outras, já tinha vendido 63 aparelhos, os quais, naquele estágio, ainda eram todos produzidos à mão, em conferências e exposições de arte e fotografia⁴.

A Figura 2c apresenta um protótipo da época. Nesse modelo, o mais importante e o maior controle é uma alavanca que controla a agulha que passa pelo ar. Uma segunda alavanca é usada para limitar a quantidade de ar que irá girar a roda de liberação de vento. Agora o ar não mais empurraria a agulha, mas sim, iria direcioná-la para baixo⁴⁻⁵.

Em 1885 a produção de aerógrafos, do início do projeto que conhecemos hoje (Figura 3a), começou a ser realizada pela Liberty Walkup, que tinha adquirido os direitos de Peeller e, assim, passava a comercializar a venda do refinado artefato. Anteriormente,

Phoebe Walkup obtivera grande sucesso na aclamada 1884 World Exposition, em New Orleans, quando sucessivamente pequenas classes foram montadas, a Illinois Art School, para ensinar as pessoas a usarem essa nova ferramenta de arte⁴⁻⁵.

Figura 3. (a) Aerógrafo comercializado pela Libert Walkup, (b) Manual do Primeiro Aerógrafo comercializado em 1884



Fonte: PENALUNA, A. (2001)⁵.

Patenteado em janeiro de 1885, o aparelho acompanhava um estojo com diferentes agulhas e frascos de vidros, chaves e algumas ferramentas. A partir daí, técnicas de produção em massa foram empregadas, e até um kit profissional, que incluía uma bomba de ar e tanques de reservatório (Figura 3b).

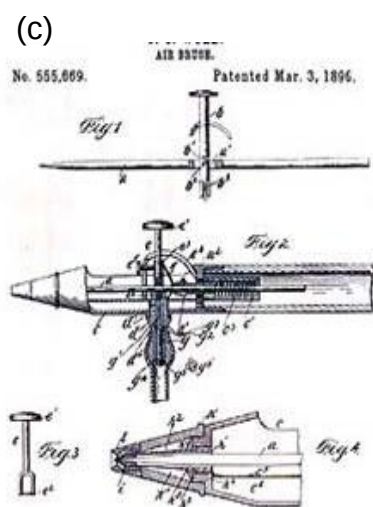
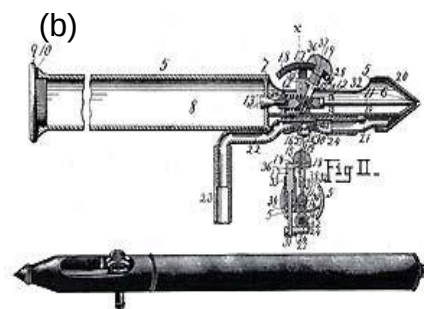
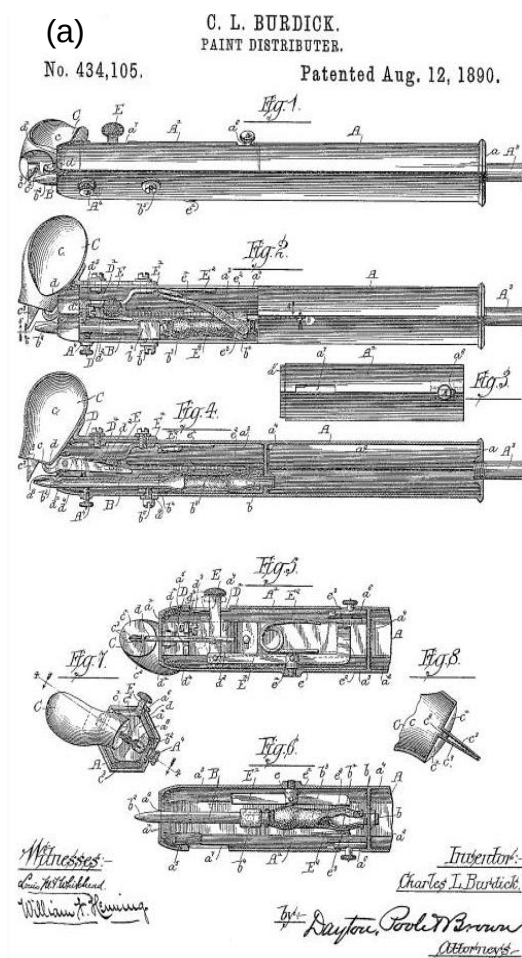
Em uma feira de exposições, World Fair, em 1889, em Chicago, o aerógrafo foi apresentado não apenas por Walkup, mas também por Thayer e por Chandler, inventores locais, de uma companhia de arte com reputação de pintura em cerâmica e pirografia. O que deixava a utilização legal do nome *airbrush* ameaçada, porém o modelo era consideravelmente diferente do protótipo original, já que se utilizava de uma pena, e não uma agulha, o que fazia dele mais um otimizador do projeto original de Walkup do que uma cópia. Entretanto, para contexto de história, os fatos, de acordo com autor, evidenciavam que os inventores locais de alguma maneira haviam roubado o projeto no seu estágio na central de montagem⁴⁻⁵.

Depois da grande feira de Chicago, Charles Burdick voltava para a Inglaterra, onde fundaria uma nova companhia de aerografia, a Fountain Brush, deixando o mercado americano para os inventores da feira⁴⁻⁵. Burdick havia iniciado algumas experiências, modificando o projeto original do aerógrafo, fazendo-o mais leve, porém fomentando seus conceitos e desenvolvimentos no trabalho original idealizado por Peeler e por Walkup. Burdick ainda foi beneficiado pelo não desenvolvimento dos aerógrafos e

desenvolveu o AirEraser ou Paint Distributer (Figura 4a), como era chamado, distribuidor de tinta, um aparelho que era utilizado para limpeza e reparo de pinturas e que podia ser usado juntamente com o aerógrafo.

Assim o projeto de Charles Burdick foi desenvolvido a partir do original de Walkup. E posteriormente foi apresentado em uma feira em 1893. A Figura 4b apresenta o projeto levado a uma feira; a Figura 4c, a patente atualizada de 1896; e a Figura 4d, o protótipo do equipamento comercializado posteriormente.

Figura 4. (a) Folha de patente do AirErase, (b) Modelo de aerógrafo (*airbrush*) apresentado na feira, (c) patente atualizada para comercialização e (d) o aerógrafo (réplica) comercializado na américa por Thayer and Chandler art materials.



Fonte: PENALUNA, A. (2001)⁵.

Até hoje sabe-se da existência de aerógrafos a sopro, porém o instrumento mais difundido foi inventado em 1893, por Charles Burdick, e seu funcionamento básico permanece até os tempos atuais⁴⁻⁵.

Inventor pioneiro de uma família de inventores, ele trabalhou em diversos projetos, como o uso de *spray* medicinal, juntamente e patenteado até então patenteado por Dr. Allan Devilbiss. Com algumas exceções, na maior parte da bibliografia de história da arte, a invenção do aerógrafo é ainda atribuída a Charles Burdick⁵.

Independentemente da autoria do artefato, Charles Burdick e as contribuições de seu trabalho tornaram o aparelho mais ágil e funcional, além de mais economicamente

viável, sendo que o *design* que conhecemos até hoje do aerógrafo profissional é de sua responsabilidade, além dos mais variados modelos. Ao longo dos anos, vários nomes surgiram, e sua utilização passou a ser mais constante com o avanço e desenvolvimento da técnica, mas enumerá-las, pontuá-las no contexto histórico foge do escopo deste trabalho.

O segredo do sucesso do aperfeiçoamento de Burdick se faz na ponta da caneta, porque o formato do seu modelo favorece a mistura homogênea e eficaz entre o ar e a tinta. O aerógrafo pode ser classificado quanto ao tipo de mistura, divididos em mistura externa, em que a tinta e o ar são misturados ao sair do aerógrafo, ou mistura interna, quando esta ocorre dentro do corpo do aparelho, a partir de um copo ou reservatório.

Os aerógrafos de mistura externa são mais rudimentares, sendo usados para pinturas mais gerais ou de fundos. Sua vantagem é que se trata de um sistema de montagem simples, o que facilita sua manutenção e limpeza. Um exemplo desse modelo é o que conhecemos atualmente como Paint Zoom da Polishop®. Dentre os modelos atuais, existem alguns que permitem a regulagem da quantidade de tinta por meio da troca do recipiente. Já os aerógrafos de mistura interna permitem um jato menos amplo, sendo indicados para trabalhos mais finos.

Quanto ao tipo de gatilho para liberação da mistura, os aerógrafos de mistura externa apresentam-se todos de ação simples e os de mistura interna podem ser encontrados tanto com ação simples como de dupla ação⁶.

Os aerógrafos de ação simples apenas liberam o ar quando o gatilho é pressionado. Quando há controle de fluxo de tinta, na maioria das vezes isso é feito à parte, a partir do bico do aerógrafo.

Já os aerógrafos com dupla ação permitem que ambos os controles sejam feitos por um único gatilho⁶. A pressão no mesmo, no sentido vertical, libera inicialmente a passagem de ar, ao passo que o movimento horizontal puxa a agulha para frente, liberando a vazão da tinta. Esse sistema é muito mais delicado, mas permite traços mais finos ou de tamanhos variáveis⁶.

O aparato ainda pode ser classificado quanto ao tipo de alimentação/sucção de tinta ou solução, sendo antigravidade ou por gravidade⁶.

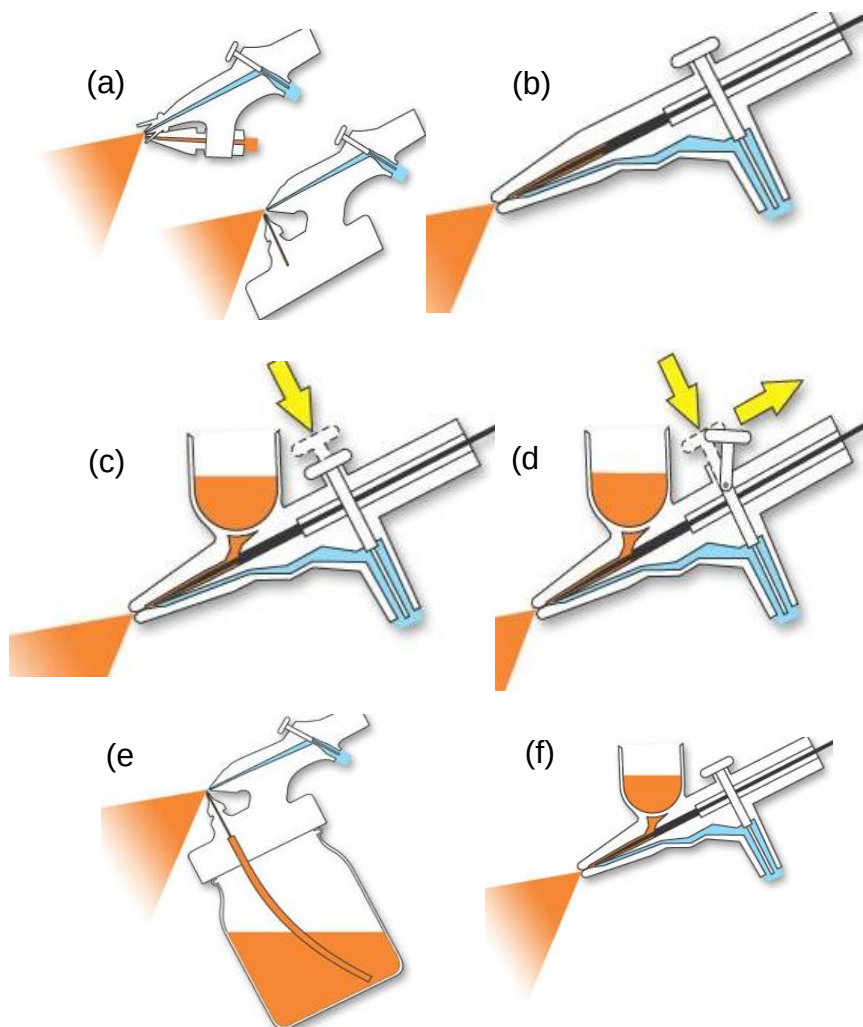
Os aerógrafos do tipo antigravidade utilizam-se de um copo contendo um canudo que leva a tinta do fundo do recipiente à extremidade de saída. Esse sistema baseia-se no surgimento de uma coluna de vácuo, ou perto disso, na tubulação, o que faz com que a tinta seja sugada. As desvantagens são que ele exige mais pressão para conduzir a tinta e,

dependendo do trabalho, isso pode dificultar o acabamento. Outra desvantagem é o pouco aproveitamento quanto à tinta, uma vez que é preciso acertar a melhor posição do tubo⁶. A única vantagem desse sistema é que ele permite movimentar melhor o aerógrafo em torno do alvo desejado.

No sistema por gravidade, sistema semelhante ao utilizado neste trabalho, um copo/reservatório com um orifício alimenta a tinta por cima do aerógrafo. Por ali, a tinta é despejada no corpo do aparelho, misturando-se, assim, com o ar. A vantagem desse sistema é que ele exige menos pressão para seu funcionamento⁶.

No sistema por gravidade, podem existir dois parâmetros quanto à posição do reservatório da tinta: (1) alimentação vertical, acima do aerógrafo, e (2) alimentação lateral. Neste em geral, ocorre maiores perdas, pois nem sempre o restante da tinta no recipiente consegue entrar no corpo do aerógrafo para sua utilização. A Figura 5 apresenta os tipos que diferenciam a classificação dos aerógrafos, como mencionada acima, e a Figura 6 ilustra alguns aerógrafos comercializados⁶.

Figura 5. Ilustrações dos aerógrafos conforme seu tipo e sua classificação: (a) mistura externa; (b) mistura interna; (c) ação simples; (d) ação dupla; (e) antigravidade; e (f) por gravidade.



Fonte: SCHWEIZER, M., GOSDAL, A.; PEREIRA C. (2002)⁶.

Figura 6. Diferentes modelos de aerógrafos comercializados



Fonte: Elaboração do autor.

Referências Bibliográficas

1. SOLTAN, M. A. A. **An investigation into the history of the airbrush and the impact of the conservation treatment of airbrushed canvas paintings.** Doctoral thesis, Northumbria University. 2015.
2. PUBLICADOS BRASIL. **Arte primitiva mesmo–Arqueologia.** (2014). Disponível em <http://publicadosbrasil.blogspot.com.br/2014/05/arte-primitiva-mesmo-arqueologia.html> Acesso em 14 de março de 2017.
3. COUTINHO R., **Pinturas de Lascaux.** (2011) Disponível em <http://cultura.culturamix.com/arte/pinturas-de-lascaux>>. Acesso em 15 de março de 2017.
4. PENALUNA, A. **A critical investigation into the origins and development of the airbrush - 1878-1906.** Unpublished Doctoral Thesis. Swansea Institute, University of Wales. 2003.
5. PENALUNA, A. **The World's First Airbrush.** (2001). Disponível em <http://airbrushventuri.com.au/wordpress/wp-content/uploads/2011/09/History-of-the-first-Airbrush.pdf>>. Acesso em 15 de março de 2017.
6. SCHWEIZER, M., GOSDAL, A.; PEREIRA C. **Tipos de Aerógrafos** (2002). Disponível em <http://www.spmodelismo.com.br/material/aerRGOafo/tipos.php>. Acesso em 14 de março de 2017.

APÊNDICE B – Estrutura padrão do aerógrafo de dupla ação

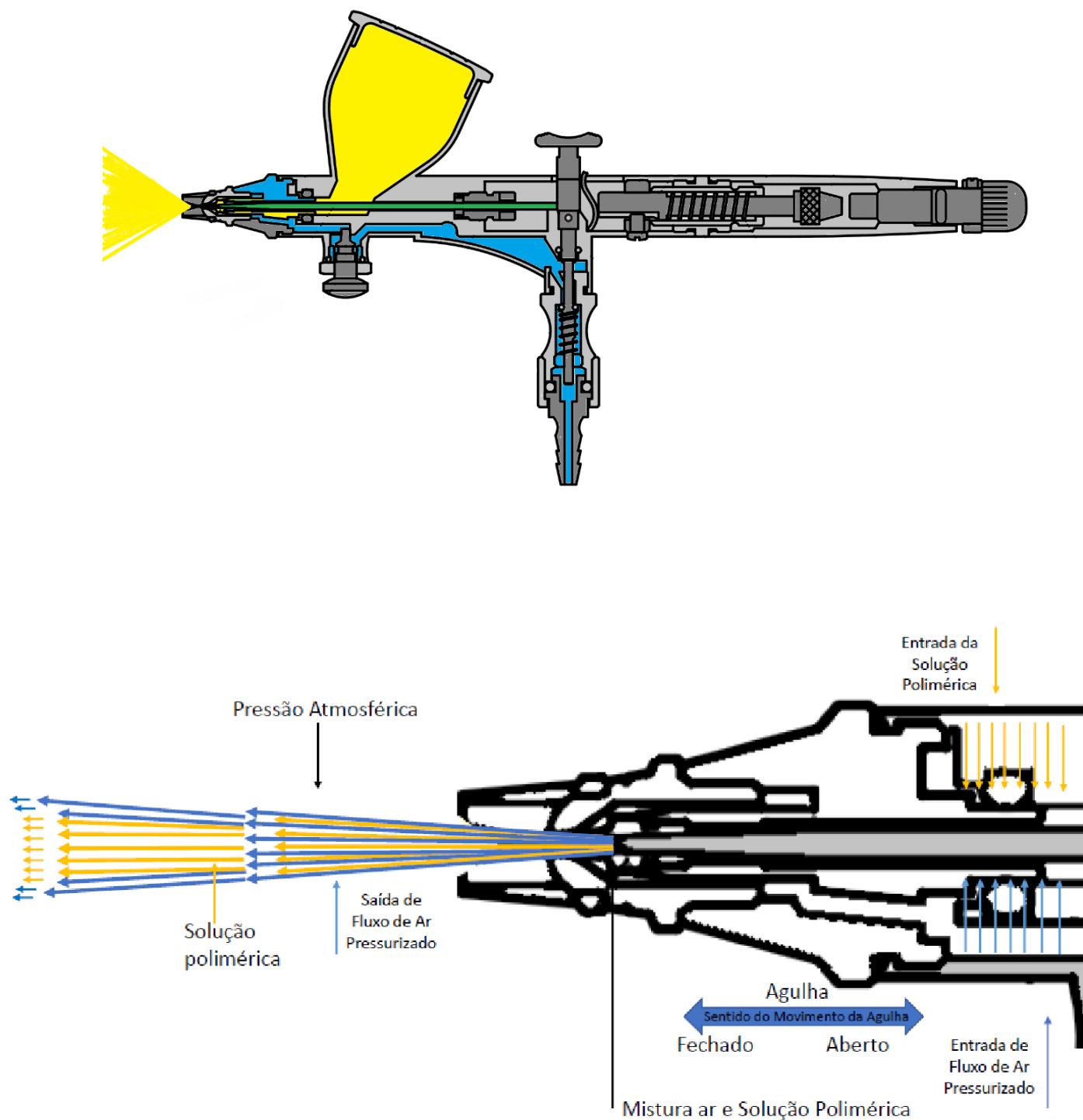
Sagyma SW-770

Fotografia Digital dos componentes do aerógrafo de dupla a ação



ESPECIFICAÇÕES DO FABRICANTE	
Sistema	Gravidade
Copo	7ml
Agulha	0,25mm
Bico	0,25mm
Entrada de ar	1/8pol
Pressão mínima	15Lbs
Pressão máxima	50Lbs

Representação esquemática do aerógrafo de dupla ação: Ilustração do bico (ou bocal) de saída e da mistura de solução com ar utilizada na técnica de Aerografia.



Fonte: Elaboração do autor.

“Só Deus sabe o quanto se Labutou”

Zeca Pagodinho